

## **ЯМР в одном и двух измерениях**

# **Principles of Nuclear Magnetic Resonance in One and Two Dimensions**

**Richard R. Ernst, Geoffrey Bodenhausen,  
and Alexander Wokaun**

**Laboratorium für Physikalische Chemie  
Eidgenössische Technische Hochschule  
Zürich**

**Clarendon Press • Oxford**

Р.Эрнст, Дж.Боденхаузен, А.Вокаун

# ЯМР в одном и двух измерениях

Перевод с английского  
под редакцией  
д-ра физ.-мат. наук К.М. САЛИХОВА



Москва «Мир» 1990

ББК 22.383.5

Э81

УДК 543.422.25

Переводчики: канд. физ.-мат. наук Н.К. Андреев,  
А.В. Егоров, В.Л. Ермаков, В.Н. Зинин, К.А. Ильясов,  
И.Э. Исмаев, д-р физ.-мат. наук Д.Я. Осокин

Эрнст Р., Боденхаузен Дж., Вокаун А.

Э81 ЯМР в одном и двух измерениях: Пер. с англ. — М.: Мир,  
1990. — 711 с., ил.

ISBN 5-03-001394-6

Известные ученые из Швейцарии исчерпывающе излагают теорию, экспериментальные методы и различные приложения импульсной ЯМР-спектроскопии (главным образом двумерной). В книге дается сравнительная оценка достоинств и недостатков различных экспериментальных методов на многочисленных примерах, конкретных системах. Ее можно рассматривать как энциклопедию современной импульсной ЯМР-спектроскопии.

Для физиков, химиков, биофизиков, научных работников других специальностей, которые применяют ЯМР для решения различных задач. Студентам и аспирантам книга послужит хорошим учебным пособием.

Э  $\frac{1604050000 - 419}{041(01) - 90}$  46 — 90

ББК 22.383.5

*Редакция литературы по физике и астрономии*

Издание осуществляется за счет средств  
Казанского физико-технического института АН СССР.

ISBN 5-03-001394-6 (русск.)

ISBN 0-19-855629-2 (англ.)

© Richard R. Ernst, Geoffrey Bodenhausen,  
and Alexander Wokaun, 1987

This book was originally published in  
the English-language by Oxford  
University Press, Oxford, England

© перевод на русский язык, коллектив  
переводчиков, 1990

## Предисловие редактора перевода

Почему была переведена именно эта монография? На русском языке имеется довольно много книг по ядерному магнитному резонансу. Однако все они (за исключением перевода монографии А. Бакса «Двумерный ядерный магнитный резонанс в жидкости», который был выпущен в 1988 г. очень малым тиражом Сибирским отделением изд-ва «Наука») обсуждают методы одномерной спектроскопии. Между тем в последние годы стала весьма плодотворно развиваться двумерная и трехмерная ЯМР-спектроскопия. Такое расширение пространства, в котором изображается спектр, позволило принципиально повысить разрешение спектров ЯМР, однозначно соотносить линии сложных спектров, непосредственно устанавливать связи между спинами, рассмотреть процессы химического обмена, кросс-релаксацию и т. д. Монография известных швейцарских ученых Р. Эрнста, Дж. Боденхаузена и А. Вокауна является первой в мировой литературе, в которой с единых позиций излагаются основы и применения импульсных методов ЯМР, как одномерных, так и двумерных.

По широте охвата вопросов современной импульсной ЯМР-спектроскопии она носит энциклопедический характер. Вместе с тем основы одно- и двумерной ЯМР-спектроскопии изложены настолько подробно, что данная монография может служить учебником для всех, кто хочет применять современные методы ЯМР в своей работе.

Эту книгу можно рассматривать и как дополнение к курсам квантовой механики. Здесь приведено много интересных задач по динамике спинов. Особенно важное, общефизическое значение имеет углубленное изложение вопросов когерентной суперпозиции состояний, переноса когерентности. В методах двумерной ЯМР-спектроскопии понятие когерентности выступает как одно из центральных, и данная монография дает возможность хорошо его прочувствовать. Авторы внесли крупный вклад в развитие импульсных методов ЯМР и продолжают активно работать в этой области науки. Мы надеемся, что издание данной книги на русском языке даст заметный импульс развертыванию работ по двумерной ЯМР-спектроскопии в нашей стране. Она также окажется весьма полезной специалистам смежных областей, например развивающим двумерный электронный парамагнитный резонанс, ЭПР-интроскопию, оптическую когерентную спектроскопию и т. д. Идеи и методы двумерной и трехмерной ЯМР-спектроскопии могут найти применение в этих родственных областях науки.

Авторы с энтузиазмом отнеслись к переводу их книги на русский язык. Несмотря на большую занятость в Лозаннском универ-

ситете, проф. Дж. Боденхаузен приезжал в Казань, выступал с лекциями, ответил на многочисленные вопросы переводчиков. Общение с ним было весьма полезным, интересным, приятным, и оно явилось для всей группы переводчиков заслуженным вознаграждением за нелегкий труд. Основная трудность состояла в переводе названий новых методов двумерной спектроскопии. В некоторых случаях пришлось оставить английские названия, сокращения.

Перевод книги был осуществлен группой физиков и химиков Казанского физико-технического института АН СССР, Казанского университета, Института органической и физической химии АН СССР. Перевод выполнили д-р физ.-мат. наук Осокин Д.Я. (предисловие, гл. 1—3), Егоров А.В. (гл. 4 до разд. 4.4.6.6 включительно), Ильясов К.А. (разд. 4.5 по 4.5.6 включительно, 4.6.3 по 4.6.3.4 включительно, гл. 9), Андреев Н.К. (гл. 5 и 10), Ермаков В.Л. (предисловие к русскому изданию, гл. 6), Зинин В.Н. (разд. 4.6 по 4.6.2 включительно, 4.7 по 4.7.7 включительно, гл. 7), Исмаев И.Э. (гл. 8).

*К.М. Салихов*

## Предисловие к русскому изданию

В момент своего появления идея расширения рамок спектроскопии из одномерной частотной области в двумерную казалась в основном интеллектуальной забавой без особых теоретических или практических перспектив. Однако вскоре выяснилось, что двумерные методы можно с успехом применять для изучения больших молекул, имеющих сложный спектр, для исследования систем, в которых происходят процессы сложного обмена между многими состояниями и кросс-релаксации, а также для изучения твердых тел при наличии неоднородного уширения. Это вызвало прилив энтузиазма среди химиков и физиков, который сопровождался взрывоподобным развитием самых разнообразных применений метода. Однако в настоящее время я чувствую, что основное достоинство двумерного ЯМР состоит не столько в успехе его применений, сколько в том, что он дал нам возможность глубже понять самые разнообразные явления: от когерентных состояний до коррелированной релаксации. Это качественно новое понимание сути квантовомеханических явлений выходит далеко за пределы магнитного резонанса как узкоспециальной дисциплины и, несомненно, будет способствовать успеху в других областях физики и химии.

После завершения работы над рукописью этой книги в 1985 г. мы опасались, что она быстро устареет. И в самом деле, в последние годы появилось много новых методик, новых последовательностей импульсов, новых приложений, и (возможно, наиболее примечательный факт) мы стали свидетелями появления трехмерной спектроскопии. Однако, вообще говоря, оказывается, что основные положения данной монографии остаются верными и представляют собой достаточный концептуальный базис для понимания также и более современных экспериментов. Фактически развитие методов ЯМР в последние несколько лет, на наш взгляд, не сопровождалось глубокими изменениями его основных концепций и в понимании происходящих явлений. Перевод такой книги, как эта, является огромным трудом, который авторы рассматривают как большую честь, значительно превосходящую их заслуги. К большому сожалению, два моих соавтора, Ричард Эрнст и Александр Вокаун, не смогли приехать в Казань для встречи с коллективом молодых физиков и химиков, которые взяли на себя бремя перевода. Этот коллектив, в который вошли Николай Кузьмич Андреев, Александр Васильевич Егоров, Владимир Львович Ермаков, Владимир Николаевич Зинин, Камиль Ахатович Ильясов, Ильдус Эльбрусович Исмаев и Дмитрий Яковлевич Осокин, направлялся неутомимой энергией и вдохновлялся заразной любовью к фи-

зике Кева Минуллиновича Салихова. Я бы хотел выразить искреннюю признательность этому коллективу переводчиков, оказавшему на меня стимулирующее воздействие, за их нетрадиционные вопросы, их интеллектуальную строгость, за их обоснованное требование, что каждое положение должно быть подвергнуто критическому анализу. Возможно, что казанские переводчики являются единственными учеными, которые когда-либо взяли на себя нелегкий труд прочитать всю эту книгу. Вне всякого сомнения, они были единственными людьми, которые испытали на себе все трудности борьбы идей и концепций, которая сопровождала рождение данной книги. По моему мнению, Эрнст и Вокаун упустили исключительную возможность — один из тех редких моментов в жизни ученого, когда общение было по-настоящему двусторонним.

Мне представляется, что искусство перевода имеет глубокую традицию среди мозаики национальностей, входящих в Советский Союз. В Казани я впервые услышал о Габдулле Тукае, который считается одним из наиболее выдающихся литераторов татарской нации и кто вызывает восхищение своими гуманистическими работами, от поэзии до сказок, от прозы до литературной критики. Для западно-европейского гостя удивительно было то, что этот чрезвычайно талантливый писатель — который, очевидно, не испытывал недостатка во вдохновении — не относился как к чему-то второстепенному к благородному искусству перевода и что он посвятил большую часть своей короткой жизни переводу своих любимых произведений других писателей с русского и английского на родной язык.

Без сомнения, перевод книги по химии и физике, такой, как эта, нельзя рассматривать как литературное произведение. Однако я осознал в эти несколько коротких дней, проведенных в Казани, что перевод при условии, что он осуществляется заинтересованными учеными с желанием углубить свое понимание, может предоставлять уникальную возможность интеллектуального обмена не только между переводчиками и авторами, но также и между сообществами ученых различных культур и традиций.

Русско- и англоязычные научные сообщества в течение десятилетий развивались почти совершенно независимо друг от друга. Сейчас, в дни происходящей в вашей стране перестройки, кажется (возможно, впервые в современной истории), что этот барьер можно ликвидировать, что мосты можно навести, отчего выиграют

оба сообщества. Сегодня наша изолированность представляется совершенным анахронизмом! Позвольте выразить надежду, что мы научимся более легко обмениваться нашими идеями и что данный перевод будет способствовать достижению этой цели.

Казань

27 марта 1989 г.

*Джеффри Боденхаузен*

## Предисловие

Работа над этой монографией имеет долгую историю, и то, во что она в конце концов вылилась, никак нельзя было предугадать заранее. Сначала мы намеревались составить краткий обзор последних достижений в двумерной ЯМР-спектроскопии. Однако это очень скоро переросло свои первоначальные замыслы. Мы пришли к тому, к чему и должны были прийти: в основе всех проявлений магнитного резонанса лежат одни и те же принципы независимо от того, исследуются ли они с помощью одно- или двумерной спектроскопии.

Поэтому, как и следовало ожидать, монография представляет собой систематизированное изложение современной ЯМР-спектроскопии с рассмотрением одно- и двумерных методов. Особое значение в ней придается теоретическим основам, а не описанию приложений, хотя читатель может найти и разделы, в которых преобладает рассмотрение практических вопросов. Фурье-спектроскопия естественным образом объединяет ЯМР в твердых телах и в жидкостях. Поэтому мы старались обсуждать основные положения, затрагивающие оба этих направления.

Первая глава служит введением и представляет собой довольно беглое обозрение исторических вех развития ЯМР-спектроскопии вплоть до ее последних достижений.

Вторая глава начинается с уравнения движения и посвящена описанию динамики спиновых систем. Она дает математический аппарат, необходимый для работы с оператором плотности. В рамках общей формулировки фурье-спектроскопии в ней рассматриваются главные факторы, определяющие уравнение движения, а именно гамильтониан и супероператоры релаксации и химического обмена.

Успехи ЯМР-спектроскопии обусловлены главным образом широкими возможностями преобразования ядерного спинового гамильтониана. Поэтому в третьей главе мы кратко обсудим различные методы спиновой ЯМР-«алхимии», такие, как двойной резонанс, многоимпульсные последовательности и т. д. Эти методы удобнее всего рассматривать в рамках теории среднего гамильтониана, которую мы изложим в этой главе как для обычных (периодических), так и для аperiodических возмущений, имеющих особое значение для двумерной спектроскопии.

Одномерная фурье-спектроскопия составляет содержание гл. 4, которая начинается с раздела, показывающего связь спектроскопии с общей теорией отклика, используемой в электротехнике. Теорию линейного и нелинейного откликов мы рассмотрим вначале для

классических систем, а затем обобщим ее на квантовые системы. Для описания основных свойств одномерной фурье-спектроскопии можно применять классические уравнения Блоха, но специфические свойства связанных систем требуют для их анализа применения методов квантовой механики.

В пятой главе мы обсудим основные свойства многоквантовых переходов, а чтобы продемонстрировать превосходство методов двумерной спектроскопии, в нее включено также краткое описание стационарных методов детектирования. Кроме того, в этой главе мы изучим возбуждение и развитие многоквантовой когерентности, в то время как рассмотрение практических приложений двумерных многоквантовых спектров мы отложили до гл. 8.

В гл. 6 развиты основы теории двумерной спектроскопии. Обзор различных методов разделения взаимодействий, таких, как химические сдвиги и спин-спиновые взаимодействия, приведен в гл. 7. Методы двумерных корреляций, основанные на переносе когерентности, обсуждаются в гл. 8, в то время как обзор методов изучения динамических процессов (химический обмен и кросс-релаксация) мы дадим в гл. 9. И, наконец, в гл. 10 мы кратко опишем основные принципы получения ЯМР-изображений. Рассмотрение этих принципов мы включили в данную монографию в связи с тем, что многие методы получения изображений применяют двумерную спектроскопию.

Мы надеемся, что настоящая книга поможет спектроскопистам углубить и расширить свои знания в области временной спектроскопии и использовать ее современные одно- и двумерные методы как рабочий инструмент в своих исследованиях.

Чтобы удовлетворить вкусам широкого круга читателей, мы пытались представить материал как в интуитивной, так и в строгой математической формах. Очевидно, что это оказалось бы невозможным, если бы не пришлось пойти на многочисленные компромиссы.

Глубокой благодарности заслуживают те, кто способствовал развитию наших интересов в области временной спектроскопии. Проф. Ганс Примас внес большой вклад в развитие основных положений и математического аппарата. Д-р Уэстон А. Андерсон проявил инициативу в поиске более чувствительных методов ЯМР, приведших к созданию фурье-спектроскопии, а проф. Джин Джинер впервые высказал идею о возможности выполнения спектроскопии в двух измерениях.

Мы благодарим наших коллег и сотрудников, которые подарили нам много идей, исправили допущенные неточности и выполни-

ли многие первоклассные эксперименты. Особой благодарности среди них заслуживают Вальтер П. Аю, Петер Бахман, Энрико Бартольди, Лукас Брауншвейлер, Петер Брюннер, Дуглас П. Беррам, Пабло Караватти, Кристофер Дж. Р. Каунселл, Герхард В. Эйх, Кристиан Гризингер, Альфред Хёхенер, Йонг-Рен Хуанг, Джири Кархан, Герберт Коглер, Роланд Крейс, Рене Кюн, Анил Кумар, Малькольм Х. Левитт, Макс Линдер, Эндрю А. Модсли, Слободан Мацюра, Бит Х. Мейер, Бит У. Мейер, Анита Миноретти, Люциано Мюллер, Норберт Мюллер, Куниаки Нагаяма, Петер Пфандлер, Умберто Пиантини, Кристиан Радлов, Марк Ранс, Микаэл Рейнгольд, Тьерри Шаффхаузер, Гюнтер Шац, Стефан Шаублин, Кристиан Шёненбергер, Оле В. Соренсен, Дитер Сутер и Стефен К. Вимперис. Мы хотели бы также отметить очень плодотворное сотрудничество с Куртом Вютрихом и Герхардом Вагнером.

Мы очень обязаны многим авторам со всего земного шара не только за их любезное разрешение воспроизвести рисунки из их работ, но также за плодотворное обсуждение содержания монографии, способствовавшее выработке четких и ясных представлений и понятий. Особенно полезными были контакты с Адом Баксом, Филипом Х. Болтоном, Рэем Фриманом, Робертом Дж. Гриффином, Джином Джинером, Хорстом Кесслером, Алексом Пайнсом, Робертом Л. Вольдом, Реджице Р. Вольдом, Джоном С. Уо и членами их исследовательских групп.

Эта монография не могла бы выйти в свет без терпения, проявленного г-жой Иреной Мюллер и г-жой Доротеей Спорри, которые тщательно перепечатывали многочисленные исправления в рукописи.

Цюрих  
Март 1985

*P.P.E.  
Дж. Б.  
А. В.*

Мы благодарим следующих авторов и издательства за разрешение воспроизвести рисунки:

*A. Vax:* рис. 6.5.14, 8.5.5, 8.5.10; *P.H. Bolton:* рис. 6.5.10; *R. Freeman:* рис. 4.1.4, 4.1.6, 4.2.9, 4.2.10, 4.2.13, 4.2.14, 4.2.15, 4.2.18, 4.2.19, 4.7.7, 5.2.5, 6.5.13, 7.2.12, 7.2.14—7.2.16, 8.2.11, 8.4.4; *R.G. Griffin:* рис. 7.3.9, 7.3.10; *R.N. Grimes:* рис. 8.2.7; *U. Haeblerlen:* рис. 7.3.2; *W.S. Hinshaw:* рис. 10.3.2; *H. Kessler:* рис. 8.5.4; *M.H. Levitt:* рис. 4.2.12; *G.E. Maciel:* рис. 9.10.2; *P. Meakin:* рис. 4.2.4; *S. Ogawa:* рис. 4.6.2; *A. Pines:* рис. 5.3.2, 8.4.10, 8.4.11; *D.J. Ruben:* рис. 6.5.9; *V. Rutar:* рис. 7.2.10; *O.W. Sørensen:* рис. 4.5.6; *R.L. Vold:* рис. 5.4.2, 5.4.3; *G. Wagner:* рис. 8.3.11; *J.S. Waugh:*

рис. 7.3.4; K. Wüthrich: рис. 8.2.4—8.2.6, 8.3.3, 8.3.7, 9.7.4, 9.7.6, 9.7.8;  
D. Ziessow: рис. 6.5.12;

*Academic Press:*

из *Advances in Magnetic Resonance*: рис. 4.7.7;  
из *Biochemical and Biophysical Research Communications*: рис. 8.2.6,  
8.3.7;  
из *Journal Molecular Biology*: рис. 8.2.4, 8.2.5, 9.7.4, 9.7.8;  
из *Journal of Magnetic Resonance*: рис. 4.1.9, 4.2.4, 4.2.9, 4.2.10,  
4.2.12—4.2.15, 4.2.17—4.2.19, 4.4.3, 4.5.4, 4.5.6, 4.5.7, 4.6.5—4.6.10,  
5.4.2, 5.4.3, 6.3.2, 6.3.3, 6.5.4, 6.5.9, 6.5.11—6.5.13, 6.6.5, 6.6.6,  
6.8.1, 6.8.2, 7.2.2, 7.2.4, 7.2.10, 7.2.12, 7.2.13—7.2.16, 7.3.2, 8.2.11,  
8.3.3, 8.3.11, 8.3.12, 8.4.4, 8.4.9, 8.5.5, 8.5.8, 8.5.10, 9.4.1, 9.6.3,  
9.10.2, 10.1.1, 10.4.5, 10.4.9, 10.5.1, 10.5.2.

*American Chemical Society:*

из *Journal of the American Chemical Society*: рис. 8.2.7, 8.3.6, 8.5.4,  
9.6.1, 9.6.2, 9.6.4, 9.7.5, 9.7.7, 9.8.2, 9.9.1;  
из *Macromolecules*: рис. 9.10.4.

*American Institute of Physics:*

из *Journal of Chemical Physics*: рис. 4.2.11, 5.2.5, 7.2.7, 7.3.4—7.3.7,  
7.3.9, 7.3.10, 8.2.9, 8.5.13, 9.8.1;  
из *Review of Scientific Instruments*: рис. 4.3.3.

*American Physical Society:*

из *Physical Review Letters*: рис. 5.3.2, 8.4.11.

*Blackwell Scientific Publishers:*

из *Pure and Applied Chemistry*: рис. 4.7.4.

*Chimia:*

из *Chimia*: рис. 4.1.3.

*Elsevier Biomedical Press:*

из *Biochimica Biophysica Acta*: рис. 9.7.6.

*The Institute of Petroleum:*

рис. 4.3.4.

*National Academy of Sciences:*

рис. 4.6.2.

*Macmillan Journals:*

из *Nature*: рис. 10.3.2.

*North-Holland Publishing Company:*

из *Chemical Physics Letters*: рис. 5.3.6, 8.4.10, 8.5.6, 8.5.11, 8.5.12.

*Pergamon Press*

из *Progress in NMR Spectroscopy*: рис. 2.1.4—2.1.7, 4.4.4—4.4.6.

*Taylor and Francis:*

из *Molecular Physics*: рис. 4.7.1, 5.4.1, 8.4.3, 8.4.6—8.4.8, 9.5.1, 9.7.2,  
9.7.3, 9.9.2.

# Символы, преобразования и сокращения

## Символы

|                                      |                                                                                                                                                          |
|--------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| <b>A</b>                             | вектор (жирный шрифт)                                                                                                                                    |
| <b>A</b>                             | матрица (рубленый жирный шрифт)                                                                                                                          |
| $a_{kl}$                             | нормированная интегральная интенсивность кросс-пика [выражение (9.3.17)]                                                                                 |
| $a(\omega)$                          | сигнал поглощения лоренцевой формы [выражение (4.2.19)]                                                                                                  |
| $a_{rs}(\omega_1), a_{rs}(\omega_2)$ | сигнал поглощения лоренцевой формы в $\omega_1$ - и $\omega_2$ -областях, соответствующий переходу $ r\rangle \rightarrow  s\rangle$ [выражение (6.5.5)] |
| <b>B</b>                             | амплитуда магнитной индукции (для простоты называемая величиной магнитного поля)                                                                         |
| <b>B</b>                             | вектор магнитного поля                                                                                                                                   |
| $B_0$                                | постоянное магнитное поле [выражение (4.2.3)]                                                                                                            |
| $B_1, B_{1.f.}$                      | радиочастотное (РЧ) поле [выражение (4.2.5)]                                                                                                             |
| $\Delta B_0$                         | поле расстройки [выражение (4.2.21)]                                                                                                                     |
| $B_{эфф}$                            | эффективное поле [выражение (4.2.22)]                                                                                                                    |
| $b_{kl}$                             | пространственная часть дипольного взаимодействия [выражение (2.2.16)]                                                                                    |
| <b>D</b> <sub>kl</sub>               | тензор дипольного взаимодействия [выражение (2.2.15)]                                                                                                    |
| $\mathcal{D}_{m' m}^l$               | элемент матрицы вращений Вигнера [выражение (2.1.146)]                                                                                                   |
| $d(\omega)$                          | сигнал дисперсии лоренцевой формы [выражение (4.2.19)]                                                                                                   |
| $d_{rs}(\omega_1), d_{rs}(\omega_2)$ | сигнал дисперсии лоренцевой формы в $\omega_1$ - и $\omega_2$ -областях, соответствующий переходу $ r\rangle \rightarrow  s\rangle$ [выражение (6.5.5)]  |
| $F_x, F_y, F_z$                      | декартовы компоненты полного углового момента спинного оператора [выражение (2.1.44)]                                                                    |
| $\mathcal{F}$                        | фурье-преобразование                                                                                                                                     |
| $\mathcal{F}^s, \mathcal{F}^c$       | синусное и косинусное фурье-преобразования                                                                                                               |
| $g(q, q')(\tau), g^{(q)}(\tau)$      | корреляционные функции [выражения (2.3.9) и (2.3.14a)]                                                                                                   |
| $H(\omega)$                          | частотная функция отклика [выражение (4.1.14)]                                                                                                           |
| $H'(p)$                              | передаточная функция [выражение (4.1.13)]                                                                                                                |
| $\mathcal{H}_S$                      | элемент гамильтониана $\mathcal{H}$                                                                                                                      |
| $\mathcal{H}_{S tu}$                 | элемент матричного представления супероператора гамильтониана [выражение (2.1.37)]                                                                       |
| $\hat{\mathcal{H}}$                  | супероператор гамильтониана (супероператор Лиувилля) [выражение (2.1.54)]                                                                                |
| $h(t)$                               | импульсная функция отклика [выражение (4.1.7)]                                                                                                           |
| $h(t), h(t_1, t_2)$                  | весовые функции во временной области [уравнения (4.3.2) и (6.8.3)]                                                                                       |

|                                                   |                                                                                                 |
|---------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------|
| $\hbar = h/2\pi$                                  | постоянная Планка                                                                               |
| $\mathcal{H}$                                     | преобразование Гильберта                                                                        |
| $\mathcal{H}$                                     | пространство Гильберта                                                                          |
| $\mathcal{H}$                                     | гамильтониан                                                                                    |
| $\mathcal{H}$                                     | матричное представление гамильтониана                                                           |
| $I_0(\theta)$                                     | модифицированная функция Бесселя нулевого порядка [выражение (4.1.39)]                          |
| $I_{kl}$                                          | интегральная интенсивность кросс-пика [выражение (9.3.16)]                                      |
| $I_{kx}, I_{ky}, I_{kz}$                          | декартовы компоненты углового момента спин-овых операторов                                      |
| $J_{kl}$                                          | константа изотропного скалярного спин-спинового взаимодействия (в Гц)                           |
| $J(\omega), J^{(q, q')}(\omega), J^{(q)}(\omega)$ | функция спектральной плотности мощности [выражения (2.3.12) и (2.3.146)]                        |
| $J_{kl}(\omega)$                                  | функция спектральной плотности мощности для взаимодействия частиц $k$ и $l$ [выражение (9.4.9)] |
| $J_{\lambda\lambda' \mu\nu}(\omega)$              | функция спектральной плотности мощности [выражение (2.3.22)]                                    |
| $\mathbf{J}_{kl}$                                 | тензор косвенного спин-спинового взаимодействия [выражение (2.2.11)]                            |
| $K_{ji} = k_{ij}$                                 | константа скорости реакции первого порядка $[A_i] \rightarrow [A_j]$ [уравнение (2.4.12)]       |
| $\mathbf{K}$                                      | матрица обмена                                                                                  |
| $k$                                               | постоянная Больцмана                                                                            |
| $L$                                               | полное спиновое квантовое число [выражение (5.1.3)]                                             |
| $\mathbf{L} = \mathbf{K} - \mathbf{R}$            | см. выражение (2.4.23)                                                                          |
| $\mathbf{L}^+ = i\Omega - \Lambda + \mathbf{K}$   | см. выражение (2.4.22)                                                                          |
| $\hat{\hat{L}}$                                   | супероператор Лиувилля                                                                          |
| $\mathcal{L}$                                     | пространство Лиувилля                                                                           |
| $\mathcal{L}^c$                                   | составное пространство Лиувилля [выражение (2.4.33)]                                            |
| $M_k$                                             | магнитное квантовое число спина $I_k$                                                           |
| $M_a$                                             | магнитное квантовое число состояния $ a\rangle$                                                 |
| $M^+ = M_x + iM_y$                                | комплексная намагниченность [выражение (4.2.16)]                                                |
| $M_0$                                             | равновесная намагниченность (продольная компонента)                                             |
| $M_\infty$                                        | стационарная намагниченность (продольная компонента) [выражения (4.2.34) и (4.6.5)]             |
| $\Delta M = M_z - M_0$                            | отклонение от равновесной намагниченности                                                       |
| $\Delta M_{ab} = M_a - M_b$                       | разность квантовых чисел состояний $ a\rangle$ и $ b\rangle$                                    |
| $\mathbf{M}$                                      | вектор $(M_x, M_y, M_z)$ намагниченности [выражение (2.3.1)]                                    |

|                                |                                                                                                                   |
|--------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| $M^+$                          | вектор $(M_1^+, M_2^+, \dots, M_n^+)$ комплексной намагниченности [уравнения (2.4.20) и (9.3.1)]                  |
| $M_z$                          | вектор $(M_{1z}, M_{2z}, \dots, M_{nz})$ компонент продольной намагниченности [уравнение (2.4.21)]                |
| $M_0$                          | вектор $(M_{10}, M_{20}, \dots, M_{n0})$ компонент продольной намагниченности при равновесии [уравнение (2.4.21)] |
| $\Delta M = M_z - M_0$         | см. уравнение (2.4.25)                                                                                            |
| $N$                            | число спинов в молекуле                                                                                           |
| $N, N^+, N^-$                  | стехиометрические матрицы [выражение (2.4.7)]                                                                     |
| $P_a$                          | населенность состояния $ a\rangle$ [выражение (2.1.10)]                                                           |
| $P_i$                          | проекционный оператор [выражение (2.1.69)]                                                                        |
| $P$                            | вектор населенностей                                                                                              |
| $P_0$                          | вектор равновесных населенностей                                                                                  |
| $p$                            | порядок когерентности [выражение (2.1.11)]                                                                        |
| $p_{ab}$                       | порядок когерентности $ a\rangle \langle b $                                                                      |
| $\Delta p_i$                   | изменение порядка когерентности под воздействием пропагатора $U_i$ [выражение (6.3.8)]                            |
| $\Delta p$                     | вектор $\{\Delta p_i\}$ [выражение (6.3.18)]                                                                      |
| $Q_k$                          | тензор квадрупольного взаимодействия спина $I_k$ [выражение (2.2.20)]                                             |
| $q$                            | число спинов, участвующих в когерентности [выражение (5.3.31)]                                                    |
| $q$                            | число сомножителей в операторе произведения [уравнение (2.1.87)]                                                  |
| $R$                            | оператор вращения, оператор унитарного преобразования                                                             |
| $R_{\alpha\alpha'\beta\beta'}$ | элемент релаксационной матрицы Редфилда [выражение (2.3.21)]                                                      |
| $R_C$                          | константа скорости кросс-релаксации [уравнение (9.3.21)]                                                          |
| $R_L$                          | константа скорости потери суммарной намагниченности [выражение (9.3.21)]                                          |
| $R$                            | матричное представление оператора вращения $R$                                                                    |
| $R$                            | матрица релаксации [выражение (2.3.2)]                                                                            |
| $R_x, R_y, R_z$                | матрицы вращения [выражения (4.2.25) и (4.2.49)]                                                                  |
| $\hat{R}$                      | супероператор унитарного преобразования [выражение (2.1.62)]                                                      |
| $T_1$                          | время продольной релаксации                                                                                       |
| $T_2$                          | время поперечной релаксации (однородный вклад)                                                                    |
| $1/T_2$                        | константа скорости однородной релаксации                                                                          |
| $1/T_2^+$                      | константа скорости неоднородного спада                                                                            |
| $1/T_2^*$                      | суммарная константа скорости спада поперечной намагниченности                                                     |

|                                |                                                                                                                                                     |
|--------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| $1/T_2^a$                      | константа скорости адиабатической релаксации [выражение (2.3.28)]                                                                                   |
| $1/T_2^{na}$                   | константа скорости неадиабатической релаксации [выражение (2.3.29)]                                                                                 |
| $T_{lm}$                       | компонента неприводимого тензорного оператора [выражение (2.1.146)]                                                                                 |
| $U$                            | унитарный пропагатор                                                                                                                                |
| $u(\omega)$                    | дисперсионная компонента комплексного спектра [выражение (4.2.18)]                                                                                  |
| $v(\omega)$                    | компонента поглощения комплексного спектра [выражение (4.2.18)]                                                                                     |
| $W_{ij}$                       | элемент матрицы $\mathbf{W}$ , вероятность перехода между состояниями $ i\rangle$ и $ j\rangle$                                                     |
| $W_{ij}^{AB}$                  | вклад дипольных АВ-взаимодействий в $W_{ij}$                                                                                                        |
| $W_{ij}^{RF}$                  | вклад внешних случайных полей в $W_{ij}$                                                                                                            |
| $W_0, W_1, W_2$                | нуль-, одно- и двухквантовые вероятности переходов, т. е. переходов между состояниями, отличающимися на $\Delta M_{ij} = 0, 1$ и $2$ соответственно |
| $W_0^{AB}, W_1^{AB}, W_2^{AB}$ | вклад дипольных АВ-взаимодействий в $W_0, W_1$ и $W_2$                                                                                              |
| $W_1^{RF}$                     | вклад внешних случайных полей в $W_1$                                                                                                               |
| $\mathbf{W}$                   | матрица вероятностей переходов [выражение (2.3.3)]                                                                                                  |
| $\alpha$                       | спиновое состояние $ M = +1/2\rangle$                                                                                                               |
| $\beta$                        | спиновое состояние $ M = -1/2\rangle$                                                                                                               |
| $\beta$                        | угол поворота РЧ-импульса («флип-угол») [выражение (4.2.13)]                                                                                        |
| $\beta_{эфф}$                  | эффективный угол $\beta$ [выражения (4.2.24), (5.3.12)—(5.3.15)]                                                                                    |
| $\beta_{опт}$                  | оптимальный угол $\beta$ [выражения (4.2.36) и (4.2.41)]                                                                                            |
| $\beta_I, \beta_S$             | обратная спиновая температура [выражение (4.5.8)]                                                                                                   |
| $\beta_L$                      | обратная температура решетки                                                                                                                        |
| $\Gamma_{rs\ tu}$              | элемент матричного представления $\hat{\Gamma}$ [уравнение (2.1.36)]                                                                                |
| $\hat{\Gamma}$                 | супероператор релаксации [уравнение (2.1.34)]                                                                                                       |
| $\gamma$                       | гиромагнитное отношение                                                                                                                             |
| $\Delta_{rs\ tu}$              | число переворотов спинов [выражение (4.4.51)]                                                                                                       |
| $\eta$                         | коэффициент усиления [выражения (4.5.13) и (4.5.25)]                                                                                                |
| $\eta_k$                       | параметр асимметрии [выражение (2.2.23)]                                                                                                            |
| $\theta$                       | угол наклона [выражение (4.2.23)]                                                                                                                   |
| $\kappa$                       | см. выражения (6.5.11) и (6.5.13)                                                                                                                   |
| $\Lambda_M$                    | число состояний с квантовым числом $M$ [выражение (5.1.4)]                                                                                          |

|                                                   |                                                                                                                       |
|---------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| $\Lambda$                                         | матрица поперечной релаксации [выражение (2.4.22)]                                                                    |
| $\lambda = 1/T_2$                                 | однородный вклад в полуширину на полувысоте                                                                           |
| $\lambda^+ = 1/T_2^+$                             | неоднородный вклад в полуширину на полувысоте                                                                         |
| $\lambda^*$                                       | полная полуширина на полувысоте                                                                                       |
| $\lambda_{rs}^{(e)}, \lambda_{rs}^{(d)}$          | однородная полуширина перехода $ r\rangle \rightarrow  s\rangle$ в периоды эволюции и регистрации [выражение (6.2.8)] |
| $\lambda_+, \lambda_-$                            | собственные значения динамической матрицы $\mathbf{L}$ [выражение (9.3.19)]                                           |
| $\mu_k$                                           | $+$ , $-$ , $\alpha$ или $\beta$ [см. выражение (5.3.31)]                                                             |
| $\nu_{jl}, \nu_{jl}^{\dagger}, \nu_{jl}^{\bar{}}$ | элементы стехиометрических матриц [уравнения (2.4.2) и (2.4.9)]                                                       |
| $\hat{\Xi}$                                       | супероператор обмена [уравнение (2.4.34)]                                                                             |
| $\hat{\Xi}_{j\alpha\alpha'}, s\beta\beta'$        | элемент матричного представления $\hat{\Xi}$ [выражение (2.4.39)]                                                     |
| $\xi_l$                                           | степень превращения реакции $l$ [выражение (2.4.5)]                                                                   |
| $\xi$                                             | вектор степени превращения реакции                                                                                    |
| $\varrho$                                         | оператор плотности системы, включающей решетку                                                                        |
| $\sigma$                                          | оператор плотности спиновой системы [выражение (2.1.32)]                                                              |
| $\sigma_n$                                        | среднеквадратичная амплитуда шумов во временной области [выражение (4.3.7)]                                           |
| $\sigma_N$                                        | среднеквадратичная амплитуда шумов в частотной области [выражение (4.3.9)]                                            |
| $\sigma_0$                                        | равновесный оператор плотности                                                                                        |
| $\sigma^c$                                        | составной оператор плотности [выражение (2.4.32)]                                                                     |
| $\sigma^{\square}$                                | оператор плотности, зависящий от концентрации [выражение (2.4.41)]                                                    |
| $\sigma(\tau_-), \sigma(\tau_+)$                  | оператор плотности непосредственно до и после возмущения в момент времени $\tau$                                      |
| $\sigma(t_i^-), \sigma(t_i^+)$                    | оператор плотности непосредственно до и после преобразования пропагатором $U_i$ [выражение (6.3.4)]                   |
| $\sigma_k$                                        | тензор химического экранирования [выражение (2.2.1)]                                                                  |
| $\tau_c$                                          | время корреляции                                                                                                      |
| $\tau_c^{kl}$                                     | время корреляции взаимодействия спинов $k$ и $l$                                                                      |
| $\varphi, \phi$                                   | фаза                                                                                                                  |
| $\varphi$                                         | вектор фаз РЧ-импульсов [выражение (6.3.20)]                                                                          |
| $\chi$                                            | коэффициент пропорциональности [выражения (9.4.14) и (9.6.1)]                                                         |

|                                                    |                                                                                                                                                     |
|----------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| $\Omega$                                           | частотная расстройка резонанса по отношению к несущей частоте                                                                                       |
| $\Omega_k$                                         | частотная расстройка (химический сдвиг) спина $I_k$ по отношению к несущей частоте [выражение (2.2.10)]                                             |
| $\Omega_{\text{полн}}$                             | полная ширина спектра                                                                                                                               |
| $\Omega = (\alpha, \beta, \gamma)$                 | углы Эйлера                                                                                                                                         |
| $\omega_0 = -\gamma B_0$                           | ларморова частота в лаб. системе координат                                                                                                          |
| $\omega_{0k} = -\gamma_k(1 - \sigma_k)B_0$         | ларморова частота спина $I_k$ в лаб. системе координат [выражения (2.2.2)]                                                                          |
| $\omega_{\alpha\beta}$                             | частота перехода $ \alpha\rangle \rightarrow  \beta\rangle$ в лаб. системе координат [выражения (2.3.4)]                                            |
| $\omega_{rs}$                                      | частотная расстройка перехода $ r\rangle \rightarrow  s\rangle$ по отношению к несущей частоте                                                      |
| $\omega_p^{(q)}$                                   | см. выражение (2.3.10)                                                                                                                              |
| $\omega_{rs}^{(e)}, \omega_{rs}^{(d)}$             | частотная расстройка перехода $ r\rangle \rightarrow  s\rangle$ в периоды эволюции и регистрации по отношению к несущей частоте [выражение (6.2.9)] |
| $\Delta\omega_{rs}^{(e)}, \Delta\omega_{rs}^{(d)}$ | частотная расстройка по отношению к резонансам $\omega_{rs}^{(e)}$ и $\omega_{rs}^{(d)}$ в периоды эволюции и регистрации [выражение (6.5.3)]       |
| $\Delta\omega = \omega - \Omega$                   | частотная расстройка по отношению к резонансной частоте                                                                                             |
| $\Delta\omega_k = \omega - \Omega_k$               | частотная расстройка по отношению к резонансной частоте спина $I_k$                                                                                 |
| $\Delta\omega_1 = \omega_1 - \omega_{rs}^{(e)}$    | частотная расстройка по отношению к резонансной частоте перехода $ r\rangle \rightarrow  s\rangle$ в период эволюции                                |
| $\Delta\omega_2 = \omega_2 - \omega_{rs}^{(d)}$    | частотная расстройка по отношению к резонансной частоте перехода $ r\rangle \rightarrow  s\rangle$ в период регистрации                             |
| $1 $                                               | единичный оператор                                                                                                                                  |
| $a^*$                                              | величина, комплексно-сопряженная $a$                                                                                                                |
| $A^\dagger$                                        | оператор, сопряженный оператору $A$ ( $A^\dagger_s = A^*_{sr}$ )                                                                                    |
| $\tilde{A}$                                        | транспонированная форма $A$                                                                                                                         |
| $\mathcal{H}_T \rightarrow$                        | стрелочное обозначение унитарного преобразования $U = \exp\{-i\mathcal{H}_T\}$ [см. выражение (2.1.65)]                                             |
| $\oplus$                                           | прямая сумма                                                                                                                                        |
| $\otimes$                                          | прямое произведение                                                                                                                                 |
| $\mathbf{a} \times \mathbf{b}$                     | векторное произведение                                                                                                                              |
| $\mathbf{a} \cdot \mathbf{b}$                      | скалярное произведение                                                                                                                              |
| $\in$                                              | принадлежит                                                                                                                                         |
| $\propto$                                          | пропорционально                                                                                                                                     |

*Условные обозначения вращений и преобразований базиса***а) Вращения, индуцированные унитарным преобразованием  $R$** 

Преобразование волновых функций:  $\psi' = R\psi$ .

Преобразование операторов:  $A' = RAR^{-1}$ .

Для положительного вращения вокруг оси  $x$  на угол  $\beta$

$R = \exp\{-i\beta F_x\}$ ; следовательно,  $A' = \exp\{-i\beta F_x\}A\exp\{i\beta F_x\}$ .

**б) Преобразования, индуцированные унитарным преобразованием базиса  $T$ .**

Первоначальные базисные функции  $(\tilde{\phi}) = (\phi_1, \phi_2, \dots, \phi_n)$ .

Преобразованные базисные функции  $(\tilde{\phi}^T) = (\phi_1^T, \phi_2^T, \dots, \phi_n^T)$   
с соотношением

$$(\tilde{\phi}^T) = (\tilde{\phi})T.$$

Коэффициенты разложения произвольной волновой функции  $\psi$ :

$$\psi = \sum_i \phi_i c_i = \sum_i \phi_i^T c_i^T$$

преобразуются следующим образом:

$$(c^T) = T^{-1}(c).$$

Представление оператора  $A$  в преобразованной системе координат дается выражением  $A^T = T^{-1}AT$ .

*Сокращения*

|            |                                       |
|------------|---------------------------------------|
| CSA        | анизотропия химического экранирования |
| эфф        | эффективный                           |
| ССИ        | спад свободной индукции               |
| NOE        | ядерный эффект Оверхаузера            |
| $pQT$      | $p$ -квантовый переход                |
| $PЧ(r, f)$ | радиочастота                          |
| С/Ш        | отношение сигнал/шум                  |
| $ZQT$      | нульквантовый переход                 |

# Введение

В течение двух последних десятилетий ядерный магнитный резонанс (ЯМР) пережил подлинное возрождение. Методы спектроскопии медленного прохождения в значительной мере устарели и практически вышли из употребления, и в ЯМР стали преобладать более универсальные импульсные методы. Второе открытие время-разрешенной спектроскопии возродило интерес и стимулировало творческое отношение к разработкам новых методов. Было осуществлено удивительное разнообразие новых подходов и оригинальных экспериментальных методов, что коренным образом изменило возможности применения спектроскопии ЯМР.

Основные принципы время-разрешенной спектроскопии были известны еще десятилетия назад. Однако быстрое развитие средств вычислительной техники и более сложной электроники помогло реализовать идеи, которые существовали прежде только в теории. Богатый арсенал мощных импульсных методов позволил спектроскопистам завоевать новые впечатляющие области приложений. ЯМР стал одним из наиболее плодотворных аналитических методов с чрезвычайно широкой областью применений — от физики твердого тела вплоть до всех отраслей химии, молекулярной биологии и медицинской диагностики.

### Вначале было медленное прохождение

История ЯМР начиналась с применения в нем традиционных методов спектроскопии [1.1—1.6], позволяющих изучать молекулярную систему с помощью спектра. Спектр непосредственно отражает резонансные свойства системы и позволяет проникнуть в ее квантово-механическую природу.

Спектроскопия во многом напоминает методы, которые применяются для измерения передаточной функции электронного прибора. Действительно, мы можем отождествить комплексный спектр (объединив спектры поглощения и дисперсии в одну функцию) с передаточной функцией системы. Хорошо известно, что передаточная функция полностью описывает линейную, не зависящую от времени систему [1.7—1.10]. Многие понятия спектроскопии возникли при изучении линейных или приблизительно линейных систем, которые допускают простое и элегантное математическое описание и свойства которых можно понять в какой-то степени интуитивно. Одна-

ко большинство физических систем по своей природе нелинейно и применение к ним понятий теории линейного отклика требует некоторой осторожности.

Самый простой способ регистрации спектра или передаточной функции состоит в том, что на вход системы подают монохроматический сигнал и измеряют (комплексную) амплитуду отклика. Длительные по времени измерения по точкам позволяют определить полную спектральную функцию. На практике для снятия непрерывного спектра применяется медленная развертка по частоте. Этот метод мы называем методом медленного прохождения, а сам спектр — стационарным спектром. Эта традиционная техника спектроскопии преобладала в первые 25 лет развития спектроскопии ЯМР высокого разрешения (1945—1970 гг.), в то время как применение импульсного возбуждения ограничивалось в основном измерениями времен релаксации.

Вскоре было обнаружено, что присущая спиновым системам нелинейность приводит к искажению наблюдаемых спектров. Нелинейностью обусловлено возникновение эффектов насыщения, включающих изменение интенсивности и уширение линии [1.2], в то время как быстрая частотная развертка приводит после прохождения через резонансную частоту к переходным колебаниям, называемым «виглями» [1.11—1.14]. Поэтому, чтобы получить неискаженный спектр, необходимо использовать медленные скорости развертки и достаточно слабое радиочастотное облучение.

### Недостатки ЯМР

Широкому применению спектроскопии ЯМР серьезно препятствует присущая ей низкая чувствительность, которая обусловлена чрезвычайно малой энергией квантов ( $\sim 10^{-25}$  Дж) ЯМР-переходов. Кроме того, стационарная спектроскопия ЯМР совершенно неэффективна с точки зрения времени эксперимента, так как методы последовательного измерения дают малый поток информации [1.14]. Довольно долго главной заботой ЯМР было получение оптимальной чувствительности. Для решения этой проблемы предложены и апробированы многочисленные подходы, наиболее успешными из которых являются следующие:

- 1) спектроскопия сильного поля: чувствительность приблизительно пропорциональна  $\gamma^{5/2} B_0^{3/2}$  [1.15 — 1.17];
- 2) использование образцов большого объема;
- 3) охлаждение образца с целью увеличения намагниченности по закону Кюри (пропорционально  $1/T$ );
- 4) увеличение намагниченности за счет

- а) гетероядерного эффекта Оверхаузера [1.18, 1.19],
- б) кросс-поляризации в твердых телах [1.20—1.22] и жидкостях [1.23—1.27].
- в) переноса когерентности РЧ-импульсами [1.23, 1.28—1.30],
- г) электрон-ядерного эффекта Оверхаузера [1.31, 1.32];
- 5) косвенное обнаружение резонанса посредством
  - а) электрон-ядерного двойного резонанса (ENDOR) [1.33],
  - б) ядер-ядерного двойного резонанса (INDOR) [1.34],
  - в) кросс-поляризации в твердых телах [1.20, 1.35—1.37] и жидкостях [1.23, 1.24],
  - г) переноса когерентности РЧ-импульсами [1.28—1.30];
- 6) уменьшение времени продольной релаксации за счет добавления парамагнитных веществ [1.38];
- 7) применение проточных методов для предотвращения эффектов насыщения [1.39—1.40].

В дополнение к этим методам, которые зачастую требуют усовершенствованных приборов и наличия соответствующих систем, чувствительность может быть улучшена за счет продуманной постановки эксперимента и оптимальных методов обработки данных.

### Повышение чувствительности за счет времени измерения

В течение 60-х гг. в среде спектроскопистов ЯМР становится общепринятым основное соотношение между временем измерения и чувствительностью: достижимая чувствительность пропорциональна квадратному корню из доступного времени измерения [1.14]. Учет этого обстоятельства привел к тому, что вместо медленного одно-разового прохождения теперь используют повторяющиеся сигналы, которые затем усредняют [1.41—1.45]. Усреднение переходных сигналов с помощью компьютерной техники стало излюбленным приемом в лабораториях ЯМР. В частности, стало очевидно, что усреднение сигналов, полученных при быстром прохождении, имеет большое преимущество перед однократным медленным прохождением, выполненным за тот же самый промежуток времени, по двум причинам:

1. Усреднение сигнала позволяет подавить низкочастотный шум [1.45]. В этом отношении оно эквивалентно методу модуляции, сдвигающему сигналы в область более высоких частот. Поэтому усреднение нечувствительно к медленным изменениям характеристик приборов и низкочастотным нестабильностям.
2. Усреднение сигналов при повторяющихся быстрых прохождении проявляется как увеличение средней намагниченности [1.46].

При этом оптимальное время повторения равно по порядку величины времени восстановления намагниченности  $T_1$ .

Однако очень серьезным недостатком быстрого прохождения является искажение сигнала, которое приводит к значительному снижению разрешения [1.14, 1.46]. Эти искажения формы линии могут быть исправлены соответствующими приемами расшифровки, которые используются в корреляционной спектроскопии и фурье-спектроскопии быстрого прохождения [1.47—1.50]. В методах быстрого прохождения может быть достигнута такая же чувствительность, как и в методах фурье-спектроскопии, и оба метода требуют практически одинаковых усилий при обработке данных. Первые же обладают тем преимуществом, что позволяют просматривать выделенные области спектров ЯМР.

### Устранение недостатков ЯМР с помощью РЧ-импульсов

Импульсная фурье-спектроскопия, которая проложила путь современной спектроскопии ЯМР и беспрецедентному расширению приложений ЯМР, получила значительное развитие в 1970-е гг. Отправной точкой была идея создания многоканального спектрометра, который позволял бы производить измерения во множестве точек одновременно. Время эксперимента уменьшается пропорционально числу используемых каналов. Разработать такой спектрометр пытался Андерсон, но очень скоро стало понятно, что при увеличении числа каналов усложнение аппаратуры делает ее практически нереализуемой.

Хорошо установлено, что короткий  $\delta$ -образный импульс можно рассматривать как многочастотный источник, который позволяет одновременно возбуждать все резонансные частоты [1.7—1.10]. В соответствии с принципом суперпозиции, который справедлив в линейных системах, отклик на  $\delta$ -образный импульс, известный как импульсный отклик, является линейной суперпозицией откликов всех частотных компонент. Передаточная функция может быть получена из импульсного отклика непосредственно с помощью спектрального анализа, т. е. преобразования Фурье.

Также давно было известно [1.51], что спад свободной индукции, который эквивалентен импульсному отклику в теории линейных систем, и комплексный спектр (эквивалент передаточной функции) связаны фурье-преобразованием. Знание этих фактов приводит естественным образом к пониманию того, что можно получить значительное повышение чувствительности путем регистрации отклика на короткий РЧ-импульс в виде спада свободной индукции

и последующим расчетом искомого спектра посредством численного преобразования Фурье [1.14, 1.52]. Практическое осуществление импульсной фурье-спектроскопии стало возможным благодаря созданию в конце 60-х годов недорогих ЭВМ и разработке алгоритма быстрого преобразования Фурье (БПФ).

В настоящее время традиционные стационарные спектрометры почти полностью заменены импульсными фурье-спектрометрами, хотя последние и имеют некоторые недостатки, связанные с ограниченным динамическим диапазоном, артефактами базовой линии и наложением частот. Тем не менее присущие фурье-спектроскопии преимущества, которые заключаются в гораздо более высокой чувствительности, более высоком разрешении и отсутствии искажения формы линии, сделали ее самым предпочтительным методом ЯМР. Существует несколько монографий, посвященных практическим аспектам фурье-спектроскопии [1.53—1.55].

Следует заметить, что принципы фурье-спектроскопии не ограничены ядерным магнитным резонансом. Те же принципы применимы и в других областях спектроскопии, включая ЭПР и вращательную микроволновую спектроскопию [1.56], ядерный квадрупольный резонанс [1.57], импульсную оптическую спектроскопию и ион-циклотронный резонанс [1.58].

Иной, хотя и родственный тип фурье-спектроскопии, был введен в 1951 г. в области инфракрасной спектроскопии [1.59—1.61]. Инфракрасная фурье-спектроскопия не включает в себя экспериментов во временной области в том же смысле, как в фурье-спектроскопии ЯМР, а опирается на наблюдение интерференции как функции разницы длин волн, что приводит к интерферограмме, напоминающей симметризованный спад свободной индукции.

К сожалению, связь различных областей фурье-спектроскопии является довольно слабой, и многие основные принципы, в частности связанные с обработкой данных, развивались независимо в каждом из направлений [1.62]. Нетрудно обнаружить статьи, посвященные одной и той же теме, но облеченные в слегка отличающиеся формы. Мы будем при случае включать перекрестные ссылки на применение метода в других областях.

### Универсальность импульсных экспериментов

Широкое применение импульсных экспериментов привело к беспрецедентной унификации техники ЯМР. Те же самые методы могут быть использованы в настоящее время и для ЯМР в твердых телах [1.22], ЯМР высокого разрешения в жидкостях [1.53—1.55] и для

ядерного квадрупольного резонанса [1.57]. Стали доступными спектрометры многоцелевого назначения, которые пригодны для всех этих приложений. Основным же назначением импульсных экспериментов остается измерение переходных свойств спиновых систем. В частности, эти эксперименты широко используются для измерения времен релаксации [1.63—1.67], изучения процессов диффузии [1.68] и для исследования химических реакций [1.69—1.71].

### Употребление шума на пользу дела

Импульсная фурье-спектроскопия представляет собой только одну конкретную реализацию принципов многоканального устройства для улучшения чувствительности. Много лет тому назад было сделано предположение о том, что вместо импульса в качестве широкополосного источника можно использовать случайный шум для возбуждения линейных и нелинейных систем [1.72]. Этот метод применялся для проверки электронных систем и изучения как гидродинамических процессов [1.73, 1.74], так и биологических систем [1.75]. Под названием стохастического резонанса он вошел также в ЯМР [1.76—1.82]. Метод имеет много интересных особенностей по сравнению с импульсной фурье-спектроскопией. Однако он оказался менее подходящим для осуществления более сложных экспериментов и поэтому не получил еще широкого применения в ЯМР.

### Спиновая алхимия: колдовство в ЯМР

Многие из новых методов импульсного ЯМР основаны на том, что для получения необходимых данных имеется возможность почти произвольной модификации гамильтониана. С одной стороны, спектры могут быть упрощены за счет исключения или масштабирования выбранных взаимодействий, таких, например, как гомоядерное или гетероядерное дипольные взаимодействия. С другой стороны, благодаря введению дополнительных возмущений можно увеличить объем извлекаемой информации. Гамильтониан можно модифицировать до такой степени, что некоторые эксперименты граничат с колдовством. В разряд такого рода манипуляций попадает двойной резонанс, который может быть использован для спиновой развязки [1.83—1.85], спин-тиклинг [1.84, 1.86], многоимпульсные методы для исключения дипольных взаимодействий между распространенными спинами в твердых телах [1.22, 1.87—1.90], вращение образца под магическим углом для исключения анизотропной части химических сдвигов [1.91—1.94] и т. д. В гл. 4, 7—9

мы рассмотрим и другие специальные методы. Большинство аспектов спиновой алхимии включает в себя переходные явления как первооснову и может быть полностью осуществлено только с помощью импульсной спектроскопии. Это, в частности, относится к построению эффективных гамильтонианов, основанных на неперiodических возмущениях, которые используются во многих двумерных экспериментах.

### Открытие нового измерения

В традиционном магнитном резонансе спектр или частотный отклик  $S(\omega)$  является комплексной функцией одной частоты. В двойном резонансе функция отклика  $S(\omega_1, \omega_2)$  измеряется как функция двух переменных, одна из которых обычно рассматривается как параметр, а не непрерывная переменная, и существование второго измерения не всегда осознается.

Впервые ввести в качестве второго измерения еще одну частоту предложил Джинер в 1971 г. [1.95]. Он представил двухимпульсный эксперимент во временной области, который положил начало двумерной спектроскопии [1.96]. Главным секретом двумерной (2М) импульсной спектроскопии является использование двух независимых периодов прецессии, в течение которых может развиваться когерентность. Частота прецессии когерентности внезапно меняется между периодами эволюции и регистрации вследствие того, что либо эффективный гамильтониан преобразуется с помощью одного из триюков спиновой алхимии, либо когерентность переносится с одного перехода на другой. Следует заметить, что когерентность наблюдается только в период регистрации. Эволюция в течение предыдущего периода времени косвенно прослеживается через фазу и амплитуду намагниченности в начале периода регистрации. Эта схема обладает многими важными преимуществами, позволяя, например, косвенно наблюдать многоквантовую когерентность. Следует выделить четыре основные группы методов 2М-спектроскопии.

#### *1. Расшифровка спектрального хаоса*

Применяя вторую частоту, одномерные спектры, которые представляются неподдающимися расшифровке из-за сильного перекрытия линий, могут быть «распутаны» за счет разделения взаимодействий различной физической природы, например химических сдвигов и спин-спиновых взаимодействий. Это можно сравнить с открытием жалюзи в темной комнате. Во многих случаях

таким образом можно разделить резонансные линии, которые перекрываются в традиционном одномерном спектре. В гл. 7 мы рассмотрим многочисленные приложения этих методов для изучения изотропных жидкостей, жидких кристаллов и твердых тел.

## *2. Двумерная корреляция: древо познания*

В двумерной импульсной спектроскопии для идентификации пар ядер, связанных скалярными или дипольными взаимодействиями, можно использовать явление переноса когерентности. Анализируя двумерные спектры с помощью методов гомо- и гетероядерной корреляционной спектроскопии (гл. 8), можно выявить топологию схем связывания. Перенос когерентности дает детальную картину схем связывания и соотношение между спектрами и уровнями энергии.

## *3. Запретные плоды спектроскопии*

Наблюдение запрещенных многоквантовых переходов с помощью непрерывных методов [1.97—1.99] затрудняется сложностью разделения переходов различных порядков и уширением линий. Применение двумерной импульсной спектроскопии вносит решающие преимущества в этой области [1.100, 1.101], поскольку она позволяет легко получить неискаженную форму линии и четко разделить переходы различных порядков. Вследствие того что в двумерном эксперименте определяется когерентность, которая прецессирует в период эволюции, обычные правила отбора можно обойти. Теперь мы можем безнаказанно вкусить запретные плоды спектроскопии.

## *4. Отображение медленных диссипативных процессов*

Магнитный резонанс признан уникальным методом для изучения диссипативных динамических процессов, таких, как химический обмен или кросс-релаксация [1.69—1.71]. Двумерная спектроскопия дала новый импульс в этой области и оказалась особенно успешной для наглядного отображения пути кросс-релаксации, ядерных эффектов Оверхаузера, спиновой диффузии и медленного химического обмена [1.102—1.104].

После этой довольно поверхностной исторической справки о развитии ЯМР мы рассмотрим в двух последующих главах важнейшие его принципы, чтобы заложить основу для изучения дальнейшего материала настоящей книги, посвященного одно- и двумерной фурие-спектроскопии.

## Динамика ядерных спиновых систем

В то время как динамику изолированных спинов можно изучать в рамках представлений о движении классических векторов намагниченности (см. разд. 4.2), для описания связанных (взаимодействующих) спинов необходимо квантовомеханическое рассмотрение, в котором система определяется функцией состояния или, в более общем случае, оператором плотности.

Настоящую главу мы начнем с изложения основных положений теории оператора плотности и, в частности, тех ее аспектов, которые используются для объяснения импульсных экспериментов ЯМР в жидкостях и твердых телах. В разд. 2.1 мы запишем уравнение движения оператора плотности. Свойства системы задаются полным гамильтонианом  $\mathcal{H}$ , который управляет движением всей молекулярной системы. Однако для магнитного резонанса достаточно знать только приведенный *спиновый гамильтониан*  $\mathcal{H}^s$ , который включает в себя только переменные ансамбля ядерных спинов (разд. 2.2). Этот спиновый гамильтониан не учитывает зависящие от времени случайные взаимодействия между спиновой системой и ее окружением. Однако эффекты таких взаимодействий можно представить через релаксационный супероператор, рассматриваемый в разд. 2.3. В заключительном разд. 2.4 мы обсудим проявление химического обмена.

### 2.1. Уравнение движения

#### 2.1.1. Оператор плотности

Рассматриваемая в последующих разделах теория спектроскопии ЯМР основывается на формализме оператора плотности, который дает наиболее удобное описание динамики квантовомеханической системы. Поэтому целесообразно напомнить некоторые его основные положения. Более подробное изложение теории оператора плотности дается в работах Фано [2.1], Вейсблата [2.2], Бомы [2.3], Блюма [2.4] и Сликтера [2.5]. Прекрасное введение в основы математического аппарата ЯМР дается в монографии Гольдмана [2.70].

Для того чтобы определить оператор плотности  $\rho$  полной квантовомеханической системы (включая решетку) и найти его уравнение движения, запишем прежде всего нестационарное уравнение

Шрёдингера для функции состояния  $|\psi(t)\rangle$ :

$$\frac{d}{dt}|\psi(t)\rangle = -i\mathcal{H}(t)|\psi(t)\rangle, \quad (2.1.1)$$

где  $\mathcal{H}(t)$  — гамильтониан или оператор полной энергии системы, который может зависеть от времени. В этой монографии мы всегда будем измерять собственные значения энергии в единицах угловой частоты, и поэтому в уравнении (2.1.1)  $\hbar$  отсутствует. Функцию состояния  $\psi(t)$  можно разложить в ряд по полному ортонормированному базису  $\{|i\rangle, i = 1, 2, \dots, n\}$ :

$$|\psi(t)\rangle = \sum_{i=1}^n c_i(t)|i\rangle, \quad (2.1.2)$$

где  $c_i(t)$  — коэффициенты разложения, на которые переносится зависимость  $|\psi(t)\rangle$  от времени, а  $n$  обозначает размерность векторного пространства всех допустимых функций состояния, называемого гильбертовым пространством. Скалярное произведение в этом пространстве определяется выражением

$$\langle\chi|\psi\rangle = \sum \int d\tau \chi^* \psi, \quad (2.1.3)$$

где символ  $\sum \int d\tau$  указывает суммирование по всем значениям дискретных переменных и интегрирование по всей области непрерывных переменных функций состояния.

При определении оператора плотности следует различать два случая.

1. В идеализированном *чистом состоянии* все спиновые системы ансамбля находятся в одном и том же состоянии и описываются одной и той же нормированной функцией состояния  $|\psi(t)\rangle$ , отвечающей условию  $\langle\psi(t)|\psi(t)\rangle = 1$ . Соответствующий *оператор плотности*  $\rho$  определяется произведением векторов кет  $|\psi(t)\rangle$  и бра  $\langle\psi(t)|$ :

$$\rho(t) = |\psi(t)\rangle\langle\psi(t)| = \sum_i \sum_j c_i(t)c_j^*(t)|i\rangle\langle j|. \quad (2.1.4)$$

2. Для ансамбля в *смешанном состоянии*, например для ансамбля, находящегося в тепловом равновесии, имеет место другая ситуация. В этом случае можно указать лишь вероятность  $p^k$  того, что какая-либо спиновая система ансамбля находится в одном из нескольких возможных состояний  $|\psi^k(t)\rangle$ . При этом оператор плотности понимается как среднее по ансамблю:

$$\rho(t) = \sum_k p^k |\psi^k(t)\rangle\langle\psi^k(t)|, \quad (2.1.5)$$

$$\varrho(t) = \sum_k p^k \sum_i \sum_j c_i^k(t) c_j^{k*}(t) |i\rangle \langle j| = \sum_i \sum_j \overline{c_i(t) c_j^*(t)} |i\rangle \langle j|, \quad (2.1.6)$$

где  $\sum_k p^k = 1$ , а черта сверху означает усреднение по ансамблю.

Физический смысл оператора плотности становится ясным, если рассмотреть его матричные элементы в ортонормированном базисе  $\{|j\rangle\}$ . Для чистого состояния получаем

$$\begin{aligned} \langle r | \rho(t) | s \rangle &= \sum_r \sum_s c_i(t) c_j^*(t) \langle r | i \rangle \langle j | s \rangle = \\ &= c_r(t) c_s^*(t), \end{aligned} \quad (2.1.7)$$

тогда как для смешанных состояний находим

$$\langle r | \rho(t) | s \rangle = \sum_k p^k c_r^k(t) c_s^{k*}(t) = \overline{c_r(t) c_s^*(t)}. \quad (2.1.8)$$

Таким образом, матричные элементы являются просто произведениями коэффициентов разложения функции состояния  $\psi(t)$ . Очевидно, что оператор  $\varrho(t)$  эрмитов:

$$\langle r | \rho(t) | s \rangle = \langle s | \rho(t) | r \rangle^*. \quad (2.1.9)$$

Особенно простую интерпретацию элементам матрицы плотности можно дать в базисе собственных функций гамильтониана  $\mathcal{H}$ . В этом случае диагональный элемент

$$\rho_{rr} = \langle r | \rho(t) | r \rangle = \overline{|c_r(t)|^2} = P_r \quad (2.1.10)$$

равен вероятности того, что спиновая система находится в собственном состоянии  $|r\rangle$ . Иными словами,  $P_r$  представляет собой населенность состояния  $|r\rangle$ .

Недиагональный же элемент матрицы плотности

$$\rho_{rs} = \langle r | \rho(t) | s \rangle = \overline{c_r(t) c_s^*(t)}, \quad (2.1.11)$$

представляет собой «когерентную суперпозицию» собственных состояний  $c_r(t) |r\rangle + c_s(t) |s\rangle$  в  $\psi(t)$ , определяемой выражением (2.1.2), в том смысле, что зависимость от времени и фаза различных членов ансамбля коррелированы по отношению к  $|r\rangle$  и  $|s\rangle$ . Такая когерентная суперпозиция состояний называется просто «когерентностью». Матричный элемент  $\varrho_{rs}(t)$  является комплексной амплитудой когерентности, которая выражается оператором  $|r\rangle \langle s|$ . Когерентность может быть связана с переходом между двумя собственными состояниями  $|r\rangle$  и  $|s\rangle$ . Если эти два состояния соответствуют разрешенному переходу с разницей магнитных квантовых чисел  $\Delta M_{rs} = M_r - M_s = \pm 1$ , то когерентность  $\varrho_{rs}$  связана с компонентами поперечной намагниченности  $M^{\pm(rs)} = M_x^{(rs)} \pm i M_y^{(rs)}$ . В общем случае матричный элемент  $\varrho_{rs}$  представ-

ляет  $p$ -квантовую когерентность ( $p = M_r - M_s$ ), которая для  $p \neq \pm 1$  не приводит к появлению наблюдаемой намагниченности и может быть обнаружена лишь косвенно.

Так как по предположению функция состояния должна быть нормирована:

$$\langle \psi | \psi \rangle = \sum_{r=1}^n |c_r(t)|^2 = 1, \quad (2.1.12)$$

след оператора плотности равен единице:

$$\text{Tr}\{\rho\} = \sum_{r=1}^n \rho_{rr} = \sum_{r=1}^n P_r = 1. \quad (2.1.13)$$

Чистые состояния называют иногда «состояниями с максимальной информацией». Поскольку все подсистемы ведут себя одинаковым образом, мы имеем полное представление о всех составляющих частях системы. Отличительным свойством чистых состояний является то, что для них  $\rho$  является идемпотентом:

$$\rho^2 = |\psi\rangle\langle\psi| |\psi\rangle\langle\psi| = |\psi\rangle\langle\psi| = \rho \quad (2.1.14)$$

и что

$$\text{Tr} \rho^2 = \text{Tr} \rho = 1. \quad (2.1.15)$$

Следует заметить, что оператор плотности  $\rho$  чистого состояния является проекционным оператором [ср. выражения (2.1.4) и (2.1.69)].

Смешанные состояния иногда называют «состояниями с неполной информацией». Можно показать, что для смешанных состояний

$$\text{Tr} \rho^2 < 1. \quad (2.1.16)$$

Информация об индивидуальной системе, находящейся в смешанном состоянии, является менее полной, и  $\text{Tr}\{\rho^2\}$  можно рассматривать как меру информации. Оператор плотности для смешанного состояния не является проекционным оператором.

### 2.1.1.1. Уравнение для оператора плотности

Из нестационарного уравнения Шрёдингера (2.1.1) нетрудно вывести уравнение движения оператора плотности, а именно

$$\frac{d}{dt} \rho(t) = -i[\mathcal{H}(t), \rho(t)]. \quad (2.1.17)$$

Это дифференциальное уравнение, называемое уравнением Лиувилля — фон Неймана или просто уравнением движения оператора плотности, играет наиважнейшую роль при вычислении динамиче-

ских характеристик квантовомеханических систем. Его формальное решение может быть записано в виде

$$\rho(t) = U(t)\rho(0)U(t)^{-1}; U(t) = T \exp\left\{-i \int_0^t \mathcal{H}(t') dt'\right\}, \quad (2.1.18)$$

где упорядочивающий во времени оператор Дайсона  $T$  [2.6] определяет порядок вычисления экспоненциальных функций в случаях, когда гамильтониан в различные моменты времени не коммутирует:  $[\mathcal{H}(t'), \mathcal{H}(t'')] \neq 0$  [см. выражение (3.2.12)]. Применение уравнения (2.1.17) мы проиллюстрируем многочисленными примерами на всем протяжении этой книги. Выбирая соответствующую вращающуюся систему координат, во многих случаях гамильтониан можно сделать не зависящим от времени на отдельных конечных интервалах времени, и эволюция системы может быть выражена последовательностью унитарных преобразований типа

$$\rho(t + \tau_1 + \tau_2) = \exp\{-i\mathcal{H}_2\tau_2\}\exp\{-i\mathcal{H}_1\tau_1\}\rho(t)\exp\{+i\mathcal{H}_1\tau_1\}\exp\{+i\mathcal{H}_2\tau_2\} \quad (2.1.19)$$

с пропагаторами  $\exp\{-i\mathcal{H}_k\tau_k\}$ . Это уравнение применимо к любой последовательности интервалов  $\tau_k$ , в которой могут быть определены не зависящие от времени средние гамильтонианы  $\overline{\mathcal{H}}_k$ .

### 2.1.1.2. Средние значения

Для нормированных функций состояния среднее значение  $\langle A \rangle$  произвольного оператора наблюдаемой  $A$ , а именно

$$\langle A \rangle = \sum_k p^k(t) \langle \psi^k(t) | A | \psi^k(t) \rangle, \quad (2.1.20)$$

можно записать через  $\varrho(t)$  следующим образом:

$$\begin{aligned} \langle A \rangle &= \sum_k p^k(t) \sum_r \sum_s c_r^{k*}(t) c_s^k(t) \langle r | A | s \rangle = \\ &= \sum_r \sum_s \rho_{sr}(t) A_{rs}, \end{aligned} \quad (2.1.21)$$

что эквивалентно

$$\langle A \rangle = \text{Tr}\{A\rho(t)\}. \quad (2.1.22)$$

Таким образом, среднее значение равно следу произведения оператора наблюдаемой и оператора плотности. След может быть вычислен с помощью произведения матричных представлений опера-

торов  $A$  и  $\rho(t)$  в произвольном базисе  $\{|r\rangle\}$  или с использованием разложения двух операторов  $A$  и  $\rho(t)$  по ортогональному набору базисных операторов.

### 2.1.1.3. Представления Шрёдингера и Гейзенберга

Выражение (2.1.22) записано в так называемом «представлении Шрёдингера», в котором зависимость системы от времени определяется функцией состояния или оператором плотности  $\rho(t)$ , в то время как оператор наблюдаемой  $A$  от времени не зависит. Иногда оказывается более удобным перенести зависимость от времени на оператор наблюдаемой  $A$ :

$$\begin{aligned}\langle A \rangle &= \text{Tr}\{A\rho(t)\} = \\ &= \text{Tr}\left\{A T \exp\left\{-i \int_0^t \mathcal{H}(t') dt'\right\} \rho(0) \exp\left\{i \int_0^t \mathcal{H}(t') dt'\right\}\right\} = \\ &= \text{Tr}\left\{T \exp\left\{i \int_0^t \mathcal{H}(t') dt'\right\} A \exp\left\{-i \int_0^t \mathcal{H}(t') dt'\right\} \rho(0)\right\} = \\ &= \text{Tr}\{A(t)\rho(0)\},\end{aligned}\tag{2.1.23}$$

где оператор в представлении Гейзенберга  $A(t)$  является решением дифференциального уравнения

$$\frac{d}{dt} A(t) = -i[A(t), \mathcal{H}(t)]\tag{2.1.24}$$

с начальным условием  $A(0) = A$ . Перенесение временной зависимости на оператор наблюдаемой равносильно использованию так называемого представления Гейзенберга. Это представление менее наглядно, но его преимущество проявляется тогда, когда для данного гамильтониана обсуждается эволюция системы при различных начальных условиях  $\rho(0)$ . До тех пор пока не учитываются релаксационные процессы, оба этих представления практически эквивалентны. Однако для правильного учета релаксационных и обменных процессов предпочтительнее работать в представлении Шрёдингера. В дальнейшем мы будем использовать более «естественное» представление Шрёдингера, хотя большинство результатов можно получить и в представлении Гейзенберга.

Оператор плотности в тепловом равновесии при температуре  $T$  дается выражением

$$\rho_0 = \frac{1}{Z} \exp\{-\mathcal{H}/kT\},\tag{2.1.25}$$

где величина

$$Z = \text{Tr}\{\exp\{-\mathcal{H}\hbar/kT\}\} \quad (2.1.26)$$

называется статистической суммой состояний системы. Если записать  $\varrho_0$  в базисе собственных функций  $\{|r\rangle\}$  гамильтониана, то распределение вероятностей  $P_r = \varrho_{rr}$  собственных состояний  $|r\rangle$  будет точно соответствовать распределению Больцмана:

$$P_r = \frac{1}{Z} \exp\{-E_r\hbar/kT\}. \quad (2.1.27)$$

#### 2.1.1.4. Приведенный спиновый оператор плотности

До сих пор оператор плотности  $\varrho(t)$  мы определяли для полной квантовомеханической системы. В полном гильбертовом пространстве базисные функции зависят как от пространственных, так и от спиновых координат всех электронов и ядер, входящих в систему. Однако при рассмотрении ЯМР обычно достаточно рассчитать средние значения ограниченного набора операторов  $\{Q\}$ , которые действуют только на ядерные или только на электронные спиновые переменные. Остальные степени свободы относят, как правило, к «решетке».

Для расчета средних значений  $\langle Q \rangle$  нет необходимости в полном операторе плотности  $\varrho(t)$ . Достаточно лишь определить приведенный *спиновый оператор плотности*  $\sigma(t)$ , который получается из  $\varrho(t)$  вычислением следа по всем степеням свободы решетки.

Базисные функции  $|\alpha\rangle$  полной системы можно представить в виде произведений функций  $|f\rangle$ , определяемых лишь переменными решетки, и функций  $|s\rangle$ , зависящих исключительно от спиновых координат рассматриваемой спиновой системы:

$$|\alpha\rangle = |fs\rangle. \quad (2.1.28)$$

Решая уравнение (2.1.22) при этих условиях, получаем

$$\langle Q \rangle(t) = \sum_{s,s'} \sum_{f,f'} \langle sf| Q |f's'\rangle \langle s'f'| \rho(t) |fs\rangle. \quad (2.1.29)$$

Поскольку  $Q$  действует только на спиновые переменные, матричное представление  $Q$  диагонально относительно переменных решетки:

$$\langle sf| Q |f's'\rangle = \langle s| Q |s'\rangle \delta_{ff'}, \quad (2.1.30)$$

при условии, что функции решетки  $|f\rangle$  являются ортонормированными. Определим приведенный оператор плотности  $\sigma(t)$  в виде

$$\langle s'| \sigma(t) |s\rangle = \sum_f \langle s'f| \rho(t) |fs\rangle \quad (2.1.31)$$

или, что эквивалентно, в виде

$$\sigma(t) = \text{Tr}_f \{ \rho(t) \} \quad (2.1.32)$$

где  $\text{Tr}_f$  — частичный след по переменным решетки. Тогда для среднего значения оператора  $Q$  получаем

$$\langle Q \rangle(t) = \text{Tr} \{ Q \sigma(t) \}. \quad (2.1.33)$$

Приведенный оператор плотности изменяется во времени следующим образом:

$$\frac{d}{dt} \sigma(t) = -i[\mathcal{H}^s, \sigma(t)] - \hat{\Gamma} \{ \sigma(t) - \sigma_0 \} \quad (2.1.34)$$

Это уравнение заменяет (2.1.17), и его называют основным квантовомеханическим уравнением. Здесь  $\mathcal{H}^s$  — спиновый гамильтониан, действующий только на спиновые переменные; он получается усреднением полного гамильтониана по координатам решетки:

$$\mathcal{H}^s = \langle f | \mathcal{H} | f \rangle = \text{Tr}_f \{ \mathcal{H} \}. \quad (2.1.35)$$

Составляющие его члены мы рассмотрим в разд. 2.2. В уравнении (2.1.34) релаксационный супероператор  $\hat{\Gamma}$  описывает взаимодействия спиновой системы с решеткой, приводящие к диссипации, и определяет равновесное значение  $\sigma_0$  оператора плотности (разд. 2.3).

Интегрирование основного уравнения (2.1.34) в общем виде является сложной задачей, причем с усложнением релаксационного супероператора  $\hat{\Gamma}$  трудности возрастают. В ряде случаев подходящий выбор базиса, в котором выражается оператор плотности, позволяет свести задачу к поддающимся решению уравнениям. Ниже мы опишем несколько таких подходов.

### 2.1.2. Матричное представление основного уравнения в явном виде

Наиболее прямой подход к решению основного уравнения (2.1.34) (решение с помощью «грубой силы») основан на явном матричном представлении входящих в него операторов. Выберем произвольный набор базисных функций  $\{ |r\rangle \}$  и найдем матричные элементы  $\sigma_{rs} = \langle r | \sigma | s \rangle$ . С помощью релаксационного супероператора  $\hat{\Gamma}$  любой матричный элемент  $\sigma_{tu}$  можно преобразовать в  $\sigma_{rs}$ , так что необходимо иметь представление с двумя парами индексов:

$$\frac{d}{dt} \sigma_{rs} = -i \sum_k (\mathcal{H}_{rk} \sigma_{ks} - \sigma_{rk} \mathcal{H}_{ks}) - \sum_{tu} \Gamma_{rs\,tu} \{ \sigma_{tu} - \sigma_{0\,tu} \}. \quad (2.1.36)$$

Члены, возникающие от коммутатора с гамильтонианом  $\mathcal{H}$ , могут быть выражены матричными элементами  $\mathcal{H}_{rs\,tu}$  коммутаторного супероператора  $\mathcal{H}$  (см. разд. 2.1.4):

$$\frac{d}{dt}\sigma_{rs} = -i \sum_{tu} \mathcal{H}_{rs\,tu} \sigma_{tu} - \sum_{tu} \Gamma_{rs\,tu} \{\sigma_{tu} - \sigma_{0\,tu}\} \quad (2.1.37)$$

с элементами суперматрицы  $\mathcal{H}_{rs\,tu} = \mathcal{H}_{rt} \delta_{us} - \delta_{rt} \mathcal{H}_{us}$ . Это матричное уравнение представляет собой систему  $n^2$  линейных дифференциальных уравнений, где  $n$  — размерность спинового пространства. Если  $n^2$  элементов  $\sigma_{rs}$  расположить в виде вектор-столбца  $\sigma$ , то уравнение (2.1.37) можно записать в следующей матричной форме:

$$\left( \frac{d}{dt} \sigma = \{-i\mathcal{H} - \Gamma\}(\sigma - \sigma_0). \right. \quad (2.1.38)$$

Для не зависящего от времени гамильтониана формальное решение этого уравнения можно представить в виде

$$\sigma(t) = \sigma_0 + \exp\{(-i\mathcal{H} - \Gamma)t\} \{\sigma(0) - \sigma_0\}. \quad (2.1.39)$$

В этом выражении член  $\exp\{-i\mathcal{H} - \Gamma\}$  в некоторых случаях вычислить очень сложно. Однако если пренебречь релаксацией, то решение уравнения (2.1.38) значительно упрощается. При этом можно сразу записать следующее выражение:

$$\sigma(t) = R(t)\sigma(0)R^{-1}(t) \quad (2.1.40)$$

где  $R(t) = \exp\{-i\mathcal{H}t\}$ . Такое унитарное преобразование показано схематически на рис. 2.1.1. Это же самое преобразование можно записать как произведение матрицы размерностью  $n^2 \times n^2$  на вектор-столбец  $\sigma(0)$ , что показано на рис. 2.1.1:

$$\sigma(t) = \mathbf{R}(t)\sigma(0). \quad (2.1.41)$$

Элементы матрицы  $\sigma(t)$  преобразуются согласно выражению

$$\sigma_{rs}(t) = \sum_{tu} R_{rs\,tu}(t) \sigma_{tu}(0), \quad (2.1.42)$$

где

$$R_{rs\,tu}(t) = R_{rt}(t)R_{us}^{-1}(t). \quad (2.1.43)$$

Преобразование  $\sigma_{tu}$  в  $\sigma_{rs}$  в соответствии с (2.1.42) нередко называют «переносом когерентности». Это понятие имеет важное значение для импульсных экспериментов и особенно для двумерной ЯМР-спектроскопии.

$$\sigma(t) = R(t) \cdot \sigma(0) \cdot R(t)^{-1}$$

Рис. 2.1.1. Эволюция оператора плотности в отсутствие релаксации. Оператор плотности  $\sigma(t)$  получается путем формирования матричного произведения  $R(t)\sigma(0)R^{-1}(t)$  [соотношение (2.1.40)]. Если элементы  $\sigma(t)$  расположить в виде вектор-столбца  $\sigma(t)$ , то эволюция может быть описана матрицей  $R(t)$  размерностью  $n^2 \times n^2$ .

### 2.1.3. Пространство оператора Лиувилля

Во многих случаях нет необходимости рассматривать полную матрицу плотности, поскольку либо для выбранной наблюдаемой некоторые ее элементы не играют роли, либо истинное число степеней свободы меньше, чем общее число матричных элементов. В таких случаях целесообразно разложить оператор плотности по соответствующим образом выбранному набору базисных операторов и получить уравнения для зависящих от времени коэффициентов при этих операторах.

В качестве иллюстрации рассмотрим простой случай  $N$  спинов с произвольным квантовым числом  $I_k$ , когда все спины обладают одной и той же зеемановской частотой  $\Omega$  и начальным состоянием  $\sigma(0) = F_x = \sum I_{kx}$ <sup>1)</sup>. Временная эволюция для зеемановского гамильтониана соответствует вращению вокруг оси  $z$ :

$$\sigma(t) = F_x \cos \Omega t + F_y \sin \Omega \quad (2.1.44)$$

Хотя размерность системы может быть очень большой, временная эволюция затрагивает только одну степень свободы, что позволяет применить операторное представление для  $\sigma$ , в котором  $F_x$  и  $F_y$  являются базисными операторами. Для рассмотрения более общих

<sup>1)</sup> В этом упрощенном обозначении, которое мы будем нередко использовать в дальнейшем, сохраняются только относящиеся к рассматриваемому случаю члены оператора плотности  $\sigma$ , независимо от нормировки, необходимой в (2.1.13). Полный оператор плотности, соответствующий сокращенной форме  $\sigma(0) = F_x$ , должен был бы иметь вид  $\sigma(0) = (11 + cF_x)/\text{Tr}\{11\}$ , где  $\text{Tr}\{11\} = (2I + 1)^N$  для  $N$  спинов с квантовым числом  $I$ .

случаев оператор плотности необходимо разложить по полному набору базисных операторов  $\{B_s\}$ :

$$\sigma(t) = \sum_{s=1}^{n^2} b_s(t) B_s. \quad (2.1.45)$$

Если предположить, что  $n$  независимых функций натягивают гильбертово пространство размерностью  $n$ , то существует  $n^2$  независимых операторов. Это нетрудно проверить, рассмотрев  $n \times n$  матричные представления операторов, действующих в гильбертовом пространстве. Каждый из  $n^2$  матричных элементов можно рассматривать как независимый оператор. В разд. 2.1.5—2.1.10 мы представим различные наиболее употребительные наборы базисных операторов.

Базисные операторы  $B_s$  натягивают операторное пространство размерностью  $n^2$ , которое называется *пространством Лиувилля*. След произведения двух величин

$$\langle A | B \rangle = \text{Tr}\{A^\dagger B\}, \quad (2.1.46)$$

удовлетворяет всем свойствам эрмитова скалярного произведения.  $A^\dagger$  является сопряженным оператором с матричными элементами  $(A^\dagger)_{kl} = A_{lk}^*$ . Скалярное произведение двух операторов эквивалентно скалярному произведению двух векторов размерностью  $n^2$ , состоящих из наборов элементов  $\{A_{lk}\}$  и  $\{B_{lk}\}$ :

$$\langle A | B \rangle = \sum_{kl} A_{kl}^\dagger B_{lk} = \sum_{kl} A_{lk}^* B_{lk}. \quad (2.1.47)$$

Если вернуться к уравнению (2.1.22), то можно заметить, что существует определенное соотношение между средним значением оператора  $A$  и скалярным произведением  $\langle A | \sigma \rangle$ . Однако следует заметить, что скалярное произведение включает в себя сопряженный оператор

$$\langle A \rangle = \text{Tr}\{A \sigma(t)\}, \quad (2.1.48)$$

$$\langle A | \sigma(t) \rangle = \text{Tr}\{A^\dagger \sigma(t)\}. \quad (2.1.49)$$

Но поскольку для эрмитова оператора  $A = A^\dagger$ , очевидно, что это различие несущественно.

Между гильбертовым пространством  $\mathcal{H}$ , натянутым функциями состояния, и пространством Лиувилля  $\mathcal{L}$ , которое натягивается соответствующими линейными операторами, существует близкая аналогия. Однако, помимо того что  $\mathcal{L}$  имеет свойства унитарного векторного пространства, оно еще образует операторную алгебру, в которой определено произведение двух операторов. Например, для однопереходных операторов сдвига (см. разд. 2.1.9) имеем сле-

дующее соотношение:

$$I^{+(rs)}I^{+(tu)} = I^{+(ru)}\delta_{st}. \quad (2.1.50)$$

Подобных соотношений не существует для функций состояний  $|r\rangle$ .

Коэффициенты  $a_s$  в разложении произвольного оператора  $A$  по набору ортогональных базисных операторов  $\{B_s\}$ , определяемого выражением

$$A = \sum_{s=1}^{n^2} a_s B_s, \quad (2.1.51)$$

где  $\langle B_s | B_t \rangle = \text{Tr}\{B_s^\dagger B_t\} = 0$ , можно вычислить для  $s \neq t$  с помощью скалярного произведения:

$$a_s = \frac{\langle B_s | A \rangle}{\langle B_s | B_s \rangle} = \frac{\text{Tr}\{B_s^\dagger A\}}{\text{Tr}\{B_s^\dagger B_s\}}. \quad (2.1.52)$$

Для нормированных базисных операторов знаменатель здесь равен единице.

### 2.1.4. Супероператоры

Аналогия между пространствами Гильберта и Лиувилля позволяет ввести супероператоры, которые определяли бы операторные соотношения в пространстве Лиувилля  $\mathcal{L}$  [2.7—2.9]. Примером такого операторного соотношения может служить коммутатор в уравнении (2.1.17):

$$[\mathcal{H}, \sigma] = \mathcal{H}\sigma - \sigma\mathcal{H}. \quad (2.1.53)$$

Это соотношение можно записать в сокращенной супероператорной форме

$$\hat{\mathcal{H}}\sigma \equiv [\mathcal{H}, \sigma]. \quad (2.1.54)$$

Оператор  $\hat{S}$ , действующий на операторы, называется линейным супероператором, если

1.  $\hat{S}A \in \mathcal{L}$  определено для всех операторов  $A \in \mathcal{L}$ ;
2.  $\hat{S}(aA + bB) = a\hat{S}A + b\hat{S}B$ .

(2.1.55)

Мы обозначаем супероператоры прописными буквами с двойной «шляпкой» по аналогии с обозначением с одной шляпкой, которое используется во многих руководствах по квантовой механике для операторов  $\hat{A}$ , действующих на функцию состояния  $|\psi\rangle$ . Однако мы опускаем шляпки на операторах и используем одинаковые прописные буквы как для обозначения операторов, так и для их матричных представлений.

В полной аналогии с операторами супероператоры  $\hat{S}$  могут быть представлены (супер)матрицами в любом подходящем орто-

нормированном операторном базисе  $\{B_s\}$ . Матричное представление супероператора  $\hat{S}$  имеет размерность  $n^2 \times n^2$  и состоит из матричных элементов

$$S_{rs} = \langle B_r | \hat{S} B_s \rangle = \text{Tr}\{B_r^\dagger \hat{S} B_s\}. \quad (2.1.56)$$

Супероператоры можно классифицировать в соответствии с теми же критериями, что и операторы. Сопряженный супероператор  $\hat{S}^\dagger$  дается выражением

$$\langle A | \hat{S} B \rangle = \langle \hat{S}^\dagger A | B \rangle. \quad (2.1.57)$$

Для эрмитова супероператора имеем  $\hat{S}^\dagger = \hat{S}$ . Унитарный супероператор определяется соотношением  $\hat{S}^{-1} = \hat{S}^\dagger$ . Рассмотрим теперь кратко несколько особенно важных классов супероператоров.

#### 2.1.4.1. Коммутаторные супероператоры

Для каждого оператора  $C$  может быть определен коммутаторный супероператор  $\hat{C}$ :

$$\hat{C}A = CA - AC = [C, A]. \quad (2.1.58)$$

Коммутаторные супероператоры называются также *производными* супероператорами и могут быть представлены в виде следующей разности:

$$\hat{C} = \hat{C}^L - \hat{C}^R, \quad (2.1.59)$$

где левые и правые перестановочные супероператоры  $\hat{C}^L$  и  $\hat{C}^R$  определяются соответственно соотношениями

$$\hat{C}^L A = CA, \quad (2.1.60)$$

$$\hat{C}^R A = AC. \quad (2.1.61)$$

Если  $C$  — эрмитов оператор, то коммутаторный супероператор  $\hat{C}$  также эрмитов.

Мы условимся, что  $\hat{\mathcal{H}}$ ,  $\hat{I}_{k\alpha}$ ,  $\hat{S}_{k\alpha}$  и  $\hat{F}_\alpha$ , относящиеся соответственно к гамильтониану  $\mathcal{H}$  и спиновым операторам  $I_{k\alpha}$ ,  $S_{k\alpha}$  и  $F_\alpha$ , обозначают коммутаторные супероператоры. Супероператор  $\hat{\mathcal{H}}$ , который играет главную роль в уравнении для оператора плотности (2.1.17), называется *супероператором Лиувилля*. Супероператоры, обозначаемые другими символами, мы будем определять по мере их использования.

### 2.1.4.2. Супероператоры унитарного преобразования

Унитарное преобразование  $RAR^{-1}$ , где  $R = \exp\{-i\hat{G}\}$ , можно записать с помощью унитарного супероператора  $\hat{R}$  следующим образом:

$$\hat{R}A = \exp\{-i\hat{G}\}A = \exp\{-i\hat{G}\}A \exp\{i\hat{G}\}, \quad (2.1.62)$$

где  $\hat{R}^{-1} = \hat{R}^\dagger$ , а  $\hat{G}$  — коммутаторный супероператор, соответствующий эрмитову оператору  $G$ . Это тождество нетрудно доказать, заметив, что соответствующие перестановочные супероператоры  $\hat{G}^L$  и  $\hat{G}^R$  коммутируют [2.8]. Для  $G = \mathcal{H}\tau$ , где гамильтониан по предположению не зависит от времени в интервале  $\tau$ ,  $\hat{R}$  является супероператором временной эволюции:

$$\hat{R}(\tau) = \exp\{-i\hat{\mathcal{H}}\tau\}. \quad (2.1.63)$$

Следовательно

$$\begin{aligned} \hat{R}(\tau)\sigma(t) &= \exp\{-i\hat{\mathcal{H}}\tau\}\sigma(t) = \\ &= \exp\{-i\mathcal{H}\tau\}\sigma(t)\exp\{i\mathcal{H}\tau\} = \\ &= \sigma(t + \tau). \end{aligned} \quad (2.1.64)$$

С целью сокращения обозначений унитарное преобразование иногда будем схематически обозначать в виде

$$\sigma(t) \xrightarrow{\mathcal{H}\tau} \sigma(t + \tau). \quad (2.1.65)$$

Используемое здесь изображение с помощью стрелки эквивалентно уравнению (2.1.64).

Стрелочное обозначение имеет то преимущество, что последовательность преобразований можно записать в хронологическом порядке. Например, два последовательных унитарных преобразования, в обычной записи имеющие вид

$$\hat{R}_2\hat{R}_1\sigma(t) = \exp\{-i\hat{\mathcal{H}}_2\tau_2\}\exp\{-i\hat{\mathcal{H}}_1\tau_1\}\sigma(t) = \quad (2.1.66)$$

$$\begin{aligned} &= \exp\{-i\mathcal{H}_2\tau_2\}\exp\{-i\mathcal{H}_1\tau_1\}\sigma(t) \times \\ &\times \exp\{i\mathcal{H}_1\tau_1\}\exp\{i\mathcal{H}_2\tau_2\}, \end{aligned} \quad (2.1.67)$$

можно представить следующим образом:

$$\sigma(t) \xrightarrow{\mathcal{H}_1\tau_1} \sigma(t + \tau_1) \xrightarrow{\mathcal{H}_2\tau_2} \sigma(t_1 + \tau_1 + \tau_2). \quad (2.1.68)$$

Заметим, что алгебраические знаки над стрелкой и их хронологическая последовательность соответствуют аргументам упорядоченных во времени экспоненциальных операторов в правой части уравнения (2.1.67).

### 2.1.4.3. Проекционные супероператоры

В гильбертовом пространстве  $\mathcal{H}$  проекционный оператор  $P_j$ , который проецирует произвольную функцию состояния  $|\psi\rangle$  на функцию  $|j\rangle$ , можно записать в виде [2.10—2.12]

$$P_j = \frac{|j\rangle\langle j|}{\langle j|j\rangle}. \quad (2.1.69)$$

Предположим, например, что функцию  $|\psi\rangle$  можно представить как линейную комбинацию ортогональных функций  $|i\rangle$ :

$$|\psi\rangle = \sum_i c_i |i\rangle. \quad (2.1.70)$$

Тогда мы получим проекцию

$$P_j |\psi\rangle = \sum_i c_i |j\rangle \frac{\langle j|i\rangle}{\langle j|j\rangle} = c_j |j\rangle, \quad (2.1.71)$$

которая равна «количеству»  $|j\rangle$ , содержащемуся в  $|\psi\rangle$ .

Проекционные операторы можно применять для спектрального разложения произвольного оператора  $A$ . Спектр оператора определяется как полный набор его собственных значений  $\{a_j, j = 1, \dots, n\}$ . Если  $|j\rangle$  — соответствующие собственные функции, а  $P_j$  — связанные с ними проекционные операторы, определяемые выражением (2.1.69), то  $A$  можно записать через его собственные значения («спектральное разложение»  $A$ ):

$$A = \sum_j a_j P_j. \quad (2.1.72)$$

Тогда действие  $A$  на произвольную функцию  $\psi(t) = \sum c_j(t) |j\rangle$  записывается в виде следующей суммы:

$$A\psi(t) = \sum_j a_j c_j(t) |j\rangle. \quad (2.1.73)$$

Этот частный набор проекционных операторов  $\{P_j\}$  называется *спектральным набором* оператора  $A$ . Он обладает следующим свойством:

$$\sum_{j=1}^n P_j = \mathbb{1}. \quad (2.1.74)$$

По аналогии с проекционными операторами  $P_j$  можно определить *проекционные супероператоры* в пространстве Лиувилля  $\mathcal{L}$ , которые проецируют произвольный оператор  $A$  на оператор  $B$ :

$$\hat{P}_B = \frac{|B\rangle\langle B|}{\langle B|B\rangle}. \quad (2.1.75)$$

Таким образом

$$\hat{P}_B A = |B\rangle \frac{\langle B|A\rangle}{\langle B|B\rangle} = B \frac{\text{Tr}\{B^\dagger A\}}{\text{Tr}\{B^\dagger B\}}. \quad (2.1.76)$$

Проекционные супероператоры идемпотентны:  $\hat{P}_B \hat{P}_B = \hat{P}_B$ .

Для двумерной спектроскопии особый интерес представляет  $p$ -квантовый проекционный супероператор  $\hat{P}^{(p)}$ . Действуя на оператор плотности  $\sigma$ , он выделяет операторы  $I^{+(rs)}$ , соответствующие изменению квантового числа на  $\dot{p} = \Delta M_{rs} = M_r - M_s$ , т. е.

$$\hat{P}^{(p)} = \frac{1}{N} \sum_{k=0}^{N-1} \hat{R}_z(k2\pi/N) \exp\{ipk2\pi/N\}, \quad (2.1.77)$$

здесь  $N$  — число возможных реализаций  $p$ -квантового перехода. Аналогично можно написать следующее соотношение:

$$\hat{P}^{(p|)} = \hat{P}^{(p)} + \hat{P}^{(-p)} = \frac{2}{N} \sum_{k=0}^{N-1} \hat{R}_z(k2\pi/N) \cos(pk2\pi/N),$$

где  $\hat{R}_z(\phi)$  определяет вращение на угол  $\phi$  вокруг оси квантования  $z$ . В разд. 6.3 мы продемонстрируем изящный экспериментальный метод получения таких проекций.

#### 2.1.4.4. Общее представление супероператоров

Если задан полный операторный базис  $\{B_s; s = 1, \dots, n^2\}$ , то любой супероператор  $\hat{S}$  можно записать в виде

$$\hat{S} = \sum_{jk} s_{jk} \hat{B}_j^L \hat{B}_k^R, \quad (2.1.77a)$$

где  $\hat{B}_j^L$  и  $\hat{B}_k^R$  — соответственно левый и правый перестановочные супероператоры, или в виде

$$\hat{S}A = \sum_{jk} s_{jk} B_j A B_k. \quad (2.1.77b)$$

Очевидно, что существует  $n^4$  линейно независимых супероператоров.

#### 2.1.4.5. Матричное представление супероператоров

Если все операторы записать с помощью матриц в произвольном базисе, то соотношение (2.1.77b) принимает вид

$$\begin{aligned}
 (\hat{S}A)_{pq} &= \sum_l \sum_m \sum_{jk} s_{jk} B_{j,pl} A_{lm} B_{k,mq} = \\
 &= \sum_l \sum_m S_{pq,lm} A_{lm}, \quad (2.1.78)
 \end{aligned}$$

причем элементы суперматрицы даются выражением

$$S_{pq,lm} = \sum_{jk} s_{jk} B_{j,pl} B_{k,mq} \quad (2.1.79)$$

и их можно записать с помощью элементов прямого произведения матриц, обозначаемого знаком  $\otimes$ :

$$S_{pq,lm} = \sum_{jk} s_{jk} (B_j \otimes \bar{B}_k)_{pq,lm}, \quad (2.1.80)$$

где  $\bar{B}_k$  — транспонированная матрица  $B_k$ .  $(S_{pq,lm})$  является матричным представлением супероператора  $\hat{S}$ . Отсюда следует, что матричное представление супероператора получается как сумма прямых произведений матричных представлений составляющих операторов.

Представление суперматриц в виде прямых произведений матриц в подходящем базисе можно применять для расчета суперматричных представлений коммутаторов и унитарных преобразований. Для коммутаторного супероператора  $\hat{C}$  выполняется следующее соотношение:

$$\hat{C}A = CAE - EAC, \quad (2.1.81)$$

$$\begin{aligned}
 (\hat{f}_x) &= (I_x) \otimes (\bar{E}) - (E) \otimes (\bar{f}_x) = \\
 &= \frac{1}{2} \begin{bmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{bmatrix} \otimes \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{bmatrix} - \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{bmatrix} \otimes \frac{1}{2} \begin{bmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{bmatrix} = \\
 &= \frac{1}{2} \begin{bmatrix} 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \end{bmatrix} - \frac{1}{2} \begin{bmatrix} 0 & 1 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \end{bmatrix} = \\
 &= \frac{1}{2} \begin{bmatrix} 0 & -1 & 1 & 0 \\ -1 & 0 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 0 & -1 \\ 0 & 1 & -1 & 0 \end{bmatrix}
 \end{aligned}$$

Рис. 2.1.2. Конструирование матричного представления коммутаторного супероператора  $\hat{f}_x$  для изолированного спина 1/2.

где  $E$  — единичный оператор. Это приводит к матричному представлению

$$(\hat{C}) = (C) \otimes (\bar{E}) - (E) \otimes (\bar{C}). \quad (2.1.82)$$

В качестве примера на рис. 2.1.2 изображено матричное представление коммутаторного супероператора  $\hat{I}_x$  для одного спина, который в соответствии с (2.1.82) равен  $1/2$ .

Кроме того, можно написать следующее матричное представление супероператора унитарного преобразования  $\hat{R}A = RAR^{-1}$ :

$$(\hat{R}) = (R) \otimes (R^*), \quad (2.1.83)$$

где  $(R^*)$  — матрица, комплексно-сопряженная матрице  $(R)$ .

#### 2.1.4.6. Собственные значения и собственные операторы супероператоров

Собственные значения супероператора  $\hat{S}$  находят с помощью уравнения

$$\hat{S}Q_j = s_j Q_j, \quad j = 1, \dots, n^2, \quad (2.1.84)$$

решение которого дает  $n^2$  операторов  $Q_j$  и соответственно собственных значений  $s_j$ .

Для собственных значений коммутаторного супероператора  $\mathcal{H}$  можно получить простые соотношения. Если обозначить собственные значения  $\mathcal{H}$  через  $\varepsilon_r$  ( $r = 1, \dots, n$ ), то для собственных значений  $\omega_{rs}$  супероператора  $\mathcal{H}$  имеем

$$\omega_{rs} = \varepsilon_r - \varepsilon_s, \quad r, s = 1, \dots, n. \quad (2.1.85)$$

Отсюда видно, что набор собственных значений  $\{\omega_{rs}\}$  коммутаторного супероператора состоит из полного набора разностей собственных значений гамильтониана  $\mathcal{H}$ .

#### 2.1.4.7. Супероператорная алгебра

Точно так же, как линейные операторы  $\{B_s\}$ , которые натягивают пространство Лиувилля  $\mathcal{L}$ , образуют операторную алгебру, супероператоры тоже образуют алгебру, поскольку они натягивают векторное пространство размерностью  $n^2 \times n^2$ , в котором определены произведения. Иерархия линейных пространств показана на рис. 2.1.3.

В следующем разделе мы опишем наборы базисных операторов,

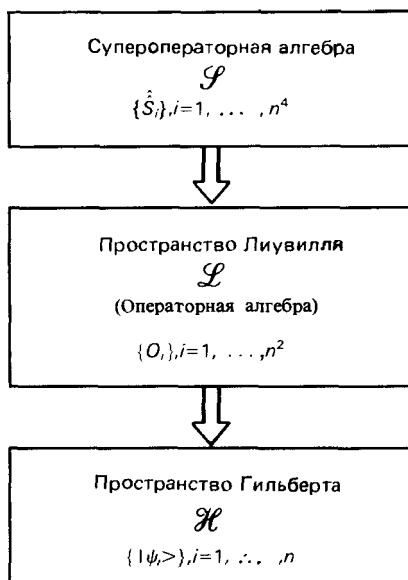


Рис. 2.1.3. Иерархия линейных пространств в квантовой механике. Супероператоры создают линейное отображение операторной алгебры, в то время как операторы производят линейное отображение гильбертова пространства.

которые наиболее часто используются для разложения оператора плотности в импульсной фурье-спектроскопии.

## 2.1.5. Произведения декартовых спиновых операторов

Возможны многочисленные варианты разложения оператора плотности по полному набору ортогональных базисных операторов  $\{B_i\}$  в соответствии с (2.1.45). Выбор подходящего базиса позволяет существенно упростить решение конкретной задачи. В разд. 2.1.5—2.1.10 мы представим различные наборы базисных операторов, которые оказываются наиболее удобными для интерпретации импульсных экспериментов.

Первый и, по-видимому, наиболее естественный выбор основан на использовании операторов углового момента  $I_{kx}$ ,  $I_{ky}$  и  $I_{kz}$  отдельных спинов, которые подчиняются обычным циклическим правилам коммутирования:

$$[I_{k\alpha}, I_{k\beta}] = iI_{k\gamma}, \quad (2.1.86)$$

где  $\alpha, \beta, \gamma$  обозначают  $x, y, z$  и их циклические перестановки. Эти операторы можно рассматривать как операторы, порождающие операторную алгебру, и произведения  $3N$  порождающих операторов (включая степени  $I_k$ , если  $I_k > 1/2$ ) способны натянуть все пространство Лиувилля  $N$  спинов.

### 2.1.5.1. Спиновые системы с $I = 1/2$

Базисные операторы для систем со спинами  $I_k = 1/2$  можно записать в виде следующих произведений [2.13]:

$$B_s = 2^{(q-1)} \prod_{k=1}^N (I_{k\alpha})^{a_{ks}}, \quad (2.1.87)$$

где  $N$  — общее число ядер со спином  $I = 1/2$  в спиновой системе,  $k$  — индекс ядра,  $\alpha = x, y$  или  $z$ ,  $q$  — число операторов в произведении,  $a_{ks} = 1$  для  $q$  спинов и  $a_{ks} = 0$  для остальных  $N - q$  спинов.

Операторы произведения, определяемые выражением (2.1.87) для ядер со спином  $1/2$ , ортогональны по отношению к формированию следа, однако нормировка зависит от общего числа спинов  $N$  в системе:

$$\text{Tr}\{B_r B_s\} = \delta_{r,s} 2^{N-2}. \quad (2.1.88)$$

Полный базисный набор  $\{B_s\}$  для системы из  $N$  спинов, равных  $1/2$ , состоит из  $4^N$  операторов-произведений.

В качестве примера перечислим 16 операторов-произведений  $B_s$  для двухспиновой системы с  $I = 1/2$ :

$$\begin{aligned} q=0 & \quad \frac{1}{2}E \quad (E — \text{единичный оператор}), \\ q=1 & \quad I_{1x}, I_{1y}, I_{1z}, I_{2x}, I_{2y}, I_{2z}, \\ q=2 & \quad 2I_{1x}I_{2x}, 2I_{1x}I_{2y}, 2I_{1x}I_{2z}, \\ & \quad 2I_{1y}I_{2x}, 2I_{1y}I_{2y}, 2I_{1y}I_{2z}, \\ & \quad 2I_{1z}I_{2x}, 2I_{1z}I_{2y}, 2I_{1z}I_{2z}. \end{aligned} \quad (2.1.89)$$

В разд. 4.4.5 мы обсудим спектроскопический смысл этих операторов и их проявление в сигналах, которые могут наблюдаться в фурье-спектроскопии.

Произведения декартовых спиновых операторов особенно полезны для расчета эволюции оператора плотности слабосвязанных спиновых систем, когда все члены гамильтониана коммутируют друг с другом [см. (2.2.14)]. Их действие можно вычислить в виде

следующей последовательности преобразований:

$$\sigma(t + \tau) = \prod_k \exp(-i\Omega_k \tau I_{kz}) \prod_{k < l} \exp(-i\pi J_{kl} \tau 2I_{kz} I_{lz}) \sigma(t) \times \\ \times \prod_{k < l} \exp(i\pi J_{kl} \tau 2I_{kz} I_{lz}) \prod_k \exp(i\Omega_k \tau I_{kz}), \quad (2.1.90)$$

что символически с помощью стрелочного обозначения запишется в виде

$$\sigma(t) \xrightarrow{\Omega_1 \tau I_{1z}} \xrightarrow{\Omega_2 \tau I_{2z}} \dots \xrightarrow{\pi J_{12} \tau 2I_{1z} I_{2z}} \xrightarrow{\pi J_{13} \tau 2I_{1z} I_{3z}} \dots \sigma(t + \tau). \quad (2.1.91)$$

Каждое из этих преобразований соответствует вращению в трехмерном операторном подпространстве. Эволюция под воздействием химических сдвигов и РЧ-импульсов проявляется как вращение в односпиновых подпространствах, которые натянуты операторами углового момента ( $I_{kx}$ ,  $I_{ky}$ ,  $I_{kz}$ ). Таким образом, преобразование

$$I_{k\beta} \xrightarrow{\phi I_{k\alpha}} I_{k\beta} \cos \phi + I_{k\gamma} \sin \phi, \quad (2.1.92)$$

(где  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma = x, y, z$  и их циклические перестановки) определяет вращение в физическом пространстве на угол  $\phi = -\gamma B_\alpha \tau$  вокруг оси  $\alpha$ .

Следует заметить, что положительные вращения (частоты и углы) мы определяем в смысле правого вращения (когда вращение происходит по часовой стрелке, если смотреть в направлении вектора вращения). Положительное вращение вокруг оси  $z$  приводит к преобразованиям  $x \rightarrow y \rightarrow -x \rightarrow -y$ . Для положительного значения гиромагнитного отношения  $\gamma_k$  векторы ларморовой частоты  $\Omega_k = -\gamma_k \mathbf{B}_0$  направлены вдоль отрицательной оси  $z$ , если вектор  $\mathbf{B}_0$  ориентирован вдоль положительной оси  $z$ . Векторы магнитного поля  $\mathbf{B}_0$  и частоты вращения  $\Omega_k$  антипараллельны как в лабораторной, так и во вращающейся системах координат для положительного значения  $\gamma_k$  (см. рис. 4.2.4). Это определение отличается от общеупотребительного, встречающегося во многих статьях и монографиях по ЯМР, где для удобства используют обозначение  $\Omega_k = \gamma_k B_0$ .

На основании вышеизложенного импульс, соответствующий повороту вектора намагниченности на угол  $\beta$  вокруг положительной оси  $x$  (что приводит к преобразованиям  $z \rightarrow -y \rightarrow -z \rightarrow y$ ), мы определяем как импульс  $\beta_x$ . Соответствующий вектор магнитного поля  $\mathbf{B}_1$  должен быть направлен вдоль отрицательной оси  $x$  для положительного  $\gamma_k$ .

Члены, описывающие скалярные и дипольные взаимодействия, вызывают вращения в пределах следующих четырех операторных

подпространств:

$$\begin{aligned}
 &(I_{kx}, 2I_{ky}I_{lz}, 2I_{kz}I_{lz}), \\
 &(2I_{kx}I_{lz}, I_{ky}, 2I_{kz}I_{lz}), \\
 &(I_{lx}, 2I_{kz}I_{ly}, 2I_{kz}I_{lz}), \\
 &(2I_{kz}I_{lx}, I_{ly}, 2I_{kz}I_{lz}).
 \end{aligned} \tag{2.1.93}$$

Эти подпространства изоморфны декартовому подпространству  $(I_{kx}, I_{ky}, I_{kz})$ . Вращения в этих подпространствах схематически изображены на рис. 2.1.4. В качестве примера рассмотрим преобразование

$$I_{kx} \xrightarrow{\pi J_{kl}\tau 2I_{kz}I_{lz}} I_{kx} \cos(\pi J_{kl}\tau) + 2I_{ky}I_{lz} \sin(\pi J_{kl}\tau), \tag{2.1.94}$$

которое соответствует переходу синфазной когерентности спина  $k$  в антифазную когерентность по отношению к партнеру по взаимодействию  $l$ . Классификация этих операторных членов приводится в разд. 4.4.5.

Если оператор плотности содержит произведения операторов, принадлежащих различным спинам ( $k$  и  $l$ ), то каждый из составля-

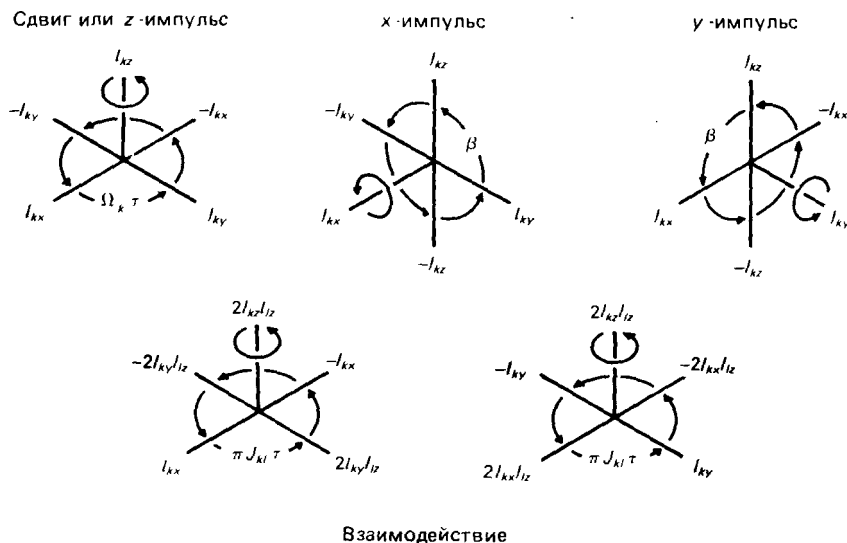


Рис. 2.1.4. Вращения в подпространствах, натянутых декартовыми спиновыми операторами, соответствующие химическим сдвигам (вращение вокруг  $I_{kz}$ ), РЧ-импульсам (вращения вокруг  $I_{kx}$  и  $I_{ky}$ ) и слабым скалярным взаимодействиям (вращения вокруг  $2I_{kz}I_{lz}$ ). Заметим, что мы последовательно используем положительные вращения (частоты и углы) в смысле правила правой руки (по часовой стрелке, если смотреть вдоль вектора вращения). (Из работы [2.13].)

ющих операторов  $I_{k\alpha}$  преобразуется отдельно; например, для пропагатора с линейными членами мы имеем

$$2I_{k\beta}I_{l\beta'} \xrightarrow{\Phi I_{k\alpha} + \Phi' I_{l\alpha'}} 2(I_{k\beta} \cos \phi + I_{k\gamma} \sin \phi) \times \\ \times (I_{l\beta'} \cos \phi' + I_{l\gamma'} \sin \phi'), \quad (2.1.95)$$

а для гамильтонианов с билинейными членами

$$2I_{k\beta}I_{l\beta'} \xrightarrow{\Phi 2I_{k\alpha}I_{l\alpha'}} 2(I_{k\beta} \cos \phi + 2I_{k\gamma}I_{l\alpha'} \sin \phi) \times \\ \times (I_{l\beta'} \cos \phi + 2I_{k\alpha}I_{l\gamma'} \sin \phi). \quad (2.1.96a)$$

Таким образом, в частности, можно получить следующие соотношения:

$$2I_{kx}I_{lz} \xrightarrow{\pi J_{kl}\tau 2I_{kz}I_{lz}} 2I_{kx}I_{lz} \cos(\pi J_{kl}\tau) + I_{ky} \sin(\pi J_{kl}\tau), \quad (2.1.96б)$$

$$2I_{ky}I_{lz} \xrightarrow{\pi J_{kl}\tau 2I_{kz}I_{lz}} 2I_{ky}I_{lz} \cos(\pi J_{kl}\tau) - I_{kx} \sin(\pi J_{kl}\tau). \quad (2.1.96в)$$

Именно эти примеры показаны на рис. 2.1.4. При рассмотрении билинейных вращений необходимо учитывать, что

$$[2I_{k\alpha}I_{l\alpha'}, 2I_{k\beta}I_{l\beta'}] = 0, \quad (2.1.97)$$

если одновременно  $\alpha \neq \beta$  и  $\alpha' \neq \beta'$ . Это означает, что такие преобразования не приводят к изменению соответствующих членов оператора плотности.

Вращение вокруг наклонных осей можно разложить на ряд последовательных вращений. Например, действие РЧ-импульса с произвольной фазой  $\varphi$  (определяемой как отклонение от оси  $x$  во вращающейся системе координат по направлению к оси  $y$ ) описывается трехступенчатым преобразованием

$$\sigma(t_-) \xrightarrow{-\varphi \Sigma_k I_{kz}} \xrightarrow{\beta \Sigma_k I_{kx}} \xrightarrow{\varphi \Sigma_k I_{kz}} \sigma(t_+). \quad (2.1.98)$$

С помощью специальных последовательностей импульсов можно создать эффективный гамильтониан, содержащий билинейные члены со спиновыми операторами поперечной намагниченности  $I_x, I_y$  [(см. разд. 4.4.6.2)]. Так, действие импульсного сэндвича  $[(\pi/2)_x - \tau - (\pi)_x - \tau - (\pi/2)_x]$  можно записать в виде [2.13]

$$\sigma(t) \xrightarrow{\Sigma \pi J_{kl} 2\tau 2I_{ky}I_{ly}} \sigma(t + 2\tau). \quad (2.1.99)$$

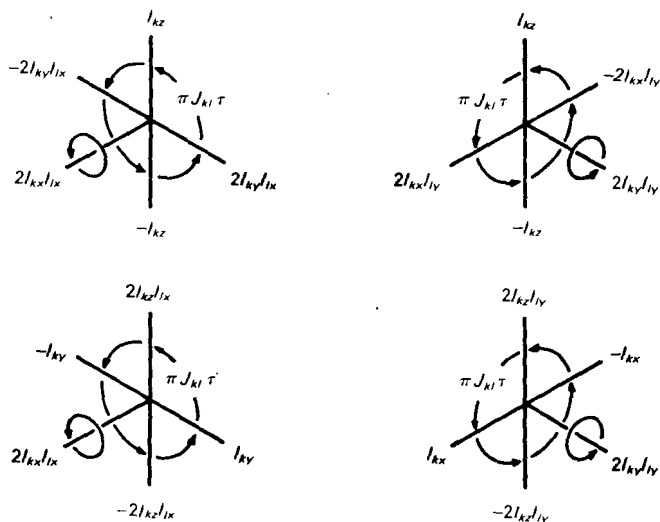


Рис. 2.1.5. Билинейные вращения в подпространствах, натянутых произведениями декартовых спиновых операторов, индуцированные преобразованиями, которые могут быть осуществлены импульсными последовательностями с пропагаторами типа  $\exp \{-i\varphi 2I_{kx}I_{lx}\}$  и  $\exp \{-i\varphi 2I_{ky}I_{ly}\}$ ; см. выражения (2.1.100). (Из работы [2.13].)

Преобразования такого типа соответствуют вращениям в восьми дополнительных подпространствах, натянутых операторами

$$\begin{aligned}
 & (2I_{kx}I_{lx}, 2I_{ky}I_{ly}, I_{kz}), \\
 & (2I_{kx}I_{lx}, I_{ky}, 2I_{kz}I_{ly}), \\
 & (2I_{kx}I_{ly}, 2I_{ky}I_{lx}, I_{kz}), \\
 & (I_{kx}, 2I_{ky}I_{ly}, 2I_{kz}I_{lx}), \\
 & (2I_{kx}I_{lx}, 2I_{kx}I_{ly}, I_{lz}), \\
 & (2I_{kx}I_{lx}, I_{ly}, 2I_{kx}I_{lz}), \\
 & (2I_{ky}I_{lx}, 2I_{ky}I_{ly}, I_{lz}), \\
 & (I_{lx}, 2I_{ky}I_{ly}, 2I_{ky}I_{lz}),
 \end{aligned} \tag{2.1.100}$$

которые все изоморфны подпространству  $(I_{kx}, I_{ky}, I_{kz})$  и могут быть получены из (2.1.93) с помощью циклической перестановки индексов. Вращения в первых четырех из этих подпространств иллюстрируются на рис. 2.1.5.

2.1.5.2. Системы, содержащие спины  $S > 1/2$ 

В системах со спиновыми квантовыми числами  $I \geq 1$  или  $S \geq 1$  полный набор базисных операторов  $\{B_i\}$  включает в себя квадратичные члены и члены более высоких порядков типа  $I_{kz}^2$ ,  $S_{Iz}^2$ ,  $I_{kx}S_{Iz}^2$  и т. д. Проявление таких членов в спектрах мы рассмотрим в разд. 4.4.5. На этом этапе необходимо лишь заметить, что спектр ядра  $I_k$  со слабым скалярным или дипольным взаимодействием с ядром  $S_I = 1$  состоит из трех линий одинаковой интенсивности. Разложим триплетную когерентность на когерентность, связанную с центральной линией, и синфазную и антифазную когерентности внешних линий:

$$\begin{aligned} I_{kx}[0, 1, 0] &= I_{kx}(1_I - S_{Iz}^2), \\ I_{kx}[1, 0, 1] &= I_{kx}S_{Iz}^2, \\ I_{kx}[-1, 0, 1] &= I_{kx}S_{Iz}. \end{aligned} \quad (2.1.101)$$

Соответствующий  $u$ -член определяется аналогично. Числа в квадратных скобках указывают интенсивность соответствующих мультиплетных линий в спектре спина  $I$  (ср. с рис. 4.4.6). На языке математики они представляют собой коэффициенты трех операторов поляризации спина  $S_I$ :  $S_I^{[-1]} = \frac{1}{2}(S_{Iz}^2 - S_{Iz})$ ,  $S_I^{[0]} = 1_I - S_{Iz}^2$ ,  $S_I^{[1]} = \frac{1}{2}(S_{Iz}^2 + S_{Iz})$  (см. разд. 2.1.7).

Центральная компонента триплета не зависит от константы связи  $J_{kl}$ , в то время как внешние линии ведут себя подобно линиям дублета ядер со спином  $S_I = 1/2$ , но с удвоенной константой связи. Соответствующие преобразования представляются вращениями в двух подпространствах, показанных на рис. 2.1.6, которые натягиваются операторами

$$\begin{aligned} (I_{kx}S_{Iz}^2, I_{ky}S_{Iz}, I_{kz}S_{Iz}), \\ (I_{kx}S_{Iz}, I_{ky}S_{Iz}^2, I_{kz}S_{Iz}). \end{aligned} \quad (2.1.102)$$

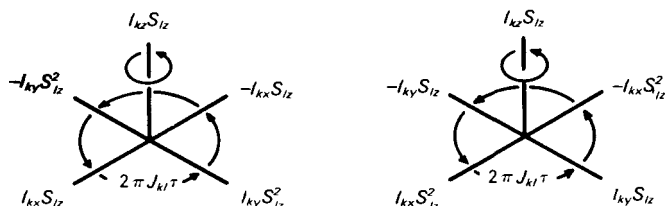


Рис. 2.1.6. Вращения в операторных подпространствах, которые описывают эволюцию триплета спина  $I$  под действием слабого скалярного взаимодействия со спином  $S = 1$ . (Из работы [2.13].)

Для произвольного спина  $I_k$ , взаимодействующего со спином  $S_l = 3/2$  (который может представлять и группу спинов  $AX_3$ , если эта группа характеризуется симметризованными собственными функциями),  $I$ -спиновый кватреть может быть разложен на синфазные и антифазные намагниченности со следующими внутренними и внешними переходами в кватрете:

$$\begin{aligned} I_{kx}[0, 1, 1, 0] &= I_{kx} \frac{1}{2} \left( \frac{9}{4} \mathbb{1}_l - S_{lz}^2 \right), \\ I_{kx}[0, -1, 1, 0] &= -I_{kx} S_{lz} \left( \frac{9}{4} \mathbb{1}_l - S_{lz}^2 \right), \\ I_{kx}[1, 0, 0, 1] &= -I_{kx} \frac{1}{2} \left( \frac{1}{4} \mathbb{1}_l - S_{lz}^2 \right), \\ I_{kx}[-1, 0, 0, 1] &= I_{kx} S_{lz} \frac{1}{2} \left( \frac{1}{4} \mathbb{1}_l - S_{lz}^2 \right). \end{aligned} \quad (2.1.103)$$

Такие же выражения мы имеем и для  $u$ -компонент.

Эволюция, определяемая скалярным взаимодействием, может быть описана вращением в четырех трехмерных подпространствах, аналогично тому, как показано на рис. 2.1.4. Для внутренних компонент  $\phi = \pi J_{kl} \tau$ , в то время как внешние компоненты прецессируют с частотой  $\phi/\tau = 3\pi J_{kl}$ .

В ориентированных системах квадрупольное взаимодействие для  $S = 1$  и  $\eta = 0$  (аксиально-симметричного квадрупольного тензора, см. разд. 2.2.1.3) имеет вид

$$\mathcal{H}_Q = \omega_Q (S_z^2 - \frac{1}{3} S^2), \quad (2.1.104)$$

где  $\omega_Q$  равна половине квадрупольного расщепления. Намагниченность дублета может быть разложена на синфазные компоненты  $S_x$  и  $S_y$  и антифазные компоненты  $\{S_x S_z + S_z S_x\}$  и  $\{S_y S_z + S_z S_y\}$ . Квадрупольное взаимодействие проявляется как вращение в подпространствах, показанных на рис. 2.1.7.

В отличие от произведений операторов, которые использовались для  $I = 1/2$ , произведения типа  $S_x S_z$ , включающие операторы *одного и того же* спина  $S > 1/2$ , не являются эрмитовыми и поэто-

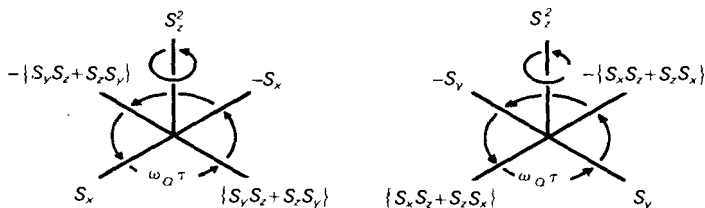


Рис. 2.1.7. Вращения в операторных подпространствах для спинов  $S = 1$ , индуцированные квадрупольным взаимодействием ( $\eta = 0$ ) в ориентированных системах. (Из работы [2.13].)

му не могут служить удобным операторным базисом для разложения оператора плотности. Однако выражения в фигурных скобках на рис. 2.1.7 (антикоммутаторы) являются эрмитовыми операторами.

### 2.1.6. Произведения, содержащие операторы сдвига

Хотя декартовы компоненты оператора углового момента и их произведения позволяют получить изящное описание импульсных экспериментов, существуют ситуации, и в частности в многоквантовой спектроскопии, когда предпочтительнее использовать повышающий и понижающий операторы

$$I_k^+ = I_{kx} + iI_{ky}, \quad (2.1.105)$$

$$I_k^- = I_{kx} - iI_{ky}. \quad (2.1.106)$$

Вместе с операторами  $I_{kz}$  и  $1_k$  произведения этих операторов также образуют полный набор  $4^N$  операторов  $\{B_s\}$  для системы из  $N$  спинов, равных  $1/2$ .

Для двухспиновой системы мы имеем следующие тождества:

$$\begin{aligned} I_k^+ I_l^+ &= \frac{1}{2}[2I_{kx}I_{lx} - 2I_{ky}I_{ly} + i2I_{kx}I_{ly} + i2I_{ky}I_{lx}], \\ I_k^- I_l^- &= \frac{1}{2}[2I_{kx}I_{lx} - 2I_{ky}I_{ly} - i2I_{kx}I_{ly} - i2I_{ky}I_{lx}], \\ I_k^+ I_l^- &= \frac{1}{2}[2I_{kx}I_{lx} + 2I_{ky}I_{ly} - i2I_{kx}I_{ly} + i2I_{ky}I_{lx}], \\ I_k^- I_l^+ &= \frac{1}{2}[2I_{kx}I_{lx} + 2I_{ky}I_{ly} + i2I_{kx}I_{ly} - i2I_{ky}I_{lx}]. \end{aligned} \quad (2.1.107)$$

Как показано в разд. 4.4.5 и 5.3.3, эти операторы эффективно применяются для описания  $\pm 2$ -квантовой и нульквантовой когерентностей.

Нетрудно получить следующие правила преобразования:

$$I_k^\pm \xrightarrow{\Phi I_{kz}} I_k^\pm \exp\{\mp i\phi\}, \quad (2.1.108)$$

$$I_k^\pm \xrightarrow{\Phi I_{kx}} I_k^\pm \cos^2 \frac{\phi}{2} + I_k^\mp \sin^2 \frac{\phi}{2} \pm iI_{kz} \sin \phi. \quad (2.1.109)$$

Для сдвинутых по фазе РЧ-импульсов, когда

$$\mathcal{H}\tau = \phi[I_{kx} \cos \varphi + I_{ky} \sin \varphi], \quad (2.1.110)$$

имеем преобразование

$$I_k^\pm \xrightarrow{\mathcal{H}\tau} I_k^\pm \cos^2 \frac{\phi}{2} + I_k^\mp \sin^2 \frac{\phi}{2} \exp\{\pm i2\varphi\} \pm iI_{kz} \sin \phi \exp\{\pm i\varphi\}. \quad (2.1.111)$$

Преобразования, определяемые билинейными членами, имеют вид

$$I_k^{\pm} \xrightarrow{\phi 2I_{kz}I_{\alpha}} I_k^{\pm} \cos \phi \mp i 2I_k^{\pm} I_{\alpha} \sin \phi, \quad (2.1.112)$$

$$I_k^{\pm} \xrightarrow{\phi 2I_{kx}I_{\alpha}} I_k^{\pm} \cos^2 \frac{\phi}{2} + I_k^{\mp} \sin^2 \frac{\phi}{2} \pm i 2I_{kz}I_{\alpha} \sin \phi, \quad (2.1.113a)$$

$$I_k^{\pm} \xrightarrow{\phi 2I_{ky}I_{\alpha}} I_k^{\pm} \cos^2 \frac{\phi}{2} - I_k^{\mp} \sin^2 \frac{\phi}{2} - 2I_{kz}I_{\alpha} \sin \phi, \quad (2.1.113b)$$

где  $\alpha = x, y$  или  $z$ .

### 2.1.7. Операторы поляризации

Прежде чем перейти к рассмотрению однопереходных операторов, полезно ввести операторы поляризации [2.14, 2.15]. Для  $I = 1/2$  они определяются следующим образом:

$$\begin{aligned} I_k^{\alpha} &= \frac{1}{2} \mathbb{1}_k + I_{kz}, \\ I_k^{\beta} &= \frac{1}{2} \mathbb{1}_k - I_{kz}. \end{aligned} \quad (2.1.114)$$

Следовательно,

$$I_{kz} = \frac{1}{2}(I_k^{\alpha} - I_k^{\beta}).$$

Определение этих операторов с помощью кет- и бра-векторов и их матричные представления для спина  $I = 1/2$  показывают, что эти одноэлементные операторы являются диагональными дополнениями операторов сдвига:

$$\begin{aligned} I_k^{\alpha} &= |\alpha\rangle\langle\alpha| = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 0 \end{pmatrix}, & I_k^{\beta} &= |\beta\rangle\langle\beta| = \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}, \\ I_k^{+} &= |\alpha\rangle\langle\beta| = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 0 & 0 \end{pmatrix}, & I_k^{-} &= |\beta\rangle\langle\alpha| = \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}. \end{aligned} \quad (2.1.115)$$

Для спинов с  $I_k > 1/2$  операторы поляризации, соответствующие каждому из  $2I + 1$  состояний, могут быть заданы с помощью магнитного квантового числа  $M_k$ . Так, для  $I_k = 1$  можно выделить следующие операторы поляризации:  $I_k^{[+1]}$ ,  $I_k^{[0]}$  и  $I_k^{[-1]}$ . Для  $I_k = 1/2$  мы имеем  $I_k^{[+1/2]} = I_k^{\alpha}$  и  $I_k^{[-1/2]} = I_k^{\beta}$ .

Полный набор из  $4^N$  одноэлементных операторов для  $N$  спинов, равных  $1/2$ , можно построить с помощью произведений вида

$$B_s = \prod_{k=1}^N I_k^{\mu_{ks}}, \quad (2.1.116)$$

где  $\mu_{ks} = +, -, \alpha$  или  $\beta$ . Если произведение распространяется на все спины  $k$ , то отпадает необходимость вводить дополнительно единичный оператор. Матричное представление каждого из этих произведений операторов содержит единственный матричный элемент, равный единице.

Слабовязанные системы с неравновесными заселенностями (так называемые «некогерентные неравновесные состояния»; см. разд. 4.4.3) могут быть представлены лишь через произведения операторов поляризации ( $\mu_{ks} = \alpha, \beta$ ), причем каждое произведение отождествляется с некоторым заданным собственным состоянием. Например, для двухспиновой системы имеем

$$\sigma = P_{\alpha\alpha} I_1^\alpha I_2^\alpha + P_{\alpha\beta} I_1^\alpha I_2^\beta + P_{\beta\alpha} I_1^\beta I_2^\alpha + P_{\beta\beta} I_1^\beta I_2^\beta, \quad (2.1.117)$$

где  $P_{\alpha\alpha}, P_{\alpha\beta}, \dots$  — вещественные числа, соответствующие населенностям собственных состояний  $|\alpha\alpha\rangle, |\alpha\beta\rangle, \dots$ .

Если для разложения оператора плотности используются операторы поляризации, то воздействие РЧ-импульсов описывается с помощью следующих преобразований:

$$I_k^\alpha \xrightarrow{\phi[I_{kx} \cos \varphi + I_{ky} \sin \varphi]} I_k^\alpha \cos^2 \phi/2 + I_k^\beta \sin^2 \phi/2 + \frac{i}{2} \sin \phi [I_k^+ \exp\{-i\varphi\} - I_k^- \exp\{+i\varphi\}], \quad (2.1.118)$$

$$I_k^\beta \xrightarrow{\phi[I_{kx} \cos \varphi + I_{ky} \sin \varphi]} I_k^\beta \cos^2 \phi/2 + I_k^\alpha \sin^2 \phi/2 - \frac{i}{2} \sin \phi [I_k^+ \exp\{-i\varphi\} - I_k^- \exp\{+i\varphi\}]. \quad (2.1.119)$$

Очевидно, что под воздействием  $I_{kz}$  операторы поляризации остаются неизменными.

## 2.1.8. Декартовы однопереходные операторы

Однопереходные операторы особенно удобны при описании селективного возбуждения одного перехода в сложной спиновой системе [2.16, 2.17].

Однопереходные операторы  $I_x^{(rs)}, I_y^{(rs)}, I_z^{(rs)}, I^+{}^{(rs)}$  и  $I^-{}^{(rs)}$  относятся к переходу между энергетическими уровнями  $|r\rangle$  и  $|s\rangle$ . Все другие уровни не учитываются, и выделенная подсистема рассматривается как виртуальная двухуровневая подсистема. Одно-

переходные операторы, соответствующие переходу между уровнями  $|r\rangle$  и  $|s\rangle$ , которые могут представлять нуль-, одно- и многоквантовые переходы, определяются следующим образом:

$$\begin{aligned}\langle i|I_x^{(rs)}|j\rangle &= \frac{1}{2}(\delta_{ir}\delta_{js} + \delta_{is}\delta_{jr}), \\ \langle i|I_y^{(rs)}|j\rangle &= \frac{i}{2}(-\delta_{ir}\delta_{js} + \delta_{is}\delta_{jr}), \\ \langle i|I_z^{(rs)}|j\rangle &= \frac{1}{2}(\delta_{ir}\delta_{jr} - \delta_{is}\delta_{js}).\end{aligned}\quad (2.1.120)$$

Матричные представления этих трех операторов (рис. 2.1.8) сводятся после исключения из них строк и столбцов, содержащих только нулевые элементы, к матрицам Паули. Легко видеть, что перестановка индексов этих операторов приводит к соотношениям

$$\begin{aligned}I_x^{(rs)} &= \begin{array}{c|cc} & |r\rangle & |s\rangle \\ \hline |r\rangle & 0 & 1/2 \\ \hline |s\rangle & 1/2 & 0 \\ \hline \end{array} \\ I_y^{(rs)} &= \begin{array}{c|cc} & |r\rangle & |s\rangle \\ \hline |r\rangle & 0 & i/2 \\ \hline |s\rangle & -i/2 & 0 \\ \hline \end{array} \\ I_z^{(rs)} &= \begin{array}{c|cc} & |r\rangle & |s\rangle \\ \hline |r\rangle & 1/2 & 0 \\ \hline |s\rangle & 0 & -1/2 \\ \hline \end{array}\end{aligned}$$

Рис. 2.1.8. Матричное представление трех однопереходных операторов  $I_x^{(rs)}$ ,  $I_y^{(rs)}$ ,  $I_z^{(rs)}$  в собственном базисе соответствующего гамильтонана.

$$\begin{aligned}
I_x^{(sr)} &= I_x^{(rs)}, \\
I_y^{(sr)} &= -I_y^{(rs)}, \\
I_z^{(sr)} &= -I_z^{(rs)}.
\end{aligned}
\tag{2.1.121}$$

Имеющиеся здесь изменения знаков необходимо учитывать при построении однопереходных операторов для произвольных собственных состояний  $|r\rangle$  и  $|s\rangle$ .

Три оператора, принадлежащие какому-либо отдельному переходу между  $|r\rangle$  и  $|s\rangle$ , удовлетворяют обычным соотношениям коммутирования (2.1.86):

$$[I_\alpha^{(rs)}, I_\beta^{(rs)}] = iI_\gamma^{(rs)}, \tag{2.1.122}$$

где  $\alpha, \beta, \gamma = x, y, z$  и их циклические перестановки.

Для операторов, описывающих два связанных общим уровнем перехода, т. е. таких, в которые включены три различных состояния  $|r\rangle$ ,  $|s\rangle$  и  $|t\rangle$ , справедливы следующие правила коммутирования:

$$\begin{aligned}
[I_x^{(rt)}, I_x^{(st)}] &= [I_y^{(rt)}, I_y^{(st)}] = \frac{i}{2} I_y^{(rs)}, \\
[I_z^{(rt)}, I_z^{(st)}] &= 0, \\
[I_x^{(rt)}, I_y^{(st)}] &= \frac{i}{2} I_x^{(rs)}, \\
[I_x^{(rt)}, I_z^{(st)}] &= \frac{-i}{2} I_y^{(rt)}, \\
[I_y^{(rt)}, I_z^{(st)}] &= \frac{i}{2} I_x^{(rt)}.
\end{aligned}
\tag{2.1.123}$$

Изменение порядка индексов приводит к изменениям знаков в соответствии с (2.1.121). Например,

$$[I_x^{(rt)}, I_y^{(ts)}] = \frac{-i}{2} I_x^{(rs)}. \tag{2.1.124}$$

Операторы, принадлежащие несвязанным переходам, всегда коммутируют:

$$[I_\alpha^{(rs)}, I_\beta^{(tu)}] = 0. \tag{2.1.125}$$

Следует заметить, что между  $z$ -компонентами существует линейная зависимость:

$$I_z^{(rs)} + I_z^{(st)} + I_z^{(tr)} = 0. \tag{2.1.126}$$

Однопереходные операторы обычно определяются в собственном базисе гамильтониана, в то время как произведения операторов

ров сдвига и поляризации, рассмотренные в предыдущем разделе, всюду были определены в базисе произведений собственных функций  $I_{kz}$ . Однако для слабосвязанных систем оба базиса совпадают, что позволяет установить соответствие между этими операторами. Для двухспиновой системы с  $I = 1/2$  имеем следующие соотношения:

$$\begin{aligned}
 I_x^{(1,2)} &= I_1^\alpha I_{2x}, & I_y^{(1,2)} &= I_1^\alpha I_{2y}, \\
 I_x^{(3,4)} &= I_1^\beta I_{2x}, & I_y^{(3,4)} &= I_1^\beta I_{2y}, \\
 I_x^{(1,3)} &= I_{1x} I_2^\alpha, & I_y^{(1,3)} &= I_{1y} I_2^\alpha, \\
 I_x^{(2,4)} &= I_{1x} I_2^\beta, & I_y^{(2,4)} &= I_{1y} I_2^\beta, \\
 I_x^{(1,4)} &= \frac{1}{2}(2I_{kx}I_{lx} - 2I_{ky}I_{ly}) = \frac{1}{2}(I_k^+ I_l^+ + I_k^- I_l^-), & I_y^{(1,4)} &= \frac{1}{2}(2I_{kx}I_{ly} + 2I_{ky}I_{lx}) = \\
 &= \frac{i}{2}(-I_k^+ I_l^+ + I_k^- I_l^-), & & \\
 I_x^{(2,3)} &= \frac{1}{2}(2I_{kx}I_{lx} + 2I_{ky}I_{ly}) = \frac{1}{2}(I_k^+ I_l^- + I_k^- I_l^+), & I_y^{(2,3)} &= \frac{1}{2}(2I_{ky}I_{lx} - 2I_{kx}I_{ly}) = \\
 &= \frac{i}{2}(-I_k^+ I_l^- + I_k^- I_l^+), & &
 \end{aligned}
 \tag{2.1.127}$$

где состояния пронумерованы следующим образом:

$$|1\rangle = |\alpha\alpha\rangle, \quad |2\rangle = |\alpha\beta\rangle, \quad |3\rangle = |\beta\alpha\rangle, \quad |4\rangle = |\beta\beta\rangle.$$

Трансформационные свойства однопереходных операторов под действием селективных импульсов могут быть описаны в трехмерных подпространствах. Если когерентность и РЧ-импульс относятся к одному и тому же переходу между собственными состояниями  $|r\rangle$  и  $|s\rangle$ , то мы имеем обычные правила преобразования

$$I_\beta^{(rs)} \xrightarrow{\Phi I_\alpha^{(rs)}} I_\beta^{(rs)} \cos \phi + I_\gamma^{(rs)} \sin \phi, \tag{2.1.128}$$

где  $\alpha, \beta, \gamma = x, y, z$  и их циклические перестановки. Однако если импульс прикладывается к другому переходу, связанному с когерентностью через общий уровень, то когерентность преобразуется следующим образом:

$$I_x^{(st)} \xrightarrow{\Phi I_x^{(rs)}} I_x^{(st)} \cos \phi/2 + I_y^{(st)} \sin \phi/2. \tag{2.1.129}$$

Необходимо подчеркнуть, что всякий раз, когда преобразующийся оператор и оператор вращения имеют только один общий уровень, угол поворота оказывается в два раза меньше. В результате полный перенос когерентности осуществляется для  $\phi = \pi$ . Для трехуровневой системы существует семь подпространств, каждое из

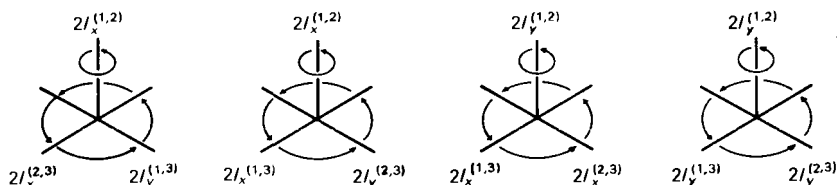


Рис. 2.1.9. Вращения в подпространствах, натянутых однопереходными операторами [выражения (2.1.130)].

которых натянуто тремя ортогональными операторами и которые образуют базис для трехмерных вращений по типу (2.1.128) и (2.1.129):

$$\begin{aligned}
 &(I_x^{(1,2)}, I_y^{(1,2)}, I_z^{(1,2)}), (I_x^{(1,3)}, I_y^{(1,3)}, I_z^{(1,3)}), (I_x^{(2,3)}, I_y^{(2,3)}, I_z^{(2,3)}), \\
 &(2I_x^{(1,2)}, 2I_x^{(2,3)}, 2I_y^{(1,3)}), (2I_x^{(1,2)}, 2I_x^{(1,3)}, 2I_y^{(2,3)}), \\
 &(2I_y^{(1,2)}, 2I_x^{(1,3)}, 2I_x^{(2,3)}), (2I_y^{(1,2)}, 2I_y^{(1,3)}, 2I_y^{(2,3)}).
 \end{aligned} \quad (2.1.130)$$

Вращения в последних четырех операторных пространствах схематически показаны на рис. 2.1.9.

### 2.1.9. Однопереходные операторы сдвига

Однопереходные операторы сдвига можно определить либо с помощью декартовых спиновых компонент, либо как произведения кет- и бра-векторов:

$$\begin{aligned}
 I^{+(rs)} &= I_x^{(rs)} + iI_y^{(rs)} = |r\rangle\langle s|, \\
 I^{-(rs)} &= I_x^{(rs)} - iI_y^{(rs)} = |s\rangle\langle r|.
 \end{aligned} \quad (2.1.131)$$

Поскольку  $y$ -компонента меняет знак при перестановке индексов, формально мы имеем

$$I^{-(rs)} = I^{+(sr)}. \quad (2.1.132)$$

Однако желательно всегда использовать упорядоченные индексы, обеспечивающие условие  $M_r > M_s$ , для того чтобы оправдать названия операторов, т. е. чтобы повышающий и понижающий операторы соответственно увеличивали и уменьшали магнитные квантовые числа:

$$\begin{aligned}
 I^{+(rs)} |s\rangle &= |r\rangle, \\
 I^{-(rs)} |r\rangle &= |s\rangle.
 \end{aligned} \quad (2.1.133)$$

Разность магнитных квантовых чисел  $\Delta M_r = M_r - M_s$  определяет

порядок когерентности  $p$ : для  $I^{+(rs)}$  имеем  $p = \Delta M_{rs}$ , а для  $I^{-(rs)}$  находим  $p = -\Delta M_{rs}$ .

Для системы, состоящей из двух слабосвязанных ядер со спинами  $I = 1/2$ , можно записать следующие тождества:

$$\begin{aligned}
 I^{+(1,2)} &= |1\rangle\langle 2| = |\alpha\alpha\rangle\langle\alpha\beta| = I_1^\alpha I_2^+, \\
 I^{+(3,4)} &= |3\rangle\langle 4| = |\beta\alpha\rangle\langle\beta\beta| = I_1^\beta I_2^+, \\
 I^{+(1,3)} &= |1\rangle\langle 3| = |\alpha\alpha\rangle\langle\beta\alpha| = I_1^+ I_2^\alpha, \\
 I^{+(2,4)} &= |2\rangle\langle 4| = |\alpha\beta\rangle\langle\beta\beta| = I_1^+ I_2^\beta, \\
 I^{+(1,4)} &= |1\rangle\langle 4| = |\alpha\alpha\rangle\langle\beta\beta| = I_1^+ I_2^+, \\
 I^{+(2,3)} &= |2\rangle\langle 3| = |\alpha\beta\rangle\langle\beta\alpha| = I_1^+ I_2^-, \\
 I^{-(1,2)} &= |2\rangle\langle 1| = |\alpha\beta\rangle\langle\alpha\alpha| = I_1^\alpha I_2^-, \\
 I^{-(3,4)} &= |4\rangle\langle 3| = |\beta\beta\rangle\langle\beta\alpha| = I_1^\beta I_2^-, \\
 I^{-(1,3)} &= |3\rangle\langle 1| = |\beta\alpha\rangle\langle\alpha\alpha| = I_1^- I_2^\alpha, \\
 I^{-(2,4)} &= |4\rangle\langle 2| = |\beta\beta\rangle\langle\alpha\beta| = I_1^- I_2^\beta, \\
 I^{-(1,4)} &= |4\rangle\langle 1| = |\beta\beta\rangle\langle\alpha\alpha| = I_1^- I_2^-, \\
 I^{-(2,3)} &= |3\rangle\langle 2| = |\beta\alpha\rangle\langle\alpha\beta| = I_1^- I_2^+.
 \end{aligned} \tag{2.1.134}$$

Чтобы сделать этот операторный набор полным, следует ввести операторы поляризации  $I^{(m)}$ , определяемые следующим образом (см. разд. 2.1.7):

$$I^{(rr)} = |r\rangle\langle r|. \tag{2.1.135}$$

Для слабосвязанной двухспиновой системы имеем сразу же необходимые тождества:

$$\begin{aligned}
 I^{(1,1)} &= I_1^\alpha I_2^\alpha, & I^{(3,3)} &= I_1^\beta I_2^\alpha, \\
 I^{(2,2)} &= I_1^\alpha I_2^\beta, & I^{(4,4)} &= I_1^\beta I_2^\beta.
 \end{aligned} \tag{2.1.136}$$

Каждый оператор  $I^{+(rs)}$ ,  $I^{-(rs)}$  и  $I^{(m)}$  в собственном базисе гамильтониана содержит единственный отличный от нуля матричный элемент. В системе с  $n$  собственными состояниями существует  $n^2$  ортогональных операторов, которые натягивают полное операторное пространство Лиувилля.

Однопереходные операторы сдвига являются собственными операторами супероператора гамильтониана

$$I^{\pm(rs)} \xrightarrow{\mathcal{H}\tau} I^{\pm(rs)} \exp\{\mp i\omega_{rs}\tau\}, \tag{2.1.137}$$

где  $\omega_{rs} = \varepsilon_r - \varepsilon_s = \langle r | \mathcal{H} | r \rangle - \langle s | \mathcal{H} | s \rangle$ . Заметим, что у ядер с  $\gamma > 0$  низшую энергию имеет состояние с наибольшим магнитным

квантовым числом. Особый интерес представляет преобразование, соответствующее вращению вокруг оси  $z$ :

$$I^{\pm(rs)} \xrightarrow{F_z \phi} I^{\pm(rs)} \exp\{\mp i \phi p\}, \quad (2.1.138)$$

где  $F_z = \sum_k I_{kz}$ , а  $p = \Delta M_{rs} = M_r - M_s$  — порядок когерентности.

Определенные в собственном базисе гамильтониана, однопереходные операторы пригодны также и для описания сильносвязанных систем. Рассмотрим преобразование  $U$ , которое диагонализует гамильтониан и преобразует базис произведений  $\{|\phi_j\rangle\}$  в собственный базис  $\{|\psi_j\rangle\}$ :

$$|\psi_i\rangle = \sum_j |\phi_j\rangle U_{ji}. \quad (2.1.139)$$

Соответствующее преобразование однопереходных операторов (определенных в пределе слабой связи) в собственный базис гамильтониана при сильной связи записывается в виде

$$I_{(\psi)}^{+(rs)} = \sum_{tu} I_{(\phi)}^{+(tu)} U_{tu rs}, \quad (2.1.140)$$

или в эквивалентной форме

$$|\psi_r\rangle\langle\psi_s| = \sum_{tu} |\phi_t\rangle\langle\phi_u| U_{tu rs}, \quad (2.1.141)$$

где элементами суперматрицы являются

$$U_{tu rs} = U_{tr} U_{us}^*. \quad (2.1.142)$$

Рассмотрим в качестве примера сильносвязанную двухспиновую систему, на которую мы нередко будем ссылаться при обсуждении характерных особенностей сильной связи. Диагонализация гамильтониана осуществляется с помощью преобразования

$$(\alpha\alpha, [\alpha\beta c + \beta\alpha s], [\beta\alpha c - \alpha\beta s], \beta\beta) = (\alpha\alpha, \alpha\beta, \beta\alpha, \beta\beta)\mathbf{U}, \quad (2.1.143)$$

причем

$$\mathbf{U} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & c & -s & 0 \\ 0 & s & c & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{pmatrix},$$

здесь  $c = \cos \theta$ ,  $s = \sin \theta$  и  $\theta = (1/2)\arctg\{2\pi J/(\Omega_A - \Omega_X)\}$ .

Для двухспиновой системы (супер)матрица  $\mathbf{U}$  размерностью  $16 \times 16$  состоит из четырех блоков, каждый размерностью  $1 \times 1$

(например, остаются инвариантными  $I_{(\psi)}^{+(1,4)} = I_{(\phi)}^{+(1,4)}$ ), четырех блоков  $2 \times 2$  для восьми однопереходных операторов  $I^{*(rs)}$  и одного блока  $4 \times 4$ , состоящего из нульквантовых когерентностей и состояний с  $M_r = 0$ . Одноквантовые переходы перемешиваются следующим образом:

$$\begin{pmatrix} I_{(\psi)}^{\pm(1,2)} \\ I_{(\psi)}^{\pm(1,3)} \\ I_{(\psi)}^{\pm(2,4)} \\ I_{(\psi)}^{\pm(3,4)} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} c & s & 0 & 0 \\ -s & c & 0 & 0 \\ 0 & 0 & c & s \\ 0 & 0 & -s & c \end{pmatrix} \begin{pmatrix} I_1^\alpha I_2^\pm \\ I_1^\pm I_2^\alpha \\ I_1^\pm I_2^\beta \\ I_1^\beta I_2^\pm \end{pmatrix}, \quad (2.1.144)$$

в то время как нульквантовые члены перемешиваются в соответствии с выражением

$$\begin{pmatrix} I_{(\psi)}^{+(2,3)} \\ I_{(\psi)}^{-(2,3)} \\ I_{(\psi)}^{(2,2)} \\ I_{(\psi)}^{(3,3)} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} c^2 & -s^2 & -sc & +sc \\ -s^2 & +c^2 & -sc & +sc \\ +cs & +cs & +c^2 & +s^2 \\ -cs & -cs & +s^2 & +c^2 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} I_1^+ I_2^- \\ I_1^- I_2^+ \\ I_1^\alpha I_2^\beta \\ I_1^\beta I_2^\alpha \end{pmatrix}, \quad (2.1.145)$$

где операторы поляризации определяются выражением (2.1.135). Следует заметить, что действие РЧ-импульсов проще всего рассчитать в базисе произведений, тогда как свободную эволюцию более удобно выражать в собственном базисе. В гл. 7 и 8 мы увидим, как комбинация обоих базисных наборов позволяет получить простые выражения для переноса когерентности в сильносвязанных системах.

### 2.1.10. Неприводимые тензорные операторы

Для описания трехмерных вращений иногда оказывается более предпочтительным разложение оператора плотности по неприводимым тензорным операторам  $T_{lm}$ . Особое значение эти операторы имеют для описания изолированных спинов  $I > 1/2$ , хотя для связанных спинов они также могут применяться. Удобство использования этих операторов с математической точки зрения объясняется тем, что они преобразуются по неприводимым представлениям трехмерной группы вращений. Применительно к спиновой динамике их широко использовал Санктьюари [2.18].

Полное вращение  $R(\alpha, \beta, \gamma)$ , выраженное с помощью углов Эйлера  $\alpha, \beta, \gamma$ , приводит к преобразованию вида

$$\begin{aligned} \hat{R}(\alpha, \beta, \gamma) T_{lm} &= R(\alpha, \beta, \gamma) T_{lm} R^{-1}(\alpha, \beta, \gamma) = \\ &= \sum_{m'} T_{lm'} \mathcal{D}_{m'm}^l(\alpha, \beta, \gamma), \end{aligned} \quad (2.1.146)$$

где  $\mathcal{D}_{m'm}^l(\alpha, \beta, \gamma)$  — элементы матрицы вращения Вигнера порядка  $l$  [2.19—2.21]. Следуя обсуждению, проведенному Бринком и Сатчлером [2.21], оператор поворота можно записать в виде

$$R(\alpha, \beta, \gamma) = e^{-i\alpha I_z} e^{-i\beta I_y} e^{-i\gamma I_z}. \quad (2.1.147)$$

Отсюда следует, что сначала происходит вращение на угол  $\gamma$  вокруг оси  $z$ , за которым следует вращение на угол  $\beta$  вокруг оси  $y$ , и затем последнее вращение на угол  $\alpha$  опять вокруг оси  $z$ .

Схематически это изображается в виде

$$T_{lm} \xrightarrow{\gamma I_z} \xrightarrow{\beta I_y} \xrightarrow{\alpha I_z} \sum_{m'} T_{lm'} \mathcal{D}_{m'm}^{(l)}(\alpha, \beta, \gamma). \quad (2.1.148)$$

Ранг  $l$  тензорного оператора не изменяется при вращении. Он обозначает неприводимое представление группы вращений, которая определяет преобразование.

Для одного спина  $I_k = 1/2$  нетрудно найти следующие соотношения:

$$\begin{aligned} T_{00}^{(k)} &= \frac{1}{\sqrt{2}} \mathbb{1}_k &= \frac{1}{\sqrt{2}} (I_k^\alpha + I_k^\beta), \\ T_{11}^{(k)} &= -(I_{kx} + iI_{ky}) &= -I_k^+, \\ T_{10}^{(k)} &= \sqrt{2} I_{kz} &= \frac{1}{\sqrt{2}} (I_k^\alpha - I_k^\beta), \\ T_{1,-1}^{(k)} &= (I_{kx} - iI_{ky}) &= I_k^-. \end{aligned} \quad (2.1.149)$$

Обратим внимание на знак в определении  $T_{11}$ . Тензорные операторы ортогональны и нормированы:

$$\langle T_{lp}^{(k)} | T_{l'p'}^{(k')} \rangle = \delta_{ll'} \delta_{pp'} \delta_{kk'}. \quad (2.1.150)$$

Для систем, состоящих из нескольких спинов, тензорные операторы можно записать в виде линейных комбинаций произведений односпиновых тензорных операторов. При этом коэффициентами разложения являются коэффициенты Клебша—Гордона  $(l_1 l_2 m_1 m_2 | lm)$  [2.19—2.21].

Например, для двухспиновой системы мы можем построить тензорные операторы  $T_{lm}$  из тензорных операторов  $T_{l_1 m_1}^{(1)}$  и  $T_{l_2 m_2}^{(2)}$  двух отдельных спинов, используя обозначения, приведенные в [2.21]:

$$T_{lm}^{(12)} = \sum_{m_1} (l_1 l_2 m_1, m - m_1 | lm) T_{l_1 m_1}^{(1)} T_{l_2, m - m_1}^{(2)}. \quad (2.1.151)$$

Операторы  $T_{lm}^{(12)}$  опять являются неприводимыми тензорными операторами ранга  $l$ , имеющими теперь вид суммы произведений тензорных операторов  $T_{l_1 m_1}^{(1)}$  и  $T_{l_2 m_2}^{(2)}$ .

Другая формулировка получается с помощью так называемых  $3j$  символов [2.19—2.21], которые обладают более симметричными свойствами:

$$T_{lm}^{(12)} = (-1)^{l_2 - l_1 - m} \sqrt{(2l+1)} \sum_{m_1} \begin{pmatrix} l_1 & l_2 & l \\ m_1 & m - m_1 & -m \end{pmatrix} T_{l_1 m_1}^{(1)} T_{l_2 m - m_1}^{(2)}. \quad (2.1.152)$$

Операторы, полученные из (2.1.151) и (2.1.152), являются ортогональными, но не нормированными. После нормировки в дополнение к односпиновым операторам [см. (2.1.149)] для двухспиновой системы получим следующие неприводимые тензорные операторы:

$$\begin{aligned} T_{00}^{(12)} &= -\frac{2}{\sqrt{3}} \left( \frac{1}{2} I_1^+ I_2^- + \frac{1}{2} I_1^- I_2^+ + I_{1z} I_{2z} \right), \\ T_{10}^{(12)} &= \frac{1}{\sqrt{2}} (-I_1^+ I_2^- + I_1^- I_2^+), \\ T_{1\pm 1}^{(12)} &= (-I_1^\pm I_{2z} + I_{1z} I_2^\pm), \\ T_{20}^{(12)} &= \sqrt{\frac{2}{3}} (3 I_{1z} I_{2z} - \mathbf{I}_1 \mathbf{I}_2), \\ T_{2\pm 1}^{(12)} &= \mp (I_1^\pm I_{2z} + I_{1z} I_2^\pm), \\ T_{2\pm 2}^{(12)} &= I_1^\pm I_2^\pm. \end{aligned} \quad (2.1.153)$$

Свободная прецессия изменяет ранг  $l$ , а  $m$  сохраняет, в то время как вращение под воздействием РЧ-импульсов сохраняет неизменным  $l$  и изменяет  $m$ . Квантовое число  $m$  соответствует порядку  $p$  одно- или многоквантовой когерентности. Описание с помощью неприводимых тензорных операторов свободной прецессии под действием произвольного гамильтониана, включающего химические сдвиги и скалярные или дипольные взаимодействия, оказывается слишком громоздким, хотя воздействие РЧ-импульсов описывается в этом базисе весьма изящным образом. Для описания свободной прецессии более удобно использовать операторы  $I^{\pm(rs)}$ , поэтому перед началом импульса оператор плотности следует преобразовать в базис  $T_{lm}$  и возвратиться в базис  $I^{\pm(rs)}$  для описания последующей за импульсом эволюции.

### 2.1.11. Перенос когерентности

Понятие когерентности следует рассматривать как обобщение понятия «поперечной намагниченности». Это понятие является более общим, поскольку оно применимо к любой произвольной паре уровней [см. (2.1.11)], в то время как поперечная намагниченность обязательно связана с разрешенными переходами  $|r\rangle \leftrightarrow |s\rangle$  с  $M_r - M_s = \pm 1$ . Если матричное представление оператора плотности рассматривать в собственном базисе, то ненулевой недиагональный матричный элемент  $\sigma_{rs}$  описывает когерентность между состояниями  $|r\rangle$  и  $|s\rangle$ .

Природа недиагональных матричных элементов становится ясной из рассмотрения уравнения (2.1.11). Неравенство нулю элемента  $\sigma_{rs}$  означает, что функция состояний  $|\psi(t)\rangle$  в (2.1.2) представляет собой когерентную суперпозицию собственных функций  $|r\rangle$  и  $|s\rangle$  (а также, возможно, и других собственных функций):

$$|\psi(t)\rangle = c_r(t) |r\rangle + c_s(t) |s\rangle + \dots \quad (2.1.154)$$

Когерентное состояние означает, что система находится не в собственном состоянии гамильтониана, которое изменяется во времени. Эволюция будет когерентной до тех пор, пока члены молекулярного ансамбля имеют одинаковую временную зависимость  $c_r(t)$  и  $c_s(t)$ . Когерентное состояние следует четко отличать от статистического ансамбля спинов в любом из двух собственных состояний  $|r\rangle$  или  $|s\rangle$ , когда не может быть когерентности: в этом случае, как следует из (2.1.6), недиагональные элементы матрицы плотности обращаются в нуль.

Эксперименты по магнитному резонансу нечувствительны к когерентностям высокого порядка, в которые вовлечены более двух собственных состояний, так что достаточно рассмотреть только когерентности между парами состояний. *Порядком когерентности* называется разность магнитных квантовых чисел  $\Delta M_{rs} = p_{rs}$ . В системе, состоящей из  $N$  связанных спинов со спиновым квантовым числом  $I$ , порядок когерентности может принимать значения  $-N(2I+1), \dots, +N(2I+1)$ . Мы будем различать нульквантовую когерентность ( $p_{rs} = 0$ ), одноквантовую когерентность ( $p_{rs} = \pm 1$ ), которая соответствует наблюдаемой поперечной намагниченности или одноквантовым комбинационным линиям, и в общем случае  $p$ -квантовую когерентность.

В некоторых случаях удобно рассматривать индивидуальные компоненты когерентности  $I^{+ (rs)}$  и  $I^{- (rs)}$ , связанные с двумя отдельными уровнями энергии. В других случаях группы компонент свя-

занных когерентностей могут быть представлены одним оператором, например синфазная когерентность  $I_{kx}$  или антифазная когерентность  $2I_{kx}I_{lz}$  и т. д. (см. разд. 4.4).

Перенос когерентности описывает преобразование когерентности от одного перехода к другому. Например, селективный  $\pi$ -импульс, приложенный к переходу ( $rs$ ), переносит когерентность с перехода ( $st$ ) на переход ( $rt$ ), как видно из (2.1.129):

$$\begin{aligned} |\psi_{st}(t_0)\rangle &= c_s(t_0) |s\rangle + c_t(t_0) |t\rangle, \\ &\quad \downarrow \pi_x^{(r)} \\ |\psi_{rt}(t_0)\rangle &= -ic_s(t_0) |r\rangle + c_t(t_0) |t\rangle. \end{aligned} \quad (2.1.155)$$

В матрице плотности перенос когерентности вызывает обмен недиагональными матричными элементами.

Перенос когерентности может происходить между переходами, принадлежащими одному и тому же спину или различным спинам. Соответствующим выбором пропагатора возможно, например, перенести синфазную когерентность со спина  $k$  на спин  $l$ :

$$I_{kx} \xrightarrow{\text{Прецессия}} 2I_{ky}I_{lz} \xrightarrow{\text{РЧ-импульс}} -2I_{kz}I_{ly} \xrightarrow{\text{Прецессия}} I_{lx}. \quad (2.1.156)$$

Ниже мы увидим, что перенос когерентности имеет важнейшее значение во многих современных импульсных экспериментах. Он возможен только между определенными парами переходов, отвечающих «правилам отбора переноса когерентности», которые мы рассмотрим в разд. 8.1.

## 2.2. Ядерный спиновый гамильтониан

Полный гамильтониан  $\mathcal{H}$  молекулярной системы в большинстве случаев оказывается слишком сложным, чтобы можно было надеяться получить точные решения уравнений движения для всей квантовомеханической системы. Наиболее ценным качеством магнитного резонанса оказалось то, что эксперименты с ним могут быть описаны с помощью значительно упрощенного *спинового* гамильтониана  $\mathcal{H}^s$ . В этом отношении спектроскописты-оптики имеют достаточно оснований завидовать тем, кто занимается магнитным резонансом: приведенное гильбертово пространство спинового гамильтониана имеет конечную размерность и позволяет получить замкнутые решения при анализе очень непростых экспериментов с достаточно сложными системами.

Ядерный спиновый гамильтониан содержит только спиновые операторы и несколько феноменологических констант, которые воз-

никают в процессе приведения полного гамильтониана [уравнение (2.1.35)] и которые, хотя бы в принципе, можно получить с помощью квантовохимических расчетов [2.23]. Объяснение физического смысла этих параметров не является целью данной монографии. В настоящем разделе мы дадим лишь сводку взаимодействий, которые будут необходимы в дальнейшем рассмотрении.

### 2.2.1. Взаимодействия ядерных спинов

Ядерные спины испытывают три типа взаимодействий.

#### 2.2.1.1. Взаимодействия, линейные по спиновым операторам

Линейные члены в гамильтониане включают в себя зеемановское взаимодействие со статическим магнитным полем  $\mathbf{B}_0$  и взаимодействие с РЧ-полем  $\mathbf{B}_{\text{r.f.}}(t)$ . На зеемановское взаимодействие оказывает влияние химическое экранирование, которое выражается тензором  $\sigma_k$ :

$$\mathcal{H}_Z = - \sum_{k=1}^N \gamma_k \mathbf{I}_k (1 - \sigma_k) \mathbf{B}_0. \quad (2.2.1)$$

Если химическое экранирование слабое,  $\|\sigma_k\| \ll 1$ , и если  $\mathbf{B}_0$  параллельно оси  $z$ , то зеемановское взаимодействие можно записать в виде

$$\mathcal{H}_Z = \sum_{k=1}^N \omega_{0k} I_{kz} \quad (2.2.2a)$$

с ларморовой частотой

$$\omega_{0k} = -\gamma_k (1 - \sigma_{zz}^k(\theta, \phi)) B_0 \quad (2.2.2b)$$

и химическим сдвигом

$$\sigma_{zz}^k(\theta, \phi) = \sigma_{11}^k \sin^2 \theta \cos^2 \phi + \sigma_{22}^k \sin^2 \theta \sin^2 \phi + \sigma_{33}^k \cos^2 \theta, \quad (2.2.2b)$$

где  $\sigma_{11}^k$ ,  $\sigma_{22}^k$  и  $\sigma_{33}^k$  — главные значения тензора химического экранирования  $\sigma_k$ . Полярный  $\theta$  и азимутальный  $\phi$  углы описывают ориентацию магнитного поля  $\mathbf{B}_0$  в системе главных осей тензора химического экранирования. Положительное значение частоты  $\omega_{0k}$  соответствует положительному вращению ( $x \rightarrow y \rightarrow -x \rightarrow -y$ ).

Гамильтониан взаимодействия с РЧ-полем имеет тот же вид, что и зеемановское взаимодействие:

$$\mathcal{H}_{\text{r.f.}}(t) = - \sum_{k=1}^N \gamma_k \mathbf{I}_k \mathbf{B}_{\text{r.f.}}(t). \quad (2.2.3)$$

Приложенное РЧ-поле с частотой  $\omega_{r.f.}$  и фазой  $\varphi$  поляризовано обычно линейно:

$$\mathbf{B}_{r.f.}(t) = 2B_1 \cos \omega_{r.f.} t [\mathbf{e}_x^L \cos \varphi + \mathbf{e}_y^L \sin \varphi]. \quad (2.2.4)$$

Хорошо известно, что осциллирующее РЧ-поле можно разложить на две вращающиеся в противоположные стороны компоненты, одной из которых можно пренебречь с достаточно высокой степенью точности при большом постоянном поле  $\mathbf{B}_0$ . В результате получаем гамильтониан

$$\mathcal{H}_{r.f.}(t) = -B_1 \sum_{k=1}^N \gamma_k \{ I_{kx} \cos(\omega_{r.f.} t + \varphi) + I_{ky} \sin(\omega_{r.f.} t + \varphi) \}. \quad (2.2.5)$$

Прежде чем попытаться решить уравнение для оператора плотности [уравнение (2.1.34)] с гамильтонианом

$$\mathcal{H}(t) = \mathcal{H}_0 + \mathcal{H}_{r.f.}(t) \quad (2.2.6)$$

целесообразно сделать его не зависящим от времени путем преобразования в систему координат, вращающуюся с частотой  $\omega_{r.f.}$  вокруг оси  $z$ :

$$\begin{aligned} \mathcal{H}^r &= R^{-1} \mathcal{H}(t) R = \\ &= \mathcal{H}_0 + \mathcal{H}_{r.f.}^r, \end{aligned} \quad (2.2.7)$$

где  $R = \exp \{ -i \psi_{r.f.} F_z t \}$  и

$$\mathcal{H}_{r.f.}^r = -B_1 \sum_{k=1}^N \gamma_k \{ I_{kx} \cos \varphi + I_{ky} \sin \varphi \}. \quad (2.2.8)$$

Гамильтониан взаимодействия  $\mathcal{H}_0$  с постоянным полем инвариантен относительно вращения вокруг оси  $z$ . Учитывая то, что как релаксационный супероператор  $\hat{\Gamma}$  при больших значениях поля, так и равновесный оператор плотности  $\sigma_0$  тоже инвариантны относительно вращения вокруг оси  $z$ , получаем следующее дифференциальное уравнение для оператора плотности во вращающейся системе координат:

$$\dot{\sigma}^r = -i[\mathcal{H}^r - \omega_{r.f.} F_z, \sigma^r] - \hat{\Gamma}\{\sigma^r - \sigma_0\}, \quad (2.2.9)$$

где  $\sigma^r = R^{-1} \sigma R$ . Слагаемое  $-\omega_{r.f.} F_z$  в коммутаторе выражает сдвиг всех ларморовских частот на величину  $-\omega_{r.f.}$  и приводит к новому началу отсчета частот от точки  $\omega = \omega_{r.f.}$ . Ларморова частота спина  $k$  во вращающейся системе координат, т. е. расстройка по отношению к несущей частоте, обозначается как

$$\Omega_k = \omega_{0k} - \omega_{r.f.} \quad (2.2.10)$$

### 2.2.1.2. Взаимодействия, билинейные по спиновым операторам

Билинейные члены в гамильтониане описывают взаимодействия между ядерными спиновыми моментами. Обычно их разделяют на две категории.

1. *Косвенные, передаваемые через электроны, взаимодействия*, которые обусловлены электрон-ядерными взаимодействиями. Они имеют вид

$$\mathcal{H}_J = 2\pi \sum_{k < l} \mathbf{I}_k \mathbf{J}_{kl} \mathbf{I}_l, \quad (2.2.11)$$

где  $\mathbf{J}_{kl}$  — тензор косвенного спин-спинового взаимодействия. Из него может быть выделена анизотропная часть

$$\mathbf{J}_{kl} = \mathbf{J}_{kl}^{\text{из}} + \mathbf{J}_{kl}^{\text{аниз}} = J_{kl} \mathbf{1} + \mathbf{J}_{kl}^{\text{аниз}}, \quad (2.2.12a)$$

причем  $\text{Tr} \{ \mathbf{J}_{kl}^{\text{аниз}} \} = 0$  и  $J_{kl} = (1/3) \text{Tr} \{ \mathbf{J}_{kl} \}$ , что приводит к следующим выражениям для гамильтонианов:

$$\begin{aligned} \mathcal{H}_J^{\text{из}} &= 2\pi \sum_{k < l} J_{kl} \mathbf{I}_k \mathbf{I}_l, \\ \mathcal{H}_J^{\text{аниз}} &= 2\pi \sum_{k < l} \mathbf{I}_k \mathbf{J}_{kl}^{\text{аниз}} \mathbf{I}_l. \end{aligned} \quad (2.2.12b)$$

Следует заметить, что анизотропную часть трудно различать от прямых (дипольных) вкладов.

В разделах, посвященных обсуждению ЯМР высокого разрешения в жидкостях, мы часто будем встречаться со спиновым гамильтонианом

$$\begin{aligned} \mathcal{H}_0 &= \mathcal{H}_Z + \mathcal{H}_J^{\text{из}}, \\ \mathcal{H}_0 &= - \sum_k \gamma_k (1 - \sigma_k^{\text{из}}) B_0 I_{kz} + \sum_{k < l} 2\pi J_{kl} \mathbf{I}_k \mathbf{I}_l = \\ &= \sum_k \omega_{0k} I_{kz} + \sum_{k < l} 2\pi J_{kl} \mathbf{I}_k \mathbf{I}_l. \end{aligned} \quad (2.2.13)$$

В случае слабой связи, т. е. когда  $2\pi |J_{kl}| \ll |\omega_{0k} - \omega_{0l}|$ , можно оставить только секулярные компоненты гамильтониана скалярного взаимодействия

$$\mathcal{H}_0 = \sum_k \omega_{0k} I_{kz} + \sum_{k < l} 2\pi J_{kl} I_{kz} I_{lz}. \quad (2.2.14)$$

2. *Прямые дипольные взаимодействия* между ядерными спиновыми моментами дают структурную информацию. Вклады в га-

мильтониан записываются как

$$\mathcal{H}_D = \sum_{k < l} \mathbf{I}_k \mathbf{D}_{kl} \mathbf{I}_l \quad (2.2.15)$$

или в явном виде

$$\mathcal{H}_D = \sum_{k < l} b_{kl} \left\{ \mathbf{I}_k \mathbf{I}_l - 3 \frac{1}{r_{kl}^2} (\mathbf{I}_k \mathbf{r}_{kl})(\mathbf{I}_l \mathbf{r}_{kl}) \right\}, \quad (2.2.16)$$

где  $b_{kl} = \mu_0 \gamma_k \gamma_l \hbar / (4 \pi r_{kl}^3)$  в единицах СИ. Межъядерный единичный вектор  $\mathbf{r}_{kl} / |\mathbf{r}_{kl}|$  можно выразить в полярных координатах  $\theta_{kl}$ ,  $\phi_{kl}$ , чтобы получить представление дипольного гамильтониана с помощью неприводимых тензорных операторов [2.27]:

$$\mathcal{H}_D = \sum_{k < l} \sum_{q=-2}^2 F_{kl}^{(q)} A_{kl}^{(q)}. \quad (2.2.17)$$

Функции  $F_{kl}^{(q)}$  описывают ориентацию, а  $A_{kl}^{(q)}$  содержат спиновые операторы

$$\begin{aligned} A_{kl}^{(0)} &= b_{kl} \{ I_{kz} I_{lz} - \frac{1}{4} (I_k^+ I_l^- + I_k^- I_l^+) \}, & F_{kl}^{(0)} &= 1 - 3 \cos^2 \theta_{kl}, \\ A_{kl}^{(1)} &= -\frac{3}{2} b_{kl} (I_{kz} I_l^+ + I_k^+ I_{lz}), & F_{kl}^{(1)} &= \sin \theta_{kl} \cos \theta_{kl} \exp\{-i\phi_{kl}\}, \\ A_{kl}^{(-1)} &= -\frac{3}{2} b_{kl} (I_{kz} I_l^- + I_k^- I_{lz}), & F_{kl}^{(-1)} &= \sin \theta_{kl} \cos \theta_{kl} \exp\{+i\phi_{kl}\}, \\ A_{kl}^{(2)} &= -\frac{3}{4} b_{kl} I_k^+ I_l^+, & F_{kl}^{(2)} &= \sin^2 \theta_{kl} \exp\{-2i\phi_{kl}\}, \\ A_{kl}^{(-2)} &= -\frac{3}{4} b_{kl} I_k^- I_l^-, & F_{kl}^{(-2)} &= \sin^2 \theta_{kl} \exp\{+2i\phi_{kl}\}, \end{aligned}$$

где  $\theta_{kl}$  — угол между магнитным полем  $\mathbf{B}_0$  и межъядерным вектором  $\mathbf{r}_{kl}$ , а  $\phi_{kl}$  — азимутальный угол, отсчитываемый от оси  $x$ . Сравнение этих членов с общепринятым «дипольным алфавитом» [2.5, 2.25, 2.27] позволяет записать следующие соотношения между ними:

$$\begin{aligned} A + B &= \frac{1}{b_{kl}} F_{kl}^{(0)} A_{kl}^{(0)}, \\ C &= \frac{1}{b_{kl}} F_{kl}^{(1)} A_{kl}^{(1)}, \\ D &= \frac{1}{b_{kl}} F_{kl}^{(-1)} A_{kl}^{(-1)}, \\ E &= \frac{1}{b_{kl}} F_{kl}^{(2)} A_{kl}^{(2)}, \\ F &= \frac{1}{b_{kl}} F_{kl}^{(-2)} A_{kl}^{(-2)}. \end{aligned}$$

В приближении высокого поля обычно можно пренебречь несеклярными вкладами и сохранить лишь члены с  $q = 0$ :

$$\mathcal{H}_D^{\text{усеч}} = \sum_{k < l} b_{kl} \frac{1}{2} (1 - 3 \cos^2 \theta_{kl}) [3 I_{kz} I_{lz} - \mathbf{I}_k \mathbf{I}_l]. \quad (2.2.18)$$

В гетероядерных спиновых системах (например,  $I_k$  — спин протона,  $S_l$  — спин углерода-13) можно сделать дальнейшие упрощения, обусловленные слабой связью, и отбросить все члены, содержащие поперечные спиновые операторы

$$\mathcal{H}_D^{IS} = b_{kl} (1 - 3 \cos^2 \theta_{kl}) I_{kz} S_{lz}. \quad (2.2.19)$$

### 2.2.1.3. Взаимодействия, квадратичные по спиновым операторам

Квадратичные члены возникают от электрических квадрупольных взаимодействий и могут быть представлены как взаимодействия ядер с градиентом электрического поля. Вклад в гамильтониан (который исчезает для ядер с  $I_k = 1/2$ ) имеет вид

$$\mathcal{H}_Q = \sum_{k=1}^N \mathbf{I}_k \mathbf{Q}_k \mathbf{I}_k, \quad (2.2.20)$$

где  $\mathbf{Q}_k$  — тензор квадрупольного взаимодействия, который можно выразить через тензор  $\mathbf{V}_k$  градиента электрического поля в месте расположения ядра  $k$ :

$$\mathbf{Q}_k = \frac{e Q_k}{2 I_k (2 I_k - 1) \hbar} \mathbf{V}_k. \quad (2.2.21)$$

Здесь  $Q_k$  — ядерный квадрупольный момент ядра  $k$ .

Используя квадрупольную частоту  $\omega_{Qk}$ :

$$\omega_{Qk} = \frac{3 e^2 q_k Q_k}{4 I_k (2 I_k - 1) \hbar}, \quad e q_k = V_{kzz} \quad (2.2.22)$$

и параметр асимметрии  $\eta_k$ :

$$\eta_k = (V_{kxx} - V_{kyy}) / V_{kzz}, \quad (2.2.23)$$

квадрупольный гамильтониан ядра  $k$  можно записать в его главных координатных осях в удобной форме

$$\mathcal{H}_{Qk} = \omega_{Qk} \left\{ (I_{kz}^2 - \frac{1}{3} \mathbf{I}_k^2) + \frac{\eta}{3} (I_{kx}^2 - I_{ky}^2) \right\}. \quad (2.2.24)$$

Заметим, что в общем случае различные ядра в молекуле или в кристалле будут иметь различные системы главных осей. Желаящих

более детально ознакомиться с представлением различных слагаемых гамильтониана с помощью неприводимых тензорных операторов мы отсылаем к работам [2.24—2.26].

### 2.3. Релаксационный супероператор

Детальное описание явления релаксации выходит за пределы данной книги. Мы ограничимся в этой главе кратким обзором и отсылаем читателя к трудам Абрагама [2.27], Редфилда [2.28] и Вольфа [2.29], а также к оригинальным статьям Вангснесса и Блоха [2.30], Хаббарда [2.31], Редфилда [2.32] и Аргиреса и Келли [2.33], где можно найти более полное и глубокое обсуждение этих вопросов.

Релаксация в ЯМР может быть описана на следующих четырех уровнях строгости физических приближений, фундаментальность которых последовательно возрастает.

1. *Феноменологические уравнения Блоха.* Введение [2.34] на чисто феноменологической основе продольного и поперечного времен релаксации  $T_1$  и  $T_2$  позволяет записать уравнения Блоха для вектора намагниченности  $\mathbf{M}(t)$ , которые можно (и удобно) представить в векторной форме:

$$\frac{d}{dt} \mathbf{M}(t) = \gamma \mathbf{M}(t) \times \mathbf{B}(t) - \mathbf{R} \{ \mathbf{M}(t) - \mathbf{M}_0 \}, \quad (2.3.1)$$

где релаксационная матрица  $\mathbf{R}$  имеет вид

$$\mathbf{R} = \begin{pmatrix} 1/T_2 & 0 & 0 \\ 0 & 1/T_2 & 0 \\ 0 & 0 & 1/T_1 \end{pmatrix}. \quad (2.3.2)$$

Такая простая форма релаксационного (супер) оператора оправдана только для систем без спин-спиновой взаимодействия.

2. *Вероятности переходов.* Скорости продольной спин-решеточной релаксации нетрудно вычислить во втором порядке теории возмущений через вероятности переходов  $W_{\alpha\beta}$  между уровнями энергии  $\alpha$  и  $\beta$  в спиновых системах, имеющих  $n$  собственных состояний [2.5, 2.27]. Вероятности переходов могут быть объединены в релаксационную матрицу  $\mathbf{W}$  размерностью  $n \times n$ , которая описывает эволюцию населенностей  $P_\alpha$ , объединенных в вектор  $\mathbf{P}$ :

$$\frac{d}{dt} \mathbf{P}(t) = \mathbf{W} \{ \mathbf{P}(t) - \mathbf{P}_0 \}. \quad (2.3.3)$$

Это уравнение называется основным уравнением для населенностей.

Вероятности переходов  $W_{\alpha\beta}$  даются выражениями

$$\begin{aligned} W_{\alpha\beta} &= J_{\alpha\beta\alpha\beta}(\omega_{\alpha\beta}) \quad \text{для} \quad \alpha \neq \beta, \\ W_{\alpha\alpha} &= - \sum_{\beta \neq \alpha} W_{\alpha\beta}. \end{aligned} \quad (2.3.4)$$

Здесь спектральная плотность мощности  $J_{\alpha\beta\alpha\beta}(\omega_{\alpha\beta})$  на частоте перехода  $\omega_{\alpha\beta} = \langle \alpha | \mathcal{H}_0 | \alpha \rangle - \langle \beta | \mathcal{H}_0 | \beta \rangle$  имеет вид

$$J_{\alpha\beta\alpha\beta}(\omega) = \int_{-\infty}^{\infty} d\tau e^{-i\omega\tau} \overline{\mathcal{H}_1(t)_{\alpha\beta} \mathcal{H}_1^*(t-\tau)_{\alpha\beta}}, \quad (2.3.5)$$

где  $\mathcal{H}_1(t)$  — гамильтониан случайных возмущений, обусловленных тепловыми колебаниями решетки.

Такой подход не пригоден для описания поперечной релаксации. Он требует более фундаментального рассмотрения с использованием оператора плотности.

3. *Полуклассическая теория релаксации.* Полуклассическая теория релаксации оказывается наиболее плодотворной, особенно в тех ее аспектах, которые касаются приложений. В рамках этой теории эволюция спиновой системы описывается квантовомеханически, т. е. с помощью оператора плотности, в то время как влияние окружения представляется с помощью флуктуирующих случайных процессов [2.27, 2.28, 2.31, 2.32]. Результаты такого подхода обобщены в разд. 2.3.1.

4. *Квантовомеханическая теория релаксации.* В наиболее последовательных теориях релаксации как спиновая система, так и ее окружение описываются квантовомеханически. В этом подходе выводится основное уравнение для приведенного оператора плотности  $\sigma(t)$ , описывающего спиновую подсистему, исходя из уравнения Лиувилля — фон Неймана для полного оператора плотности  $\varrho(t)$ . Такая трактовка позволяет получить детальное понимание природы случайных возмущений, действующих на спиновую систему [2.27, 2.30, 2.33].

### 2.3.1. Полуклассическая теория релаксации

Релаксация обусловлена воздействием решетки на спиновую систему. Гамильтониан этих взаимодействий может быть записан в виде

$$\mathcal{H}_1(t) = \sum_q F^{(q)}(t) A^{(q)}, \quad (2.3.6)$$

где  $A^{(q)}$  — операторы, действующие только на спиновую систему,

а  $F^{(q)}(t)$  — случайные процессы, характеризующие динамику решетки, причем  $A^{(-q)} = A^{(q)\dagger}$  и  $F^{(-q)}(t) = F^{(q)*}(t)$ . Здесь индекс  $q$  используется в противоположность уравнению (2.2.17) для обозначения как компонент неприводимых тензоров, так и различных типов взаимодействий. Если в квантовомеханической теории релаксации члены  $F^{(q)}(t)$  представляют собой операторы, то в полуклассической теории эти величины рассматриваются как классические случайные процессы. Используя второй порядок теории возмущений в представлении взаимодействия, можно вывести основное квантовомеханическое уравнение [2.27]

$$\dot{\sigma}^T(t) = - \int_0^\infty d\tau \overline{\mathcal{H}_1^T(t), [\mathcal{H}_1^T(t-\tau), \sigma^T(t) - \sigma_0]}, \quad (2.3.7)$$

причем

$$\mathcal{H}_1^T(t) = \exp\{i\mathcal{H}_0 t\} \mathcal{H}_1(t) \exp\{-i\mathcal{H}_0 t\}, \quad (2.3.8)$$

где индекс T указывает на представление взаимодействия. Полученные результаты справедливы при условии, что  $\tau_c \ll t$ ,  $T_1$ ,  $T_2$ , где  $\tau_c$  — время корреляции случайных процессов. Случайные процессы  $F^{(q)}(t)$  характеризуются функциями корреляции

$$g^{(q,q')}(\tau) = \overline{F^{(q)}(t) F^{(q')*}(t+\tau)}. \quad (2.3.9)$$

Временную зависимость  $\mathcal{H}_1^T(t)$  наиболее просто получить, разлагая оператор  $A^{(q)}$  по набору собственных операторов  $A_p^{(q)}$  супероператора гамильтониана  $\mathcal{H}_0$ :

$$A^{(q)T}(t) = \exp\{i\mathcal{H}_0 t\} A^{(q)} \exp\{-i\mathcal{H}_0 t\} = \sum_p A_p^{(q)} \exp\{i\omega_p^{(q)} t\}, \quad (2.3.10)$$

где  $\omega_p^{(q)}$  представляют собой разности собственных значений гамильтониана  $\mathcal{H}_0$ . Тогда временную эволюцию оператора  $\sigma^T(t)$  можно записать в виде

$$\begin{aligned} \dot{\sigma}^T(t) = & - \sum_{q,q'} \sum_{p,p'} \exp\{i(\omega_p^{(q)} + \omega_{p'}^{(q')})t\} [A_p^{(q')}, [A_p^{(q)}, \sigma^T(t) - \sigma_0]] \times \\ & \times \int_0^\infty g^{(q,-q')}(\tau) \exp\{-i\omega_p^{(q)} \tau\} d\tau. \end{aligned} \quad (2.3.11)$$

Мнимая часть интеграла создает небольшой (во втором порядке) сдвиг линий, которым можно пренебречь или включить его в модифицированный гамильтониан  $\mathcal{H}_0$  [2.5, 2.27]. Вещественная часть равна одной второй спектральной плотности

$$J^{(q,-q')}(\omega) = \int_{-\infty}^\infty d\tau g^{(q,-q')}(\tau) \exp\{-i\omega \tau\}. \quad (2.3.12)$$

Отсюда получаем общее выражение для супероператора релаксации в явном виде:

$$\dot{\sigma}^T(t) = -\frac{1}{2} \sum_{q,q'} \sum_{p,p'} J^{(q,-q')}(\omega_p^{(q)}) \exp\{i(\omega_p^{(q)} + \omega_p^{(q')})t\} \times \\ \times [A_p^{(q')}, [A_p^{(q)}, \sigma^T(t) - \sigma_0]]. \quad (2.3.13)$$

Во многих ситуациях случайные процессы  $F^{(q)}(t)$  оказываются статистически независимыми, если гамильтониан разделяется на отдельные части надлежащим образом, т. е.

$$g^{(q,-q')}(\tau) = \delta_{q,-q'} g^{(q)}(\tau), \quad (2.3.14a)$$

$$J^{(q,-q')}(\omega) = \delta_{q,-q'} J^{(q)}(\omega). \quad (2.3.14b)$$

Это позволяет убрать одно суммирование в выражении (2.3.13). Дальнейшего упрощения можно добиться двумя различными путями, сохраняя лишь секулярные члены, как показано в двух последующих подразделах.

### 2.3.1.1. Секулярное приближение

Несекулярные члены, для которых  $\omega_p^{(q)} + \omega_p^{(-q)} \neq 0$ , не влияют на развитие  $\sigma^T(t)$  на больших интервалах времени из-за быстро осциллирующих множителей  $\exp\{i(\omega_p^{(q)} + \omega_p^{(-q)})t\}$  в выражении (2.3.13)<sup>1)</sup>. В отсутствие вырождения частот переходов условие  $\omega_p^{(q)} + \omega_p^{(-q)} = 0$  выполняется только для  $p = p'$  и выражение (2.3.13) принимает более простой вид:

$$\dot{\sigma}^T(t) = -\frac{1}{2} \sum_q \sum_p J^{(q)}(\omega_p^{(q)}) [A_p^{(-q)}, [A_p^{(q)}, \sigma^T(t) - \sigma_0]]. \quad (2.3.15)$$

В выражении (2.3.15) супероператор релаксации инвариантен относительно преобразования в лаб. систему координат. Используя это, мы получаем важный результат для оператора плотности:

<sup>1)</sup> Авторы приводят широкораспространенную аргументацию для обоснования обсуждаемого приближения. Именно такие соображения приводятся и в монографии Абрагама. Однако их недостаточно. Если перейти в лаб. систему координат, то в выражении (2.3.13) зависящих от времени экспонент не останется: несекулярные члены релаксационного оператора, так же как и секулярные члены, будут некоторыми постоянными величинами. Тем не менее во многих случаях секулярное приближение вполне оправдано. Несекулярные члены релаксационного оператора описывают обмен когерентностью между различными невырожденными переходами и могут вызывать обменный сдвиг линий спектра и обменное его сужение. Этими эффектами можно пренебречь, если несекулярные члены релаксационного оператора малы по сравнению с разницей резонансных частот тех двух когерентностей, которые связаны данным конкретным несекулярным членом релаксационного оператора. Анализ этих несекулярных членов, их вклада в эволюцию спинов и проявления в спектрах для случая диполь-дипольного взаимодействия между спинами дан в монографии: Салихов К.М., Семенов А.Г., Цветков Ю.Д. Электронное спиновое эхо и его применение. — Новосибирск: Наука, 1976. — Прим. ред.

$$\dot{\sigma}(t) = -i[\mathcal{H}_0, \sigma(t)] - \hat{\Gamma}\{\sigma(t) - \sigma_0\} \quad (2.3.16)$$

с релаксационным супероператором

$$\hat{\Gamma}\{\sigma\} = \frac{1}{2} \sum_q \sum_p J_q^{(q)}(\omega_p^{(q)}) [A_p^{(-q)}, [A_p^{(q)}, \sigma]]. \quad (2.3.17)$$

Спектральные плотности  $J_q(\omega_p^{(q)})$  на частотах переходов (разрешенных и запрещенных) являются коэффициентами при двойных коммутаторах, в которые входят соответствующие операторы компонент гамильтониана взаимодействия  $\mathcal{H}_1(t)$ .

Выражение (2.3.16) для оператора плотности является основой квантовомеханического рассмотрения одно- и двумерной фурье-спектроскопии.

### 2.3.1.2. Предельное сужение

Предельное сужение характеризует ситуации, когда для всех частот переходов  $\omega_p^{(q)}$  времена корреляции  $\omega_p^{(q)} \tau_c \ll 1$  очень малы. Случайные процессы происходят за времена, которые во много раз короче, чем период ядерной прецессии. При этом спектральная плотность мощности не зависит от частоты в интересующем нас диапазоне:

$$J^{(q)}(\omega_p^{(q)}) = J^{(q)}(0), \quad (2.3.18)$$

и из выражения (2.3.13) получаем релаксационный супероператор

$$\hat{\Gamma}\{\sigma\} = \frac{1}{2} \sum_q J^{(q)}(0) [A^{(-q)}, [A^{(q)}, \sigma]]. \quad (2.3.19)$$

Каждое слагаемое в этой сумме соответствует определенному члену в выражении (2.3.6).

Наконец, если мы примем, что все функции корреляции  $g^{(q)}(\tau)$  являются экспонентами с одним и тем же временем корреляции  $\tau_c$ , то супероператор релаксации принимает простой вид:

$$\hat{\Gamma}\{\sigma\} = \tau_c \overline{\mathcal{H}_1(t)} [\mathcal{H}_1(t), \sigma]. \quad (2.3.20)$$

### 2.3.2. Матричное представление супероператора релаксации

В собственном базисе гамильтониана  $\mathcal{H}_0$  матричное представление основного уравнения (2.3.7) можно записать в виде

$$\dot{\sigma}_{\alpha\alpha'}^T(t) = \sum_{\beta\beta'} \exp\{-i(\omega_{\beta\beta'} - \omega_{\alpha'\alpha})t\} R_{\alpha\alpha'\beta\beta'} (\sigma_{\beta\beta'}^T(t) - \sigma_{0\beta\beta'}). \quad (2.3.21)$$

Члены  $R_{\alpha\alpha'\beta\beta'}$  являются элементами релаксационной суперматрицы Редфилда [2.28]. Их можно выразить через функции спектральной плотности, соответствующие парам матричных элементов гамильтониана  $\mathcal{H}_1(t)$  вида

$$J_{\kappa\lambda\mu\nu}(\omega) = \int_{-\infty}^{\infty} d\tau \exp\{-i\omega\tau\} \overline{\mathcal{H}_1(t)_{\kappa\lambda} \mathcal{H}_1^*(t+\tau)_{\mu\nu}}. \quad (2.3.22)$$

Эти функции можно связать со спектральными плотностями, определяемыми выражением (2.3.12),

$$J_{\kappa\lambda\mu\nu}(\omega) = \sum_{qq'} J^{(q,q')}(\omega) A_{\kappa\lambda}^{(q)} A_{\mu\nu}^{(q')*}. \quad (2.3.23)$$

Элементы матрицы Редфилда  $R_{\alpha\alpha'\beta\beta'}$  в уравнении (2.3.21) можно записать следующим образом [2.28]:

$$R_{\alpha\alpha'\beta\beta'} = \frac{1}{2} \left\{ J_{\alpha\beta\alpha'\beta'}(\omega_{\beta'\alpha'}) + J_{\alpha\beta\alpha'\beta'}(\omega_{\alpha\beta}) - \delta_{\alpha'\beta'} \sum_{\gamma} J_{\gamma\beta\gamma\alpha}(\omega_{\gamma\alpha}) - \right. \\ \left. - \delta_{\alpha\beta} \sum_{\gamma} J_{\gamma\alpha'\gamma\beta'}(\omega_{\alpha'\gamma}) \right\}. \quad (2.3.24)$$

Если пренебречь всеми несекулярными элементами  $R_{\alpha\alpha'\beta\beta'}$  с  $\omega_{\beta'\beta} - \omega_{\alpha'\alpha} \neq 0$ , то общее выражение значительно упрощается<sup>1)</sup>. В этом случае уравнение (2.3.21) превращается в уравнение с не зависящими от времени коэффициентами, которое можно преобразовать обратно в лаб. систему координат без изменения релаксационной матрицы:

$$\dot{\sigma}_{\alpha\alpha'}(t) = -i\omega_{\alpha\alpha'}\sigma_{\alpha\alpha'}(t) + \sum_{\beta\beta'} R_{\alpha\alpha'\beta\beta'}(\sigma_{\beta\beta'}(t) - \sigma_{0\beta\beta'}). \quad (2.3.25)$$

Это уравнение соответствует матричному представлению уравнения (2.3.16).

Пренебрежение несекулярными членами приводит к характерной блочной структуре матрицы Редфилда, что схематически изображено на рис. 2.3.1. Условие  $\omega_{\alpha'\alpha} = \omega_{\beta'\beta}$  может быть выполнено только для переходов с одним и тем же порядком когерентности  $p = \Delta M_{\alpha'\alpha} = \Delta M_{\beta'\beta}$ . Это означает, что не может быть кросс-релаксации между элементами различного порядка.

В отсутствие вырожденных переходов структура релаксационной матрицы еще больше упрощается, так как каждый недиагональный элемент  $\sigma_{\alpha\alpha'}$  при  $\alpha \neq \alpha'$  затухает по экспоненциальному закону со скоростью  $R_{\alpha\alpha'\alpha\alpha'} = -(T_{2\alpha\alpha'})^{-1}$ , что следует из уравнения

$$\dot{\sigma}_{\alpha\alpha'}(t) = -i\omega_{\alpha\alpha'}\sigma_{\alpha\alpha'}(t) + R_{\alpha\alpha'\alpha\alpha'}\sigma_{\alpha\alpha'}(t), \quad (2.3.26a)$$

Решение которого записывается в виде

$$\sigma_{\alpha\alpha'}(t) = \sigma_{\alpha\alpha'}(0) \exp\{-i\omega_{\alpha\alpha'}t\} \exp\{-t/T_{2\alpha\alpha'}\}, \quad (2.3.26b)$$

Константа скорости поперечной релаксации может быть разложена на два вклада, имеющих различную физическую природу [2.27]:

$$T_{2\alpha\alpha'}^{-1} = (T_{2\alpha\alpha'}^a)^{-1} + (T_{2\alpha\alpha'}^{na})^{-1} \quad (2.3.27)$$

<sup>1)</sup> См. примечание на с. 77. — Прим. ред.

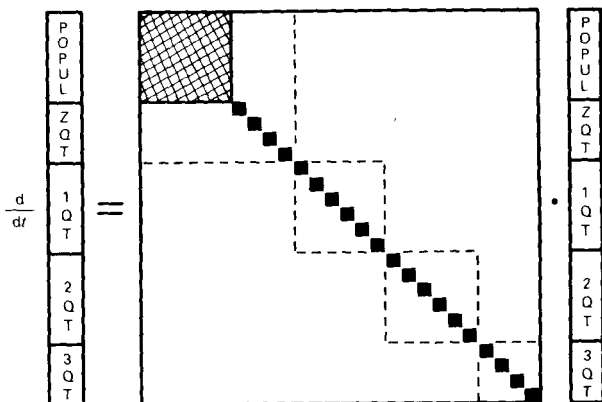


Рис. 2.3.1. Матричное представление супероператора релаксации. Матрица Редфилда  $\mathbf{R}$  имеет блочную структуру вследствие того, что несекулярные вклады не учитываются. Первый блок связывает заселенности и недиагональные элементы с  $\Delta M = 0$  (ZQTs). Каждый последующий блок связывает один порядок  $\Delta M$  недиагональных элементов [одноквантовые переходы (1QTs), двухквантовые (2QTs) и более высоких порядков] между собой. В отсутствие вырожденных переходов поперечная кросс-релаксация отсутствует и все недиагональные элементы релаксируют независимо. В этом случае матрица Редфилда состоит из одного блока, связывающего заселенности, и хвоста диагональных элементов (так называемый «воздушный змей Редфилда»).

где первое слагаемое является адиабатической константой скорости релаксации (которая часто называется секулярным вкладом [2.5]):

$$\begin{aligned}
 (T_{2\alpha\alpha'}^a)^{-1} &= \frac{1}{2} \{ J_{\alpha\alpha\alpha\alpha}(0) - 2J_{\alpha\alpha\alpha'\alpha'}(0) + J_{\alpha'\alpha'\alpha'\alpha'}(0) \} = \\
 &= \frac{1}{2} \int_{-\infty}^{\infty} d\tau \overline{ \mathcal{H}_1(t)_{\alpha\alpha} - \mathcal{H}_1(t)_{\alpha'\alpha'} } [ \mathcal{H}_1(t-\tau)_{\alpha\alpha} - \mathcal{H}_1(t-\tau)_{\alpha'\alpha'} ] ,
 \end{aligned}
 \tag{2.3.28}$$

а второе слагаемое — это неадиабатическая константа скорости релаксации (которая называется несекулярным вкладом или вкладом, обусловленным временем жизни [2.5]):

$$\begin{aligned}
 (T_{2\alpha\alpha'}^{na})^{-1} &= \frac{1}{2} \left\{ \sum_{\gamma \neq \alpha} J_{\alpha\gamma\alpha\gamma}(\omega_{\alpha\gamma}) + \sum_{\gamma \neq \alpha'} J_{\alpha'\gamma\alpha'\gamma}(\omega_{\gamma\alpha'}) \right\} = \\
 &= \frac{1}{2} \left\{ \sum_{\gamma \neq \alpha} W_{\alpha\gamma} + \sum_{\gamma \neq \alpha'} W_{\alpha'\gamma} \right\} .
 \end{aligned}
 \tag{2.3.29}$$

Сюда входят вероятности переходов, определяемые выражениями (2.3.4). Константа скорости адиабатической релаксации определяется флуктуациями разности энергий состояний  $|\alpha\rangle$  и  $|\alpha'\rangle$ , обусловленными случайными возмущениями. Эта релаксация не сопровождается переходами и вызывается возмущениями, которые коммутируют с гамильтонианом  $\mathcal{H}_0$ . В отличие от этого константа скорости неадиабатической релаксации связана с конечным временем жизни состояний  $|\alpha\rangle$  и  $|\alpha'\rangle$ .

Продольная релаксация описывается системой линейных дифференциальных уравнений. Для  $\alpha = \alpha'$  и  $\beta = \beta'$  уравнение (2.3.25) принимает вид

$$\dot{\sigma}_{\alpha\alpha}(t) = + \sum_{\beta} R_{\alpha\alpha\beta\beta}(\sigma_{\beta\beta}(t) - \sigma_{0\beta\beta}). \quad (2.3.30)$$

Подставляя  $\sigma_{\alpha\alpha} = P_{\alpha}$  и  $R_{\alpha\alpha\beta\beta} = W_{\alpha\beta}$ , получаем основное кинетическое уравнение (2.3.3). Временная зависимость каждой населенности описывается линейной комбинацией экспоненциальных функций  $\exp\{\lambda_i t\}$ , в которых  $\lambda_i$  представляют собой собственные значения  $W$ .

### 2.3.3. Конкретные механизмы релаксации

В рамках полуклассического описания релаксации можно выделить два основных класса случайных гамильтонианов  $\mathcal{H}_1(t)$ , в которых взаимодействия или линейны, или билинейны по операторам спиновой системы.

#### 2.3.3.1. Механизмы релаксации первого ранга

Релаксационный гамильтониан линеен по спиновым операторам всякий раз, когда он описывает взаимодействия с магнитными полями, источники которых являются внешними по отношению к спиновой системе. Примерами этого являются:

1. *Зеemanовское взаимодействие.* Скачки молекул модулируют ларморову частоту за счет анизотропии химического экранирования.

2. *Спин-вращательные взаимодействия.* Магнитное поле, создаваемое вращающейся молекулой, модулируется ее реориентациями вследствие столкновений.

3. *Дипольные взаимодействия с «внешними» спинами.* Взаимодействие с электронными или ядерными спинами молекул растворителя модулируется трансляционными и вращательными движениями молекулы.

При полуклассическом подходе все эти взаимодействия можно представить гамильтонианом

$$\mathcal{H}_l(t) = \sum_{k=1}^N \sum_{q=-1}^1 F_k^{(q)}(t) I_k^{(q)}, \quad (2.3.31)$$

в котором первое суммирование производится по ядрам  $k$  соответствующей спиновой системы. Величины  $I_k^{(q)}$  представляют собой неприводимые тензорные операторы первого ранга ( $I_{\bar{k}}$ ,  $I_{kz}$  и  $I_k^{\pm}$ ) ядра  $k$ , а величинам  $F_k^{(q)}(t)$  можно сопоставить сферические компоненты флуктуирующего случайного поля [ $B_{\bar{k}}(t)$ ,  $B_{kz}(t)$ ,  $B_k^{\pm}(t)$ ], действующего на ядро  $k$ :

$$\mathcal{H}_l(t) = - \sum_{k=1}^N \sum_{q=-1}^1 \gamma_k B_k^{(q)}(t) I_k^{(q)}. \quad (2.3.32)$$

Эта идентификация приводит к модели случайного внешнего поля. Корреляции между полями, действующими на спины  $k$  и  $l$ , описываются коэффициентами корреляции

$$C_k^{(q,q')} = \frac{\overline{B_k^{(q)} B_l^{(q')}}}{[\overline{B_k^{(q)} B_k^{(q)}}]^{1/2} [\overline{B_l^{(q')} B_l^{(q')}}]^{1/2}}. \quad (2.3.33)$$

В гл. 9 приведены явные выражения для релаксации, обусловленной случайным внешним полем, в случае слабосвязанной спиновой системы: элементы  $W_{ij}$  матрицы вероятностей переходов  $\mathbf{W}$  в уравнении (2.3.3) содержат члены  $W_{1A}^{\text{RF}}$  и  $W_{1B}^{\text{RF}}$ , описывающие одноквантовые переходы спинов А и В, вызванные случайным полем. Скорости релаксации  $1/T_2$  нуль-, одно- и двухквантовой когерентностей приведены в уравнении (9.4.10). Результаты для сильной связи представлены в работе [2.69].

### 2.3.3.2. Релаксационные механизмы второго ранга

Двумя наиболее важными взаимодействиями, которые билинейны по спиновым операторам наблюдаемой системы, являются внутримолекулярные дипольные и квадрупольные взаимодействия.

1. *Релаксация, обусловленная внутримолекулярными дипольными взаимодействиями.* Дипольный гамильтониан, определяемый выражением (2.2.17), может стать флуктуирующим из-за случайных молекулярных вращений, модулирующих функции  $F_k^{(q)}(t)$ . В случае изотропных движений со временем корреляции  $\tau_c$  можно найти соответствующие спектральные плотности мощности [выражение (2.3.12) при  $q = -q'$ ]:

$$J_{kl}^{(0)}(\omega) = \frac{12}{15} J_{kl}(\omega),$$

$$J_{kl}^{(1)}(\omega) = \frac{2}{15} J_{kl}(\omega),$$

$$J_{kl}^{(2)}(\omega) = \frac{8}{15} J_{kl}(\omega),$$

где

$$J_{kl}(\omega) = \frac{2\tau_c^{kl}}{1 + \omega^2(\tau_c^{kl})^2}. \quad (2.3.34)$$

Вычисление выражения (2.3.24) для слабосвязанной двухспиновой системы приводит к вероятностям переходов, входящим в (9.7.4), и к скорости поперечной релаксации в (9.4.7). Соответствующие выражения для сильносвязанных систем приведены в [2.69].

2. *Квадрупольная релаксация.* Подобным же образом, используя разложение квадрупольного гамильтониана по неприводимым тензорным операторам, может быть рассчитана и скорость квадрупольной релаксации [2.26].

## 2.4. Спиновая динамика, обусловленная химическими реакциями

Химические реакции и обменные процессы очень схожи с явлением релаксации. Они также определяются необратимыми случайными процессами. Химические процессы, такие, как внутренние вращения в молекулах, перемещение связей, валентная изомеризация, химический обмен и химические реакции произвольной сложности, могут привести к обмену ядер между неэквивалентными электронными окружениями и вызвать характерные изменения в спектре магнитного резонанса.

Системы с обменом, находящиеся в *динамическом равновесии*, исследовались с давних пор, начало чему было положено знаменитой работой Гутовского, Мак-Колла и Сликтера [2.35]. Одним из достоинств ЯМР является возможность получения информации о кинетике процесса из изучения систем, находящихся в химическом равновесии. Действительно, большая часть современных знаний о химическом обмене была получена с помощью магнитного резонанса. Обширная литература по этому предмету собрана в многочисленных обзорных статьях и специальных главах солидных трактатов по ЯМР [2.26, 2.36—2.44]. Хорошо известно влияние реакций «обменного типа» на спектры ЯМР: слияние линий, обменное сужение, когда спектры характеризуются усредненными спектральными параметрами.

Помимо равновесных реакций методами ЯМР можно исследовать и *нестационарные* химические реакции. В этом случае система сначала переводится в химически неравновесное состояние и затем ее переход к равновесию наблюдается как функция времени. Неравновесное состояние может быть создано методом остановленного потока [2.45—2.52], оптически индуцированными фотореакциями в связи с химически индуцированной динамической поляризацией ядер [2.53—2.56] или внезапным изменением параметра, влияющего на химическое равновесие. Преимущества фурье-спектроскопии как метода измерения параметров переходных процессов не вызывают сомнений [2.57].

В данном разделе мы приведем достаточно общий математический формализм для описания эффектов как равновесного, так и нестационарного обмена в магнитном резонансе. В наиболее ранних исследованиях химического обмена рассматривались главным образом равновесные процессы. Здесь мы хотели бы выделить не столько традиционные вопросы, связанные с химическим обменом, сколько подчеркнуть изменения, необходимые для описания нестационарных явлений и химических реакций более высоких порядков. Сначала, в разд. 2.4.1, мы дадим обзор матричного формализма классической кинетики, с помощью которого можно описать реакции более высоких порядков. Затем, в разд. 2.4.2, мы рассмотрим модифицированные уравнения Блоха для случаев нестационарных и равновесных химических реакций первого и более высоких порядков. Наконец, в разд. 2.4.3 развивается общий формализм на основе оператора плотности для описания сложных спиновых систем, участвующих в нестационарных химических реакциях произвольного порядка.

### 2.4.1. Описание схем реакций в классической кинетике

Предположим, что  $J$  сортов молекул  $A_j$  участвуют в  $L$  обратимых реакциях. Прямые и обратные реакции при этом рассматриваются как отдельные реакции, поскольку в химически неравновесном состоянии их скорости различны. Обозначим с помощью  $l = 1, 2, \dots, L$  прямые реакции и  $l = L + 1, L + 2, \dots, 2L$  соответствующие им обратные реакции. Тогда стехиометрию реакции можно описать с помощью  $2L$  линейных уравнений [2.57—2.60]

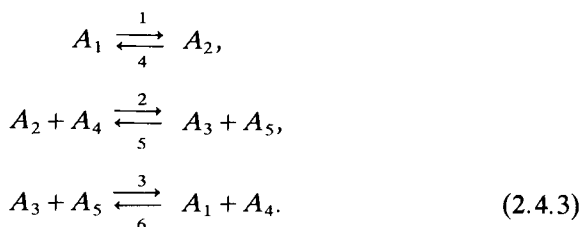
$$\tilde{\mathbf{A}}\mathbf{N} = 0, \quad (2.4.1)$$

где  $\tilde{\mathbf{A}}$  — вектор-строка  $J$  частиц  $A_j$ , а  $\mathbf{N}$  — прямоугольная *стехиометрическая матрица* размером  $J \times 2L$ . Элемент  $v_{jl}$  матрицы  $\mathbf{N}$  яв-

ляется стехиометрическим коэффициентом для частиц  $A_j$  в реакции  $l$ . В явном виде уравнение (2.4.1) описывает систему  $2L$  химических реакций

$$\begin{aligned} v_{11}A_1 + v_{21}A_2 + \dots v_{j1}A_j &= 0, \\ v_{12}A_1 + v_{22}A_2 + \dots v_{j2}A_j &= 0, \\ \vdots & \\ v_{1,2L}A_1 + v_{2,2L}A_2 + \dots v_{j,2L}A_j &= 0. \end{aligned} \quad (2.4.2)$$

В качестве примера рассмотрим быструю кето-енольную таутомеризацию ацетилацетона (2,4-пропандиона) в присутствии диэтиламина, которую исследовали Ривс и Шнайдер методами ЯМР [2.61, 2.62]. В реакции участвуют следующие частицы:  $A_1 = \text{CH}_3\text{COCH}_2\text{COCH}_3$  (кето-форма ацетилацетона),  $A_2 = \text{CH}_3\text{C}(\text{OH})^{\ominus}\text{CHCOCH}_3$  (енольная форма ацетилацетона),  $A_3 = \text{CH}_3\text{COCHCOCH}_3$  (енолят),  $A_4 = (\text{CH}_3\text{CH}_2)_2\text{NH}$  (диэтиламин),  $A_5 = (\text{CH}_3\text{CH}_2)_2\text{N}^{\oplus}\text{H}_2$  (ион диэтиламмония). Необходимо учесть следующие реакции:



Обозначая прямые реакции ( $\rightarrow$ ) как  $l = 1, \dots, 3$ , а обратные реакции ( $\leftarrow$ ) как  $l = 4 \dots 6$ , получаем систему стехиометрических уравнений

$$(A_1 A_2 A_3 A_4 A_5) \cdot \begin{pmatrix} -1 & 0 & 1 & 1 & 0 & -1 \\ 1 & -1 & 0 & -1 & 1 & 0 \\ 0 & 1 & -1 & 0 & -1 & 1 \\ 0 & -1 & 1 & 0 & 1 & -1 \\ 0 & 1 & -1 & 0 & -1 & 1 \end{pmatrix} = 0 \quad (2.4.4)$$

со стехиометрической матрицей  $\mathbf{N}$  размерностью  $5 \times 6$ .

Для определения стадии, достигнутой реакцией, вводится *степень превращения*  $\xi_l(t)$  реакции  $l$ , измеряемая в моль/литр, которая представляет собой число молекулярных весов, прореагировавших за время  $t$ , в единице объема [2.60]. Вводя вектор  $\xi(t)$ , включающий в себя  $2L$  степеней превращения, можно записать зависящий от времени вектор концентрации  $[\mathbf{A}](t)$  в виде

$$[\mathbf{A}](t) = [\mathbf{A}](0) + \mathbf{N}\xi(t). \quad (2.4.5)$$

Тогда скорость изменения концентрации определяется производной по времени

$$[\dot{\mathbf{A}}](t) = \mathbf{N}\dot{\xi}(t). \quad (2.4.6)$$

Элемент  $\xi_l(t)$  вектора  $\dot{\xi}(t)$  называется *скоростью реакции  $l$*  и измеряется в моль  $\cdot$  л $^{-1}$   $\cdot$  с $^{-1}$ .

Иногда удобно различать реагенты и конечные продукты в стехиометрической матрице. Для реагентов стехиометрические коэффициенты  $\nu_{jl}$  отрицательны, а для продуктов реакции положительны. Собирая все положительные коэффициенты  $\nu_{jl}^+$  в матрицу  $\mathbf{N}^+$ , а модули  $|\nu_{jl}^-|$  отрицательных коэффициентов в матрицу  $\mathbf{N}^-$ , получаем

$$\mathbf{N} = \mathbf{N}^+ - \mathbf{N}^-. \quad (2.4.7)$$

Например, для рассмотренной выше кето-енольной таутомеризации это дает

$$\mathbf{N} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 1 & 1 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 1 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} - \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 1 & 0 & 1 & 0 \end{pmatrix} =$$

$$= \mathbf{N}^+ - \mathbf{N}^- \quad (2.4.8)$$

Для каждой реакции  $l$  ее скорость  $\xi_l(t)$  имеет характерную зависимость от концентрации  $[A_j]$ . Во многих случаях наблюдаемые реакции являются многоступенчатыми и скорость реакции  $\xi$  можно выразить при помощи так называемого закона действующих масс. При этом скорость реакции определяется концентрациями реагентов  $[A_j]$ , а также их стехиометрическими коэффициентами  $\nu_{jl}$  и записывается в виде

$$\xi_l = k_l \prod_{j=1}^J [A_j]^{|\nu_{jl}|}. \quad (2.4.9)$$

Коэффициент  $k_l$  является *константой скорости* реакции  $l$ .

Подстановка в уравнение (2.4.6) какого-либо выражения, определяющего скорость реакции, например (2.4.9), дает систему нелинейных дифференциальных уравнений для  $J$  концентраций или  $2L$  степеней превращения. Решение этой системы, за исключением простейших случаев, когда его можно найти аналитически, требует привлечения методов численного интегрирования или использования упрощающих предположений, основанных на соображениях, связанных с химическими процессами.

Кинетические уравнения нетрудно решить для химических реакций первого порядка. В этом случае скорость реакции  $\xi_{jr}$  превращения частиц  $A_j$  в  $A_r$  пропорциональна концентрации реагента  $[A_j]$ :

$$\dot{\xi}_{jr} = k_{jr}[A_j]. \quad (2.4.10)$$

При этом зависимость концентрации  $[A_j]$  от времени дается уравнением

$$\frac{d}{dt}[A_j](t) = -\left(\sum_{r \neq j} k_{jr}\right)[A_j](t) + \sum_{r \neq j} k_{rj}[A_r](t). \quad (2.4.11)$$

Определяя кинетическую матрицу  $K$  размерностью  $J \times J$  с элементами

$$\begin{aligned} K_{jr} &= k_{rj}, & r \neq j, \\ K_{jj} &= -\sum_{r \neq j} k_{jr}, \end{aligned} \quad (2.4.12)$$

уравнение (2.4.11) можно записать в матричной форме:

$$\frac{d}{dt}[\mathbf{A}] = K[\mathbf{A}]; \quad (2.4.13)$$

формальное решение этого уравнения имеет вид

$$[\mathbf{A}](t) = e^{Kt}[\mathbf{A}](0). \quad (2.4.14)$$

## 2.4.2. Обмен в системах без спин-спинового взаимодействия

Проявления химического обмена в спиновых системах без спин-спинового взаимодействия могут быть описаны модифицированными уравнениями Блоха. Эти уравнения часто называются уравнениями Мак-Коннелла. Они были получены в работах [2.35, 2.63—2.65] для обменных реакций первого порядка. Сначала мы суммируем эти результаты, а затем обобщим модифицированные уравнения Блоха на односпиновые системы, участвующие в реакциях более высокого порядка.

### 2.4.2.1. Модифицированные уравнения Блоха для реакций первого порядка

Намагниченность  $M_j$  химических частиц с индексом  $j$ , не участвующих в химических реакциях, подчиняется обычным уравнениям Бло-

ха [см. уравнение (2.3.1)]

$$\frac{d}{dt} \mathbf{M}_j(t) = \gamma(1 - \sigma_j) \mathbf{M}_j(t) \times \mathbf{B}(t) - \mathbf{R}_j \{ \mathbf{M}_j(t) - \mathbf{M}_{j0} \}; \quad (2.4.15)$$

здесь  $\sigma_j$  — константа химического экранирования и  $\mathbf{R}_j$  — релаксационная матрица [см. уравнение (2.3.2)]:

$$\mathbf{R}_j = \begin{pmatrix} 1/T_{2j} & 0 & 0 \\ 0 & 1/T_{2j} & 0 \\ 0 & 0 & 1/T_{1j} \end{pmatrix}. \quad (2.4.16)$$

Совокупность химических реакций с участием  $J$  сортов частиц вызывает перенос намагниченности между различными частицами и связывает  $J$  уравнений типа (2.4.15). С учетом химической динамики, описываемой уравнением (2.4.13), получаем модифицированные уравнения Блоха

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} \mathbf{M}_j(t) = & \gamma(1 - \sigma_j) \mathbf{M}_j(t) \times \mathbf{B}(t) - \mathbf{R}_j \{ \mathbf{M}_j(t) - \mathbf{M}_{j0}(t) \} + \\ & + \sum_r K_{jr} \mathbf{M}_r(t), \end{aligned} \quad (2.4.17)$$

где элементы  $K_{jr}$  кинетической матрицы  $\mathbf{K}$  связаны соотношением (2.4.12) с константами скорости химических реакций  $k_{rj}$ . Компонента  $z$ -намагниченности в состоянии *магнитного* равновесия  $M_{j0}$  пропорциональна мгновенной концентрации  $[A_j](t)$ :

$$M_{j0}(t) = M_0 \frac{[A_j](t)}{\sum_k [A_k]}. \quad (2.4.18)$$

В рамках одно- и двумерной фурье-спектроскопии химические процессы обычно рассматривают в отсутствие РЧ-полей, в течение одного или нескольких периодов свободной прецессии. В этих интервалах компоненты поперечной и продольной намагниченности, определенные в системе координат, вращающейся с частотой  $\omega_{\text{г.ф.}}$ , эволюционируют независимо в соответствии со следующими уравнениями:

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} M_j^+ &= \left( i\Omega_j - \frac{1}{T_{2j}} \right) M_j^+ + \sum_r K_{jr} M_r^+, \\ \frac{d}{dt} M_{jz} &= -\frac{1}{T_{1j}} (M_{jz} - M_{j0}(t)) + \sum_r K_{jr} M_{rz}, \end{aligned} \quad (2.4.19)$$

где  $M_j^+ = M_{jx} + iM_{jy}$  и  $\Omega_j = -\gamma(1 - \sigma_j)B_0 - \omega_{\text{г.ф.}}$  — химический сдвиг

в единицах частоты. Эти уравнения принято записывать в матричном виде:

$$\frac{d}{dt} \mathbf{M}^+(t) = \mathbf{L}^+ \mathbf{M}^+(t), \quad (2.4.20)$$

$$\frac{d}{dt} \mathbf{M}_z(t) = \mathbf{L} \{ \mathbf{M}_z(t) - \mathbf{M}_0(t) \} + \mathbf{K} \mathbf{M}_0(t). \quad (2.4.21)$$

Векторы намагниченности  $\mathbf{M}^+$ ,  $\mathbf{M}_z$  и  $\mathbf{M}_0$  включают в себя компоненты намагниченности  $M_j^+$ ,  $M_{jz}$  и  $M_{j0}$  всех  $J$  частиц, участвующих в химической реакции. При химическом равновесии последний член в уравнении (2.4.21) равен нулю.

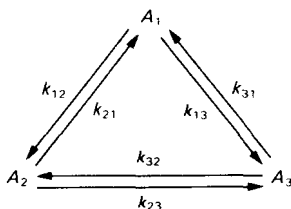
Матрицы  $\mathbf{L}^+$  и  $\mathbf{L}$  описывают прецессию, релаксацию и химическую кинетику:

$$\mathbf{L}^+ = i\mathbf{\Omega} - \mathbf{A} + \mathbf{K}, \quad (2.4.22)$$

$$\mathbf{L} = -\mathbf{R} + \mathbf{K}. \quad (2.4.23)$$

Матрица частот прецессии  $\mathbf{\Omega}$  диагональна; в отсутствие вырожденных переходов матрица  $\mathbf{A}$ , определяющая поперечную релаксацию, также диагональна и ее элементы равны  $\lambda_{ij} = \delta_{ij} T_{2j}^{-1}$ . Кросс-релаксация между ядрами, принадлежащими различным химическим соединениям, представлена недиагональными элементами матрицы продольной релаксации  $\mathbf{R}$ .

В качестве примера рассмотрим систему, состоящую из частиц трех видов, в которой происходят обменные реакции первого порядка при  $k_{ij} = K_{ji}$ :



Компоненты поперечной намагниченности эволюционируют во времени в соответствии с уравнением (2.4.20), которое в этом случае имеет вид

$$\begin{pmatrix} \dot{M}_1^+ \\ \dot{M}_2^+ \\ \dot{M}_3^+ \end{pmatrix} = \left\{ i \begin{bmatrix} \Omega_1 & 0 & 0 \\ 0 & \Omega_2 & 0 \\ 0 & 0 & \Omega_3 \end{bmatrix} - \begin{bmatrix} T_{2(1)}^{-1} & 0 & 0 \\ 0 & T_{2(2)}^{-1} & 0 \\ 0 & 0 & T_{2(3)}^{-1} \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} -k_{12} - k_{13} & k_{21} & k_{31} \\ k_{12} & -k_{21} - k_{23} & k_{32} \\ k_{13} & k_{21} & -k_{31} - k_{32} \end{bmatrix} \right\} \begin{pmatrix} M_1^+ \\ M_2^+ \\ M_3^+ \end{pmatrix}. \quad (2.4.24)$$

Эволюция компонент продольной намагниченности описывается с помощью уравнений, аналогичных (2.4.21) и (2.4.23).

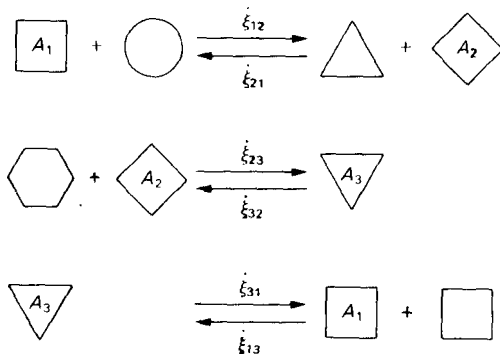
В системах, которые не находятся в химическом равновесии, равновесная намагниченность  $M_{j0}$ , относящаяся к частицам  $A_j$ , зависит от времени, поскольку она пропорциональна концентрации  $[A_j]$  [уравнение (2.4.18)]. Но для системы, находящейся в динамическом химическом равновесии, благодаря микроскопической обратимости суммарный эффект обмена равновесной намагниченности  $M_0$  равен нулю, и уравнение (2.4.21) принимает более простой вид:

$$\frac{d}{dt} \Delta \mathbf{M} = \mathbf{L} \Delta \mathbf{M}, \quad (2.4.25)$$

где  $\Delta \mathbf{M} = \mathbf{M}_z - \mathbf{M}_0$  представляет отклонение от бальцмановского распределения ядерных поляризаций в системе с постоянными концентрациями частиц разного сорта.

#### 2.4.2.2. Реакции более высоких порядков для спиновых систем без спин-спинового взаимодействия

Невзаимодействующие спины, вовлеченные в реакции более высоких порядков, можно рассматривать как «метки», которые проходят через различные молекулярные окружения. Рассмотрим, например, один выделенный ядерный спин. Его траектория в реакции будет описываться с помощью  $J$  различных молекулярных окружений, обозначенных  $A_1 \dots A_J$ , и скоростей реакций  $\xi_{rj}$ , которые переводят окружение  $A_r$  в окружение  $A_j$ . Такую схему реакций можно изобразить символически следующим образом:



С точки зрения ядра-метки эта ситуация очень похожа на систему реакций первого порядка, за исключением того, что скорости реак-

ций, которые выражаются как производные  $\dot{\xi}_{rj}(t)$  степеней превращения, зависят (линейно или нелинейно) от концентрации всех частиц, находящихся в растворе, и могут меняться с течением времени. Эти скорости можно вычислить в явном виде, решив систему кинетических уравнений в соответствии с теорией, рассмотренной в разд. 2.4.1.

Для того чтобы получить уравнения, эквивалентные уравнениям (2.4.20) и (2.4.21), введем эффективные «константы» скорости реакций  $k_{rj}(t)$ , определив их как отношение скоростей реакции  $\dot{\xi}_{rj}(t)$  к концентрации реагирующей молекулы  $[A_r](t)$ :

$$k_{rj}(t) = \frac{\dot{\xi}_{rj}(t)}{[A_r](t)}. \quad (2.4.26)$$

Далее с помощью (2.4.12) можно определить кинетическую матрицу  $\mathbf{K}(t)$  «псевдо»первого порядка и достичь *формального* сходства с истинными реакциями первого порядка. Получаем следующие дифференциальные уравнения:

$$\frac{d}{dt} \mathbf{M}^+(t) = \mathbf{L}^+(t) \mathbf{M}^+(t), \quad (2.4.27)$$

$$\frac{d}{dt} \mathbf{M}_z(t) = \mathbf{L}(t) \{ \mathbf{M}_z(t) - \mathbf{M}_0(t) \} + \mathbf{K}(t) \mathbf{M}_0(t). \quad (2.4.28)$$

Эти уравнения аналогичны уравнениям (2.4.20) и (2.4.21), за исключением того факта, что теперь  $\mathbf{L}^+$  и  $\mathbf{L}$  зависят от времени.

При *химическом равновесии* концентрации  $[A_r]$  и скорости реакций  $\dot{\xi}_{rj}$  не зависят от времени и кинетическая матрица  $\mathbf{K}$  также становится не зависящей от времени. Таким образом, при химическом равновесии влияние совокупности реакций более высоких порядков на параметры магнитного резонанса полностью идентично влиянию реакций первого порядка при условии, что в рассмотрение включены только односпиновые системы.

### 2.4.3. Применение оператора плотности для описания обменивающихся систем со спин-спиновым взаимодействием

Классический подход, основанный на использовании модифицированных уравнений Блоха, становится непригодным при переходе к системам, состоящим из нескольких ядерных спинов, связанных

между собой скалярными взаимодействиями. В этом случае следует обратиться к формализму матрицы плотности, который усложняется из-за наличия нескольких сортов частиц и их химических превращений.

Общее уравнение для оператора плотности для  $J$  различных сортов молекул, участвующих в  $L$  связанных химических реакциях, было выведено Кюне и др. [2.57, уравнение (11a)] и имеет следующий вид:

$$\begin{aligned} \dot{\sigma}_j = & -i[\mathcal{H}_j, \sigma_j] - \hat{\Gamma}_j\{\sigma_j - \sigma_{j0}\} - \frac{\sigma_j}{[A_j]} \sum_{l=1}^{2L} \nu_{jl}^+ \xi_l + \\ & + \frac{1}{[A_j]} \sum_{l=1}^{2L} \nu_{jl}^+ \xi_l \text{Tr}^{(j)} \left\{ R_l \bigotimes_{k=1}^J (\sigma_k)^{\otimes \nu_{kl}} R_l^{-1} \right\}. \quad (2.4.29) \end{aligned}$$

Это уравнение пригодно для описания очень сложных случаев; лаконичная форма его записи требует некоторых пояснений. Здесь  $\sigma_j$  обозначает оператор плотности молекул сорта  $j$ ,  $\mathcal{H}_j$  — соответствующий гамильтониан, а  $\hat{\Gamma}_j$  — супероператор релаксации. Третий член в уравнении (2.4.29) отражает уменьшение  $\sigma_j$  за счет химических реакций, в которых молекула  $A_j$  участвует в качестве реагента. Поскольку  $\sigma_j$  представляет собой, как правило, нормированный оператор плотности ( $\text{Tr} \sigma = 1$ ), для получения изменения в  $\sigma_j$  необходимо разделить скорости реакций  $\xi_l$  на концентрацию  $[A_j]$ . Кроме того, в третий член уравнения (2.4.29) входит стехиометрический коэффициент  $\nu_{jl}^+$  (а не  $\nu_{jl}$ ).

Последний, наиболее сложный член описывает увеличение  $\sigma_j$  за счет химических реакций, приводящих к образованию в качестве продукта реакции молекулы  $A_j$ . Выражение

$$\bigotimes_{k=1}^J (\sigma_k)^{\otimes \nu_{kl}} = \sigma_l^{\dagger},$$

в котором коэффициент  $\nu_{kl} = 1/2\{| \nu_{kl} | - \nu_{kl}\}$  отличен от нуля лишь для реагентов (т. е. для молекул с отрицательным стехиометрическим коэффициентом), представляет собой оператор плотности переходного комплекса реакции  $l$ , выраженный в «пространстве взаимодействия Лиувилля», которое образовано прямым произведением пространств Лиувилля всех молекул « $k$ », участвующих в реакции в качестве реагентов с коэффициентами  $\nu_{kl}$  (рис. 2.4.1). Полученное прямое произведение операторов плотности  $\sigma_k$  обозначается символом  $\bigotimes$ . Если  $\nu_{kl} > 1$ , то в прямое произведение один и тот же оператор плотности  $\sigma_k$  входит несколько раз (это указывается как показатель степени  $\bigotimes \nu_{kl}$ ).  $R_l$  — оператор перестановки, кото-

рый преобразует оператор плотности реагента, участвующего в реакции  $l$ , в оператор плотности продукта реакции. Для того чтобы получить вклад в  $\sigma_j$ , необходимо взять след по всем пространствам, за исключением пространства одной молекулы  $A_j$ . Умножение на  $v_{jl}^+ \xi_l$  и деление на  $[A_j]$  произведено с теми же целями, что и в третьем члене.

Нелинейное уравнение для оператора плотности (2.4.29) является вполне общим, в частности оно не учитывает высокотемпературное приближение, которое справедливо почти во всех случаях в магнитном резонансе. В рамках этого приближения равновесная матрица плотности спиновых систем практически совпадает с единичной, а компоненты поперечной намагниченности, возникающие в процессе эксперимента, соответственно малы. Следовательно, в хорошем приближении [2.66, 2.67] уравнение (2.4.29) можно линеаризовать. Определим отклонения  $\sigma'_k(t)$  от единичного оператора:

$$\sigma_k(t) = \frac{\mathbb{1}_k}{\text{tr}\{\mathbb{1}_k\}} + \sigma'_k(t) \quad (2.4.30)$$

и подставим это выражение в уравнение (2.4.29). Пренебрегая всеми членами более высокого порядка по малым отклонениям  $\sigma'_k(t)$ , получаем следующее уравнение:

$$\begin{aligned} \dot{\sigma}'_j = & -i[\mathcal{H}_j, \sigma'_j] - \tilde{\Gamma}_j\{\sigma'_j - \sigma'_{j0}\} - \frac{\sigma'_j}{[A_j]} \sum_{l=1}^{2L} v_{jl}^+ \xi_l(t) + \\ & + \frac{1}{[A_j]} \sum_{l=1}^{2L} v_{jl}^+ \xi_l(t) \text{Tr}^{(j)} \left\{ R_l \bigoplus_{k=1}^J \sigma'_k(t) \bigoplus_{k=1}^J R_l^{-1} \right\}. \end{aligned} \quad (2.4.31)$$

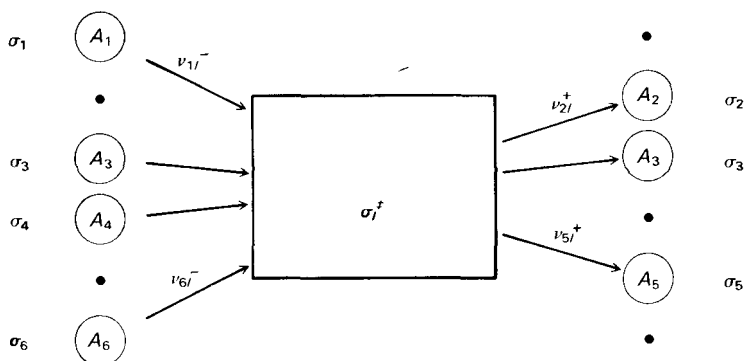


Рис. 2.4.1. Схематическое представление преобразования оператора плотности в течение химической реакции  $l$ .  $\sigma_1, \dots, \sigma_k$  — операторы плотности отдельных реагентов,  $\sigma_l^*$  — составной оператор плотности  $l$ .

В дальнейшем будем опускать штрих в обозначении оператора плотности  $\sigma'$ . Обозначения, входящие в последний член уравнения (2.4.31), нуждаются в пояснении. Символ  $\sigma_k(t)^{\oplus \nu_{ki}}$  указывает на то, что образуется прямая сумма такого числа копий матрицы  $\sigma_k(t)$ , какое необходимо для стехиометрического коэффициента  $\nu_{ki}$ . Затем полученные матрицы реагентов объединяем прямым суммированием  $\oplus_{k=1}^J$ , перегруппировываем оператором реакции  $R_l$  и берем частичный след  $\text{Tr}^{(l)}$  для определения увеличения  $\sigma_j(t)$ , обусловленного реакцией  $l$ .

Прямое суммирование, использованное выше, соответствует введению в рассмотрение представления так называемого составного пространства Лиувилля. В реальных ситуациях мы можем вполне обосновано предположить, что ядерные спиновые функции, относящиеся к различным молекулам, не коррелируют. Тогда всю систему можно полностью описать операторами плотности  $\sigma_j$   $J$  отдельных компонент. Составляя прямую сумму этих операторов, можно получить *составной оператор плотности*  $\sigma^c$ :

$$\sigma^c(t) = \bigoplus_{j=1}^J \sigma_j(t), \quad (2.4.32)$$

который можно рассматривать как вектор в *составном пространстве Лиувилля*  $\mathcal{L}^c$ , которое в свою очередь определяется как прямая сумма молекулярных пространств Лиувилля:

$$\mathcal{L}^c = \bigoplus_{j=1}^J \mathcal{L}_j \quad (2.4.33)$$

размерностью  $d^c = \sum_{j=1}^J d_j$ . Заметное уменьшение размерности  $\mathcal{L}^c$  по сравнению с прямым произведением пространства Лиувилля  $\mathcal{L}$  имеет существенное значение для численного решения уравнения движения оператора плотности [2.68]. Например, вычисление следа  $\text{Tr}^{(l)}$  проводится отбрасыванием всех компонент за исключением одной, лежащей в подпространстве  $\mathcal{L}_j$ .

Остается вывести основное уравнение для составного оператора плотности  $\sigma^c$ . Его удобно представить в (супер) матричной форме. Тогда составной оператор плотности преобразуется в вектор-столбец  $\sigma^c$ , образованный размещением вектор-столбцов  $\sigma_j$ , представляющих операторы плотности компонент (см. рис. 2.1.1), в один столбец.

Таким образом, искомое основное уравнение можно записать в виде

$$\frac{d}{dt} \sigma^c = \{-i \hat{\mathcal{H}}_0^c - \hat{\Gamma}^c + \hat{\Sigma}^c\} \sigma^c + \hat{\Gamma}^c \sigma_0^c. \quad (2.4.34)$$

Структура этого уравнения схематически показана на рис. 2.4.2. Суперматрица гамильтониана  $\hat{\mathcal{H}}_0^c$  и суперматрица релаксации  $\hat{\Gamma}^c$  образованы прямым суммированием соответствующих суперматриц молекул, составляющих систему. Они имеют блок-диагональную структуру. Супероператор обмена  $\hat{\Xi}^c$ , который описывает все химические превращения, не имеет блочной структуры, поскольку он связывает операторы плотности  $\sigma_j$ .

Теперь мы можем непосредственно записать явное выражение для супероператора  $\hat{\Xi}$ . Используя составной оператор плотности, уравнение (2.4.31) можно переписать в виде

$$\dot{\sigma}_j(t) = -i\hat{\mathcal{H}}_j\sigma_j(t) - \hat{\Gamma}_j\{\sigma_j(t) - \sigma_{j0}\} + \hat{\Xi}_j(t)\sigma^c(t), \quad (2.4.35)$$

где

$$\begin{aligned} \hat{\Xi}_j(t)\sigma^c(t) = & -\frac{1}{[A_j](t)} \sum_{i=1}^{2L} v_{ji}^+ \dot{\xi}_i(t) \sigma_j(t) + \\ & + \frac{1}{[A_j](t)} \sum_{i=1}^{2L} v_{ji}^+ \dot{\xi}_i(t) \text{tr}^{(j)} \left\{ R_i \bigoplus_{k=1}^J \sigma_k(t)^{\oplus v_{ik}} R_i^{-1} \right\}. \end{aligned} \quad (2.4.36)$$

Полный супероператор обмена  $\hat{\Xi}^c$  в окончательном виде запишется как сумма:

$$\hat{\Xi}^c = \sum_{j=1}^J \hat{\Xi}_j. \quad (2.4.37)$$

Выражение (2.4.37) дает в явном виде супероператор обмена в пределе высоких температур. Для химически неравновесных систем супероператор обмена  $\hat{\Xi}^c(t)$  зависит от времени через концентрации  $[A_j](t)$  и скорости реакций  $\dot{\xi}_i(t)$ .

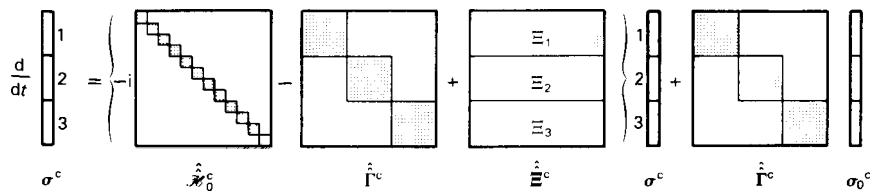


Рис. 2.4.2. Наглядное представление уравнения для оператора плотности системы с химическим обменом [уравнение (2.4.34)]. Коммутатор  $\hat{\mathcal{H}}_0^c$  в соответствующем собственном базисе молекул  $A_j$  является диагональным. Если пренебречь межмолекулярной кросс-релаксацией, то релаксационная суперматрица  $\hat{\Gamma}^c$  имеет блочную структуру, как показано на рисунке. Супероператор обмена  $\hat{\Xi}^c$ , отображающий химические преобразования молекул, представлен суперматрицей с диагональными и недиагональными блоками, не равными нулю.

### 2.4.4. Уравнение для оператора плотности и супероператор обмена для реакций первого порядка

Для реакций первого порядка (или псевдопервого порядка) можно получить упрощенные выражения для супероператора обмена  $\hat{\Xi}$ . Следуя уравнению (2.4.10), опишем схему реакций при помощи констант скорости  $k_{jr}$ . Тогда для не зависящего от концентрации оператора плотности уравнение (2.4.31) можно переписать в виде

$$\dot{\sigma}_j = -i[\mathcal{H}_j, \sigma_j] - \hat{\Gamma}_j\{\sigma_j - \sigma_{j0}\} + \sum_{r \neq j} \frac{[A_r](t)}{[A_j](t)} k_{rj} \{R_{rj} \sigma_r R_{rj}^{-1} - \sigma_j\}. \quad (2.4.38)$$

В этом случае элементы супероператора обмена  $\hat{\Xi}$  в уравнении (2.4.36) записываются в явном виде следующим образом:

$$\begin{aligned} \Xi(t)_{j\alpha\alpha', s\beta\beta'} = & (1 - \delta_{js}) k_{sj} \frac{[A_s](t)}{[A_j](t)} (R_{sj})_{\alpha\beta} (R_{sj}^{-1})_{\beta'\alpha'} - \\ & - \delta_{js} \delta_{\alpha\beta} \delta_{\alpha'\beta'} \left( \sum_{r \neq j} k_{rj} \frac{[A_r](t)}{[A_j](t)} \right). \end{aligned} \quad (2.4.39)$$

Тройной индекс  $j\alpha\alpha'$  относится к матричному элементу  $\alpha\alpha'$  оператора плотности  $\sigma_j$  продуктов реакции  $j$ , а  $\Xi(t)_{j\alpha\alpha', s\beta\beta'}$  описывает скорость перехода от матричного элемента  $\sigma_{s\beta\beta'}$  к элементу  $\sigma_{j\alpha\alpha'}$ . Как видно из уравнения (2.4.38), супероператор обмена для неравновесных реакций зависит от времени даже в случае реакций первого порядка.

При химическом равновесии, учитывая условие равновесия  $[A_r] k_{rj} = [A_j] k_{jr}$ , уравнение (2.4.38) можно переписать в более простом виде:

$$\dot{\sigma}_j = -i[\mathcal{H}_j, \sigma_j] - \hat{\Gamma}_j\{\sigma_j - \sigma_{j0}\} + \sum_{r \neq j} k_{jr} \{R_{rj} \sigma_r R_{rj}^{-1} - \sigma_j\}. \quad (2.4.40)$$

Это уравнение обычно применяется при исследовании методом ЯМР широкого круга обменных процессов в условиях химического равновесия. Следует обратить внимание на неожиданное появление в уравнении (2.4.40) вместо  $k_{rj}$  константы скорости  $k_{jr}$ , описывающей превращение молекулы  $A_j$  в  $A_r$  в ходе реакции. Это связано с использованием оператора плотности, не зависящего от концентрации.

Можно получить не зависящий от времени супероператор обмена даже для *неравновесных реакций*, если ввести зависящий от концентрации оператор плотности

$$\sigma_j^\square = [A_j] \sigma_j, \quad (2.4.41)$$

который пропорционален концентрации  $[A_j]$ .

Уравнения движения различны для  $\sigma_j$  и  $\sigma_j^\square$ . Это следует из соотношения между их производными по времени

$$\dot{\sigma}_j^\square = [A_j]\dot{\sigma}_j + [\dot{A}_j]\sigma_j, \quad (2.4.42)$$

которое становится существенным при изучении неравновесных реакций с зависящими от времени концентрациями. Отсюда находим

$$\dot{\sigma}_j^\square = -i[\mathcal{H}_j, \sigma_j^\square] - \hat{\Gamma}_j\{\sigma_j^\square - \sigma_{j0}^\square\} + \sum_{r \neq j} \{k_{rj}R_{rj}\sigma_r^\square R_{rj}^{-1} - k_{jr}\sigma_j^\square\}. \quad (2.4.43)$$

Это уравнение полностью совпадает с классическими модифицированными уравнениями Блоха (2.4.17). Оно оказывается наиболее удобным для описания неравновесных химических реакций первого порядка. В отличие от уравнения (2.4.38) его можно проинтегрировать без особых трудностей.

## **Преобразования ядерных спиновых гамильтонианов**

Главным преимуществом ЯМР по сравнению с другими видами спектроскопии является возможность преобразования и видоизменения ядерного спинового гамильтониана по воле экспериментатора практически без каких-либо ограничений и подгонки его под специальные требования решаемой задачи. Из-за большой сложности картины не полностью разрешенных линий многие инфракрасные и ультрафиолетовые спектры невозможно расшифровать. Однако в ЯМР преобразование гамильтониана таким образом, чтобы можно было подробно проанализировать спектр, во многих случаях позволяет упростить сложные спектры.

То, с какой легкостью удастся преобразовывать ядерный спиновый гамильтониан, обусловлено определенными причинами. Благодаря тому что ядерные взаимодействия являются слабыми, можно ввести сильные возмущения, достаточные для того, чтобы подавить нежелательные взаимодействия. В оптической спектроскопии соответствующие взаимодействия обладают значительно большей энергией и подобные преобразования фактически невозможны.

Модификация спинового гамильтониана играет существенную роль во многих приложениях одномерной ЯМР-спектроскопии. В настоящее время широкое распространение получило упрощение спектров или повышение их информативности с помощью спиновой развязки, когерентного усреднения многоимпульсными последовательностями, вращения образца или частичной ориентации в жидкокристаллических растворителях. Еще большую роль играет преобразование спиновых гамильтонианов в двумерной спектроскопии, поскольку в этом случае оно позволяет использовать несколько различных средних гамильтонианов в одном эксперименте.

### **3.1. Методы преобразований**

Прежде чем перейти к изложению в последующих разделах математического формализма для вычисления преобразованных гамильтонианов, опишем кратко методы, которые могут быть использованы для модификации гамильтониана. Внешние возмущения спиновой системы, которые преобразуют гамильтониан, могут быть или зависящими или не зависящими от времени.

*Не зависящие от времени* возмущения изменяют параметры, которые определяют гамильтониан и приводят к соответствующим видоизменениям спектра. Желаемые изменения могут быть достигнуты изменением температуры, давления, растворителей и постоянного магнитного поля. Многие из этих возмущений нельзя использовать в двумерных экспериментах, поскольку время из «включения» или «выключения» слишком велико. Важным исключением являются эксперименты с циклированием поля, в которых образец перемещается из магнитного поля одной интенсивности в поле другой интенсивности [3.1] в промежутке времени между периодами эволюции и регистрации. Особенно интересным приложением является времяразрешенный резонанс в нулевом магнитном поле [3.2, 3.3], который используется для измерения дипольных или квадрупольных взаимодействий в поликристаллах.

Значительно более важными являются возмущения, *зависящие от времени*. К ним относятся механическое вращение образца и стационарные или импульсные РЧ-поля. Быстрое вращение приводит к пространственному усреднению неоднородных или анизотропных параметров гамильтониана. Неоднородности магнитного поля, приводящие к распределению ларморовых частот, могут быть усреднены полностью, а анизотропные взаимодействия, такие, как дипольные или квадрупольные связи и анизотропная часть химических сдвигов, можно также усреднить до нуля достаточно быстрым вращением вокруг соответствующим образом выбранной оси вращения. Получающиеся при этом спектры описываются видоизмененным гамильтонианом, в котором зависящие от времени члены отсутствуют. Однако при медленных вращениях появляется набор боковых полос, которые уже не могут быть описаны только видоизмененным гамильтонианом, не зависящим от времени. Краткое описание такой ситуации может быть получено с помощью теории Флоке [3.4—3.6].

К настоящему времени предложено много методов, использующих РЧ-поля для модификации гамильтониана. Внешние РЧ-поля могут быть непрерывными, иметь вид периодических пачек импульсов или аperiodических последовательностей. Приложение непрерывного РЧ-поля приводит к хорошо известным эффектам двойного резонанса: с увеличением напряженности поля сначала получают возмущенные заселенности, затем эффекты типа спин-тиклинга и, наконец, спиновую развязку (см. разд. 4.7).

Поразительные возможности для подавления или масштабирования выбранных взаимодействий открывает применение периодических многоимпульсных последовательностей. Такие последова-

тельности, как WHH-4 [3.7—3.9, 3.31], MREV-8 [3.10—3.12], BR-24 [3.13] и BLEW-48 [3.14], могут быть использованы для гомоядерной дипольной развязки в твердом теле. Для гетероядерной спиновой развязки в жидкостях очень эффективными оказываются последовательности MLEV [3.15—3.18] и WALTZ [3.19, 3.20]. Могут быть также сконструированы многоимпульсные последовательности для масштабирования гомо- и гетероядерных взаимодействий в жидкостях [3.21, 3.22] и твердых телах [3.23, 3.24]. Наконец, за счет рефокусировки с помощью многоимпульсных последовательностей могут быть сняты внешние возмущения, например такие, как неоднородность магнитного поля, что используется для измерения поперечной релаксации [3.25].

В тех случаях, когда воздействие периодических возмущений можно полностью описать с помощью видоизмененного гамильтониана, не зависящего от времени, удобно применить теорию среднего гамильтониана. Такой подход приводит к простым аналитическим результатам и оказывается особенно полезным для анализа циклических многоимпульсных последовательностей. Он также применим для описания двойного резонанса в сильных РЧ-полях (разд. 4.7).

Однако описание с помощью среднего гамильтониана применимо не во всех ситуациях, упомянутых выше. Во многих случаях возникает большее число резонансных линий, чем то, которое объясняется гамильтонианом данной размерности. В любом случае, когда присутствуют периодические возмущения, применима теория Флоке [3.6]. Она может быть использована для описания как многоимпульсных экспериментов, так и экспериментов с вращением образца.

В области двумерной спектроскопии для получения гамильтониана, модифицированного соответствующим образом, можно приложить к спиновой системе во время эволюции или смещения аперiodические импульсные последовательности. Для того чтобы описать такие аперiodические возмущения на языке теории среднего гамильтониана, следует выполнить ряд специальных требований. Если эти условия нарушаются, необходимо произвести детальный расчет временной эволюции. В последующих разделах мы дадим краткое описание этих теоретических предпосылок.

### 3.2. Теория среднего гамильтониана

Понятие среднего гамильтониана, который представляет «среднее» движение спиновой системы, позволяет получить изящное описание

воздействия на систему возмущения, зависящего от времени. Впервые в магнитный резонанс оно было введено Уо для того, чтобы объяснить влияние многоимпульсных последовательностей [3.7, 3.26].

Исходная постановка вопроса в теории среднего гамильтониана довольно проста. Предположим, что эволюция системы определяется зависящим от времени гамильтонианом  $\mathcal{H}(t)$ . Тогда возникает вопрос, можно ли описать эффективную эволюцию за интервал  $t_c$  с помощью среднего гамильтониана  $\bar{\mathcal{H}}$ .

Оказывается, средний гамильтониан  $\bar{\mathcal{H}}$  позволяет в любом случае описать полное движение в течение интервала  $t_1 < t < t_2$ ; однако этот гамильтониан зависит от начала и конца временного интервала. Не зависящий от времени средний гамильтониан  $\bar{\mathcal{H}}$  для повторяющихся наблюдений получается только в тех случаях, когда

- 1) гамильтониан  $\mathcal{H}(t)$  периодический;
- 2) наблюдение осуществляется стробоскопически и синхронизированно с периодом гамильтониана.

Средний гамильтониан  $\bar{\mathcal{H}}$  может быть определен или с помощью детальных расчетов, включающих диагонализацию оператора временной эволюции, или посредством разложений Бейкера—Кэмпбелла—Хаусдорфа или Магнуса.

### 3.2.1. Точный расчет среднего гамильтониана $\bar{\mathcal{H}}$

Предположим, что гамильтониан  $\mathcal{H}(t)$  является кусочно-постоянным в следующих один за другим интервалах времени:

$$\mathcal{H}(t) = \mathcal{H}_k \text{ для } (\tau_1 + \tau_2 + \dots + \tau_{k-1}) < t < (\tau_1 + \tau_2 + \dots + \tau_k). \quad (3.2.1)$$

На практике  $\mathcal{H}(t)$  часто удовлетворяет этим условиям в подходящей вращающейся системе координат. При этом уравнение для оператора плотности

$$\dot{\sigma} = -i[\mathcal{H}(t), \sigma] \quad (3.2.2)$$

можно без особого труда проинтегрировать:

$$\sigma(t_c) = U(t_c)\sigma(0)U(t_c)^{-1}, \quad (3.2.3)$$

причем

$$U(t_c) = \exp(-i\mathcal{H}_n\tau_n) \dots \exp(-i\mathcal{H}_1\tau_1)$$

и

$$t_c = \sum_{k=1}^n \tau_k.$$

Произведение унитарных преобразований представляет собой опять унитарное преобразование; следовательно, действие всей последовательности можно представить одним преобразованием среднего гамильтониана  $\bar{\mathcal{H}}(t_c)$ :

$$U(t_c) = \exp\{-i\bar{\mathcal{H}}(t_c)t_c\}. \quad (3.2.4)$$

Здесь  $\bar{\mathcal{H}}(t_c)$  можно найти, диагонализуя явное матричное произведение  $n$  преобразований и логарифмируя получающиеся собственные значения. Заметим, что средний гамильтониан  $\bar{\mathcal{H}}(t_c)$  применим только для фиксированных интервалов  $t = t_c$ . Однако если  $t_c$  соответствует переходу гамильтониана  $\mathcal{H}(t)$ , то  $\bar{\mathcal{H}}(t_c)$  описывает также движение на более широком интервале времени при условии, что наблюдение ограничено стробоскопическими и синхронизированными выборками:

$$U(nt_c) = U(t_c)^n = \exp\{-i\bar{\mathcal{H}}(t_c)nt_c\}. \quad (3.2.5)$$

### 3.2.2. Кумулятивное разложение пропагатора

Во многих случаях оказывается более удобным выразить  $\bar{\mathcal{H}}(t_c)$  с помощью кумулятивного разложения произведения экспоненциальных операторов. Формула Бейкера—Кэмпбелла—Хаусдорфа

$$e^B e^A = \exp\{A + B + \frac{1}{2}[B, A] + \frac{1}{12}([B, [B, A]] + [[B, A], A]) + \dots\} \quad (3.2.6)$$

дает для двух последовательных интервалов времени  $\tau_1, \tau_2$  явное выражение для  $\bar{\mathcal{H}}(t_c)$ :

$$\begin{aligned} \bar{\mathcal{H}}(t_c) = & \frac{1}{t_c} \{-i(\mathcal{H}_1\tau_1 + \mathcal{H}_2\tau_2) - \frac{1}{2}[\mathcal{H}_2\tau_2, \mathcal{H}_1\tau_1] + \\ & + \frac{1}{12}(i[\mathcal{H}_2\tau_2, [\mathcal{H}_2\tau_2, \mathcal{H}_1\tau_1]] + \\ & + i[[\mathcal{H}_2\tau_2, \mathcal{H}_1\tau_1], \mathcal{H}_1\tau_1]) + \\ & + \dots\}. \end{aligned} \quad (3.2.7)$$

Для коммутирующих гамильтонианов  $[\mathcal{H}_1, \mathcal{H}_2] = 0$  мы имеем точный (и очевидный) результат:

$$\bar{\mathcal{H}}(t_c) = \frac{1}{t_c} (\mathcal{H}_1\tau_1 + \mathcal{H}_2\tau_2). \quad (3.2.8)$$

Аналогичные выражения можно также получить и для кусочно-постоянного гамильтониана, изменяющегося  $n - 1$  раз на интервале  $t_c = \tau_1 + \tau_2 + \tau_3 + \dots + \tau_n$ ,  $\mathcal{H} = \{\mathcal{H}_1, \tau_1; \mathcal{H}_2, \tau_2; \mathcal{H}_3, \tau_3; \dots\}$ . Средний гамильтониан можно разбить на вклады различных поряд-

ков [3.8]:

$$\bar{\mathcal{H}}(t_c) = \bar{\mathcal{H}}^{(0)} + \bar{\mathcal{H}}^{(1)} + \bar{\mathcal{H}}^{(2)} + \dots, \quad (3.2.9)$$

причем

$$\begin{aligned} \bar{\mathcal{H}}^{(0)} &= \frac{1}{t_c} \{ \mathcal{H}_1 \tau_1 + \mathcal{H}_2 \tau_2 + \dots + \mathcal{H}_n \tau_n \}, \\ \bar{\mathcal{H}}^{(1)} &= -\frac{i}{2t_c} \{ [\mathcal{H}_2 \tau_2, \mathcal{H}_1 \tau_1] + [\mathcal{H}_3 \tau_3, \mathcal{H}_1 \tau_1] + [\mathcal{H}_3 \tau_3, \mathcal{H}_2 \tau_2] + \dots \}, \\ \bar{\mathcal{H}}^{(2)} &= -\frac{1}{6t_c} \{ [\mathcal{H}_3 \tau_3, [\mathcal{H}_2 \tau_2, \mathcal{H}_1 \tau_1]] + [[\mathcal{H}_3 \tau_3, \mathcal{H}_2 \tau_2], \mathcal{H}_1 \tau_1] + \\ &\quad + \frac{1}{2} [\mathcal{H}_2 \tau_2, [\mathcal{H}_2 \tau_2, \mathcal{H}_1 \tau_1]] + \frac{1}{2} [[\mathcal{H}_2 \tau_2, \mathcal{H}_1 \tau_1], \mathcal{H}_1 \tau_1] + \dots \}. \end{aligned} \quad (3.2.10)$$

Для более формальных расчетов пропагатор  $U(t_c)$  можно записать в простом виде

$$\begin{aligned} U(t_c) &= \exp\{-i\mathcal{H}_n \tau_n\} \dots \exp\{-i\mathcal{H}_1 \tau_1\} = T \exp\left\{-i \sum_k^n \mathcal{H}_k \tau_k\right\} = \\ &= \exp\{-i\bar{\mathcal{H}}t_c\}. \end{aligned} \quad (3.2.11)$$

Здесь  $T$  — времяупорядочивающий оператор Дайсона [3.27, 3.28], который расставляет во времени в порядке его убывания операторы с различными временными аргументами в произведении операторов. Действие оператора  $T$  определяют следующие соотношения:

$$T\{\mathcal{H}(t_1)\mathcal{H}(t_2)\} = \begin{cases} \mathcal{H}(t_1)\mathcal{H}(t_2) & \text{для } t_1 > t_2, \\ \mathcal{H}(t_2)\mathcal{H}(t_1) & \text{для } t_1 < t_2. \end{cases} \quad (3.2.12)$$

Действие времяупорядочивающего оператора  $T$  на экспоненциальные функции в (3.2.11) можно записать в явном виде с помощью разложения экспонент в степенные ряды и упорядочения во времени коэффициентов при различных членах разложения. Таким путем можно также проверить выражения (3.2.9) и (3.2.10).

Выражение (3.2.11) нетрудно обобщить на непрерывно изменяющиеся гамильтонианы, что приводит к пропагатору

$$U(t_c) = T \exp\left\{-i \int_0^{t_c} d\tau \mathcal{H}(\tau)\right\} = \exp\{-i\bar{\mathcal{H}}t_c\}. \quad (3.2.13)$$

Разлагая эту экспоненту и собирая члены одинаковых порядков, получаем окончательно следующие выражения для различных порядков среднего гамильтониана  $\bar{\mathcal{H}}(t_c)$ , которые аналогичны выражениям (3.2.10):

$$\bar{\mathcal{H}}^{(0)} = \frac{1}{t_c} \int_0^{t_c} dt_1 \mathcal{H}(t_1), \quad (3.2.14)$$

$$\bar{\mathcal{H}}^{(1)} = \frac{-i}{2t_c} \int_0^{t_c} dt_2 \int_0^{t_2} dt_1 [\mathcal{H}(t_2), \mathcal{H}(t_1)], \quad (3.2.15)$$

$$\begin{aligned} \bar{\mathcal{H}}^{(2)} = & -\frac{1}{6t_c} \int_0^{t_c} dt_3 \int_0^{t_3} dt_2 \int_0^{t_2} dt_1 \{ [\mathcal{H}(t_3), [\mathcal{H}(t_2), \mathcal{H}(t_1)]] + \\ & + [[\mathcal{H}(t_3), \mathcal{H}(t_2)], \mathcal{H}(t_1)] \}. \end{aligned} \quad (3.2.16)$$

Это выражение известно как *разложение Магнуса* [3.8, 3.29, 3.30]. Оно служит основой теории среднего гамильтониана.

### 3.2.3. Усреднение с помощью зависящих от времени возмущений

В этом разделе мы обсудим ситуацию, в которой исходный не зависящий от времени гамильтониан  $\mathcal{H}_0$  видоизменяется с помощью зависящего от времени возмущения  $\mathcal{H}_1(t)$ . Возмущение следует выбирать таким образом, чтобы оно не входило явно в результирующий средний гамильтониан. Типичными примерами могут служить спиновая развязка, многоимпульсные эксперименты и вращения образца. В этих случаях полный гамильтониан состоит из зависящей и не зависящей от времени частей:

$$\mathcal{H}(t) = \mathcal{H}_0 + \mathcal{H}_1(t) \quad (3.2.17)$$

где  $\mathcal{H}_0$  — невозмущенный гамильтониан, а  $\mathcal{H}_1(t)$  — специально введенное возмущение.

Используя выражение (3.2.13), общий пропагатор  $U(t)$  можно записать следующим образом:

$$U(t) = T \exp \left\{ -i \int_0^t dt_1 (\mathcal{H}_0 + \mathcal{H}_1(t_1)) \right\}. \quad (3.2.18)$$

Теперь мы попытаемся разделить действия гамильтонианов  $\mathcal{H}_0$  и  $\mathcal{H}_1(t)$  и представить пропагатор в виде двух сомножителей:

$$U(t) = U_1(t) U_0(t), \quad (3.2.19)$$

где

$$U_1(t) = T \exp \left\{ -i \int_0^t dt_1 \mathcal{H}_1(t_1) \right\}, \quad (3.2.20)$$

$$U_0(t) = T \exp \left\{ -i \int_0^t dt_1 \mathcal{H}_0(t_1) \right\}. \quad (3.2.21)$$

Здесь  $U_1(t)$  зависит только от возмущения  $\mathcal{H}_1(t)$  и отражает его прямое воздействие.  $\mathcal{H}_0(t)$  — гамильтониан в зависящем от времени представлении взаимодействия, определяемом возмущением  $\mathcal{H}_1(t)$ ; этот гамильтониан нередко называют гамильтонианом в *следящей системе координат*:

$$\mathcal{H}_0(t) = U_1^{-1}(t) \mathcal{H}_0 U_1(t). \quad (3.2.22)$$

Особый практический интерес представляют случаи, когда возмущение  $\mathcal{H}_1(t)$  является *периодической* функцией времени с периодом  $t_c$ :

$$\mathcal{H}_1(t + nt_c) = \mathcal{H}_1(t) \quad \text{для } n = 0, 1, 2, \dots \quad (3.2.23)$$

и когда, кроме того,  $\mathcal{H}_1(t)$  имеет *циклический* характер в том смысле, что

$$U_1(t_c) = 1. \quad (3.2.24)$$

Таким образом,  $\mathcal{H}_1(t)$  не влияет непосредственно на эволюцию системы за полный цикл.

При этих условиях гамильтониан  $\mathcal{H}_0(t)$  в представлении взаимодействия становится также периодическим, и мы имеем простой пропагатор для одного цикла:

$$U(t_c) = U_0(t_c) \quad (3.2.25)$$

и для  $n$  циклов:

$$U(nt_c) = U_0(t_c)^n. \quad (3.2.26)$$

Если *стробоскопическое наблюдение* временной эволюции производится синхронно с периодическим возмущением  $\mathcal{H}_1(t)$ , то наблюдаемая временная эволюция  $\sigma(t)$  описывается только пропагатором  $U_0(t_c)$ .

В заключение выразим пропагатор  $U_0(t_c)$  с помощью среднего гамильтониана  $\bar{\mathcal{H}}_0$  в соответствии с выражением (3.2.13):

$$U_0(t_c) = \exp\{-i\bar{\mathcal{H}}_0 t_c\}.$$

Используя разложение Магнуса [выражения (3.2.14)–(3.2.16)], находим главный результат теории среднего гамильтониана

$$\bar{\mathcal{H}}_0 = \bar{\mathcal{H}}_0^{(0)} + \bar{\mathcal{H}}_0^{(1)} + \dots, \quad (3.2.27)$$

причем

$$\bar{\mathcal{H}}_0^{(0)} = \frac{1}{t_c} \int_0^{t_c} dt_1 \mathcal{H}_0(t_1), \quad (3.2.28)$$

$$\bar{\mathcal{H}}_0^{(1)} = \frac{-i}{2t_c} \int_0^{t_c} dt_2 \int_0^{t_2} dt_1 [\mathcal{H}_0(t_2), \mathcal{H}_0(t_1)], \quad (3.2.29)$$

$$\begin{aligned} \bar{\mathcal{H}}_0^{(2)} = & -\frac{1}{6t_c} \int_0^{t_c} dt_3 \int_0^{t_3} dt_2 \int_0^{t_2} dt_1 \{ [\bar{\mathcal{H}}_0(t_3), [\bar{\mathcal{H}}_0(t_2), \bar{\mathcal{H}}_0(t_1)]] + \\ & + [[\bar{\mathcal{H}}_0(t_3), \bar{\mathcal{H}}(t_2)], \bar{\mathcal{H}}(t_1)] \}; \quad (3.2.30) \end{aligned}$$

здесь гамильтониан в следящей системе координат  $\bar{\mathcal{H}}_0(t)$  дается выражениями (3.2.22) и (3.2.21).

Слагаемое нулевого порядка  $\bar{\mathcal{H}}_0^{(0)}$  имеет особенно простую форму. Средний гамильтониан нулевого порядка точно равен усредненному по времени гамильтониану в следящей системе координат  $\bar{\mathcal{H}}_0(t)$ . Отсюда ясно, что основной целью введения возмущения  $\mathcal{H}_1(t)$  является осуществление такого преобразования в следящую систему координат [выражение (3.2.22)], чтобы в этой системе координат нежелательные члены в гамильтониане после усреднения обращались в нуль.

В большинстве случаев для эффективного подавления нежелательных взаимодействий приходится подавлять определенные члены более высокого порядка  $\bar{\mathcal{H}}_0^{(1)}, \dots$ . Для достижения этой цели предложено большое количество очень сложных многоимпульсных последовательностей. Члены высокого порядка включают в себя нежелательные перекрестные вклады от различных частей гамильтониана. Коммутаторы гамильтонианов более высокого порядка, относящихся к различным моментам времени, уменьшаются при укорочении длительности цикла  $\tau_c$ , так что «более быстрая» многоимпульсная последовательность приводит в общем случае к лучшему усреднению.

Цикличность возмущения не является необходимым условием введения среднего гамильтониана. Однако в случае нециклического возмущения  $\bar{\mathcal{H}}$  содержит явный вклад от  $\mathcal{H}_1(t)$ . Во многих ситуациях это означает, что  $\bar{\mathcal{H}}$  станет чувствительным к малейшим несогласованиям и изменениям в  $\mathcal{H}_1(t)$ . Поэтому в большинстве случаев более предпочтительным оказывается циклическое возмущение, которое явно не проявляется в  $\bar{\mathcal{H}}$ .

В заключение этого раздела рассмотрим простой способ вычисления среднего гамильтониана нулевого порядка  $\bar{\mathcal{H}}_0^{(0)}$  в случае, когда гамильтониан возмущения  $\mathcal{H}_1(t)$  состоит из периодической последовательности  $n$  бесконечно узких РЧ-импульсов, вызывающих преобразования  $U_1, U_2, \dots, U_n$  и разделенных периодами свободной прецессии. Каждый импульс поворачивает следящую систему координат в новое положение, как схематически показано на рис. 3.2.1. Гамильтониан в следящей системе координат  $\bar{\mathcal{H}}_0(t)$  [выраже-

ние (3.2.22)] сохраняется постоянным в течение интервала  $\tau_k$  между импульсами  $k$  и  $k + 1$ , т. е.  $\tilde{\mathcal{H}}_0(t) = \tilde{\mathcal{H}}_0(k)$ , и может быть вычислен с помощью последовательных (шаг за шагом) преобразований

$$\begin{aligned}\tilde{\mathcal{H}}_{0(0)} &= \mathcal{H}_0, \\ \tilde{\mathcal{H}}_{0(1)} &= U_1^{-1} \mathcal{H}_0 U_1, \\ \tilde{\mathcal{H}}_{0(2)} &= U_1^{-1} U_2^{-1} \mathcal{H}_0 U_2 U_1, \\ &\dots\end{aligned}\quad (3.2.31)$$

Следует заметить, что эти преобразования имеют неожиданный порядок: все предыдущие импульсы должны быть расположены в обратном порядке и осуществлять обратное вращение.

Средний гамильтониан находим в виде следующей взвешенной суммы:

$$\tilde{\mathcal{H}}_0^{(0)} = \frac{1}{t_c} \sum_{k=0}^n \tau_k U_1^{-1} \dots U_k^{-1} \mathcal{H}_0 U_k \dots U_1. \quad (3.2.32)$$

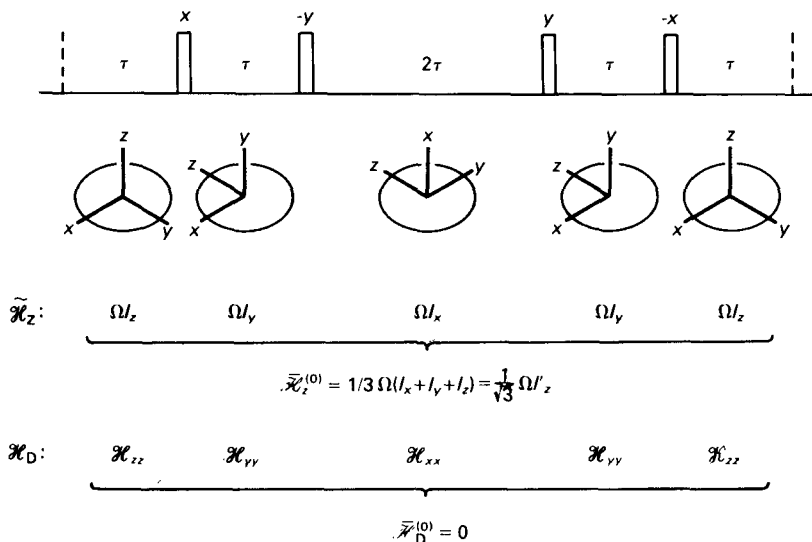


Рис. 3.2.1. Многоимпульсная последовательность WNN-4, предназначенная для гомоядерной дипольной развязки. Каждый цикл общей длительностью  $\tau_c = 6\tau$  состоит из четырех импульсов с интервалами  $\tau$  или  $2\tau$ , приводящих к вращению системы координат, которую называют следящей системой координат. Средний гамильтониан  $\tilde{\mathcal{H}}^{(0)}$  получается усреднением гамильтониана, преобразованного в следящую систему координат  $\mathcal{H}$ . Показано усреднение для гамильтонианов зеемановских  $\mathcal{H}_z$  и дипольных  $\mathcal{H}_D$  взаимодействий.

Если импульсы имеют конечную длительность, то при усреднении необходимо учитывать также длительность импульсов, для которых следящая система изменяется непрерывно.

Рис. 3.2.1 иллюстрирует этот метод расчета для последовательности WHH-4 [3.31], которая впервые привела к успешным результатам по подавлению гомоядерных дипольных взаимодействий в твердом теле. Эта последовательность состоит из четырех  $\pi/2$ -импульсов с фазами  $x$ ,  $-y$ ,  $y$  и  $-x$ , расположенных на неравных интервалах  $\tau_0 = \tau_1 = \tau_3 = \tau_4 = \tau$  и  $\tau_2 = 2\tau$ . Эти импульсы вращают следящую систему координат в соответствии с указанными на рисунке ориентациями. Из рисунка можно определить зеемановский гамильтониан в следящей системе координат  $\mathcal{H}_z$ . На оси  $z$  в лаб. системе координат отмечен оператор  $I_z$ , преобразованный в следящую систему координат. Средний зеемановский гамильтониан  $\mathcal{H}_z^{(0)}$  соответствует новой оси квантования  $z' = (1, 1, 1)$  и включает в себя ларморову частоту с множителем  $1/\sqrt{3}$ . Масштабирование зеемановских взаимодействий оказывается типичным для всех последовательностей, предназначенных для дипольной развязки.

Дипольный гамильтониан принимает последовательные три формы:  $\mathcal{H}_{xx}$ ,  $\mathcal{H}_{yy}$  и  $\mathcal{H}_{zz}$ , у которых нижние индексы указывают на входящие в них спиновые операторы, например

$$\mathcal{H}_{xx} = \sum_{k < l} b_{kl} \frac{1}{2} (1 - 3 \cos^2 \theta_{kl}) [3I_{kx}I_{lx} - \mathbf{I}_k \mathbf{I}_l]. \quad (3.2.33)$$

Получающийся при этом средний гамильтониан  $\overline{\mathcal{H}}_D^{(0)}$  равен нулю.

Чтобы перейти к вычислению членов более высоких порядков в  $\overline{\mathcal{H}}_D$ , следует заметить, что гамильтониан в следящей системе координат  $\mathcal{H}(t)$ , представленный на рис. 3.2.1, симметричен в том смысле, что

$$\mathcal{H}(t) = \mathcal{H}(t_c - t). \quad (3.2.34)$$

Последовательность, обладающая этим свойством, называется симметричным циклом. Нетрудно показать, что для таких циклов все вклады в  $\overline{\mathcal{H}}_D$  нечетного порядка обращаются в нуль [3.8, 3.32]:

$$\overline{\mathcal{H}}_D^{(k)} = 0 \quad \text{для } k = 1, 3, 5, \dots \quad (3.2.35)$$

Симметричные циклы приводят к значительно лучшим результатам, поскольку члены, которые вызывают различного рода ошибки, в них значительно ослаблены. Следует заметить, что симметричность цикла вовсе не подразумевает симметричного расположения импульсов в цикле последовательности: действительно, симметричный цикл на рис. 3.2.1 фактически состоит из антисимметричной последовательности импульсов.

Для гомоядерной дипольной развязки было предложено большое количество многоимпульсных последовательностей с улучшенными характеристиками. Увеличивая длительность последовательности, можно подавлять члены более высоких порядков в  $\mathcal{H}_0$ . Дальнейшие подробности читатель может найти в превосходных обзорах [3.8, 3.9, 3.33] и оригинальной литературе [3.7, 3.10—3.14].

### 3.2.4. Усечение внутренних гамильтонианов

Взаимодействия, преобладающие в не зависящем от времени гамильтониане, нередко приводят к усечению более слабых вкладов. Под этим следует подразумевать когерентное усреднение в представлении взаимодействия основного гамильтониана. Предположим, что в лаб. системе координат гамильтониан имеет вид

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_0 + \mathcal{H}_1, \quad (3.2.36)$$

где роль главного члена выполняет  $\mathcal{H}_0$ . В представлении взаимодействия гамильтониана  $\mathcal{H}_0$   $\mathcal{H}_1$  становится зависящим от времени. Можно вычислить усеченный средний гамильтониан  $\overline{\mathcal{H}_1}$ , который отражает изменение в  $\mathcal{H}_1$  под воздействием  $\mathcal{H}_0$ . Примером может служить широко известное усечение несекулярной части спин-спиновых взаимодействий зеемановским гамильтонианом. В этом случае  $\mathcal{H}_0$  соответствует зеемановскому взаимодействию, а  $\mathcal{H}_1$  — вкладу, описывающему спин-спиновую связь.

Используя формализм разд. 3.2.3, пропагатор можно снова представить в виде двух сомножителей, только на этот раз  $\mathcal{H}_0$  и  $\mathcal{H}_1$  должны поменяться ролями:

$$U(t) = U_0(t)U_1(t), \quad (3.2.37)$$

где

$$U_0(t) = \exp\{-i\mathcal{H}_0 t\},$$

$$U_1(t) = T \exp\left\{-i \int_0^t \mathcal{H}_1(t_1) dt_1\right\}$$

и

$$\overline{\mathcal{H}_1}(t) = U_0(t)^{-1} \mathcal{H}_1 U_0(t).$$

При этом средний гамильтониан нулевого порядка [выражение (3.2.28)] принимает вид

$$\overline{\mathcal{H}_1^{(0)}} = \frac{1}{t_c} \int_0^{t_c} \overline{\mathcal{H}_1}(t_1) dt_1. \quad (3.2.38)$$

Для того чтобы вычислить этот интеграл в явном виде,  $\mathcal{H}_1$  можно выразить через собственные операторы  $Q_k$  супероператора  $\hat{\mathcal{H}}_0$ :

$$\mathcal{H}_1 = \sum_k a_k Q_k, \quad (3.2.39)$$

где

$$\hat{\mathcal{H}}_0 Q_k = [\mathcal{H}_0, Q_k] = q_k Q_k.$$

Отсюда следует, что

$$\bar{\mathcal{H}}_1(t) = \sum_k a_k \exp\{-iq_k t\} Q_k, \quad (3.2.40)$$

$$\bar{\mathcal{H}}_1^{(0)} = \sum_k a_k \frac{\exp\{-iq_k t_c\} - 1}{-iq_k t_c} Q_k. \quad (3.2.41)$$

Исследуем случай, когда эволюция под воздействием  $\mathcal{H}_0$  носит циклический характер с периодом  $t_c$ , т. е.

$$U_0(t_c) = 1. \quad (3.2.42)$$

Это условие может быть удовлетворено только для специальных гамильтонианов, собственные значения гамильтониана  $\mathcal{H}_0$  должны быть кратны частоте  $2\pi/t_c$ . Например, зеемановский гамильтониан для односпиновых частиц (если пренебречь разбросом химических сдвигов) удовлетворяет этому условию. Для гамильтонианов  $\mathcal{H}_0$  такого типа  $\bar{\mathcal{H}}_1(t)$  становится периодическим:

$$\bar{\mathcal{H}}_1(t_c) = \bar{\mathcal{H}}_1(0) \quad (3.2.43)$$

и интегрирование по периоду уничтожает в (3.2.40) все осциллирующие члены, оставляя лишь члены, содержащие собственные операторы  $Q_{k_0}$  с нулевыми собственными значениями  $q_{k_0} = 0$ :

$$\bar{\mathcal{H}}_1^{(0)} = \sum_{k_0} a_{k_0} Q_{k_0}. \quad (3.2.44)$$

Это означает, что после усреднения от  $\mathcal{H}_1$  осталось только та его часть, которая коммутирует с  $\mathcal{H}_0$ , или, иными словами,  $\bar{\mathcal{H}}_1^{(0)}$  представляет собой диагональную часть гамильтониана  $\mathcal{H}_1$  по отношению к  $\mathcal{H}_0$ :

$$[\bar{\mathcal{H}}_1^{(0)}, \mathcal{H}_0] = 0. \quad (3.2.45)$$

Если  $\mathcal{H}_0$  является зеемановским гамильтонианом, то  $\bar{\mathcal{H}}_1^{(0)}$  состоит из секулярной части  $\mathcal{H}_1$ , которая инвариантна по отношению к вращению вокруг оси z.

В реальных экспериментах условия периодичности по  $\mathcal{H}_0$  могут стать несущественными и стробоскопическое наблюдение может не потребоваться, если длительность периода  $t_c$  будет достаточно мала, т. е.  $\mathcal{H}_0$  будет достаточно сильным, так что боковые полосы, создаваемые этим гамильтонианом, удалятся на достаточно большое расстояние от представляющей интерес спектральной области.

Усечение внутренних гамильтонианов в первом порядке полностью эквивалентно стандартной теории возмущений. Оно соответствует подавлению так называемых несекулярных частей гамильтониана  $\mathcal{H}_1$ , т. е. тех частей, которые не коммутируют с  $\mathcal{H}_0$ . В разд. 2.2.1 мы привели примеры усечения гамильтониана за счет пренебрежения несекулярными вкладами. Наиболее важными случаями являются усечения дипольного гамильтониана и гамильтониана слабых скалярных взаимодействий.

### 3.2.5. Теория Флоке

Это краткое рассмотрение позволяет включить теорию среднего гамильтониана в рамки более общей теории Флоке [3.4, 3.35]. Задачей теории Флоке является получение общего решения для временной эволюции под воздействием периодически зависящего от времени гамильтониана  $\mathcal{H}(t)$ . Она в некоторой степени напоминает теорию среднего гамильтониана, поскольку также использует разложение оператора эволюции по «порядкам» убывающей значимости. Ее общий анализ приведен в работах [3.4, 3.5, 3.35] и выходит за рамки данного раздела. Отметим лишь некоторые особенности этой теории:

1. Теория Флоке обеспечивает более общий подход к теории среднего гамильтониана и полезна при обсуждении сходимости разложения.

2. Теория Флоке позволяет записать оператор временной эволюции для любых моментов времени, не только кратных длительности цикла  $t_c$ .

3. Теория Флоке может быть использована для обсуждения «многофотонных» экспериментов ЯМР, в которых одноквантовый переход возбуждается с использованием двух или нескольких радиочастотных квантов [3.36, 3.37].

Теорема Флоке доказывает существование решения системы линейных дифференциальных уравнений с периодически зависящими от времени коэффициентами. В случае периодического гамильтониана  $\mathcal{H}(t)$  с периодом  $t_c$  использование этой теоремы позволяет за-

писать оператор эволюции  $U(t)$  в виде

$$U(t) = P(t) \cdot \exp\{-i\mathcal{H}_F t\}, \quad (3.2.46)$$

где оператор  $P(t)$  является периодическим с периодом  $t_c$ , в то время как гамильтониан Флоке  $\mathcal{H}_F$  не зависит от времени.

Связь с теорией среднего гамильтониана сразу же становится очевидной, если положить  $P(0) = P(nt_c) = 1$  и осуществить стробоскопическое наблюдение

$$U(nt_c) = \exp\{-i\mathcal{H}_F nt_c\}. \quad (3.2.47)$$

Сравнение с выражением (3.2.13) приводит к тождеству  $\mathcal{H}_F = \overline{\mathcal{H}}$ .

Выражение (3.2.46) можно вычислить для любого  $t$ , и у него нет ограничения стробоскопическими выборками. Оба оператора пропагатора можно записать в виде двух взаимозависимых разложений:

$$\mathcal{H}_F = \sum_{k=0}^{\infty} \mathcal{H}_F^{(k)}, \quad (3.2.48)$$

$$P(t) = \sum_{k=0}^{\infty} P^{(k)}(t). \quad (3.2.49)$$

При этом дополнительно принимается, что  $\mathcal{H}_F^{(0)} \equiv 0$ ,  $P^{(0)} \equiv 1$ .  $\mathcal{H}_F^{(k)}$  и  $P^{(k)}(t)$  вычисляются с помощью рекурсивных формул

$$\mathcal{H}_F^{(k)} = \frac{1}{t_c} \int_0^{t_c} \left\{ \mathcal{H}(t') P^{(k-1)}(t') - \sum_{j=1}^{k-1} P^{(j)}(t') \mathcal{H}_F^{(k-j)} \right\} dt', \quad (3.2.50)$$

$$P^{(k)}(t) = -i \int_0^t \left\{ \mathcal{H}(t') P^{(k-1)}(t') - \sum_{j=1}^{k-1} P^{(j)}(t') \mathcal{H}_F^{(k-j)} - \mathcal{H}_F^{(k)} \right\} dt'. \quad (3.2.51)$$

Нетрудно заметить, что  $\mathcal{H}_F^{(1)}$  идентичен среднему гамильтониану  $\overline{\mathcal{H}}^{(0)}$  в (3.2.14). Члены более высоких порядков также равны соответствующим членам в разложении среднего гамильтониана:  $\mathcal{H}_F^{(k)} = \overline{\mathcal{H}}^{(k-1)}$ . Доказательство этого приведено в работе [3.35].

Вопросы сходимости рядов и, в частности, имеющий практическое значение вопрос о том, при каких условиях ряд может быть ограничен двумя или тремя членами, рассматриваются Мариком [3.35]. Широко используемым критерием здесь является условие  $\|\mathcal{H}^2\|^{1/2} \tau_c < 1$ , т. е. частота повторения циклов  $1/\tau_c$  должна быть больше средней частоты перехода системы в выбранной системе координат. Можно сделать следующие два вывода:

1. Успех теории среднего гамильтониана и сходимость разложения определяются выбором подходящей системы координат в соответствии с представлением гамильтониана в выражении (3.2.17).

2. Для систем с широким разбросом частот переходов  $\Delta\omega$  критерий  $\Delta\omega t_c < 1$  может быть удовлетворен в центре спектра и нарушен для переходов на его крыльях. Это может привести к двухступенчатому временному развитию, т. е. к быстрому установлению квазистационарного состояния с последующей полной временной эволюцией [3.6, 3.35].

Включение периодически зависящего от времени гамильтониана приводит к появлению в спектре боковых полос, которые не могут быть описаны с помощью среднего гамильтониана  $\mathcal{H}$  с конечным числом переходов. Теория Флоке в формулировке Шерли [3.4] позволяет решить эту проблему введением «гамильтониана Флоке»  $\mathcal{H}_F$  в бесконечномерном матричном представлении. Гамильтониан Флоке можно записать через «состояния Флоке»  $|pn\rangle$ , которые эквивалентны «одетым» спиновым состояниям, формируемым прямым произведением чистых спиновых состояний  $|p\rangle$  и состояний свободных фотонов  $|n\rangle$ . Гамильтониан Флоке имеет бесконечное число переходов, благодаря чему учитываются боковые полосы. Этот подход нашел успешное применение в многофотонном ЯМР [3.36, 3.37].

### 3.3. Средний гамильтониан для аperiodических возмущений

В данном разделе мы рассмотрим случай, когда эволюция спиновой системы наблюдается косвенным образом. Это типично для двумерных экспериментов: прецессия в течение периода эволюции  $t_1$  наблюдается косвенно посредством систематического приращения  $t_1$  в последовательности экспериментов, причем действительное наблюдение ограничивается периодом регистрации. Известны многочисленные эксперименты такого типа, например спин-эхо спектроскопия или циклирование поля в квадрупольном резонансе и дипольной спектроскопии. Все они используют те же принципы косвенной регистрации, хотя часто и не классифицируются как двумерные эксперименты.

Использование косвенной регистрации позволяет применять *aperiodические* возмущения в течение времени эволюции  $t_1$ . Например, можно получить резкое изменение гамильтониана за счет включения поля развязки в переходной точке  $t_x = xt_1$ , которая сдвигается пропорционально  $t_1$ . Кроме того, в каждый эксперимент можно ввести рефокусирующий импульс в момент времени  $t_y = yt_1$ . В этой связи возникает вопрос: при каких условиях полная эволюция в те-

чение времени  $t_1$  может быть описана средним гамильтонианом  $\bar{\mathcal{H}}$ ?  
Иными словами, будет ли соотношение

$$\sigma(t_1) = \exp\{-i\bar{\mathcal{H}}t_1\}\sigma(0)\exp\{i\bar{\mathcal{H}}t_1\} \quad (3.3.1)$$

справедливо для произвольных  $t_1$  при постоянном  $\bar{\mathcal{H}}$ .

### 3.3.1. Общие условия существования среднего гамильтониана

Для того чтобы сформулировать условия, при которых апериодическое возмущение, приложенное в течение времени эволюции  $t_1$ , может быть описано с помощью среднего гамильтониана, рассмотрим эксперимент с довольно общей последовательностью возмущений, показанной на рис. 3.3.1, *а*. Период  $t_1$  разделен на  $n$  интервалов, длительность которых  $\tau_j = x_j t_1$  изменяется пропорционально  $t_1$ . Гамильтонианы  $\mathcal{H}_j$  в каждом интервале  $\tau_j$  могут быть различными. Эти интервалы эволюции переменной длительности можно разделить интервалами с фиксированной длительностью. В большинстве случаев, представляющих практический интерес, эти фиксированные интервалы очень малы и соответствуют неселективным РЧ-импульсам, действие которых может быть описано унитарным преобразованием  $R_j$ . Время эволюции  $t_1$  определяется как сумма

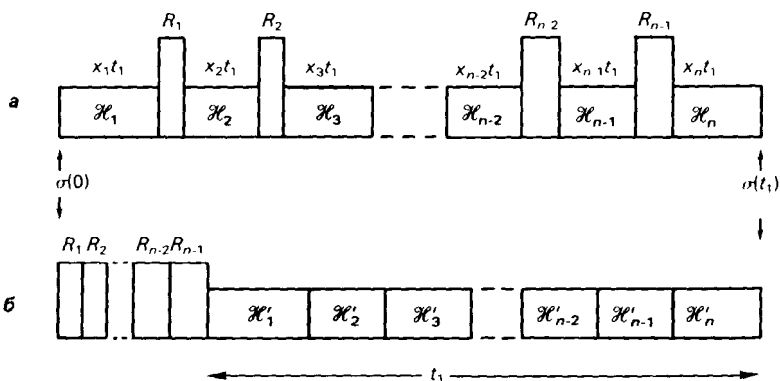


Рис. 3.3.1. Апериодические возмущения, которые используются в период эволюции в двумерном эксперименте во временной области. *а* — период  $t_1$  состоит из  $n$  интервалов  $\tau_j$  ( $j = 1, 2, \dots, n$ ) с гамильтонианами  $\mathcal{H}_j$  и длительностями  $\tau_j = x_j t_1$ , разделенных интервалами с постоянной длительностью (обычно РЧ-импульсами, представленными унитарными преобразованиями  $R_j$ ). *б* — преобразования  $R_j$  могут быть сдвинуты к началу периода  $t_1$  за счет введения преобразованных гамильтонианов  $\mathcal{H}'_j$ , определенных в выражении (3.3.4).

всех переменных интервалов эволюции:

$$t_1 = \sum_{j=1}^n x_j t_1. \quad (3.3.2)$$

Используя для удобства супероператоры и пренебрегая релаксацией, временную эволюцию за весь период  $t_1$  можно записать в виде

$$\sigma(t_1) = \exp(-i \hat{\mathcal{H}}_n x_n t_1) \prod_{j=1}^{n-1} \hat{R}_j \exp(-i \hat{\mathcal{H}}_j x_j t_1) \sigma(0). \quad (3.3.3)$$

Записывая преобразованный гамильтониан  $\mathcal{H}'_j$ :

$$\begin{aligned} \mathcal{H}'_j &= \left( \prod_{k=j}^{n-1} \hat{R}_k \right) \mathcal{H}_j = \\ &= R_{n-1} \dots R_{j+1} R_j \mathcal{H}_j R_j^{-1} R_{j+1}^{-1} \dots R_{n-1}^{-1}, \end{aligned} \quad (3.3.4)$$

можно перенести все преобразования  $R_j$  (например, РЧ-импульсы) в начало периода эволюции:

$$\sigma(t_1) = \prod_{j=1}^n \exp(-i \hat{\mathcal{H}}'_j x_j t_1) \sigma'(0). \quad (3.3.5)$$

В выражение (3.3.5) начальный оператор плотности  $\sigma'(0)$  входит в преобразованном виде

$$\sigma'(0) = \prod_{j=1}^{n-1} \hat{R}_j \sigma(0). \quad (3.3.6)$$

Это приводит к эквивалентной схеме, показанной на рис. 3.3.1, б, где на новое начальное условие  $\sigma'(0)$  влияет вся последовательность преобразований  $R_j$  и где гамильтониан  $\mathcal{H}'_j$  получен в результате всех преобразований, *следующих* за интервалом  $x_j t_1$ .

Выражение (3.3.5) можно представить в виде

$$\sigma'(0) \xrightarrow{\mathcal{H}'_1 x_1 t_1} \xrightarrow{\mathcal{H}'_2 x_2 t_1} \dots \xrightarrow{\mathcal{H}'_n x_n t_1} \sigma(t_1). \quad (3.3.7)$$

Используя результаты предыдущего раздела, нетрудно заменить последовательность эволюций (3.3.5) или (3.3.7) одной эволюцией, определяемой средним гамильтонианом  $\bar{\mathcal{H}}(t_1)$ :

$$\sigma'(0) \xrightarrow{\bar{\mathcal{H}}(t_1) t_1} \sigma(t_1), \quad (3.3.8)$$

где  $\bar{\mathcal{H}}(t_1)$  в соответствии с (3.2.9) можно записать следующим образом:

$$\bar{\mathcal{H}}(t_1) = \bar{\mathcal{H}}^{(0)} + \bar{\mathcal{H}}^{(1)}(t_1) + \bar{\mathcal{H}}^{(2)}(t_1) + \dots; \quad (3.3.9)$$

здесь

$$\begin{aligned}\bar{\mathcal{H}}^{(0)} &= \mathcal{H}'_1 x_1 + \mathcal{H}'_2 x_2 + \dots + \mathcal{H}'_n x_n, \\ \bar{\mathcal{H}}^{(1)}(t_1) &= -\frac{i}{2} t_1 \left\{ [\mathcal{H}'_2 x_2, \mathcal{H}'_1 x_1] + [\mathcal{H}'_3 x_3, \mathcal{H}'_1 x_1] + \right. \\ &\quad \left. + [\mathcal{H}'_3 x_3, \mathcal{H}'_2 x_2] + \dots \right\} \quad (3.3.10)\end{aligned}$$

и члены более высоких порядков. Важно заметить, что  $\bar{\mathcal{H}}^{(1)}(t_1)$  пропорционален  $t_1$ . Аналогично члены более высоких порядков  $\bar{\mathcal{H}}^{(k)}(t_1)$  пропорциональны  $t_1^k$ .

Отсюда сразу следует главный результат: не зависящий от времени средний гамильтониан  $\bar{\mathcal{H}}$ , который описывает движение в течение всего периода времени эволюции  $t_1$ , может быть вычислен в случае, когда все преобразованные гамильтонианы  $\mathcal{H}'_j$ , определяемые уравнением (3.3.4), коммутируют между собой:

$$[\mathcal{H}'_j, \mathcal{H}'_k] = 0. \quad (3.3.11)$$

В следующем разделе мы проиллюстрируем эту теорему на конкретном примере.

### 3.3.2. Средний гамильтониан в спин-эхо экспериментах

Импульсную последовательность, с помощью которой формируется спиновое эхо, можно рассматривать как одну из наиболее широко распространенных последовательностей с аperiodическим гамильтонианом [3.25], у которой в центре периода эволюции  $t_1$  расположен  $\pi$ -импульс. Гамильтонианы  $\mathcal{H}_1$  и  $\mathcal{H}_2$  в первой и второй половинах последовательности импульсов совпадают с невозмущенным гамильтонианом  $\mathcal{H}$ .

Здесь опять возникает вопрос, возможно ли описать движение, приводящее к формированию эха при  $t = t_1$ , с помощью среднего гамильтониана и какие члены гамильтониана  $\mathcal{H}$  вносят вклад в средний гамильтониан, а какие рефокусируются  $\pi$ -импульсом.

Полученный в предыдущем разделе главный результат сразу же дает условие существования среднего гамильтониана

$$[\mathcal{H}'_1, \mathcal{H}'_2] = [\mathcal{H}'_1, \mathcal{H}] = 0, \quad (3.3.12)$$

где  $\mathcal{H}'_1$  — преобразованный гамильтониан, относящийся к первому временному интервалу:  $\mathcal{H}'_1 = R_\pi \mathcal{H} R_\pi^{-1}$ .

Условие (3.3.12) можно записать в более удобной форме, представляя  $\mathcal{H}$  состоящим из двух частей:

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}^{(s)} + \mathcal{H}^{(a)}, \quad (3.3.13)$$

причем первая часть является симметричной и инвариантной относительно поворота на угол  $\pi$ :

$$R_{\pi} \mathcal{H}^{(s)} R_{\pi}^{-1} = \mathcal{H}^{(s)}, \quad (3.3.14)$$

а второй член является антисимметричным, т. е. меняет знак при повороте на угол  $\pi$ :

$$R_{\pi} \mathcal{H}^{(a)} R_{\pi}^{-1} = -\mathcal{H}^{(a)}. \quad (3.3.15)$$

Такое разделение всегда возможно. Нетрудно теперь проверить, что соотношение (3.3.12) требует, чтобы  $\mathcal{H}^{(s)}$  и  $\mathcal{H}^{(a)}$  коммутировали. Это приводит к общему требованию, согласно которому введение среднего гамильтониана для описания спин-эхо экспериментов возможно только при условии, что симметричная и антисимметричная части гамильтониана коммутируют.

Если  $\mathcal{H}^{(s)}$  и  $\mathcal{H}^{(a)}$  коммутируют, то средний гамильтониан принимает вид

$$\bar{\mathcal{H}} = \frac{1}{2} \{ \mathcal{H}'_1 + \mathcal{H}'_2 \} = \frac{1}{2} \{ \mathcal{H}^{(s)} - \mathcal{H}^{(a)} + \mathcal{H}^{(s)} + \mathcal{H}^{(a)} \} = \mathcal{H}^{(s)}. \quad (3.3.16)$$

Симметричная часть гамильтониана  $\mathcal{H}$  остается, в то время как антисимметричная его часть рефокусируется  $\pi$ -импульсом. Симметричная часть целиком состоит из билинейных членов, соответствующих, например, скалярным и дипольным связям и квадрупольным взаимодействиям, антисимметричная же часть отвечает химическому экранированию и гетероядерным взаимодействиям (при условии, что  $\pi$ -импульс приложен только к одному виду ядер).

Рассмотрим три примера.

#### 1. Слабосвязанная гомоядерная спиновая система:

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_{ZI} + \mathcal{H}_{II} \quad (3.3.17)$$

с гамильтонианами зеемановских  $\mathcal{H}_{ZI}$  и спиновых  $\mathcal{H}_{II} = \sum 2\pi J_{kl} I_{kz} I_{lz}$  взаимодействий.  $\mathcal{H}_{ZI}$  антисимметричен, а  $\mathcal{H}_{II}$  симметричен относительно воздействия  $\pi$ -импульса. Два этих члена коммутируют. Следовательно, можно ввести средний гамильтониан

$$\bar{\mathcal{H}} = \mathcal{H}_{II}. \quad (3.3.18)$$

#### 2. Сильносвязанная гомоядерная спиновая система:

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_{ZI} + \mathcal{H}_{II}, \quad (3.3.19)$$

где  $\mathcal{H}_{II} = \sum 2\pi J_{kl} \mathbf{I}_k \cdot \mathbf{I}_l$ . Два члена гамильтониана уже не коммутируют, и средний гамильтониан не существует.

3. Гетероядерная спиновая система с сильным  $II$  и слабым  $SS$  спиновым взаимодействием в эксперименте с импульсами, прило-

женными к спинам  $S$ :

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_{ZI} + \mathcal{H}_{II} + \mathcal{H}_{IS} + \mathcal{H}_{ZS} + \mathcal{H}_{SS}. \quad (3.3.20)$$

Члены  $\mathcal{H}_{ZI}$ ,  $\mathcal{H}_{II}$  и  $\mathcal{H}_{SS}$  симметричны, а члены  $\mathcal{H}_{IS}$  и  $\mathcal{H}_{ZS}$  антисимметричны относительно вращения  $S$ -спинов  $\pi$ -импульсом. Ключевым коммутатором является

$$[\mathcal{H}_{II}, \mathcal{H}_{IS}] \neq 0. \quad (3.3.21)$$

Это означает, что симметричная и антисимметричная части гамильтониана  $\mathcal{H}$  не коммутируют и невозможно определить средний гамильтониан, несмотря на то что наблюдаемые спины  $S$  слабо связаны. Практическое значение этого мы рассмотрим более подробно в разд. 7.2.3. В связи с полученными результатами возникает вопрос: какие члены гамильтониана влияют на амплитуду эха в эксперименте с одним или несколькими  $\pi$ -импульсами [3.25]? Эта задача рассматривается в работе [3.34]. Главный результат может быть суммирован следующей теоремой:

*Необходимым условием того, чтобы член  $\mathcal{H}_k$  гамильтониана свободной прецессии влиял на амплитуду эха в спин-эхо эксперименте, является его принадлежность к совокупности некоммутирующих членов  $\{\mathcal{H}_k\}$ , по крайней мере один из которых не коммутирует с наблюдаемой  $F_x$  и по крайней мере один член не является антисимметричным относительно вращения на угол  $\pi$  вокруг поперечной оси.*

Если все некоммутирующие члены коммутируют с оператором наблюдаемой  $F_x$ , то их влияние не будет проявляться. Если все они изменяют знак при  $\pi$ -вращении, то ни один из них не входит в средний гамильтониан.

В качестве примера рассмотрим снова гетероядерную спиновую систему с сильными  $II$ -взаимодействиями [выражение (3.3.20)] при условии, что импульсы приложены лишь к  $S$ -спинам. В дополнение к коммутатору, определяемому неравенством (3.3.21), имеем

$$[\mathcal{H}_{ZI}, \mathcal{H}_{II}] \neq 0. \quad (3.3.22)$$

Три взаимодействия  $\mathcal{H}_{ZI}$ ,  $\mathcal{H}_{II}$  и  $\mathcal{H}_{IS}$  образуют набор некоммутирующих вкладов. Один из них не коммутирует с оператором наблюдаемой:

$$[\mathcal{H}_{IS}, S_x] \neq 0. \quad (3.3.23)$$

Кроме того,  $\mathcal{H}_{ZI}$  и  $\mathcal{H}_{II}$  симметричны относительно воздействия  $\pi$ -импульса, приложенного к  $S$ -спинам. Следовательно, три взаимодействия  $\mathcal{H}_{ZI}$ ,  $\mathcal{H}_{II}$  и  $\mathcal{H}_{IS}$  оказывают влияние на амплитуду эха.

Вклад  $\mathcal{H}_{SS}$  симметричен и не коммутирует с  $S_x$ ; следовательно, он также влияет на амплитуду эха. Остающийся в (3.3.20) член  $\mathcal{H}_{2S}$  антисимметричен и коммутирует со всеми остальными слагаемыми и поэтому не влияет на амплитуду эха.

### 3.3.3. Сокращение несущественных членов

В некоторых случаях эволюцию в присутствии аperiodического гамильтониана можно описать средним гамильтонианом, хотя основное условие, определяемое соотношением (3.3.11), не выполняется. Это может иметь место, когда гамильтониан содержит вклады, несущественные для данного эксперимента.

Для простоты мы ограничимся рассмотрением случая, когда гамильтониан  $\mathcal{H}(t)$  только один раз (в момент времени  $t_x = xt_1$ ) меняет значение  $\mathcal{H}_1$  на  $\mathcal{H}_2$ . Предположим, что  $\mathcal{H}_1$  и  $\mathcal{H}_2$  не коммутируют. Пусть наблюдаемая намагниченность пропорциональна среднему значению  $\langle Q \rangle$  оператора наблюдаемой  $Q$ :

$$\langle Q \rangle = \text{Tr} \{ Q U_2 U_1 \sigma(0) U_1^{-1} U_2^{-1} \} \quad (3.3.24)$$

с пропагаторами

$$U_1 = \exp\{-i\mathcal{H}_1 x t_1\}$$

и

$$U_2 = \exp\{-i\mathcal{H}_2(1-x)t_1\}. \quad (3.3.25)$$

Рассмотрим теперь кратко два частных случая:

1.  $\mathcal{H}_1$  можно представить в виде двух коммутирующих частей  $\mathcal{H}_{1c}$  и  $\mathcal{H}_{1n}$ :

$$\mathcal{H}_1 = \mathcal{H}_{1c} + \mathcal{H}_{1n}, \quad [\mathcal{H}_{1c}, \mathcal{H}_{1n}] = 0 \quad (3.3.26)$$

со следующими свойствами:

$$[\mathcal{H}_{1c}, \mathcal{H}_2] = 0, \quad [\mathcal{H}_{1n}, \mathcal{H}_2] \neq 0. \quad (3.3.27)$$

Запишем для этого случая среднее значение

$$\langle Q \rangle = \text{Tr} \{ Q U_2 U_{1c} U_{1n} \sigma(0) U_{1n}^{-1} U_{1c}^{-1} U_2^{-1} \}. \quad (3.3.28)$$

В случаях когда оказывается возможным приготовить начальное состояние системы  $\sigma(0)$  таким, чтобы оно коммутировало с  $\mathcal{H}_{1n}$ :

$$[\sigma(0), \mathcal{H}_{1n}] = 0, \quad (3.3.29)$$

очевидно, что  $U_{1n}$  выпадает из (3.3.28), и мы получаем

$$\begin{aligned}\langle Q \rangle &= \text{Tr}\{Q U_2 U_{1c} \sigma(0) U_{1c}^{-1} U_2^{-1}\} = \\ &= \text{Tr}\{Q \bar{U}(t_1) \sigma(0) \bar{U}(t_1)^{-1}\},\end{aligned}\quad (3.3.30)$$

где

$$\bar{U}(t_1) = \exp\{-i\bar{\mathcal{H}}t_1\}, \quad (3.3.31)$$

а средний гамильтониан равен

$$\bar{\mathcal{H}} = x \mathcal{H}_{1c} + (1-x) \mathcal{H}_2. \quad (3.3.32)$$

Для начального условия, представленного выражением (3.3.29), некоммутирующая часть гамильтониана  $\mathcal{H}_1$  становится неэффективной, и можно построить средний гамильтониан, определяемый выражением (3.3.32), хотя  $\mathcal{H}_1$  и  $\mathcal{H}_2$  не коммутируют.

2.  $\mathcal{H}_2$  можно представить в виде двух коммутирующих частей  $\mathcal{H}_{2c}$  и  $\mathcal{H}_{2n}$ :

$$\mathcal{H}_2 = \mathcal{H}_{2c} + \mathcal{H}_{2n}, \quad [\mathcal{H}_{2c}, \mathcal{H}_{2n}] = 0 \quad (3.3.33)$$

со следующими свойствами:

$$[\mathcal{H}_{2c}, \mathcal{H}_1] = 0, \quad [\mathcal{H}_{2n}, \mathcal{H}_1] \neq 0. \quad (3.3.34)$$

При этом  $\langle Q \rangle$  можно записать в виде

$$\begin{aligned}\langle Q \rangle &= \text{Tr}\{Q U_{2n} U_{2c} U_1 \sigma(0) U_1^{-1} U_{2c}^{-1} U_{2n}^{-1}\} = \\ &= \text{Tr}\{U_{2n}^{-1} Q U_{2n} U_{2c} U_1 \sigma(0) U_1^{-1} U_{2c}^{-1}\}.\end{aligned}\quad (3.3.35)$$

Если оператор наблюдаемой  $Q$  коммутирует с  $U_{2n}$ :

$$[Q, \mathcal{H}_{2n}] = 0, \quad (3.3.36)$$

то  $U_{2n}$  выпадает из выражения (3.3.35) и можно снова ввести средний гамильтониан

$$\langle Q \rangle = \text{Tr}\{Q \bar{U}(t_1) \sigma(0) \bar{U}(t_1)^{-1}\}, \quad (3.3.37)$$

где

$$\bar{U}(t_1) = \exp\{-i\bar{\mathcal{H}}t_1\} \quad (3.3.38)$$

и

$$\bar{\mathcal{H}} = x \mathcal{H}_1 + (1-x) \mathcal{H}_{2c}. \quad (3.3.39)$$

В этом случае также можно построить средний гамильтониан  $\bar{\mathcal{H}}$  при условии, что оператор наблюдаемой  $Q$  коммутирует в соответствии с (3.3.36).

Это рассмотрение можно обобщить на случаи, когда эксперимент состоит более чем из двух временных интервалов. Однако возможность подавления некоммутирующих частей гамильтониана ограничена первым и последним интервалами.

В качестве примера проведем предварительное рассмотрение случая, который будет обсуждаться более тщательно в разд. 4.7.7 под названием «Иллюзии развязки». Мы рассмотрим гетероядерную спиновую систему с гамильтонианом  $\mathcal{H}$ , описываемым уравнением (3.3.20), и приложим  $I$  спиновую развязку только в течение начального периода  $\chi t_1$ . Это приводит к эффективному гамильтониану

$$\mathcal{H}_1 = \mathcal{H}_S + \bar{\mathcal{H}}_I$$

и

$$\mathcal{H}_2 = \mathcal{H}, \quad (3.3.40)$$

где

$$\mathcal{H}_S = \mathcal{H}_{ZS} + \mathcal{H}_{SS},$$

$$\bar{\mathcal{H}}_I = \mathcal{H}_{II} + \mathcal{H}_I^{\text{r.f.}}$$

В соответствии с (3.3.26) введем обозначение

$$\mathcal{H}_{1c} = \mathcal{H}_S, \quad \mathcal{H}_{1n} = \bar{\mathcal{H}}_I. \quad (3.3.41)$$

При «определенном начальном условии  $\sigma(0) = S_{Ix}$  гамильтониан  $\mathcal{H}_{1n}$  коммутирует с  $\sigma(0)$  и с помощью выражения (3.3.32) можно вычислить средний гамильтониан  $\bar{\mathcal{H}}$  для всего периода  $t_1$ :

$$\bar{\mathcal{H}} = \chi \{ \mathcal{H}_{ZI} + \mathcal{H}_{II} + \mathcal{H}_{IS} \} + \mathcal{H}_{ZS} + \mathcal{H}_{SS}. \quad (3.3.42)$$

Это приводит к изменению масштаба мультиплетной структуры в спектре  $S$ -спинов.

Однако если мы выберем начальное условие с антифазной когерентностью  $S_{Ix} I_{kz}$ , то требование коммутирования  $\sigma(0)$  с  $\mathcal{H}_{1n}$  не выполняется и средний гамильтониан уже не может быть определен [3.38].

## Одномерная фурье-спектроскопия

Хорошо известны преимущества фурье-спектроскопии по сравнению с обычными методами медленного прохождения. И хотя методы фурье-спектроскопии были впервые предложены в 1965 г. [4.1, 4.2] для повышения чувствительности, именно многообразие экспериментов во временной области объясняет необычайный прогресс современной ЯМР-спектроскопии. С одной стороны, фурье-спектроскопия позволяет непосредственно изучать зависящие от времени явления, такие, как релаксация и обменные процессы. С другой стороны, с помощью импульсных экспериментов можно исследовать перенос поляризации и когерентности. Для осуществления многих экспериментов важно, чтобы возбуждение и регистрация разделялись определенным интервалом времени. Это естественным образом приводит к разделению времени в двумерной фурье-спектроскопии. Дополнительным преимуществом фурье-спектроскопии по сравнению со стационарными методами является отсутствие искажений формы линий, связанных с быстрым прохождением и насыщением.

Фурье-спектроскопия стала универсальным методом получения спектроскопических данных во всех областях применения ЯМР, включая спектроскопию высокого разрешения изотропных жидкостей [4.3, 4.4], жидких кристаллов и твердого тела [4.5, 4.6]. В этом смысле фурье-спектроскопия объединила различные области исследования, что позволило разработать многоцелевые ЯМР-спектрометры, которые могут охватить все приложения ЯМР. В известном смысле фурье-спектроскопия помогла заполнить технологическую брешь между применениями ЯМР в физике, химии и биологии.

Тот факт, что в фурье-спектрометре необходим компьютер, имеет очень выгодные побочные эффекты: сложные процедуры фильтрации и свертки могут быть выполнены численно; кроме того, компьютер можно использовать для автоматизации экспериментов с этими спектрометрами. Вместе с тем фурье-спектроскопия обладает рядом недостатков, таких, как ограниченный динамический диапазон, трудность перекрытия широкой спектральной области, интерференция последовательных сканов, эффекты наложения, связанные с недостаточно высокой скоростью выборки данных, а для РЧ-импульсов с большими углами поворота нарушение прямой

пропорциональности между интенсивностью сигнала и разностью населенностей соответствующей пары уровней. Различные методы решения этих проблем мы рассмотрим в последующих разделах.

Начнем изучение фурье-спектроскопии с краткого обзора теории отклика, которая образует основу методов фурье-преобразования, и затем рассмотрим динамику классической намагниченности системы невзаимодействующих спинов (разд. 4.2). В разд. 4.3 мы обсудим основные вопросы относительной чувствительности фурье-спектроскопии и спектроскопии медленного прохождения. При наличии спин-спиновых взаимодействий фурье-спектры не всегда эквивалентны спектрам медленного прохождения, и неравновесные населенности приводят к отклонениям, изучению которых посвящен разд. 4.4. В спиновых системах с разрешенными взаимодействиями может быть использован ряд экспериментальных методов как для повышения чувствительности, так и изучения природы взаимодействий (разд. 4.5). В разд. 4.6 дается обзор различных методов изучения релаксации, химического обмена и диффузии, и, наконец, разд. 4.7 посвящен двойному резонансу в фурье-спектроскопии.

## 4.1. Теория отклика

Спектроскопию можно рассматривать как одну из дисциплин общей теории отклика, главной задачей которой является описание систем с помощью соотношений между входным и выходным сигналами. Основные концепции теории отклика оказали большое влияние на методологическое развитие спектроскопии. Это особенно наглядно проявляется в фурье-спектроскопии ЯМР. Теория отклика играет также центральную роль и для обработки данных.

В последующем изложении теории отклика мы будем пользоваться более абстрактными понятиями без ссылки на конкретные применения. Свойства изучаемой системы будем описывать системным оператором  $\Phi$ . На систему действует входной сигнал  $x(t)$ , результатом которого является сигнал реакции или отклика  $y(t)$ , как показано на рис. 4.1.1. В общем виде передаточные соотношения имеют вид

$$y(t) = \Phi\{x(t)\}. \quad (4.1.1)$$

В некоторых случаях входной и выходной сигналы  $x(t)$  и  $y(t)$  могут быть векторами с произвольной размерностью. Мы ограничим наше рассмотрение системами, инвариантными по отношению к времени, для которых оператор  $\Phi$  не зависит явно от времени.

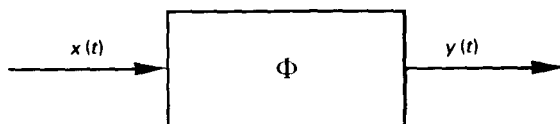


Рис. 4.1.1. Системный оператор  $\Phi$  описывает соотношение между входным  $x(t)$  и выходным  $y(t)$  сигналами для произвольной системы.

Теория отклика и понятие системы лежат в основе электроники, для решения задач которой они и развивались первоначально. В последующем они нашли широкий круг применений: от социологии до ядерной физики. Авторы большинства учебников ограничиваются рассмотрением *линейных* систем, для которых возможно создание законченной теории, не зависящей от конкретных свойств изучаемой системы [4.7—4.13].

Более сложным является анализ *нелинейных* систем, для которых отклик  $y(t)$  представляет собой нелинейную функцию  $x(t)$ . Только небольшая часть теоретических результатов, полученных к настоящему времени, имеет универсальную применимость. В большинстве случаев здесь важную роль играют конкретные свойства рассматриваемой системы. Однако общее рассмотрение возможно, если нелинейности являются «слабыми» и когда разложения в степенные ряды сходятся [4.14—4.17].

#### 4.1.1. Теория линейного отклика

Система, описываемая оператором  $\Phi$ , называется линейной, если выполняется принцип суперпозиции, т. е.

$$\Phi\{x_1(t) + x_2(t)\} = \Phi\{x_1(t)\} + \Phi\{x_2(t)\} = y_1(t) + y_2(t). \quad (4.1.2)$$

В этом случае произвольный входной сигнал  $x(t)$  можно записать в виде линейной комбинации базисных функций  $g_k(t)$ :

$$x(t) = \sum_k X_k g_k(t) \quad (4.1.3)$$

или, при определенных условиях, в виде интеграла

$$x(t) = \int X(p) g(p, t) dp \quad (4.1.4)$$

и рассматривать отклик на каждую составляющую функцию отдельно:

$$y(t) = \Phi\{x(t)\} = \sum_k X_k \Phi\{g_k(t)\} =$$

$$= \int X(p) \Phi\{g(p, t)\} dp. \quad (4.1.5)$$

Особенно важным является представление входного сигнала с помощью функции Дирака  $\delta(t)$ :

$$x(t) = \int_{-\infty}^{\infty} x(\tau) \delta(t - \tau) d\tau. \quad (4.1.6)$$

Для вычисления отклика  $y(t)$  необходимо иметь лишь отклик  $\Phi\{\delta(t)\}$ , который называется *импульсной характеристикой*  $h(t)$  системы:

$$h(t) = \Phi\{\delta(t)\}. \quad (4.1.7)$$

Это приводит нас к важному результату

$$\begin{aligned} y(t) &= \int_{-\infty}^{\infty} h(\tau) x(t - \tau) d\tau = \\ &= h(t) * x(t). \end{aligned} \quad (4.1.8)$$

Таким образом, отклик на произвольный входной сигнал равен его свертке с импульсной характеристикой системы. Следовательно, импульсная характеристика полностью определяет не зависящую от времени линейную систему и позволяет предсказать отклик на любые возмущения. Для всякой физической системы справедлив принцип причинности; поэтому очевидно, что

$$h(t) = 0 \quad \text{для } t < 0, \quad (4.1.9)$$

так как следствие не может предшествовать собственной причине.

Интегрируя уравнение (4.1.8) по частям, получаем другое представление отклика линейной системы

$$\begin{aligned} y(t) &= \int_{-\infty}^{\infty} \gamma(\tau) x'(t - \tau) d\tau = \\ &= \gamma(t) * x'(t); \end{aligned} \quad (4.1.10)$$

здесь  $x'(t) = \partial x(t)/\partial t$ , а  $\gamma(t)$  — *переходная характеристика*:

$$\gamma(t) = \Phi\{u(t)\}, \quad (4.1.11)$$

где

$$u(t) = \int_{-\infty}^t \delta(\tau) d\tau = \begin{cases} 0, & t < 0, \\ 1, & t > 0. \end{cases} \quad (4.1.12)$$

В этом случае отклик  $y(t)$  записывается в виде свертки производной возбуждения  $x'(t)$  и переходной характеристики  $\gamma(t)$ .

Особенно удобно описывать свойства линейной системы с помощью отклика на ее собственные функции. Нетрудно показать, что экспоненциальные функции  $\exp\{pt\}$  являются собственными функциями оператора любой не зависящей от времени линейной системы, причем  $p$  — произвольная комплексная величина:

$$y(t) = \Phi\{e^{pt}\} = H'(p) e^{pt}. \quad (4.1.13)$$

На выходе воспроизводится входная функция  $e^{pt}$ , умноженная на комплексное собственное значение  $H'(p)$ , которое определяет изменение фазы и амплитуды, вызываемое системой. Можно рассматривать  $H'(p)$  как непрерывную функцию аргумента  $p$ . Эта функция называется *передаточной характеристикой* системы.

Для частного случая гармонической входной функции ( $p = i\omega = i2\pi f$ ) мы имеем *частотную характеристику* системы

$$H(\omega) = H'(i\omega). \quad (4.1.14)$$

Если с помощью (4.1.8) вычислить отклик для входного сигнала  $\exp\{i\omega t\}$ , то мы получим

$$y(t) = \int_{-\infty}^{\infty} h(\tau) e^{i\omega t} \cdot e^{-i\omega \tau} d\tau = H(\omega) e^{i\omega t} \quad (4.1.15)$$

или

$$H(\omega) = \int_{-\infty}^{\infty} h(t) e^{-i\omega t} dt \quad (4.1.16)$$

и

$$h(t) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} H(\omega) e^{i\omega t} d\omega.$$

Отсюда следует, что импульсная  $h(t)$  и частотная  $H(\omega)$  характеристики образуют пару фурье-преобразований (рис. 4.1.2). Обе функции полностью описывают любую не зависящую от времени линейную систему.

В теории линейного отклика формула (4.1.16) имеет фундаментальное значение. В фурье-спектроскопии спад спиновой индукции можно идентифицировать с импульсной характеристикой, а комплексный спектр — с частотной характеристикой. Если импульсная характеристика является вещественной [ $h(t) = h(t)^*$ ], то

$$H(-\omega) = H(\omega)^*. \quad (4.1.17)$$

Вещественная часть частотной характеристики является четной, а

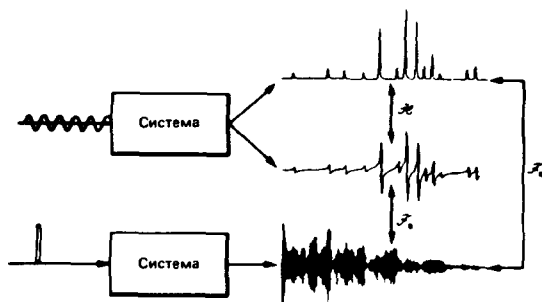


Рис. 4.1.2. Соотношение между частотной и импульсной характеристиками линейной системы. Вещественная и мнимая части частотной характеристики  $H(\omega)$  получаются друг из друга посредством преобразования Гильберта  $\mathcal{H}$ . Они связаны с импульсной характеристикой косинус- ( $\mathcal{R}$ ) или синус-фурье-преобразованием ( $\mathcal{I}$ ) соответственно. (Из работы [4.130].)

мнимая — нечетной функцией частоты. В случае квадратурной регистрации мы будем иметь дело также с комплексными импульсными характеристиками.

Принцип причинности, выражаемый условием (4.1.9), приводит к так называемым *дисперсионным соотношениям* или *соотношениям Крамерса—Кронига*, которые отражают тот факт, что вещественная и мнимая части частотной характеристики линейной системы, инвариантной относительно времени (рис. 4.1.2), могут быть вычислены одна из другой с помощью преобразования Гильберта [4.7, 4.10, 4.18—4.21]:

$$\begin{aligned}\operatorname{Re}\{H(\omega)\} &= \frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\operatorname{Im}\{H(\omega')\}}{\omega - \omega'} d\omega', \\ \operatorname{Im}\{H(\omega)\} &= -\frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\operatorname{Re}\{H(\omega')\}}{\omega - \omega'} d\omega',\end{aligned}\quad (4.1.18)$$

или, в более компактной форме,

$$H(\omega) = \frac{-i}{\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{H(\omega')}{\omega - \omega'} d\omega'. \quad (4.1.19)$$

Применительно к фурье-спектроскопии из этих соотношений следует, что можно вычислить чистую моду спектра, например поглощение, исходя из вещественной части  $H(\omega)$  при неизвестной мнимой части спектра [4.21].

Хорошо известно, что ядерная спиновая система существенно нелинейна в смысле соотношений вход/выход. Это подтверждается нелинейностью уравнений Блоха [см. уравнения (4.2.1)], а также не-

линейностью уравнений для оператора плотности [уравнение (2.1.17)] по отношению к воздействию РЧ-сигнала. Следовательно, линейное уравнение (4.2.1) в общем случае неприменимо.

Однако, как это ни удивительно, концепция, линейного отклика и теория фурье-преобразования оказываются применимы. Это является следствием того, что нелинейный эффект РЧ-импульса определяет всего лишь начальные условия. Так, после импульса поперечная компонента равна  $M_x(0+) \propto M_0 \sin(-\gamma B_1 \tau_p)$  [см. соотношения (4.2.14)]. Последующая свободная эволюция происходит, однако, в отсутствие РЧ-полей. Уравнения движения свободной прецессии линейны по отношению к вектору намагниченности  $\mathbf{M}$  или оператору плотности  $\sigma$ . Действительно, для намагниченности справедлив принцип суперпозиции и фурье-преобразование сигнала свободной индукции сохраняет смысл.

Однако для объяснения результатов воздействия сильных РЧ-полей, например в многоимпульсных экспериментах или в случае стохастического резонанса, необходимо учитывать нелинейность спиновой системы.

#### 4.1.2. Временное и частотное представления

Дуализм временного и частотного представлений, который может служить как для регистрации и обработки, так и представления спектроскопических данных, является центральным понятием не только в фурье-спектроскопии, но и в измерениях вообще. Оба представления могут иметь одно или больше измерений. В этой главе мы ограничимся одним измерением; двумерный случай рассмотрим в гл. 6. Иногда мы будем встречаться с еще более высокими размерностями, например в ЯМР-томографии (гл. 10).

Одну и ту же информацию можно представить в разных формах — во временном или частотном представлениях, но в каждом конкретном случае одно из представлений может оказаться более удобным. Возможность по желанию переходить от одного представления к другому создает большие удобства, позволяющие упростить спектроскопический эксперимент, обработку данных или их изображение.

Преобразование Фурье [4.18, 4.22, 4.23] устанавливает однозначное соответствие между функциями  $s(t)$  во временном представлении и функциями  $S(\omega)$  или  $S(f)$  в частотном представлении:

$$S(\omega) = \int_{-\infty}^{\infty} s(t) e^{-i\omega t} dt,$$

$$\begin{aligned}
 S(f) &= \int_{-\infty}^{\infty} s(t) e^{-i2\pi ft} dt, \\
 s(t) &= \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} S(\omega) e^{i\omega t} d\omega = \\
 &= \int_{-\infty}^{\infty} S(f) e^{i2\pi ft} df.
 \end{aligned}
 \tag{4.1.20}$$

Хотя для формальных расчетов удобна угловая частота  $\omega = 2\pi f$  (в единицах рад/с), для представления спектроскопических данных во многих случаях удобнее пользоваться частотой  $f$  (в Гц). Заметим, что функции  $S(\omega)$  и  $S(f)$  не совпадают в точности, поскольку их аргументы отличаются коэффициентом  $2\pi$ .

Из выражений (4.1.20) видно, что фурье-преобразования из одного представления в другое и обратно почти полностью симметричны (исключая смену знака мнимой единицы) и соотношения, которые справедливы при прямом преобразовании, также справедливы и при обратном. Это имеет важное значение для обработки сигналов, поскольку при этом фильтрацию можно осуществлять с помощью одних и тех же операций независимо от того, в каком представлении (временном или частотном) был записан сигнал.

Ниже мы приведем некоторые основные соотношения между двумя представлениями. Будем считать, что  $s(t)$  и  $S(\omega)$ ,  $s(t)$  и  $S(f)$  образуют пары фурье-преобразований в соответствии с (4.1.20). При этом справедливы следующие теоремы:

1. *Теорема подобия:*

$$\mathcal{F}\{s(at)\} = \frac{1}{|a|} S(\omega/a) = \frac{1}{|a|} S(f/a). \tag{4.1.21}$$

Фурье-образ функции с масштабированной переменной масштабируется обратным образом, и его амплитуда делится на коэффициент масштабирования, так что интеграл сохраняется. Уширение функции в одном представлении означает сужение ее фурье-образа и наоборот.

2. *Теорема о сдвиге:*

$$\mathcal{F}\{s(t - \tau)\} = e^{-i\omega\tau} S(\omega) = e^{-i2\pi f\tau} S(f). \tag{4.1.22}$$

Сдвиг функции вдоль временной оси вызывает зависящее от частоты изменение фазы в частотном представлении. Для получения соответствующего соотношения с взаимозамененными временным и

частотным представлениями необходимо изменить знак показателя экспоненты фазового множителя. Эта теорема является основой для понимания задержанной регистрации и методов коррекции наложением (разд. 6.6.2).

### 3. Теорема о производной:

$$\begin{aligned}\mathcal{F}\left\{\frac{d^k}{dt^k}s(t)\right\} &= (i\omega)^k S(\omega) = \\ &= (i2\pi f)^k S(f).\end{aligned}\quad (4.1.23)$$

Фурье-преобразование производной временной функции эквивалентно воздействию фильтра верхних частот на фурье-преобразование самой функции. В случае обратного преобразования необходимо сменить знак мнимой единицы.

4. *Теорема о свертке.* Фурье-образ интеграла свертки двух функций  $r(t)$  и  $s(t)$ , определяемого выражением

$$r(t) * s(t) = \int_{-\infty}^{\infty} r(\tau)s(t - \tau) d\tau, \quad (4.1.24)$$

можно записать в виде произведения соответствующих фурье-образов  $R(\omega)$  и  $S(\omega)$ :

$$\begin{aligned}\mathcal{F}\{r(t) * s(t)\} &= R(\omega) \cdot S(\omega) = R(f) \cdot S(f), \\ \mathcal{F}^{-1}\{R(\omega) * S(\omega)\} &= \frac{1}{2\pi} r(t) \cdot s(t), \\ \mathcal{F}^{-1}\{R(f) * S(f)\} &= r(t) \cdot s(t).\end{aligned}\quad (4.1.25)$$

В спектроскопии теорема о свертке играет центральную роль и сама по себе оправдывает применение фурье-преобразования. Эта теорема означает, что любой процесс фильтрации, который может быть выражен в виде свертки в соответствии с формулой (4.1.8), можно преобразовать в произведение в сопряженном представлении. В большинстве случаев проще произвести фурье-преобразование и вычислить произведение, чем вычислять непосредственно интеграл свертки (или соответствующую сумму свертки). Это упрощение основывается на том факте, что фурье-преобразование эквивалентно разложению по собственным функциям линейной, не зависящей от времени системы [см. (4.1.13)].

## 5. Теорема мощности:

$$\int_{-\infty}^{\infty} |s(t)|^2 dt = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} |S(\omega)|^2 d\omega = \int_{-\infty}^{\infty} |S(f)|^2 df. \quad (4.1.26)$$

Энергию сигнала можно вычислить путем интегрирования как во временном, так и в частотном пространстве. Это важно при рассмотрении чувствительности (разд. 4.3.1.4).

## 4.1.3. Линейная обработка данных

Спектр, полученный посредством фурье-преобразования сигнала спада свободной индукции, очень редко удовлетворяет всем требованиям в смысле оптимального представления. В большинстве случаев для оптимизации спектра необходимо произвести линейную фильтрацию данных. Ограничение линейными процедурами оправдано, поскольку в этом случае можно обрабатывать перекрывающиеся резонансные линии без того, чтобы могли возникнуть эффекты интерференции.

Линейное преобразование всегда можно представить в виде интеграла свертки сигнала и импульсной характеристики процесса фильтрации, как было показано в разд. 4.1.1. Применительно к фурье-спектроскопии спектр  $S(\omega)$  должен быть подвергнут процессу фильтрации, характеризуемому функцией фильтрации в частотном представлении  $H(\omega)$ :

$$S_f(\omega) = H(\omega) * S(\omega) \quad (4.1.27)$$

по аналогии с соотношением (4.1.8). В принципе, интеграл свертки можно вычислить непосредственно, но можно воспользоваться преимуществами, которые дает теорема о свертке (4.1.25), и перемножить сигнал во временном представлении  $s(t)$  с соответствующей функцией фильтрации во временном представлении  $h(t)$ :

$$s_f(t) = h(t) \cdot s(t); \quad (4.1.28)$$

здесь  $h(t)$  — фурье-образ функции  $H(\omega)$ .

Заметим, что по сравнению с разд. 4.1.1 роли  $h(t)$  и  $H(\omega)$  здесь поменялись местами.  $H(\omega)$  можно идентифицировать с «импульсной характеристикой», в то время как  $h(t)$  представляет теперь «частотную характеристику» фильтра. Чтобы при распознавании этих двух функций избежать смысловых трудностей, мы предпочитаем пользоваться более нейтральными терминами «функция фильтрации в частотном представлении» и во «временном представлении» [соответственно  $H(\omega)$  и  $h(t)$ ].

Из соотношения (4.1.28) следует, что до фурье-преобразования фильтрация в фурье-спектроскопии сводится к умножению сигнала свободной индукции на соответствующую весовую функцию (рис. 4.1.3). Такой чрезвычайно простой и удобный способ фильтрации представляет собой одно из достоинств фурье-спектроскопии, единственным возможным недостатком которого является необходимость произвести фурье-преобразование, прежде чем можно будет оценить эффект воздействия фильтрации на спектр.

Фильтрация может иметь самые разнообразные цели, и мы упомянем только некоторые из многих возможных применений.

1. Согласованная фильтрация для получения максимальной чувствительности (отношения сигнал/шум) в одно- и двумерной спектроскопии (см. разд. 4.3 и 6.8).

2. Повышение разрешения с помощью искусственного сужения резонансных линий.

3. Преобразование формы линии, например преобразование Лоренца—Гаусса для исключения «звездообразного эффекта» в двумерной спектроскопии (см. гл. 6, п. 6.5.6.2).

4. Аподизация сигналов спада свободной индукции с целью подавления осцилляций на крыльях линии («пульсаций») в спектре.

5. Псевдозо-фильтрация для исключения дисперсионных вкла-

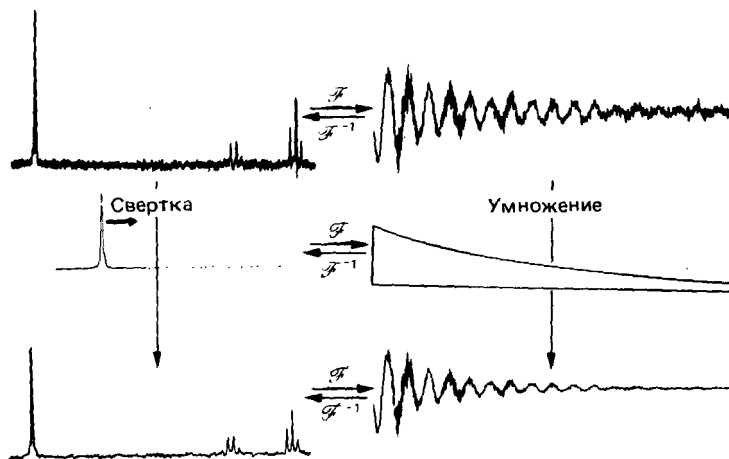


Рис. 4.1.3. Линейная фильтрация, которая в данном случае повышает чувствительность, представляет собой свертку в частотном представлении (слева), в то время как эквивалентная процедура во временном представлении (справа) сводится к умножению на функцию фильтрации во временном представлении. (Из работы [4.58].)

дов в форму линий в двумерной спектроскопии (см. в гл. 6 п. 6.5.6.3).

6. Устранение приборных искажений, вызванных, например, конечным временем отклика.

В последующем изложении мы кратко обсудим аподизацию и улучшение разрешения, поскольку они недостаточно освещены в других частях книги. Завершат раздел несколько замечаний, касающихся повышения разрешения с помощью методов заполнения нулями и линейного прогнозирования. Более детальные сведения о фильтрации можно найти в работах [4.2 и 4.24 — 4.26].

#### 4.1.3.1. Аподизация

Практически в фурье-спектроскопии время регистрации спада свободной индукции  $t_{\max}$  всегда ограничено и сигнал  $s(t)$  известен только при  $0 \leq t \leq t_{\max}$ . Это может существенно ограничить разрешение спектра, поскольку в этом случае производится фурье-преобразование усеченного сигнала

$$\begin{aligned} s_{\text{усеч}}(t) &= s(t), & t \leq t_{\max}, \\ s_{\text{усеч}}(t) &= 0, & t > t_{\max}. \end{aligned} \quad (4.1.29)$$

Усеченный сигнал  $s_{\text{усеч}}(t)$  можно представить в виде произведения неусеченного сигнала  $s(t)$  и прямоугольной весовой функции:

$$s_{\text{усеч}}(t) = s(t) \cdot \Pi(t/2t_{\max}); \quad (4.1.30)$$

здесь

$$\begin{aligned} \Pi(x) &= 1, & -1/2 < x < 1/2, \\ \Pi(x) &= 0, & |x| > 1/2. \end{aligned} \quad (4.1.31)$$

Следовательно, соответствующий фурье-спектр получается сверткой неискаженного спектра  $S(f)$  с фурье-образом прямоугольной весовой функции:

$$S_{\text{усеч}}(f) = S(f) * 2t_{\max} \text{sinc}(2t_{\max}f). \quad (4.1.32)$$

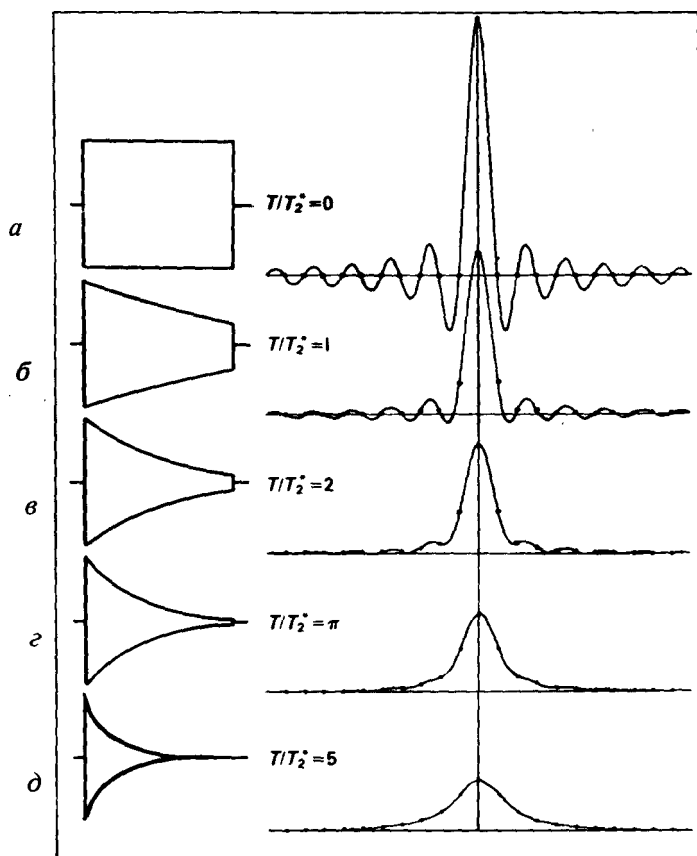
Функция  $\text{sinc}(x)$ , определяемая выражением

$$\text{sinc}(x) = (\sin \pi x) / \pi x, \quad (4.1.33)$$

дает осцилляции на крыльях линии («пульсации»), как показано на рис. 4.1.4, а, которые могут быть крайне нежелательны, так как это существенно ограничивает разрешение [4.27].

Осцилляции возникают из-за резкой отсечки сигнала свободной индукции, который приводит к появлению высоких частот в спект-

ре. Целью *аподизации* является преобразование огибающей усеченного сигнала путем умножения на такую весовую функцию, чтобы эти осцилляции в значительной степени были подавлены. Ясно, что для предотвращения таких осцилляций огибающая должна гладко приближаться к нулю при  $t = t_{\max}$ . В то же время необходимо быть



**Рис. 4.1.4.** Формы линий, получаемых в результате фурье-преобразования усеченных спадов свободной индукции длительностью  $t_{\max} = T$ . *а* — сигнал не спадает ( $T_2^* = \infty$ ); полная ширина на полувысоте центрального пика составляет  $\Delta f = 0,604/t_{\max}$ ; *б* — *д* — сигналы с возрастающими скоростями спада  $T_2^* = T, T/2, T/\pi$  и  $T/5$ . Заметим, что амплитуда пульсаций уменьшается. Непрерывные кривые получают в результате дополнения сигнала бесконечным количеством нулей. Если длительность сигнала увеличивается лишь вдвое за счет добавления нулей, то фурье-преобразование даст дискретные значения, отмеченные точками. Фурье-преобразование усеченного сигнала без заполнения нулями дает значения, соответствующие каждой второй точке. (Из работы [4.27].)

осторожным, чтобы не допустить дополнительного уширения линии.

Выбор подходящей весовой функции  $h(t)$  для аподизации усеченных сигналов рассматривался в многочисленных публикациях в самых различных отраслях науки, таких, как связь, астрономия и инфракрасная фурье-спектроскопия [4.28—4.37], а также в ЯМР [4.2, 4.26]. Диапазон используемых подходов очень широк: от интуитивных догадок до компьютерной оптимизации и чисто теоретических выводов.

Различные весовые функции, используемые для аподизации, часто называют «окнами» [4.28—4.31], когда речь идет о цифровой обработке данных с помощью фурье-преобразования. Этот термин подразумевает, что ошибки усечения могут быть сведены к минимуму за счет правильного выбора формы окна, в котором наблюдаются данные. Для минимизации амплитуды пульсаций необходимо допустить определенное уширение, причем чем больше приемлемое уширение, тем лучше подавление пульсаций. Теоретический оптимум достигается при использовании так называемого окна Дольфа — Чебышева [4.38, 4.39]. Этот класс окон минимизирует относительную амплитуду пульсаций для любого предварительно заданного уширения  $B$  резонансных линий.

К сожалению, не существует аналитического выражения для оптимальной весовой функции  $h(t)$ , но ее можно получить численно, если выполнить фурье-преобразование соответствующей функции фильтрации  $H(f)$  в частотном представлении:

$$H(f) = \frac{\cos\{2P \cos^{-1}[z_0 \cos(\pi f/v_s)]\}}{\text{ch}\{2P \text{Arch}(z_0)\}}; \quad (4.1.34)$$

здесь  $P + 1$  — число точек, которые описывают спад свободной индукции,  $v_s$  — скорость выборки, а величина

$$z_0 = [\cos(\pi B/2v_s)]^{-1} \approx 1 + \pi^2 B^2/(8v_s^2) \quad (4.1.35)$$

определяется допустимым уширением  $B$  (выраженным в Гц). Функция  $H(f)$  описывает форму линии, в которую преобразуется линия с бесконечно малой естественной шириной.

Для большинства практических применений нет необходимости связывать вычисление функции аподизации с числом точек выборки. Известно множество простых приближений, особенно в области цифровой обработки данных [4.28—4.31].

Вот некоторые удобные функции аподизации (окна):

$$1) \text{ косинусное окно } h(t) = \cos(\pi t/2t_{\max}), \quad (4.1.36)$$

## 2) окно Хэннинга

$$h(t) = 0,5 + 0,5 \cos(\pi t/t_{\max}), \quad (4.1.37)$$

## 3) окно Хэмминга

$$h(t) = 0,54 + 0,46 \cos(\pi t/t_{\max}), \quad (4.1.38)$$

## 4) окно Кайзера

$$h(t) = I_0\{\theta\sqrt{1 - (t/t_{\max})^2}\}[I_0\{\theta\}]^{-1}. \quad (4.1.39)$$

В последнем случае  $I_0$  — модифицированная функция Бесселя нулевого порядка, и увеличение значения  $\theta$  уменьшает амплитуду пульсаций, но увеличивает ширину линии (типичные значения  $\theta = \pi$ ;  $1,5\pi$  или  $2\pi$ ) [4.40].

На рис. 4.1.5 приведены характеристики этих окон в виде результирующей ширины линии и амплитуды пульсаций. Непрерывная линия соответствует характеристикам, полученным с окнами Дольфа — Чебышева [4.38, 4.39]. Окна Хэмминга и Кайзера являются хорошими приближениями к оптимальным функциям. Примеры, приведенные на рис. 4.1.6, показывают, что даже окно

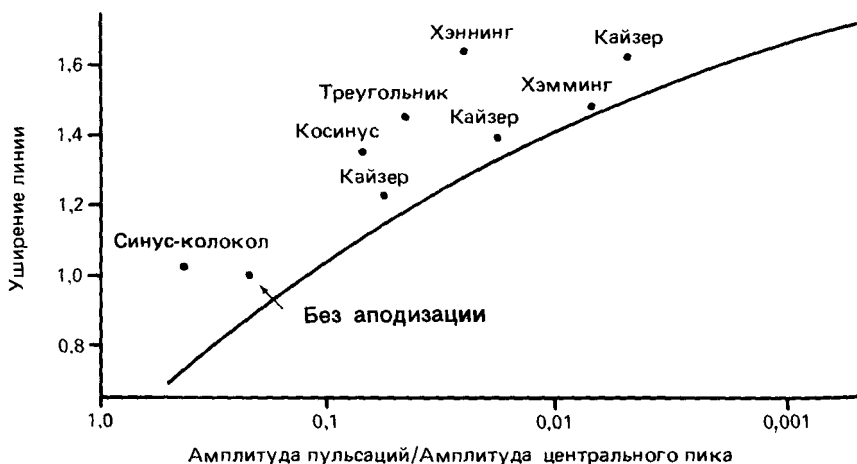


Рис. 4.1.5. Зависимость ширины линии, полученной в результате фурье-преобразования усеченного экспоненциально спадающего сигнала, сглаженного различными функциями аподизации, от амплитуды пульсаций. Непрерывная линия соответствует оптимальной аподизации, которую дает применение окна Дольфа — Чебышева. Жирные точки указывают на характеристики различных окон, рассматриваемых в тексте. Три окна Кайзера соответствуют  $\theta = \pi$ ,  $1,5\pi$  и  $2\pi$  слева направо. Ширины линий нормированы относительно ширины линии, являющейся фурье-преобразованием усеченного сигнала без аподизации; амплитуда пульсаций приводится относительно амплитуды главного пика.

Хэннинга дает ощутимо лучшие результаты, чем экспоненциальная весовая функция [4.27].

Минимальная скорость выборки, необходимая для адекватного описания сигнала во временном представлении, определяется *теоремой отсчетов* [4.7, 4.11, 4.18, 4.22, 4.24, 4.25]. Ее можно сформулировать следующим образом. Для правильного представления сигнала скорость выборки  $f_s = 1/\Delta t$  должна быть равна по крайней мере удвоенной высшей частоте  $f_{\max}$ , содержащейся в сигнале:

$$f_s \geq 2f_{\max}. \quad (4.1.40a)$$

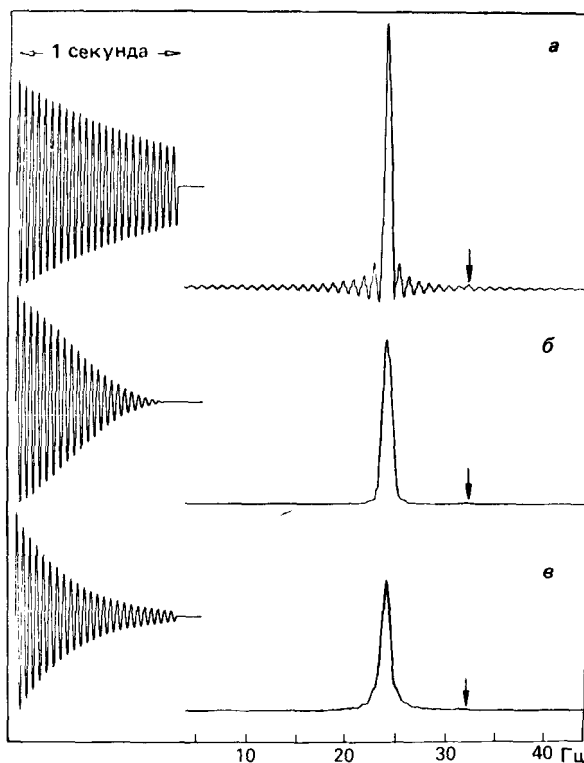


Рис. 4.1.6. а — экспоненциально спадающий сигнал свободной индукции, являющийся суперпозицией сильного и слабого сигналов, и соответствующий спектр, на котором слабый сигнал отмечен стрелкой. б — то же после аподизации функцией Хэннинга; в — после экспоненциального взвешивания. Слабая линия наиболее ясно различима на рис. б. (Из работы [4.27].)

Наивысшая частота, которая может быть восстановлена после выборки со скоростью  $f_s$ , называется *частотой Найквиста*  $f_N$ :

$$f_N = \frac{1}{2}f_s. \quad (4.1.40б)$$

Более высокие частоты оказываются преобразованными в низкие и «вкладываются» в частотный диапазон  $0 \leq f < f_N$ . Они вызывают «проблему наложения».

В том случае, когда сигнал во временном представлении записывается в комплексном виде с помощью квадратурного фазового детектирования, становится возможным различать положительные и отрицательные частоты и перекрыть расширенный частотный диапазон от  $-f_N$  до  $+f_N$ .

Практически спектр может быть получен дискретным фурье-преобразованием выборки из  $M$  точек [4.18, 4.22]:

$$S_l = \frac{1}{M} \sum_{k=0}^{M-1} s_k W^{-kl},$$

$$s_k = \sum_{l=0}^{M-1} S_l W^{kl}; \quad (4.1.41)$$

здесь  $W = \exp \{i2\pi/M\}$ . Если ограничиться фурье-преобразованием  $M$  записанных точек, то осцилляций на крыльях линии, о которых говорилось выше (см. рис. 4.1.4), не будет, поскольку расстояние между точками в частотном представлении согласуется с периодом осцилляций. Однако отклик может быть чувствителен к сдвигам частоты сигналов, и частотные компоненты, попадающие в интервал между двумя точками в частотном представлении, могут быть не представлены должным образом. Чтобы избежать этого, необходимо вычислять амплитуду на промежуточных частотах, например с помощью тригонометрической интерполяции. Это нетрудно сделать либо продлением процесса выборки за предел  $t_{\max}$ , либо дополнением выборки из  $M$  измеренных точек строкой из нулей до фурье-преобразования. Это полностью эквивалентно тригонометрической интерполяции: например, если длительность первоначально-го сигнала во временном представлении удваивается за счет добавления  $M$  нулей, то интервал между точками в частотном представлении становится равным  $1/2T$  и дополнительные точки, полученные таким образом, попадают между точками исходного спектра. *Заполнение нулями* до бесконечности приводит к непрерывной форме линии, которая может быть вычислена с помощью непрерывного фурье-преобразования [выражение (4.1.20)] (см. рис. 4.1.4).

Ясно, что дополнение измеренных точек нулевыми значениями является очень плохой экстраполяцией сигнала. По-видимому, можно получить лучшую экстраполяцию, если учесть поведение функции  $s(t)$  за время  $0 \leq t \leq t_{\max}$ . Было предложено несколько подходов.

1. *Принцип линейного прогнозирования* [4.41 — 4.43] основывается на представлении  $(M + 1)$ -й (неизвестной) точки в виде функции от  $n$  предыдущих точек:

$$x_{M+1} = a_0 x_M + a_1 x_{M-1} + \dots + a_{n-1} x_{M-n+1}. \quad (4.1.42)$$

Таким способом можно итеративно экстраполировать настолько долго, насколько это необходимо. Было показано, что такая операция позволяет существенно улучшить представление спектра, даже если возможна запись лишь ограниченного числа точек выборки во временном представлении.

2. *Метод максимальной энтропии* [4.44, 4.45] достигает той же цели за счет наилучшего использования доступной информации для реконструкции наиболее вероятного спектра путем максимизации его энтропии. Следует заметить, что подобные методы могут потребовать существенных затрат машинного времени.

#### 4.1.3.2. Повышение разрешающей способности

Если целью аподизации является достоверное представление спектра, то при улучшении разрешения стремятся найти такое преобразование формы линии, чтобы искусственно сузить резонансные линии.

В принципе можно выбрать произвольную желательную форму линии  $S_f(\omega)$  и вычислить весовую функцию  $h(t)$ , которая будет преобразовывать экспериментальную форму линии в желаемую. Преобразование может быть получено умножением сигнала спада свободной индукции на функцию

$$h(t) = s_f^c(t)/s^c(t); \quad (4.1.43)$$

здесь  $s^c(t)$  — огибающая сигнала свободной индукции, а  $s_f^c(t)$  — желаемая огибающая, т. е.  $s_f^c(t) = \mathcal{F}^{-1}\{S_f(\omega)\}$ . Другими словами, с сигнала  $s(t)$  снимается его «естественная» огибающая  $s^c(t)$  и надевается огибающая  $s_f^c(t)$ , которая дает желательную форму линии после фурье-преобразования.

Однако на практике необходимо учитывать следующие два ограничения:

1. Повышение разрешения подразумевает с необходимостью

усиление более поздних частей сигнала свободной индукции, поскольку весовая функция  $h(t)$  возрастает в зависимости от  $t$ , как показано на рис. 4.1.7. Вклады случайных шумов в более поздние части сигнала могут быть дополнительно усилены, а чувствительность может ухудшиться сверх допустимых пределов. Поэтому для достижения компромисса между разрешением и чувствительностью функция повышения разрешения  $h(t)$  должна всегда спадать к нулю при больших  $t$ , как показано на рис. 4.1.7.

2. Реально достижимое улучшение разрешения часто ограничивается из-за конечного времени регистрации  $t_{\max}$ , и только при увеличении времени выборки можно существенно повысить разрешение.

Ниже мы рассмотрим некоторые широко применяемые функции повышения разрешения. Обсуждать подробно более ранние методы, такие как интегродифференциальный метод [4.46], мы не будем.

1. *Лоренц-гауссово преобразование.* Если считать, что естественный спад экспоненциален с постоянной времени  $T_2^*$ , то умножение сигнала свободной индукции на весовую функцию [4.2, 4.47]

$$h(t) = \exp\{t/T_2^* - \sigma^2 t^2/2\} \quad (4.1.44)$$

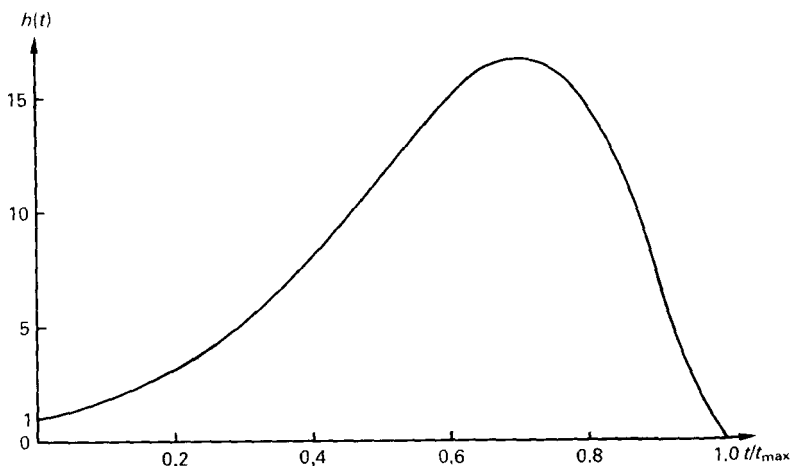


Рис. 4.1.7. Весовая функция для повышения разрешения, содержащая в себе аподизационное окно Хэннинга для подавления пульсаций:

$$h(t) = 0,5[1 + \cos(\pi t/t_{\max})]\exp[2\pi t/t_{\max}].$$

Заметим, что весовая функция сначала возрастает из-за экспоненциального множителя, а затем спадает благодаря функции аподизации.

снимает с линии лоренцеву форму с полушириной на полувысоте  $\omega_{1/2} = 1/T_2^*$  и наделяет ее гауссовой формой

$$S(\omega) = \frac{\sqrt{2\pi}}{\sigma} \exp\left\{\frac{-\omega^2}{2\sigma^2}\right\} \quad (4.1.45)$$

с полушириной на полувысоте  $\omega_{1/2} = 1,177\sigma$ . Изменяя параметр  $\sigma$ , в принципе можно достигнуть любой степени сужения линии, если не учитывать ограничения, накладываемые конечным временем выборки  $t_{\max}$ . Преимуществом гауссовой формы является то, что «крылья» резонансной линии быстро спадают. Одновременно достигается некоторая аподизация спада свободной индукции, что уменьшает проблемы, связанные с усечением.

2. *Синусная колоколообразная функция.* Умножение сигнала свободной индукции на синусную колоколообразную функцию с периодом, равным удвоенному времени выборки  $t_{\max}$  [4.48]:

$$h(t) = \sin(\pi t/t_{\max}), \quad (4.1.46)$$

дает желаемый эффект придания сигналу свободной индукции огибающей, которая увеличивается во времени и аподизируется к нулю при  $t \rightarrow t_{\max}$ . Эту функцию очень легко применять, поскольку она не содержит никаких изменяемых параметров, но в смысле повышения разрешения возможности ее ограничены. Результирующая форма линии часто неудовлетворительна; поскольку  $h(0) = 0$ , интегральная интенсивность линии стремится к нулю, что означает появление отрицательных крыльев сигнала, которые искажают базовую линию спектра. Этот недостаток может быть несколько исправлен сдвигом фазы синусной колоколообразной функции [4.49].

3. *Повышение разрешения, оптимизированное по чувствительности.* Повышение разрешения всегда увеличивает высокочастотный шум в результирующем спектре и ухудшает чувствительность. В том случае, когда разрешение повышается больше, чем в 2—3 раза, чувствительность может уменьшиться на порядок [4.2]. Имеется так называемый принцип исключения, который ограничивает возможность одновременного достижения высокого разрешения и чувствительности с помощью линейной фильтрации. Поэтому имеет смысл наложить ограничение на приемлемую потерю чувствительности и оптимизировать разрешение при этом условии [4.2, 4.50]. Вычисления такого рода были представлены в работе [4.2]. В итоге был получен оптимальный класс весовых функций

$$h(t) = \frac{s^e(t)}{1 + q[s^e(t)]^2}; \quad (4.1.47)$$

здесь  $s^e(t)$  — огибающая экспериментального спада свободной индукции. Параметр  $q$  определяет достижимое разрешение; чем больше  $q$ , тем лучше разрешение (за счет чувствительности). Хотя эта весовая функция оптимизирует соотношение разрешения и чувствительности, форма линии, которая получается в итоге, не контролируется и амплитуда пульсаций может быть больше, чем в случае лоренц-гауссова преобразования [4.50].

4. *Предельное повышение разрешения в отсутствие пульсаций.* Не принимая во внимание чувствительности, можно задать вопрос: каково максимально достижимое повышение разрешения? Для максимального повышения разрешения требуется сделать спад свободной индукции совершенно плоским путем умножения на обратную огибающую, что приводит к прямоугольной форме спада длительностью  $t_{\max}$ . Тогда форма линии будет иметь пульсации, как показано на рис. 4.1.4, и полная ширина центрального пика на полувысоте равна  $\Delta f = 0,604/t_{\max}$ . Это минимальная достижимая ширина. Для подавления пульсаций необходимо добавить фильтрующее окно — в идеальном случае окно Дольфа — Чебышева [4.38, 4.39], но на практике вполне достаточно окна Хэмминга (4.1.38), что приводит к следующей функции для предельного повышения разрешения:

$$h(t) = \frac{0,54 + 0,46 \cos(\pi t/t_{\max})}{s^e(t)}. \quad (4.1.48)$$

#### 4.1.4. Теория нелинейного отклика

Теория нелинейного отклика менее развита, чем линейного, и ей недостает изящности теории линейного отклика. Формально уравнение линейного отклика [уравнение (4.1.8)] можно расширить, включив в него члены высших порядков. Это приводит к степенному разложению отклика, которое аналогично функциональному разложению, первоначально предложенному Вольтеррой [4.51—4.58]:

$$y(t) = \Phi\{x(t)\} = \sum_{n=0}^{\infty} y_n(t);$$

здесь

$$y_0(t) = h_0,$$

$$y_1(t) = \int_{-\infty}^{\infty} h_1(\tau) x(t - \tau) d\tau,$$

$$y_2(t) = \iint_{-\infty}^{\infty} h_2(\tau_1, \tau_2) x(t - \tau_1) x(t - \tau_2) d\tau_1 d\tau_2,$$

$$y_3(t) = \iiint_{-\infty}^{\infty} h_3(\tau_1, \tau_2, \tau_3) x(t - \tau_1) x(t - \tau_2) x(t - \tau_3) d\tau_1 d\tau_2 d\tau_3.$$
(4.1.49)

Способность системы к отклику порядка  $k$  характеризуется функцией ядра  $h_k(\tau_1, \dots, \tau_k)$  размерностью  $k$ . В случае линейной системы все члены высшего порядка исчезают и функция  $h_1(t)$  может быть сразу же идентифицирована с импульсной характеристикой  $h(t)$  из уравнения (4.1.8). Для получения полной характеристики нелинейной системы необходимо знать все ядра  $h_k(\tau_1, \dots, \tau_k)$ , принимая во внимание, что обычно порядок  $k$  не ограничен, если речь не идет о слабых возмущениях. Вследствие принципа причинности любое ядро  $h_k(\tau_1, \dots, \tau_k)$  равно нулю, если хотя бы один из аргументов отрицателен.

Разные ядра  $h_k(\tau_1, \dots, \tau_k)$  можно интерпретировать как импульсные характеристики  $k$ -го порядка в том смысле, что  $h_k(\tau_1, \dots, \tau_k)$  является откликом на последовательность  $k$  дельта-функций, приложенных при  $t = \tau_1, \dots, \tau_k$ . Для  $h_1(\tau_1)$  это очевидно; для откликов более высокого порядка такое соответствие не столь прозрачно. Рассмотрим, например, квадратичный отклик  $h_2(\tau_1, \tau_2)$  и выберем некоторый метод его измерения [4.54, 4.57]. На вход такой квадратичной системы подадим сигнал, составленный из двух функций:  $x(t) = x_a(t) + x_b(t)$ . Тогда квадратичный отклик  $y_2(t)$  можно записать в виде

$$y_2(t) = y_2[x_a(t)] + y_2[x_b(t)] + 2y_2[x_a(t), x_b(t)], \quad (4.1.50)$$

где первые два члена представляют собой отклик на индивидуальные функции, в то время как последний является билинейным кросс-членом. В частном случае, когда  $x_a = \delta(t - t_a)$  и  $x_b = \delta(t - t_b)$ , находим

$$y_2[x_a(t), x_b(t)] = \iint_{-\infty}^{\infty} h_2(\tau_1, \tau_2) \delta(t - t_a - \tau_1) \delta(t - t_b - \tau_2) d\tau_1 d\tau_2 =$$

$$= h_2(t - t_a, t - t_b).$$
(4.1.51)

Эта функция времени  $t$  является сечением двумерной импульсной характеристики  $h_2(t_1, t_2)$ . Она может быть измерена в двухимпульсном эксперименте путем вычитания квадратичных откликов  $y_2[x_a(t)]$  и  $y_2[x_b(t)]$  на отдельные импульсы. Подобные процедуры могут быть разработаны для измерения функций импульсного отклика более высоких порядков.

Очевидно, существует тесная связь между импульсными откликами высших порядков и многомерной спектроскопией, как показано в гл. 6—10. Фурье-преобразование импульсной характеристики  $k$ -го порядка позволяет получить  $k$ -мерную частотную характеристику, т. е.  $k$ -мерный комплексный спектр  $H_k(\omega_1, \dots, \omega_k)$ :

$$h_k(\tau_1, \dots, \tau_k) \xrightarrow{\mathcal{F}^k} H_k(\omega_1, \dots, \omega_k). \quad (4.1.52)$$

Однако необходимо подчеркнуть, что в ЯМР все отклики четного порядка обращаются в нуль;  $y_k(t) = 0$  для четных  $k$ . Иными словами, двухимпульсный эксперимент, описанный выше, не дает никакого квадратичного отклика и не позволяет получить двумерного спектра. Однако двумерный спектр можно вычислить как двумерное сечение трехмерного фурье-образа импульсной характеристики третьего порядка. Такой способ реализуется в стохастической многомерной спектроскопии (см. разд. 4.1.6).

Исчезновение функций отклика четного порядка в ЯМР обусловлено специфическими свойствами уравнений Блоха или Лиувилля — Неймана в приближении сильного поля [4.59, 4.60]. Поскольку отклик меняет знак при изменении знака возбуждающего РЧ-импульса, отклик является нечетной функцией возбуждения независимо от амплитуды последнего и четные порядки исчезают [см. выражение (4.1.62)].

Ряды Вольтерры в (4.1.49), к сожалению, не приводят к ортогональному разложению, и разделение различных членов является далеко не тривиальной задачей. В случае систем конечного порядка, для которых  $k$  ограничено, можно определить отклик максимального порядка, вычесть его и, таким образом, постепенно переходить к более низким порядкам. Однако большинство систем не имеет конечного порядка и максимальный порядок не существует. В этом случае приходится рассматривать приближенные решения.

В этом смысле особенно элегантно представляется решение, которое получается при использовании гауссова шума в качестве входного сигнала, как было предложено Н. Винером [4.52], поскольку в этом случае применимы ортогональные стохастические полиномы (см. разд. 4.1.6).

#### 4.1.5. Квантовомеханическая теория отклика

Существует прямая аналогия между квантовомеханической теорией отклика и классической теорией отклика, обсуждавшейся в предыдущих разделах. Наибольший вклад в этой области принадлежит

Р. Кубо [4.61, 4.62], который развил теорию линейного отклика квантовых систем, а также указал ее модификации, применяемые к нелинейным системам. Неудивительно, что теория нелинейного отклика Кубо и функциональное разложение Вольтерра тесно взаимосвязаны [4.63].

Сначала записывается уравнение (2.1.17) Лиувилля — Неймана

$$\dot{\sigma} = -i[\mathcal{H}(t), \sigma] \quad (4.1.53)$$

в котором

$$\mathcal{H}(t) = \mathcal{H}_0 + x(t)A \quad (4.1.54)$$

здесь  $\mathcal{H}_0$  — невозмущенный гамильтониан,  $x(t)$  — входная функция (классическая) и  $A$  — оператор возмущения, который связывает входной сигнал с системой.

Для получения линейного отклика на слабое возмущение  $x(t)$  оператор плотности разлагается на слагаемые

$$\sigma(t) = \sigma_0 + \Delta\sigma(t), \quad (4.1.55)$$

Подставляя это разложение в уравнение (4.1.53), сразу получаем решение

$$\Delta\sigma(t) = -i \int_{-\infty}^t \exp\{-i\mathcal{H}_0(t-t')\} [A, \sigma_0] \exp\{i\mathcal{H}_0(t-t')\} x(t') dt'. \quad (4.1.56)$$

Линейный отклик  $y(t)$  для наблюдаемой  $B$  равен

$$\begin{aligned} y(t) &= \text{Tr} \{ \Delta\sigma(t) B \} = \\ &= \int_0^\infty h_{AB}(\tau) x(t-\tau) d\tau \end{aligned} \quad (4.1.57)$$

здесь функция импульсного отклика  $h_{AB}(t)$  определяется выражениями

$$h_{AB}(t) = -i \text{Tr} \{ [A(t), \sigma_0] B \}, \quad (4.1.58)$$

а

$$A(t) = \exp\{-i\mathcal{H}_0 t\} A \exp\{i\mathcal{H}_0 t\}. \quad (4.1.59)$$

Соотношение (4.1.57) позволяет вычислить линейный отклик  $y(t)$  для любой входной функции  $x(t)$ . Здесь есть прямая аналогия с классическим уравнением (4.1.8).

Обобщение квантомеханической теории отклика на более высокие порядки является непосредственным [4.62], что приводит к сле-

дующему результату:

$$\sigma(t) = \sigma_0 + \sum_{k=1}^{\infty} (-i)^k \int_0^{\infty} \int_{\tau_1}^{\infty} \dots \int_{\tau_{k-1}}^{\infty} \hat{A}(\tau_1) \hat{A}(\tau_2) \dots \hat{A}(\tau_k) \sigma_0 \times \\ \times x(t - \tau_1) x(t - \tau_2) \dots x(t - \tau_k) d\tau_1 \dots d\tau_k. \quad (4.1.60)$$

При этом отклик  $y(t)$  можно выразить через импульсные характеристики высших порядков  $h_{AB}(t_1, \dots, t_k)$ :

$$y(t) = \text{Tr} \{ \sigma(t) B \} = \text{Tr} \{ \sigma_0 B \} + \sum_{k=1}^{\infty} \int_0^{\infty} \int_{\tau_1}^{\infty} \dots \int_{\tau_{k-1}}^{\infty} h_{AB}(\tau_1 \dots \tau_k) \\ \times x(t - \tau_1) \dots x(t - \tau_k) d\tau_1 \dots d\tau_k; \quad (4.1.61)$$

здесь

$$h_{AB}(\tau_1 \dots \tau_k) = (-i)^k \text{Tr} \{ [A(\tau_1), [A(\tau_2), [\dots [A(\tau_k), \sigma_0] \dots]] B \}.$$

В магнитном резонансе операторы  $A$  и  $B$  в большинстве случаев представляют собой суммы поперечных спиновых операторов  $I_x$  или  $I_y$ , и ясно, что члены с четными  $k$  обратятся в нуль.

#### 4.1.6. Теория стохастического отклика

При измерениях стохастического отклика система  $\Phi$  возбуждается с помощью гауссова или бинарного случайного процесса  $x(t)$  со спектральной плотностью мощности, не зависящей от частоты (белый шум), и случайный отклик  $y(t)$  анализируется с точки зрения свойств системы  $\Phi$  (рис. 4.1.8). Идея описания нелинейных систем

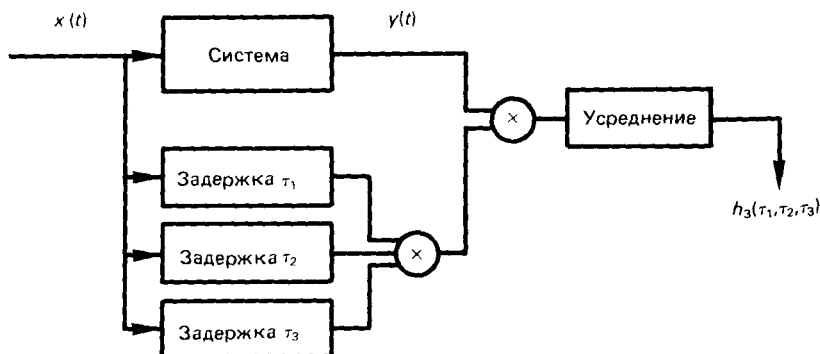


Рис. 4.1.8. Измерение стохастического отклика нелинейной системы. Операции обычно производятся над записанными  $x(t)$  и  $y(t)$  с помощью цифрового компьютера. Это пример кубического отклика системы.

с помощью их стохастического отклика принадлежит Н. Винеру, который обнаружил и применил свойство ортогональности стохастических полиномов Эрмита, позволяющее просто разделять различные порядки в разложении Вольтерры типа (4.1.49).

Стохастическое возбуждение в ЯМР предлагалось использовать в ряде случаев: первоначально — для специально подобранной и широкополосной развязки [4.64, 4.65], а позднее — в качестве альтернативы одномерной фурье-спектроскопии [4.59, 4.66—4.69], поскольку в смысле требований к мощности РЧ-сигнала он имеет преимущества перед последней. В последнее время Блюмх, Зиссов и Кайзер [4.70—4.79] применили стохастический резонанс в двумерной спектроскопии. Они убедительно показали, что большинство результатов, получаемых при импульсном возбуждении [4.80], могут быть также получены с помощью стохастического возбуждения при соответствующей обработке данных.

Тем не менее стохастический резонанс остался «спящей красавицей», если говорить о практических применениях, по причинам, которые нетрудно понять. Во-первых, стохастический эксперимент дает имеющие смысл результаты только после усреднения, и необходимо обработать большое число сигналов стохастического отклика для уменьшения дисперсии итогового спектра. Во-вторых, стохастическое возбуждение является очень общим методом, который позволяет сразу получить всю доступную информацию о системе. Выделение необходимой информации происходит уже при обработке данных. Это предъявляет высокие требования к эксперименту, даже если требуется только ограниченная информация. Организация эксперимента с целью получения конкретной информации сопряжена со значительными трудностями.

В последующем изложении мы коротко обрисует основные аспекты стохастического ЯМР. Для получения более полной информации рекомендуем читателю обратиться к оригинальным источникам [4.70 — 4.79].

Разделение различных ядер или функций отклика  $h_k(\tau_1, \dots, \tau_k)$  на случайное гауссово белое возбуждение  $x(t)$  основано на ортогональности  $k$ -мерных стохастических полиномов Эрмита. Следующие полиномы белого гауссова случайного процесса  $x(t)$

$$\begin{aligned} P_0 &= 1, \\ P_1(t_1) &= x(t_1), \\ P_2(t_1, t_2) &= x(t_1)x(t_2) - \delta(t_1 - t_2), \\ P_3(t_1, t_2, t_3) &= x(t_1)x(t_2)x(t_3) - x(t_1)\delta(t_2 - t_3) - \\ &\quad - x(t_2)\delta(t_1 - t_3) - x(t_3)\delta(t_1 - t_2), \\ &\dots \dots \dots \end{aligned} \quad (4.1.63)$$

удовлетворяют условиям ортогональности

$$\overline{P_k(t_1, \dots, t_k) P_l(\tau_1, \dots, \tau_l)} = \delta_{kl} \sum_{(mn)} \prod \delta(t_m - \tau_n); \quad (4.1.64)$$

здесь суммирование производится по всем возможным парам комбинаций переменных  $t_m$  и  $\tau_n$  [4.81 — 4.83]. Функции отклика могут быть вычислены через кросс-корреляционные функции выходного сигнала  $y(t)$  с произведениями задержанного входного сигнала  $x(t)$ . Для первых трех функций отклика находим следующие выражения [4.54, 4.57, 4.58, 4.73]:

$$\begin{aligned} \overline{y(t)x(t-\tau_1)} &= \mu_2 h_1(\tau_1), \\ \overline{y(t)x(t-\tau_1)x(t-\tau_2)} &= 2\mu_2^2 h_2(\tau_1, \tau_2) + \mu_2 \delta(\tau_1 - \tau_2) h_0, \\ \overline{y(t)x(t-\tau_1)x(t-\tau_2)x(t-\tau_3)} &= 6\mu_2^3 h_3(\tau_1, \tau_2, \tau_3) + \\ &+ \mu_2^2 [\delta(\tau_2 - \tau_3) h_1(\tau_1) + \delta(\tau_1 - \tau_3) h_2(\tau_2) + \delta(\tau_1 - \tau_2) h_3(\tau_3)]; \end{aligned} \quad (4.1.65)$$

здесь  $\mu_2$  — дисперсия на единицу полосы белого гауссова процесса  $x(t)$ . В теории усреднение означает усреднение по ансамблю, которое на практике заменяется средним по времени для протяженной записи  $y(t)$  и  $x(t)$ . Это позволяет легко получить требуемые функции отклика.

Многомерные спектры могут быть вычислены путем фурье-преобразования функций отклика  $h_k(\tau_1, \dots, \tau_k)$ . Однако спектры можно получить более просто, если обратить внимание на то, что корреляция функций  $y(t)$  и  $x(t)$  во временном представлении эквивалентна комплексному умножению спектра возбуждения  $X(\omega)$  и спектра отклика  $Y(\omega)$  в частотном представлении. Для спектров  $H_k(\omega_1, \dots, \omega_k)$  размерностью  $k = 1, 2, 3$  получаются следующие выражения:

$$\begin{aligned} H_1(\omega) &= \frac{\langle Y(\omega) X^*(\omega) \rangle}{\langle |X(\omega)|^2 \rangle}, \\ H_2(\omega_1, \omega_2) &= \frac{\langle Y(\omega_1 + \omega_2) X^*(\omega_1) X^*(\omega_2) \rangle}{2 \langle |X(\omega_1)|^2 |X(\omega_2)|^2 \rangle}, \\ H_3(\omega_1, \omega_2, \omega_3) &= \frac{\langle Y(\omega_1 + \omega_2 + \omega_3) X^*(\omega_1) X^*(\omega_2) X^*(\omega_3) \rangle}{6 \langle |X(\omega_1)|^2 |X(\omega_2)|^2 |X(\omega_3)|^2 \rangle}. \end{aligned} \quad (4.1.66)$$

Вклад от перекрестных членов низших порядков, которые содержатся в (4.1.65), компенсируется путем модификации спектров  $Y(\omega)$  перед умножением [4.74]. В выражениях (4.1.66) дисперсия  $\mu_2$  заменена частотно-зависимой величиной  $\langle |X(\omega)|^2 \rangle$ , которая оценивает-

ся исходя из экспериментального процесса возбуждения  $x(t)$ . Необходимо иметь в виду, что выражения (4.1.65) применимы непосредственно лишь в случае, когда возбуждение осуществляется гауссовым белым шумом. Для «окрашенных» шумовых входных сигналов получаются существенно более сложные выражения.

На практике длительные записи возбуждения  $x(t)$  и отклика  $y(t)$  помещают в память компьютера. Более короткие выборки подвергаются фурье-преобразованию и обрабатываются в соответствии с формулами (4.1.66). Для получения удовлетворительной статистики необходимо усреднение по ансамблю (обозначаемое как  $\langle \dots \rangle$ ) множества обработанных выборок.

Бинарная псевдослучайная последовательность



Стохастический отклик

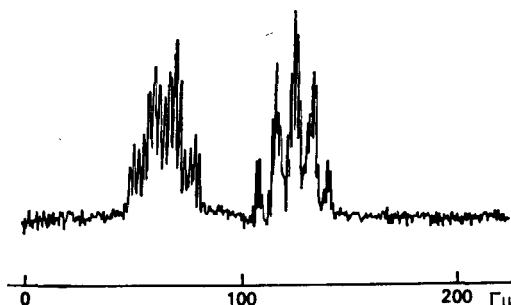
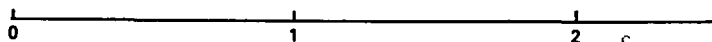


Рис. 4.1.9. Стохастический резонанс фтора-19 в 2,4-дифтортолуоле: бинарный псевдослучайный входной сигнал, стохастический отклик и спектр поглощения. Сигнал во временном представлении записывался в течение 2,5 с и содержит 1023 точки; в частотном представлении спектр шириной 220 Гц представлен 512 точками. (Из работы [4.59].)

Линейный частотный отклик  $H_1(\omega)$  эквивалентен комплексному одномерному спектру. Регистрация стохастического линейного отклика является альтернативой импульсной фурье-спектроскопии и имеет такие же преимущества в чувствительности [4.59, 4.66]. Пример приведен на рис. 4.1.9. Может оказаться выгодным использовать псевдослучайное шумовое возбуждение с хорошо известными спектральными характеристиками, чтобы избежать проблем, связанных со статистикой [4.59].

Как уже упоминалось выше, квадратичный отклик исчезает в ЯМР в сильных полях. Тем не менее двумерные спектры можно получить из кубической частотной характеристики  $H_3(\omega_1, \omega_2, \omega_3)$  как двумерные сечения трехмерной функции [4.70, 4.72, 4.73]. Мы должны отметить, что существует интригующая аналогия между трехимпульсным экспериментом, обсуждающимся в гл. 6, и кубическим стохастическим откликом. Последний соответствует эксперименту с очень слабыми РЧ-импульсами. К настоящему времени с помощью стохастического возбуждения получено много видов двумерных спектров.

## 4.2. Классическое описание фурье-спектроскопии

Ряд аспектов импульсной фурье-спектроскопии можно понять, рассматривая системы невзаимодействующих спинов, описываемых феноменологическими уравнениями Блоха. Классический подход, в частности, применим при решении вопросов, связанных с оптимальным планированием экспериментов, формой линии и чувствительностью. Однако следует помнить, что адекватное описание систем со скалярным, дипольным или квадрупольным взаимодействием требует применения квантовомеханического формализма матрицы плотности. В некоторых простых случаях полуклассическое описание может помочь связать оба этих подхода.

### 4.2.1. Уравнения Блоха

во вращающейся системе координат

Отклик ядерной спиновой системы на воздействие РЧ-импульсов наиболее просто можно вычислить в системе координат, вращающейся с частотой приложенного РЧ-поля. Начнем рассмотрение с уравнений Блоха в лаб. системе координат, которые можно записать в векторной форме [уравнение (2.3.1)]:

$$\dot{\mathbf{M}}(t) = \gamma \mathbf{M}(t) \times \mathbf{B}(t) - \mathbf{R}\{\mathbf{M}(t) - \mathbf{M}_0\}. \quad (4.2.1)$$

Вектор намагниченности  $\mathbf{M}$  в состоянии теплового равновесия имеет значение  $\mathbf{M}_0$ , а  $\mathbf{R}$  — матрица релаксации — записывается в виде

$$\mathbf{R} = \begin{pmatrix} 1/T_2 & 0 & 0 \\ 0 & 1/T_2 & 0 \\ 0 & 0 & 1/T_1 \end{pmatrix}; \quad (4.2.2)$$

здесь  $T_1$  и  $T_2$  — времена продольной и поперечной релаксации. Внешнее магнитное поле  $\mathbf{B}(t)$  состоит из статического поля  $\mathbf{B}_0$  и РЧ-поля  $\mathbf{B}_{r.f.}(t)$ :

$$\mathbf{B}(t) = \mathbf{B}_0 + \mathbf{B}_{r.f.}(t), \quad (4.2.3)$$

причем  $\mathbf{B}_{r.f.}(t)$  является, как правило, линейно-поляризованным полем:

$$\mathbf{B}_{r.f.}(t) = 2B_1 \cos(\omega_{r.f.}t + \varphi) \mathbf{e}_x. \quad (4.2.4)$$

Это поле может быть разложено на две компоненты, поляризованные по кругу, из которых будем учитывать только поле, вращающееся в ту же сторону, что и спины:

$$\mathbf{B}_{r.f.}(t) = B_1 \{ \cos(\omega_{r.f.}t + \varphi) \mathbf{e}_x + \sin(\omega_{r.f.}t + \varphi) \mathbf{e}_y \}. \quad (4.2.5)$$

Коэффициенты в уравнениях Блоха [уравнения (4.2.1)] становятся не зависящими от времени в результате перехода к системе координат, вращающейся с частотой  $\omega_{r.f.}$ , как показано на рис. 4.2.1:

$$(\mathbf{e}_x, \mathbf{e}_y, \mathbf{e}_z) = (\mathbf{e}_x^r, \mathbf{e}_y^r, \mathbf{e}_z^r) \mathbf{T}(t), \quad (4.2.6)$$

$$\mathbf{T}(t) = \begin{pmatrix} \cos \omega_{r.f.}t & \sin \omega_{r.f.}t & 0 \\ -\sin \omega_{r.f.}t & \cos \omega_{r.f.}t & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}. \quad (4.2.7)$$

Для вектора намагниченности во вращающейся системе координат:

$$\mathbf{M}'(t) = \mathbf{T}(t) \mathbf{M}(t) \quad (4.2.8)$$

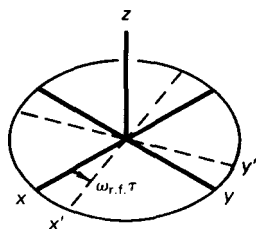


Рис. 4.2.1. Переход от лаб. системы координат с осями  $x$ ,  $y$  и  $z$  к вращающейся с частотой  $\omega_{r.f.}$  системе координат с осями  $x'$ ,  $y'$  и  $z'$ .

мы имеем дифференциальное уравнение

$$\dot{\mathbf{M}}^r(t) = \gamma \mathbf{M}^r(t) \times \mathbf{B}^r - \mathbf{R}\{\mathbf{M}^r(t) - \mathbf{M}_0\}, \quad (4.2.9)$$

где эффективное магнитное поле во вращающейся системе координат состоит из трех компонент:

$$\begin{aligned} B_x^r &= B_1 \cos \varphi, \\ B_y^r &= B_1 \sin \varphi, \\ B_z^r &= B_0 + \omega_{r.f.}/\gamma = -\Omega/\gamma. \end{aligned} \quad (4.2.10)$$

Видоизмененная  $z$ -компонента магнитного поля во вращающейся системе координат указывает на то, что магнитные моменты как бы испытывают действие меньшего поля, поскольку эффективная частота прецессии  $\Omega$  во вращающейся системе координат уменьшается:

$$\Omega = -\gamma B_0 - \omega_{r.f.} = \omega_0 - \omega_{r.f.}; \quad (4.2.11)$$

здесь  $\omega_0 = -\gamma B_0$  — ларморова частота в лаб. системе координат. Радиочастотное поле во вращающейся системе координат описывается амплитудой  $B_1$  и фазой  $\varphi$  ( $\varphi$  отсчитывается от оси  $x$  в направлении оси  $y$ ). В случае импульсного поля с переменной фазой оба этих параметра могут зависеть от времени. В развернутом виде уравнение (4.2.9) можно переписать следующим образом:

$$\begin{aligned} \dot{M}_x^r(t) &= \gamma[M_y^r B_z^r - M_z^r B_y^r] - M_x^r/T_2, \\ \dot{M}_y^r(t) &= \gamma[M_z^r B_x^r - M_x^r B_z^r] - M_y^r/T_2, \\ \dot{M}_z^r(t) &= \gamma[M_x^r B_y^r - M_y^r B_x^r] - (M_z^r - M_0)/T_1. \end{aligned} \quad (4.2.12)$$

Поскольку в последующих разделах все вычисления производятся во вращающейся системе координат, индекс  $r$  мы опустим.

#### 4.2.2. Идеальный импульсный эксперимент

Радиочастотный импульс длительностью  $\tau_p$  с углом поворота  $\beta$ , определяемым выражением

$$\beta = -\gamma B_1 \tau_p, \quad (4.2.13)$$

поворачивает равновесную намагниченность  $M_0$  вокруг направления приложенного РЧ-поля  $B_1$  независимо от величины расстройки от резонанса, если РЧ-поле достаточно велико. Если РЧ-поле направлено вдоль оси  $y$  [ $\varphi = \pi/2$  в (4.2.10)], то исходная намагниченность после импульса имеет следующие компоненты:

$$\begin{aligned}
 M_x(0_+) &= M_0 \sin \beta, \\
 M_y(0_+) &= 0, \\
 M_z(0_+) &= M_0 \cos \beta.
 \end{aligned}
 \tag{4.2.14}$$

Последующий спад свободной индукции может быть описан двумя компонентами

$$\begin{aligned}
 M_x(t) &= M_0 \sin \beta \cos(\Omega t) \exp(-t/T_2), \\
 M_y(t) &= M_0 \sin \beta \sin(\Omega t) \exp(-t/T_2)
 \end{aligned}
 \tag{4.2.15}$$

или в комплексной форме

$$M^+(t) = M_x(t) + iM_y(t) = M_0 \sin \beta \exp\{i\Omega t - t/T_2\}. \tag{4.2.16}$$

Мнимая составляющая обращается в нуль при  $t = 0$ , если импульс приложен вдоль оси  $y$  вращающейся системы координат.

Комплексный сигнал  $s^+(t)$ , получаемый в результате одновременного наблюдения  $x$ - и  $y$ -компонент с помощью квадратурной регистрации, прямо пропорционален комплексной намагниченности  $M^+(t)$ . Комплексное фурье-преобразование сигнала

$$S(\omega) = \int_0^\infty s^+(t) \exp\{-i\omega t\} dt \tag{4.2.17}$$

дает комплексный спектр

$$S(\omega) = v(\omega) + iu(\omega), \tag{4.2.18}$$

где

$$\begin{aligned}
 v(\omega) &= M_0 \sin \beta \, a(\Delta\omega), \\
 u(\omega) &= -M_0 \sin \beta \, d(\Delta\omega),
 \end{aligned}$$

причем расстройка частоты  $\Delta\omega = \omega - \Omega$  измеряется относительно резонанса. Функции  $a(\Delta\omega)$  и  $d(\Delta\omega)$  представляют сигналы поглощения и дисперсии соответственно:

$$a(\Delta\omega) = \frac{1/T_2}{(1/T_2)^2 + (\Delta\omega)^2}, \quad d(\Delta\omega) = \frac{\Delta\omega}{(1/T_2)^2 + (\Delta\omega)^2}. \tag{4.2.19}$$

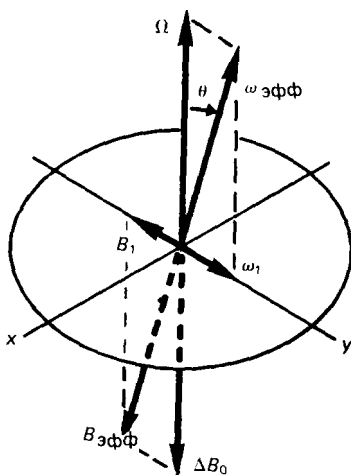
Ясно, что для угла поворота импульса  $\beta = \pi/2$  амплитуда сигнала максимальна. Все резонансные линии проявляются с одной и той же фазой, которая может соответствовать поглощению или дисперсии в зависимости от выбранной компоненты спектра  $S(\omega)$ .

### 4.2.3. Нерезонансные эффекты, обусловленные конечной амплитудой импульса

В предыдущем разделе мы предполагали, что амплитуда приложенного импульса достаточно велика, так что можно пренебречь нерезонансными эффектами, т. е.

$$|\gamma B_1| \gg |\Omega| = |\omega_0 - \omega_{\text{r.f.}}|. \quad (4.2.20)$$

Во многих экспериментах ширина исследуемого спектра сравнима с максимально достижимой величиной РЧ-поля  $\gamma B_1$  и нерезонансными эффектами нельзя пренебрегать. Намагниченность поворачивается вокруг наклонного эффективного поля, которое зависит от резонансной частоты  $\Omega$  во вращающейся системе координат. Для линий, которые имеют большую расстройку от несущей частоты  $\omega_{\text{r.f.}}$ , следует ожидать аномального поведения интенсивности и фазы.



**Рис. 4.2.2.** Наклонное эффективное поле во вращающейся системе координат. Остаточная  $z$ -компонента магнитного поля  $\Delta B_0 = B_0 + \omega_{\text{r.f.}}/\gamma$  и соответствующий вектор угловой скорости свободной прецессии  $\Omega = -\gamma \Delta B_0 = \omega_0 - \omega_{\text{r.f.}}$  показаны для случая, когда несущая частота выше резонансной ( $|\omega_{\text{r.f.}}| > |\omega_0|$ ) для  $\gamma > 0$ . Направление вектора эффективного магнитного поля  $B_{\text{эфф}}$  соответствует РЧ-полю  $B_1$ , приложенному вдоль отрицательного направления оси  $y$ . Вектор вращения  $\omega_1 = -\gamma B_1$  направлен вдоль положительной оси  $y$  (для  $\gamma > 0$ ). В случае точного резонанса ( $\Delta B_0 = 0$ ) индукция намагниченности происходит в плоскости  $xz$  (против часовой стрелки, если смотреть со стороны оси  $+y$ :  $z \rightarrow x \rightarrow -z \rightarrow -x$ ). В отсутствие РЧ-поля свободная прецессия во вращающейся системе координат происходит вокруг оси  $z$  против часовой стрелки, если смотреть со стороны оси  $+z$  ( $x \rightarrow y \rightarrow -x \rightarrow -y$ ).

Параметры наклонного эффективного поля, относительно направления которого происходит вращение, можно получить из рис. 4.2.2. Это поле определяется полем расстройки

$$\Delta B_0 = B_0 + \omega_{r.f.}/\gamma = -\Omega/\gamma, \quad (4.2.21)$$

направленным вдоль оси  $z$ , и РЧ-полем  $B_1$ , лежащим в поперечной плоскости. Амплитуда эффективного поля равна

$$B_{\text{эфф}} = \{B_1^2 + (\Delta B_0)^2\}^{\frac{1}{2}}, \quad (4.2.22)$$

а угол его наклона  $\theta$  по отношению к оси  $z$  определяется выражением

$$\operatorname{tg} \theta = B_1/\Delta B_0. \quad (4.2.23)$$

Эффективный угол нутации  $\beta_{\text{эфф}}$  за время действия импульса длительностью  $\tau_p$  равен

$$\beta_{\text{эфф}} = -\gamma B_{\text{эфф}} \tau_p. \quad (4.2.24)$$

Замечательно, что этот угол возрастает с увеличением расстройки  $\Omega$ , как показано на рис. 4.2.3, б. При этом, однако, вращение компоненты, первоначально направленной вдоль оси  $z$ , описывает более острый конус.

Компоненты намагниченности  $\mathbf{M}(0_+)$  сразу по окончании импульса нетрудно вычислить перемножением соответствующих матриц вращения:

$$\mathbf{M}(0_+) = \mathbf{R}_x^{-1}(\theta) \mathbf{R}_z(\beta_{\text{эфф}}) \mathbf{R}_x(\theta) \mathbf{M}(0_-), \quad (4.2.25)$$

причем

$$\mathbf{R}_x(\theta) = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & \cos \theta & -\sin \theta \\ 0 & \sin \theta & \cos \theta \end{pmatrix}$$

и

$$\mathbf{R}_z(\beta_{\text{эфф}}) = \begin{pmatrix} \cos \beta_{\text{эфф}} & -\sin \beta_{\text{эфф}} & 0 \\ \sin \beta_{\text{эфф}} & \cos \beta_{\text{эфф}} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}.$$

Подставляя  $\mathbf{M}(0_-) = M_0 \mathbf{e}_z$ , находим

$$\begin{aligned} M_x(0_+) &= M_0 \sin \beta_{\text{эфф}} \sin \theta, \\ M_y(0_+) &= M_0 (1 - \cos \beta_{\text{эфф}}) \sin \theta \cos \theta, \\ M_z(0_+) &= M_0 [\cos^2 \theta + \cos \beta_{\text{эфф}} \sin^2 \theta]. \end{aligned} \quad (4.2.26)$$

Поперечная намагниченность сразу после импульса уже не направлена вдоль оси  $x$ , как в случае резонансного облучения [ $\theta =$

$= \pi/2$ , уравнение (4.2.14)], а имеет сдвиг фазы  $\varphi$ , который зависит от расстройки  $\Omega$  и эффективного угла поворота импульса  $\beta_{\text{эфф}}$ :

$$\operatorname{tg} \varphi = \frac{M_y(0_+)}{M_x(0_+)} = \frac{(1 - \cos \beta_{\text{эфф}}) \sin \theta}{\sin \beta_{\text{эфф}}} \frac{\Omega}{(-\gamma B_1)}. \quad (4.2.27)$$

Из рис. 4.2.3, б видно, что сдвиг фазы возрастает почти линейно с расстройкой  $\Omega$ . Фазовую ошибку в спектре нетрудно компенсировать с помощью соответствующей частотно-зависимой фазовой коррекции.

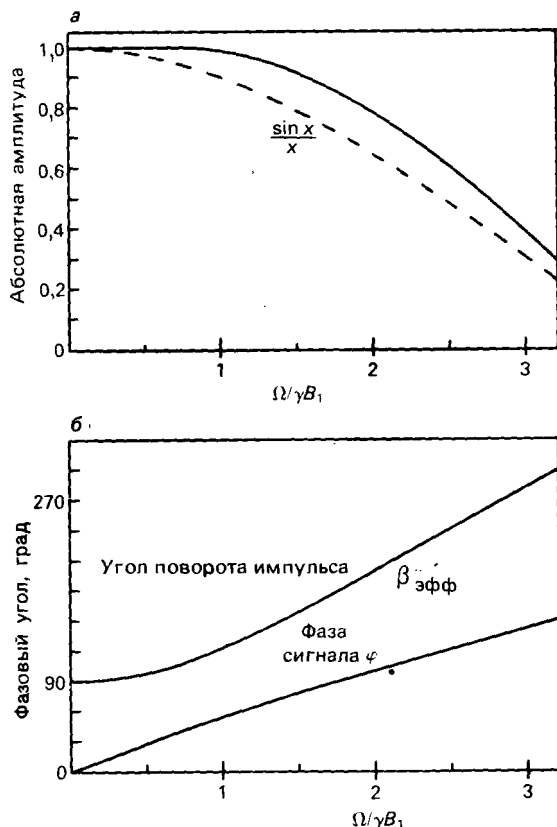


Рис. 4.2.3. Зависимость амплитуды и фазы сигнала от частотной расстройки  $\Omega$  для одноимпульсного фурье-эксперимента. Предполагается, что в резонансе угол поворота импульса  $\beta = 90^\circ$ . а — абсолютное значение амплитуды сигнала как функция от отношения  $\Omega/\gamma B_1$ . Здесь же для сравнения приведена соответствующая зависимость  $\sin x/x$  [выражение (4.2.31)]; б — фаза сигнала  $\varphi$  и эффективный угол поворота  $\beta_{\text{эфф}}$  как функция отношения  $\Omega/\gamma B_1$ .

В то же время амплитуда поперечной намагниченности

$$M_{\text{попер}} = (M_x^2 + M_y^2)^{\frac{1}{2}} \quad (4.2.28)$$

уменьшается с увеличением расстройки, как показано на рис. 4.2.3, а. Следует заметить, что амплитуда остается практически постоянной вплоть до расстройки  $\Omega$ , равной  $\gamma B_1$ . Вращению вокруг наклонного эффективного поля присуща внутренняя коррекция: эффект наклонного вращения частично компенсируется возрастающим углом поворота  $\beta_{\text{эфф}}$  [(4.2.24)]. Однако для больших расстроек отклик уменьшается до нуля, становится отрицательным и начинает осциллировать в зависимости от расстройки, как показано на рис. 4.2.4 [4.84]. Обращение в нуль поперечной намагниченности означает, что эффективный угол поворота  $\beta_{\text{эфф}}$  вокруг наклонной оси кратен  $2\pi$ , и после окончания РЧ-импульса вектор намагниченности возвращается к исходному положению вдоль оси  $z$ .

Если эффективное РЧ-поле наклонено ( $\theta \neq \pi/2$ ), то траектория, описываемая вектором намагниченности, первоначально направлен-

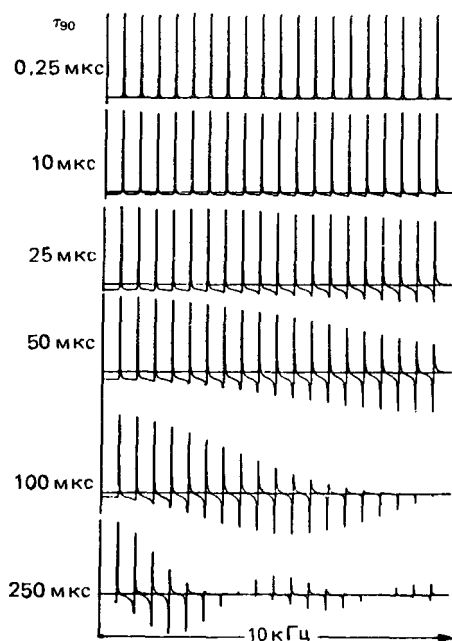


Рис. 4.2.4. Экспериментально полученная зависимость формы линий от расстройки для шести разных длительностей импульса: 0,25; 10; 25; 50; 100 и 250 мкс. Угол поворота РЧ-импульса в резонансе  $\beta = \pi/2$ . (Из работы [4.84].)

ным вдоль оси  $z$ , уже не проходит через «южный» полюс единичной сферы. Это означает, что с помощью одного импульса нельзя достигнуть точной инверсии намагниченности. Как показано в разд. 4.2.7, эту трудность можно преодолеть путем использования составных импульсов [4.85—4.87]. Если угол наклона РЧ-поля  $\theta < \pi/4$ , то траектория намагниченности не пересекает плоскость  $xy$  и возбуждение поперечной намагниченности становится неэффективным.

Обращение в нуль поперечной намагниченности при определенных расстройках было использовано для ослабления до нуля откликов от интенсивных линий растворителя, в частности линий протонов воды в водных растворах биомолекул [4.88]. Если угол поворота в резонансе  $\beta = \pi/2$ , то для подавления отклика от нежелательной линии достаточно выбрать такую частоту несущей, чтобы расстройка  $\Omega$  стала равной

$$\Omega = \pm \sqrt{15} \gamma B_1. \quad (4.2.29)$$

Для оставшихся линий можно ввести поправки, которые устраняют фазовые сдвиги и искажения амплитуды [4.89], хотя при этом ухудшается чувствительность. Используя составные импульсы, можно повысить эффективность подавления [4.90—4.92].

При поверхностном взгляде на вопрос можно поддаться искушению попытаться предсказать зависимость угла поворота импульса от расстройки, рассматривая спектр частот огибающей импульса  $p(t)$  конечной длительности:

$$p(t) = \Pi(t/\tau_p) = \begin{cases} 1, & |t| < \tau_p/2, \\ 0, & |t| > \tau_p/2. \end{cases} \quad (4.2.30)$$

Фурье-образ этого импульса имеет вид

$$P(\Omega) = \frac{\sin(\Omega \tau_p/2)}{\Omega/2}, \quad (4.2.31)$$

откуда может показаться, что при увеличении расстройки  $\Omega$  отклик должен уменьшаться как  $\sin x/x$ . Угол поворота  $\beta_{\text{эфф}}$  должен соответственно уменьшаться и принимать нулевые значения при

$$\Omega = 2\pi N/\tau_p, \quad N = 1, 2, \dots \quad (4.2.32)$$

Для сравнения на рис. 4.2.3, *a* изображена также зависимость амплитуды сигнала от расстройки, основанная на таком спектральном разложении импульса. Необходимо заметить, что качественное

подобие кривых на рис. 4.2.3, *a* является в значительной мере фикцией. В общем случае интерпретация эффектов воздействия импульсных последовательностей, основанная полностью на спектральных представлениях, ведет к неверным предсказаниям. Отклик ядерной спиновой системы на РЧ-возмущения является существенно нелинейным. Недостаток спектрального подхода заключается в том, что он основан на теории линейного отклика (разд. 4.1). Это линейное приближение оказывается несостоятельным при использовании углов поворота импульса  $\beta \lesssim 10^\circ$ , и спектральной моделью РЧ-импульсов следует пользоваться с большой осторожностью.

#### 4.2.4. Продольная интерференция в экспериментах с повторяющимися импульсами

В большинстве экспериментов с фурье-преобразованием применяется усреднение сигнала и повторение измерений. Регистрация отклика равновесной системы на единичный импульс — весьма нетипичное явление. Сигналы спада свободной индукции регистрируются в интервалах между импульсами, и поэтому необходимо рассмотреть отклик на последовательность повторяющихся импульсов, так как часто нельзя пренебречь взаимным влиянием последовательных импульсов.

В экспериментах с накоплением для увеличения сигнала стремятся использовать большую частоту повторения импульсов. Положим в этом разделе, что поперечная намагниченность необратимо затухает за время повторения импульсов  $T$ . Однако учтем, что продольная намагниченность может и не успеть восстановиться к равновесному значению  $M_0$  за время между импульсами. В такой ситуации после небольшого числа импульсов устанавливается динамическое равновесие, для которого  $z$ -намагниченность перед импульсом  $M_z(0_-)$  и  $z$ -намагниченность в конце периода повторения  $M_z(T)$  совпадают. Пренебрегая эффектами расстройки, имеем

$$\begin{aligned} M_z(0_+) &= M_z(0_-) \cos \beta, \\ M_z(T) &= M_z(0_+) E_1 + M_0(1 - E_1), \end{aligned} \quad (4.2.33)$$

где  $E_1 = \exp(-T/T_1)$ . Из равенства  $M_z(T) = M_z(0_-)$  находим

$$M_z(0_-) = M_0 \frac{1 - E_1}{1 - E_1 \cos \beta}. \quad (4.2.34)$$

Амплитуда сигнала спада свободной индукции  $M_x(0_+)$  сразу после окончания импульса равна

$$M_x(0_+) = M_0 \frac{1 - E_1}{1 - E_1 \cos \beta} \sin \beta. \quad (4.2.35)$$

Отсюда следует, что амплитуда сигнала максимальна не при  $\beta = \pi/2$ , а при  $\beta_{\text{опт}}$ , определяемом соотношением

$$\cos \beta_{\text{опт}} = E_1 = \exp(-T/T_1). \quad (4.2.36)$$

На рис. 4.2.5 приведены зависимости амплитуды сигнала от угла поворота  $\beta$  для разных отношений  $T/T_1$ . Видно, что оптимальный угол поворота уменьшается с уменьшением периода повторения импульсов. При  $T \geq 3T_1$  интерференция слаба, и более 95% равновесной намагниченности может быть переведено в поперечную плоскость.

#### 4.2.5. Поперечная интерференция в экспериментах с повторяющимися импульсами

В случае сравнительно длинных времен релаксации  $T_2$  и коротких периодов повторения импульсов  $T$  поперечная намагниченность не

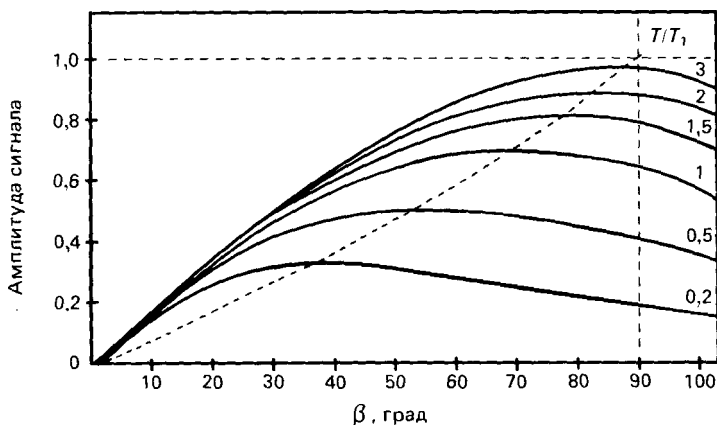


Рис. 4.2.5. Зависимость нормированного модуля амплитуды сигнала поглощения  $v_{\text{max}}/M_0T_2$  в повторяющихся фурье-экспериментах с пренебрежимо слабой поперечной интерференцией от угла поворота импульса  $\beta$  для разных соотношений между периодом повторения импульсов  $T$  и временем продольной релаксации  $T_1$ . Штриховая линия проходит через максимальные амплитуды и соответствует оптимальному углу поворота импульса.

полностью затухает к началу очередного импульса, что приводит к поперечной интерференции. Такая ситуация типична для многих экспериментов с большой частотой повторения импульсов, например при получении изображений методом чувствительной точки (см. разд. 10.2.1). В этих условиях динамическое равновесие зависит не только от  $T_1/T$ , но также от  $T_2/T$  и расстройки  $\Omega$  от резонанса.

Расчет параметров динамического равновесия может быть проведен по аналогии с предыдущим разделом. С учетом нерезонансных эффектов нутация, индуцированная РЧ-импульсом, описывается выражениями (4.2.26), а эволюция намагниченности в течение времени между импульсами записывается в виде

$$\mathbf{M}(t) = \mathbf{R}_z(\phi) \exp(-\mathbf{R}t) \mathbf{M}(0_+) + \{1 - \exp(-\mathbf{R}t)\} \mathbf{M}_0. \quad (4.2.37)$$

Здесь  $\mathbf{R}_z(\phi)$  отражает ларморову прецессию на угол  $\phi = \Omega T$  за время между импульсами. Этот угол не следует путать с углом  $\varphi$ , который используется для обозначения фазы РЧ-поля и намагниченности. Поперечная и продольная релаксации описываются  $\exp(-\mathbf{R}t)$  [выражение (4.2.2)]. Приравняв  $\mathbf{M}(T) = \mathbf{M}(0_-)$ , находим

$$\mathbf{M}(0_+) = \{\mathbf{R}_x^{-1}(\theta) \mathbf{R}_z^{-1}(\beta_{\text{эфф}}) \mathbf{R}_x(\theta) - \mathbf{R}_z(\phi) \exp(-\mathbf{R}T)\}^{-1} \{1 - \exp(-\mathbf{R}T)\} \mathbf{M}_0. \quad (4.2.38)$$

Угол наклона  $\theta$  определяется выражением (4.2.23), а эффективный угол поворота импульса  $\beta_{\text{эфф}}$  — выражением (4.2.24).

В стационарном состоянии три компоненты намагниченности сразу после у-импульса ( $\varphi = \pi/2$ ) даются выражениями

$$\begin{aligned} M_x(0_+) &= M_0(1 - E_1) \frac{1}{D} [(1 - E_2 \cos \phi) \sin \beta_{\text{эфф}} \sin \theta + \\ &\quad + E_2 \sin \phi (1 - \cos \beta_{\text{эфф}}) \sin \theta \cos \theta], \\ M_y(0_+) &= M_0(1 - E_1) \frac{1}{D} [E_2 \sin \beta_{\text{эфф}} \sin \phi \sin \theta + \\ &\quad + (1 - \cos \beta_{\text{эфф}}) (1 + E_2 \cos \phi) \sin \theta \cos \theta], \\ M_z(0_+) &= M_0(1 - E_1) \frac{1}{D} [-E_2 \cos \phi (\sin^2 \theta + \cos \beta_{\text{эфф}} + \cos^2 \theta \cos \beta_{\text{эфф}}) + \\ &\quad + E_2^2 + 2E_2 \sin \phi \cos \theta \sin \beta_{\text{эфф}} + \cos^2 \theta + \sin^2 \theta \cos \beta_{\text{эфф}}], \quad (4.2.39) \end{aligned}$$

где

$$D = A + B \cos \theta + C \cos^2 \theta + F \cos^3 \theta + G \cos^4 \theta$$

$$\begin{aligned}
 & \text{и} \\
 & A = (\sin^2 \theta - E_1 \cos \beta_{\text{эфф}})(\sin^2 \theta - E_2 \cos \phi) - \\
 & \quad - E_2(E_1 - \sin^2 \theta \cos \beta_{\text{эфф}})(E_2 - \sin^2 \theta \cos \phi), \\
 & B = 2E_2 \sin \phi \sin \beta_{\text{эфф}}(\sin^2 \theta - E_1), \\
 & C = E_2(E_2 - \cos \phi \cos \beta_{\text{эфф}}) + (1 - E_2 \cos \phi \cos \beta_{\text{эфф}})(2 \sin^2 \theta - E_1), \\
 & F = 2E_2 \sin \phi \sin \beta_{\text{эфф}}, \\
 & G = 1 - E_2 \cos \phi \cos \beta_{\text{эфф}}, \\
 & E_1 = \exp(-T/T_1), E_2 = \exp(-T/T_2).
 \end{aligned}$$

(Соответствующие выражения в [4.93] не совсем правильны.)

В отсутствие интерференции ( $E_1 = E_2 = 0$ ) эти равенства сводятся к (4.2.26).

Рассмотрим эффекты поперечной интерференции для идеальных импульсов, т. е. когда  $\theta = \pi/2$  и  $\beta_{\text{эфф}} = \beta$ . В этом случае выражения (4.2.39) упрощаются:

$$\begin{aligned}
 M_x(0_+) &= M_0(1 - E_1)(1 - E_2 \cos \phi) \sin \beta / D, \\
 M_y(0_+) &= M_0(1 - E_1)E_2 \sin \beta \sin \phi / D, \\
 M_z(0_+) &= M_0(1 - E_1)\{E_2(E_2 - \cos \phi) + (1 - E_2 \cos \phi) \cos \beta\} / D, \quad (4.2.40)
 \end{aligned}$$

где

$$D = (1 - E_1 \cos \beta)(1 - E_2 \cos \phi) - (E_1 - \cos \beta)(E_2 - \cos \phi)E_2.$$

Фаза и амплитуда стационарной намагниченности зависят от угла свободной прецессии  $\phi = \Omega T$  за время  $T$  между последовательными импульсами. Можно выделить два предельных случая [4.94]:

1. Если  $\phi = n2\pi$  ( $n = 0, \pm 1, \dots$ ), то действие последовательных импульсов складывается и сильно выражены эффекты насыщения. (В этом случае резонансная частота  $\Omega$  совпадает с частотой одной из боковых полос спектра последовательности РЧ-импульсов.)

2. Если  $\phi = (2n + 1)\pi$  ( $n = 0, \pm 1, \dots$ ), то прецессия препятствует накоплению последствий действия импульсов и насыщение мало. (Это условие реализуется, когда резонансная частота  $\Omega$  находится между боковыми полосами спектра последовательности возбуждающих импульсов.)

Оптимальный угол поворота импульса, при котором амплитуда сигнала достигает наибольшего значения, зависит от угла прецессии и определяется [4.95] выражением

$$\cos \beta_{\text{опт}} = \frac{E_1 + E_2(\cos \phi - E_2)/(1 - E_2 \cos \phi)}{1 + E_1 E_2(\cos \phi - E_2)/(1 - E_2 \cos \phi)}. \quad (4.2.41)$$

На рис. 4.2.6 приведены значения оптимального угла  $\beta_{\text{опт}}$  для трех периодов следования импульсов  $T$  в предположении, что  $T_1 = T_2$ . Зависимость  $\beta_{\text{опт}}$  от положения линии особенно четко выражена для коротких периодов следования импульсов  $T < T_1$ . Ясно, что угол поворота импульса не может быть сделан оптимальным одновременно для линий с различными расстройками.

При наличии поперечной интерференции ( $E_2 > 0$ ) в соответствии с выражениями (4.2.40) обе компоненты поперечной намагниченности после действия РЧ-импульса  $M_x(0_+)$  и  $M_y(0_+)$  отличны от нуля даже в случае идеальных импульсов с  $\theta = \pi/2$  и  $\beta_{\text{эф}} = \beta$ . Соответствующий фазовый угол  $\varphi$  определяется выражением

$$\operatorname{tg} \varphi = \frac{M_y(0_+)}{M_x(0_+)} = \frac{E_2 \sin \phi}{1 - E_2 \cos \phi}. \quad (4.2.42)$$

Таким образом, в результирующем спектре фазы зависят от положения линий. Интересно, что  $\varphi$  не зависит от угла поворота импульса  $\beta$ . Рис. 4.2.7 иллюстрирует зависимость фазы намагниченности  $\varphi$  от угла свободной прецессии  $\phi = \Omega T$ . Фаза  $\varphi$  меняется очень сильно для резонансных частот, расположенных вблизи боковых частот импульсной последовательности ( $\phi \approx 0, 2\pi$ ), в то время как для частот, расположенных между боковыми полосами импульсной модуляции, наблюдается более слабая, почти линейная зависимость от угла прецессии. Вследствие этого в фурие-спектре появляются нежелательные фазовые сдвиги, зависящие от частоты.

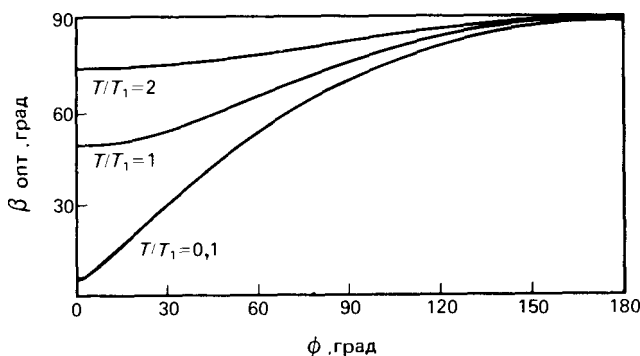


Рис. 4.2.6. Зависимость оптимального угла поворота импульса  $\beta_{\text{опт}}$  от угла прецессии  $\phi = \Omega T \pmod{2\pi}$  для трех разных интервалов между импульсами, когда  $T_1 = T_2$  [выражение (4.2.41)]. Значение  $\phi = 0$  соответствует случаю, когда положение линии совпадает с частотой одной из боковых полос спектра возбуждения, а  $\phi = 180^\circ$  — случаю, когда резонансная частота попадает между боковыми полосами.

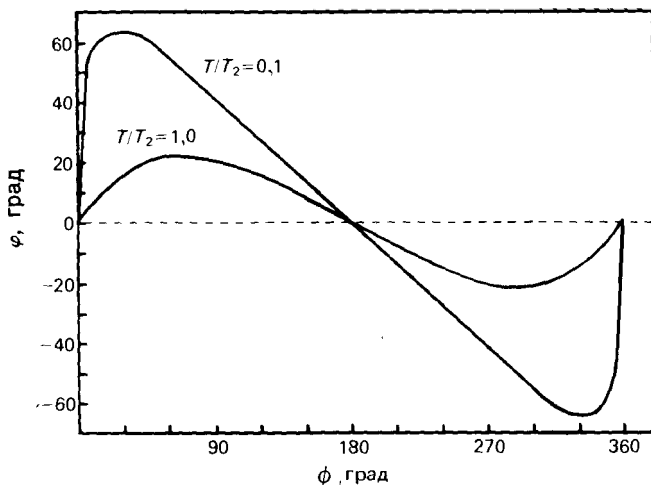


Рис. 4.2.7. Зависимость фазы сигнала  $\varphi$  от угла свободной прецессии  $\phi = \Omega t \pmod{2\pi}$  для двух значений интервала  $T$  между импульсами:  $T/T_2 = 1$  и  $0,1$ . Значение  $\phi = 0$  соответствует резонансным частотам, которые совпадают с боковыми полосами последовательности РЧ-импульсов, а  $\phi = 180^\circ$  — резонансным частотам, расположенным между двумя боковыми полосами этой последовательности.

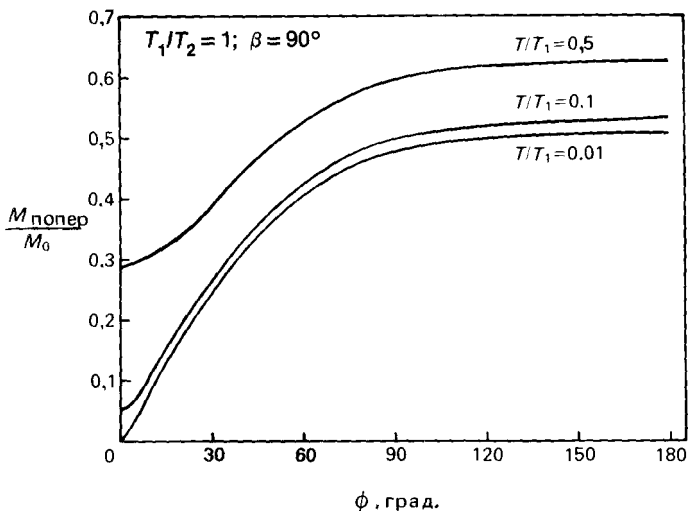


Рис. 4.2.8. Зависимость абсолютного значения поперечной намагниченности [выражения (4.2.43)] от угла прецессии  $\phi = \Omega t$  для  $\beta = 90^\circ$  и  $T_1/T_2 = 1$ . Приведены кривые для трех интервалов между импульсами:  $T/T_1 = 0,5$ ;  $0,1$  и  $0,01$ .

Амплитуда поперечной намагниченности в обсуждаемой ситуации равна

$$M_{\text{попер}}(0_+) = M_0 \frac{1}{D} (1 - E_1) \sin \beta (1 + E_2^2 - 2E_2 \cos \phi)^{\frac{1}{2}}; \quad (4.2.43)$$

здесь  $D$  определяется выражениями (4.2.40). Интенсивности сигналов, рассчитанные по этой формуле, приведены на рис. 4.2.8 для  $T_1 = T_2$  и  $\beta = 90^\circ$ . Амплитуда сигнала очень сильно зависит от угла прецессии  $\phi$ , т. е. положения линии относительно боковых полос спектра импульсов. Как уже отмечалось выше, насыщение максимально при  $\phi = 0$ , а для значений  $\phi$  в области  $90^\circ < \phi < 270^\circ$  зависимость от  $\phi$  оказывается очень слабой. При очень высокой частоте повторения импульсов поперечная намагниченность достигает значения  $M_{\text{попер}} = 0,5M_0$  при  $\phi = 180^\circ$ . Это совершенно поразительный факт — даже в случае чрезвычайно высокой частоты повторения импульсов с  $\beta = 90^\circ$  насыщение слабо проявляется по крайней мере для половины частотного диапазона. В действительности здесь мы сталкиваемся с явлением «стационарной свободной прецессии», которая была обнаружена в 1951 г. Брэдфордом и др. [4.96] и теоретически изучена Карром в 1958 г. [4.97]. Этот эффект важен при обнаружении очень слабых сигналов ЯМР [4.98, 4.99] и получении изображений с помощью метода чувствительной точки, предложенного Хиншоу и описываемого в разд. 10.2.1 [4.100, 4.101].

Зависимость амплитуды сигнала от угла прецессии  $\phi$  для коротких периодов  $T_2$  менее выражена, чем в случае  $T_1 = T_2$ , показанном на рис. 4.2.8. При очень большой частоте повторения импульсов амплитуда сигнала при  $\phi = 180^\circ$  определяется выражением

$$M_{\text{попер}} = M_0 \frac{T_2}{T_1 + T_2}. \quad (4.2.44)$$

Аномалии фазы и интенсивности, обусловленные поперечной интерференцией, удобно представить графически в виде замкнутых кривых, изображающих годограф стационарной поперечной намагниченности как функцию угла свободной прецессии  $\phi$  [4.94]. На рис. 4.2.9 приведены два примера для разных углов поворота импульса  $\beta$ . Чем больше «диаметр» годографа  $M_{xy}(0_+)$  сразу после импульса (символы со штрихами на рис. 4.2.9), тем более четко выражены аномалии фазы и интенсивности. Компоненты  $M_x(0_+)$  не зависят от угла  $\phi = \Omega T$ , если для угла поворота импульса справедливо равенство

$$\cos \beta_{\text{онт}} = \exp(-T/T_1), \quad (4.2.45)$$

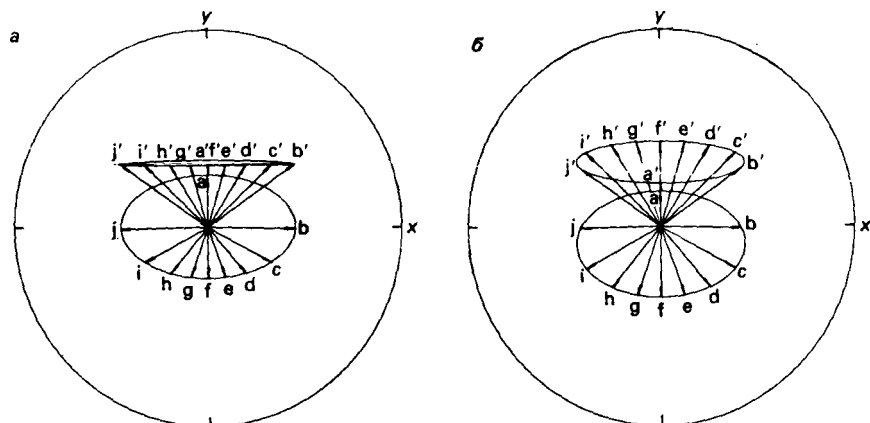


Рис. 4.2.9. Зависимость проекций векторов стационарной намагниченности на плоскость  $xy$  от угла свободной прецессии  $\phi = \Omega t$  для последовательности эквидистантных РЧ-импульсов. Символами без штрихов обозначена намагниченность  $M_{xy}(0_-)$  непосредственно перед импульсом (буквы  $a - k$  соответствуют  $\phi = n 2\pi/10$ , где  $n = 0, 1, \dots, 9$ ); символы со штрихами соответствуют  $M_{xy}(0_+)$  сразу после импульса (эти фазы и амплитуды определяют форму спектра, полученного при фурье-преобразовании сигнала спада свободной индукции). В обоих случаях  $T_1 = T_2$  и  $T/T_1 = 0,2$ .  $\alpha - \beta = 34^\circ$  в соответствии с выражением (4.2.45);  $\beta - \beta_1 = 52^\circ$ . (Из работы [4.94].)

хотя компоненты  $M_y(0_+)$  (и, следовательно, фазы и амплитуды в спектре) сохраняют зависимость от расстройки (рис. 4.2.9, *a*). На рис. 4.2.10 приведены экспериментально полученные спектры, иллюстрирующие фазовые и амплитудные искажения, для трех разных углов поворота.

#### 4.2.6. Способы коррекции фазовых и амплитудных искажений, обусловленных поперечной интерференцией

Устранение фазовых и амплитудных искажений имеет большое практическое значение в фурье-спектроскопии, в особенности если требуются количественные данные по интенсивности. При оптимизации чувствительности нельзя избежать большой частоты повторения импульсов и, как следствие, поперечной и продольной интерференции. К счастью, был предложен ряд методов, позволяющих устранить нежелательные аномалии.

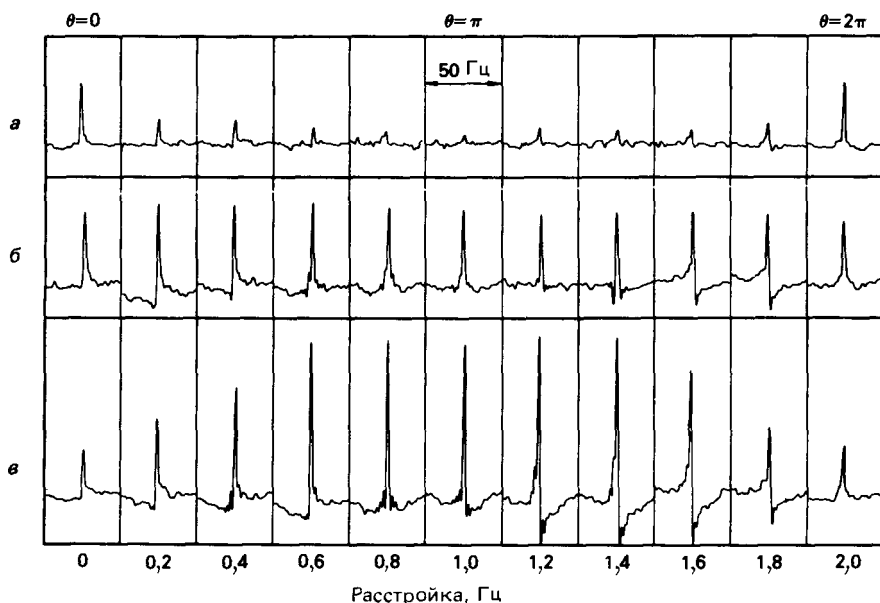


Рис. 4.2.10. Зависимость амплитуды и фазы сигнала от расстройки по частоте относительно боковых полос спектра импульсной последовательности. При расстройке 0 Гц резонансная частота совпадает с боковой полосой, а при расстройке 1 Гц резонансная частота расположена между двумя боковыми полосами: *а* — угол поворота РЧ-импульса  $\beta = \beta_{\text{опт}}/6$ ; *б* — угол поворота  $\beta_{\text{опт}}$  соответствует выражению (4.2.45); *в* — угол поворота  $\beta = 6\beta_{\text{опт}}$ . (Из работы [4.94].)

#### 4.2.6.1. Подавление поперечной интерференции с помощью импульсов градиента магнитного поля

Остаточную поперечную намагниченность можно расфокусировать, если прикладывать импульсы сильного градиента магнитного поля перед каждым РЧ-импульсом, как показано на рис. 4.2.11. Однако следует помнить, что расфокусировка не означает необратимого разрушения поперечной намагниченности, так как она может быть вновь сфокусирована последующими градиентными импульсами. Для того чтобы градиенты эффективно устраняли искажения фазы и интенсивности, важно сделать процесс необратимым [4.102].

Необратимый распад намагниченности вызывается трансляционной диффузией за сравнительно длинные интервалы времени, которая приводит к потере фазовой памяти отдельных спинов. Оказывается, что для эффективного подавления градиент  $G$ , приложенный в течение времени  $\tau_g$ , должен иметь по крайней мере

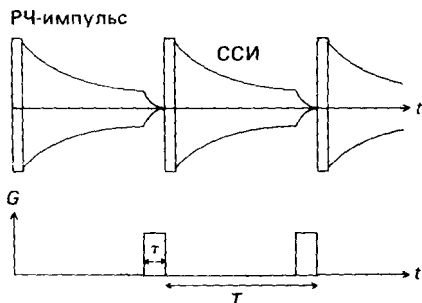


Рис. 4.2.11. Подавление поперечной намагниченности с помощью импульсов градиента магнитного поля, прикладываемых перед каждым РЧ-импульсом с целью устранения фазовых и амплитудных искажений, связанных с поперечной интерференцией. (Из работы [4.102].)

значение

$$\gamma G = \left( \frac{3}{D\tau_g^2 T} \right)^{\frac{1}{2}}; \quad (4.2.46)$$

здесь  $D$  — коэффициент трансляционной диффузии в исследуемом растворе [4.102]. Например, если  $T = 1$  с и  $\tau_g = 0,1$  с, то при типичном коэффициенте диффузии  $D = 2,5 \cdot 10^{-5}$  см<sup>2</sup>/с для подавления поперечной намагниченности градиент поля  $\gamma G/2\pi$  должен быть равен по меньшей мере 550 Гц/см. Такое значение легко получить с помощью специальных катушек (шимов).

Главным недостатком этого метода является влияние импульсов градиента магнитного поля на систему автоподстройки магнитного поля, что приводит к необходимости ее отключения на время действия градиентных импульсов.

#### 4.2.6.2. Гашение поперечной интерференции с помощью рандомизации интервалов между импульсами

Угол свободной прецессии  $\phi = \Omega T$ , ответственный за фазовые и амплитудные искажения, показанные на рис. 4.2.7—4.2.10, можно варьировать случайным образом, используя интервалы между импульсами  $T = T_0 + \varepsilon_k$  с большим набором  $\{\varepsilon_k\}$  случайных приращений. Этот метод наиболее эффективен, если по соображениям чувствительности необходимо усреднять большое количество спадов свободной индукции [4.94].

### 4.2.6.3. «Квадрига»-фурье-спектроскопия

Для устранения амплитудных и фазовых искажений в экспериментах с большой частотой повторения импульсов Швенк [4.103] предложил суммировать сигналы, получающиеся в четырех разных стационарных фурье-экспериментах с немного различающейся несущей частотой

$$\omega'_{r.f.} = \omega_{r.f.} + \frac{\pi}{2T}k, \quad k = 0, 1, 2, 3, \quad (4.2.47)$$

причем спектр боковых полос последовательности повторяющихся импульсов смещается на  $1/4$  интервала между боковыми полосами при переходе от одной последовательности к другой. Таким образом, одна и та же резонансная линия оказывается в четырех разных положениях по отношению к спектру боковых полос и всякий раз испытывает разные фазовые и амплитудные искажения. Фазовые и амплитудные погрешности «квадрига»-спектра не превышают одного процента [4.103]. Для практической реализации этого предложения требуются четыре различные частоты заполнения импульсов.

### 4.2.6.4. Четырехфазная фурье-спектроскопия

В модифицированном варианте «квадрига»-спектроскопии проводятся четыре взаимодополняющих эксперимента с одной и той же несущей частотой, но фаза сдвигается от импульса к импульсу [4.104, 4.105].

Пусть имеются четыре РЧ-импульсы с фазами  $0^\circ$ ,  $90^\circ$ ,  $180^\circ$  и  $270^\circ$ , обозначенных А, В, С, D соответственно. Можно составить последовательности

Эксперимент 1: А А А А А А А ...

Эксперимент 2: А В С D А В С ...

Эксперимент 3: А С А С А С А ...

Эксперимент 4: А D С В А D С ...

с постоянным интервалом времени  $T$  между импульсами. В последовательности 1 без фазовых сдвигов эффективная частота равна  $\omega'_{r.f.} = \omega_{r.f.}$ . В последовательности 2 эффективная частота составляет  $\omega'_{r.f.} = \omega_{r.f.} + \pi/(2T)$ . Для эксперимента 3 имеем  $\omega'_{r.f.} = \omega_{r.f.} + \pi/(T)$  и для эксперимента 4 —  $\omega'_{r.f.} = \omega_{r.f.} + 3\pi/(2T)$ . Это в точности те частоты, которые требуются в «квадрига»-фурье-спектроскопии. В фазочувствительном детекторе используются те же фазы и сигналы можно складывать непосредственно. Интерференционные вклады

подавляется при суммировании в той же степени, что и в «квадрига»-эксперименте.

#### 4.2.6.5. Импульсные последовательности с альтернированием фазы

Простой, но тем не менее эффективный метод подавления интерференционных эффектов основан на периодическом изменении фазы РЧ-импульсов на  $180^\circ$  и соответственном сложении и вычитании получающихся сигналов. Суть этого способа заключается в смене знака основных интерференционных эффектов, которые уничтожаются при сложении сигналов. Вполне удовлетворительным оказывается парное альтернирование типа  $(++--)$ . Интерференционные эффекты более высоких порядков, действующие в течение нескольких периодов повторения импульсов, могут быть устранены с помощью более длинных схем альтернирования, например, восьмиимпульсных последовательностей типа  $(++++-- --)$  и  $(+++-+-- --)$ ; здесь знаки  $\pm$  указывают на фазы импульсов и соответственно сложение или вычитание сигналов.

#### 4.2.7. Способы коррекции искажений, обусловленных неидеальностью импульсов: составные импульсы

Составные импульсы, впервые примененные в 1979 г. [4.85], превратились в универсальный инструмент для коррекции искажений, связанных с неидеальностью импульсов. Особенно эффективно с помощью составных импульсов устраняются аномалии, обусловленные неоднородностью РЧ-поля по объему образца и нерезонансными эффектами (наклоненные РЧ-поля).

Составные импульсы представляют собой последовательности близко расположенных импульсов, которые при идеальных условиях эквивалентны одиночному импульсу, но менее подвержены влиянию несовершенства импульсов. Было предложено множество разнообразных составных импульсов для достижения различных целей, включая следующие.

а) Поворот продольной намагниченности в поперечную плоскость таким образом, что остаточная  $z$ -компонента минимальна, несмотря на неоднородные поля  $B_1$  [4.86, 4.87, 4.106] и наклоненные эффективные поля [4.86] (см. разд. 4.2.7.1). Это особенно важно при измерении времен спин-решеточной релаксации с помощью

метода насыщение-восстановление или прогрессивного насыщения (см. разд. 4.6.1).

б) Возбуждение векторов поперечной намагниченности с такими фазами, что они оказываются «связанными в узкий пучок», путем минимизации зависимости фазы намагниченности от расстройки. Это рассматривается в разд. 4.2.7.2 и применяется в импульсных фурье-экспериментах, для переноса когерентности и в экспериментах по спин-локингу [4.86].

в) Достижение точной инверсии ( $M_z \rightarrow -M_z$ ) (см. разд. 4.2.7.3 и 4.2.7.4) [4.85—4.87, 4.106, 4.107]. Это существенно при релаксационных измерениях методом инверсия-восстановление и во многих экспериментах, в которых требуется инвертировать спиновые состояния одного из взаимодействующих партнеров (например,  $I_z \rightarrow -I_z$ ), что необходимо для гетероядерной развязки одиночным  $\pi$ -импульсом в период эволюции в двумерных экспериментах.

г) Получение полной рефокусировки поперечной намагниченности в экспериментах по спиновому эху [4.108], которое описывается в разд. 4.2.7.5.

д) Достижение точных углов поворота  $\beta$ , несмотря на неоднородные РЧ-поля [4.87]; рассматривается в разд. 4.2.7.4. Это имеет большое значение, когда используется зависимость амплитуд переноса когерентности от  $\beta$  [см. разд. 4.5.6 и гл. 8].

е) Имитация фазовых сдвигов посредством произвольных углов поворота (так называемые « $z$ -импульсы»; см. разд. 4.2.7.6).

ж) Генерация последовательностей, являющихся *циклическими*, несмотря на эффекты расстройки и неоднородность РЧ-поля, для исключения накапливающихся ошибок [4.109—4.116] (см. разд. 4.2.7.7). Это требование должно быть выполнено для достижения эффективной развязки, как показано в разд. 4.7.6.

з) Осуществление однородного переноса когерентности в широком диапазоне расстройек [4.117].

и) Подавление влияния дипольного или квадрупольного взаимодействий в течение действия импульса для получения неискаженных твердотельных спектров [4.118, 4.119].

Исчерпывающее рассмотрение всех этих вопросов выходит за рамки настоящей главы. Мы сосредоточимся на нескольких наиболее обещающих предложениях, относящихся к вышеупомянутым случаям а — ж. Эти случаи можно анализировать, используя классические векторы намагниченности и уравнения Блоха, хотя в ряде случаев удобно пользоваться эквивалентными квантовомеханическими обозначениями ( $\langle I_x \rangle$ ,  $\langle I_y \rangle$ ,  $\langle I_z \rangle$ ) вместо  $M_x$ ,  $M_y$ ,  $M_z$ ).

Во всех применениях составных импульсов важно определить

основной источник неидеального поведения, т. е. неоднородность или наклонные РЧ-поля. Во многих случаях невозможно скомпенсировать сразу оба типа ошибок.

Внерезонансные эффекты нетрудно представить через эффективное РЧ-поле с углом поворота  $\beta_{\text{эфф}} = -\gamma B_{\text{эфф}} \tau_p$  [выражение (4.2.24)] и углом наклона оси поворота  $\theta$ , определенным в выражении (4.2.23). Заметим, что в наших обозначениях  $\theta = \pi/2$  при  $\Delta B_0 = 0$  в отличие от случая, рассмотренного в работе [4.86].

При наличии неоднородных РЧ-полей удобно ввести *номинальное* значение поля  $B_1^0$  и номинальный угол поворота  $\beta^0 = -\gamma B_1^0 \tau_p$ , относящиеся, например, к центру образца. Неоднородность РЧ-поля может быть обусловлена геометрией РЧ-катушки или диэлектрическими свойствами образца, особенно в случае высокой электропроводности.

В последующих разделах необходимо различать *приложенную* последовательность импульсов с номинальными углами поворота  $\beta^0, \beta^{0'}, \beta^{0''} \dots$  и РЧ-фазами  $\varphi, \varphi', \varphi'' \dots$  от действительных поворотов различных компонент намагненности. Будем использовать следующее обозначение последовательности:

$$P = (\beta)_{\varphi} (\beta')_{\varphi'} (\beta'')_{\varphi''} \dots \quad (4.2.48)$$

Реальное движение вектора намагненности  $M(t)$  под действием каждого составляющего импульса

$$\mathbf{M}(0_+) = \mathbf{R}_{\varphi}(\beta) \mathbf{M}(0_-) \quad (4.2.49a)$$

может быть представлено в виде последовательности вращений

$$\mathbf{R}_{\varphi}(\beta) = \mathbf{R}_z(\varphi) \mathbf{R}_y(-\pi/2 + \theta) \mathbf{R}_x(\beta_{\text{эфф}}) \mathbf{R}_y(\pi/2 - \theta) \mathbf{R}_z(-\varphi). \quad (4.2.49b)$$

Вращение, являющееся результатом двух последовательных поворотов, можно описать, используя квартернионный формализм [4.293, 4.294]. В эквивалентном методе [4.295] не используется умножение матриц: если после поворота на угол  $\beta_1$  вокруг оси  $\mathbf{n}_1$  происходит поворот на угол  $\beta_2$  вокруг оси  $\mathbf{n}_2$ , то это соответствует повороту на угол  $\beta_{12}$  вокруг оси  $\mathbf{n}_{12}$ , определяемой [4.296] выражениями

$$c_{12} = c_1 c_2 - s_1 s_2 \mathbf{n}_1 \cdot \mathbf{n}_2, \quad (4.2.50a)$$

$$s_{12} \mathbf{n}_{12} = s_1 c_2 \mathbf{n}_1 + c_1 s_2 \mathbf{n}_2 - s_1 s_2 \mathbf{n}_1 \times \mathbf{n}_2 \quad (4.2.50b)$$

здесь  $c_i = \cos \beta_i/2$ ,  $s_i = \sin \beta_i/2$  и  $\times$  обозначает векторное произведение. Аналогичные выражения можно получить для трех и более некоммутирующих вращений [4.295].

На рисунках, приведенных в этом разделе и заимствованных из различных публикаций, направление поворота противоположно принятому в настоящей работе, т. е.  $x$ -импульс приводит к преобразованию  $M_z \rightarrow M_y \rightarrow -M_z \rightarrow -M_y$ . Это не влияет на результаты экспериментов.

#### 4.2.7.1. Минимизация остаточной $M_z$ компоненты после $\pi/2$ -импульса

Очевидно, что при резонансном облучении ( $\Delta B_0 = 0$ ) остаточная продольная намагниченность после импульса зависит от действительного угла поворота  $\beta$ . Это приводит к ошибкам при релаксационных измерениях такими методами, как прогрессивное насыщение и насыщение-восстановление (разд. 4.6.1). Для некомпенсированного импульса с углом поворота  $0,7\pi/2 < \beta < 1,3\pi/2$  остаточная  $z$ -компонента изменяется в интервале  $-0,4 < M_z(0+)/M_z(0-) < +0,4$  [4.86]. При условии что внерезонансными эффектами можно пренебречь, составной импульс [4.86]

$$P = (\beta)_0(\beta)_{\pi/2} \quad (4.2.51)$$

дает меньшую остаточную компоненту  $0 < M_z(0+)/M_z(0-) < 0,2$  в том же интервале  $0,7\pi/2 < \beta < 1,3\pi/2$ , так как  $z$ -компонента, оставшаяся после первого импульса поворачивается в направлении поперечной плоскости, в то время как поперечная компонента не изменяется.

В случае резонансных импульсов лучшие результаты могут быть получены с помощью составной последовательности [4.106]

$$P = (\beta)_0(2\beta)_{2\pi/3}; \quad (4.2.52)$$

здесь  $\beta \approx \pi/2$ . На рис. 4.2.12 показаны траектории векторов намагниченности для  $0,8\pi/2 < \beta < \pi/2$ . Отметим, что длины дуг обоих поворотов приблизительно одинаковы. Векторы собираются в «пучок» очень близко к плоскости  $xy$  с фазой  $\varphi \approx 5\pi/6$ .

Необычного РЧ фазового сдвига, который требуется в последовательности (4.2.52), можно избежать с помощью модифицированной последовательности [4.106], которая также предназначена для резонансных импульсов:

$$P = (\beta)_{3\pi/2}(2\beta)_0(2\beta)_{\pi/2}(\beta)_0, \quad (4.2.53)$$

причем номинальный угол поворота  $\beta = \pi/4$ . Соответствующие траектории можно найти в работе [4.106]. Если эффектами расстройки можно пренебречь, то можно направить намагниченность

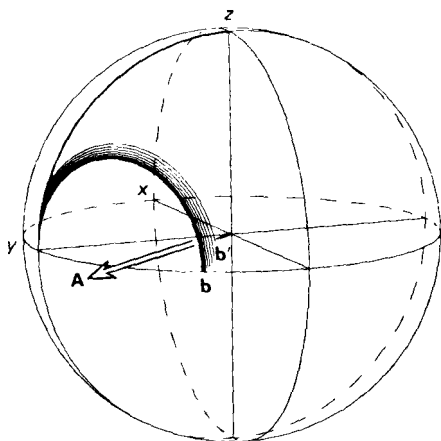


Рис. 4.2.12. Траектории, описываемые группой векторов намагниченности, первоначально направленных вдоль оси  $z$ , в результате действия последовательности импульсов (4.2.52). Угол поворота  $\beta$  РЧ-импульса изменяется в интервале  $0,8 \pi/2 < \beta < \pi/2$ . Заметим, что векторы собираются в «пучок» вблизи экваториальной плоскости, поскольку длины дуг двух последовательных траекторий приблизительно одинаковы для всех  $\beta$  и направление вращения момента меняется на противоположное вблизи оси  $y$ ; после двух вращений векторы намагниченности проходят примерно один и тот же путь. (Из работы [4.106].)

вдоль оси  $-z$ , объединив две составных последовательности такого типа и расположив фазы второй в обратном порядке [4.106].

Если внерезонансные эффекты существенны и если можно говорить об идеальном угле поворота  $\beta = \pi/2$ , то остаточная продольная намагниченность после единичного некомпенсированного импульса довольно мала в широком диапазоне расстройек из-за эффекта самокомпенсации, обусловленного увеличением эффективного угла поворота (см. рис. 4.2.3). Если желательно дальнейшее уменьшение остаточной  $M_z$ -компоненты в ситуациях, когда важны эффекты расстройки, то особенно эффективна последовательность типа «спин-ноттинг» (англ. knot — узел) [4.86]:

$$P = (\beta)_0 - \tau - (\beta')_\pi - \tau' - (\beta'')_0; \quad (4.2.54)$$

здесь  $\beta = 10^\circ$ ,  $\beta' = 60^\circ$ ,  $\beta'' = 140^\circ$ ,  $\tau = 40$  мкс и  $\tau' = 11$  мкс, что отвечает оптимальным условиям для  $\gamma B_1/2\pi = 10$  кГц. В диапазоне расстроек  $-0,2 < \Delta B_0/B_1 < 0,2$  остаточная компонента составляет  $-0,01 < M_z(0+)/M_z(0-) < 0$ , если можно пренебречь неоднородностью РЧ-поля. Эта составная последовательность позволяет намагниченности свободно эволюционировать в течение интервалов  $\tau$

и  $\tau'$  с целью компенсации фазовых ошибок, вызванных наклонными РЧ-полями.

#### 4.2.7.2. Минимизация дисперсии фазы поперечной намагниченности после $\pi/2$ -импульса

Фаза поперечной намагниченности, возбужденной одиночным некомпенсированным  $\pi/2$ -импульсом, имеет приблизительно линейную зависимость от параметра расстройки  $\Delta B_0/B_1$  (рис. 4.2.3). Хотя это не создает проблем в обычной фурье-спектроскопии (можно математически откорректировать возникающие фазовые ошибки), дисперсия фазы нежелательна в тех случаях, когда вслед первичному возбуждению действует другая последовательность РЧ-импульсов, в особенности при спин-локинге. Было показано, что в этом смысле эффективна последовательность «спин-ноттинга» [выражение (4.2.54)]: в диапазоне расстроек  $-0,5 < \Delta B_0/B_1 < +0,5$  разброс фазы сигнала укладывается в интервал  $-5^\circ < \varphi < +5^\circ$ , тогда как после одиночного  $\pi/2$ -импульса он лежит в интервале  $-30^\circ < \varphi < 30^\circ$ .

#### 4.2.7.3. Полная инверсия; последовательности, оптимизированные путем вычисления траекторий

Инверсия намагниченности ( $M_z \rightarrow -M_z$ ) особенно чувствительна к эффектам расстройки и несовершенству импульсов, поэтому применение составных импульсов для этой цели оказалось наиболее плодотворным. Получение полной инверсии полезно при релаксационных измерениях и во многих экспериментах, требующих инверсии спиновых состояний ( $I_{kz} \rightarrow -I_{kz}$ ), включая большое разнообразие двумерных экспериментов, описанных в гл. 7 и 8.

Впервые была предложена импульсная компенсированная инвертирующая последовательность [4.85]

$$P = (\beta)_0(\beta')_{\pi/2}(\beta)_0 \quad (4.2.55)$$

с номинальными углами поворота  $\beta = \pi/2$  и  $\beta' = \pi$ . Действие этой последовательности легко понять, варьируя реальный угол поворота импульса  $\beta$ . После первого импульса с  $\beta < \pi/2$  вектор намагниченности переходит в положение над плоскостью  $xy$ , затем поворачивается вторым импульсом в приблизительно симметричную позицию под плоскостью  $xy$ , из которой он переводится третьим импульсом в положение, близкое к «южному полюсу»

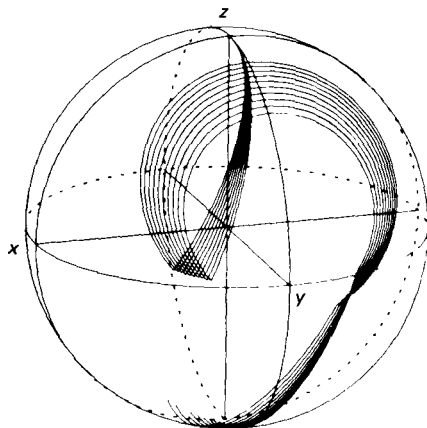


Рис. 4.2.13. Траектории, описываемые группой векторов намагниченности под действием составного инвертирующего импульса (4.2.55) и соответствующие параметры расстройки  $0,4 < \Delta B_0/B_1 < 0,6$ . (Из работы [4.86].)

единичной сферы. В случае  $\beta > \pi/2$  компенсация действует аналогичным образом.

Для понимания компенсации эффектов расстройки необходимо выполнить численное интегрирование уравнений Блоха. На рис. 4.2.13 показаны траектории, описываемые намагниченностью при внерезонансных условиях под воздействием последовательности (4.2.55) при  $\beta = \pi/2$  и  $\beta' = 1,33\pi = 240^\circ$ .

Эффективность этой последовательности можно оценить, используя в качестве критерия долю инвертированной намагниченности в процентах, показанную на рис. 4.2.14. Заметим, что увеличение угла поворота  $\beta'$  центрального импульса от  $\pi$  до  $1,33\pi$  ( $240^\circ$ ) существенно ослабляет зависимость от малых расстроек.

Еще большей компенсации можно достигнуть с помощью пяти-импульсной инверсионной последовательности [4.107]

$$P = (\beta)_0(\beta')_{\pi/2}(\beta'')_{3\pi/2}(\beta')_{\pi/2}(\beta)_0; \quad (4.2.56)$$

здесь  $\beta \approx \pi/2$ ,  $\beta' \approx 1,12\pi$  и  $\beta'' \approx 0,44\pi$ .

Альтернативную последовательность для инверсии предложил Баум и др. [4.119]:

$$P = (\beta)_\varphi(\beta')_{\varphi'}(\beta'')_{\varphi''}(\beta''')_{\varphi'''}(\beta''''_0)(\beta''')_{\varphi'''}(\beta'')_{\varphi''}(\beta')_{\varphi'}(\beta)_\varphi, \quad (4.2.57)$$

в которой  $\beta \approx 0,22\pi$ ,  $\beta' = 0,3\pi$ ,  $\beta'' = 0,37\pi$ ,  $\beta''' = 0,47\pi$ ,  $\beta'''' = 1,48\pi$ ,  $\varphi = 2,33\pi$ ,  $\varphi' = 1,16\pi$ ,  $\varphi'' = 0,77\pi$  и  $\varphi''' = 0,39\pi$ .

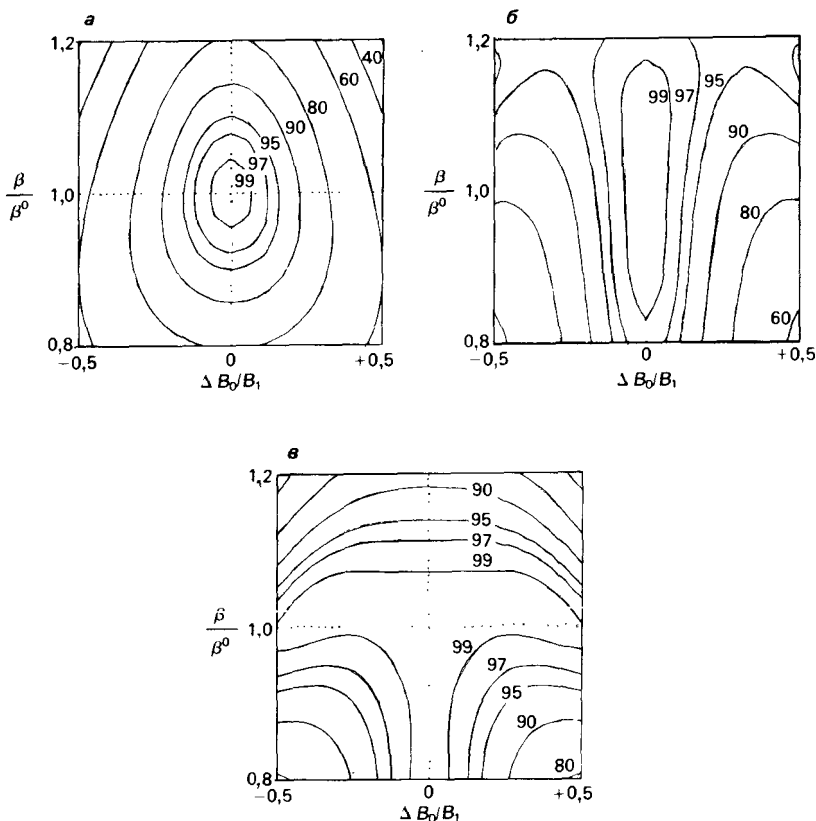


Рис. 4.2.14. Зависимость доли инвертированной намагниченности  $-M_z(0+)/M_z(0-)$  (в процентах) от отклонения  $\beta/\beta^0$  угла поворота РЧ-импульса от идеального значения и параметра расстройки от резонанса  $\Delta B_0/B_1$ . *а* — обычный импульс с  $\beta \approx \pi$ ; *б* — составной импульс  $(\beta)_0(\beta')_{\pi/2}(\beta)_0$  с  $\beta \approx \pi/2$  и  $\beta' \approx \pi$ ; *в* — та же последовательность, но угол поворота центрального импульса увеличен до  $\beta' \approx 1,33\pi$  ( $240^\circ$ ). (Из работы [4.86].)

Последовательности, в которых используются импульсы с приращениями фазы, кратными  $\pi/2$ , зачастую довольно чувствительны к отклонениям сдвигов РЧ-фазы от идеальных  $\pi/2$ . Можно обойти эту проблему с помощью так называемой последовательности 123 («WALTZ») [4.120, 4.121], в которой используются только кратные  $\pi$  фазовые сдвиги:

$$P = (\beta)_0(2\beta)_\pi(3\beta)_0, \quad (4.2.58)$$

где  $\beta \approx \pi/2$ . На рис. 4.2.15 показаны траектории намагниченности

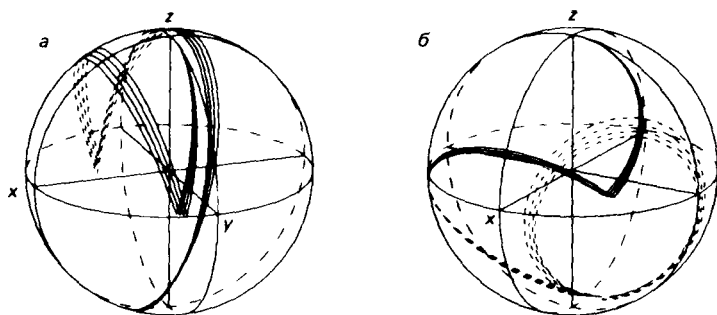


Рис. 4.2.15. Траектории, описываемые векторами намагниченности под действием инвертирующей последовательности WALTZ [см. выражение (4.2.58)]. *a* — при малых параметрах расстройки ( $\Delta B_0/B_1 \approx 0,25$ ) компенсация лишь умеренная; *b* — при больших расстройках, т. е. при  $0,75 < \Delta B_0/B_1 < 0,88$ , первые два импульса дают достаточно точную инверсию, а последний импульс приводит лишь к повороту на угол  $2\pi$  вокруг направления наклонного эффективного поля. (Из работы [4.116].)

и то, какая инверсия получается в итоге, в разных диапазонах изменения параметра расстройки.

Если можно пренебречь эффектами расстройки, то неоднородность РЧ-поля эффективно компенсируется последовательностью, производной от составного импульса из (4.2.52),

$$P = (\beta)_0(4\beta)_{2\pi/3}(\beta)_0 \quad (4.2.59)$$

при  $\beta \approx \pi/2$  [4.106]. Такую же степень компенсации можно получить девятиимпульсной последовательностью [4.106], в которой в качестве элемента используется последовательность (4.2.53) и отсутствуют фазовые сдвиги  $2\pi/3$ :

$$P = (\beta)_{3\pi/2}(2\beta)_0(2\beta)_{\pi/2}(\beta)_0(4\beta)_{\pi/2}(\beta)_0(2\beta)_{3\pi/2}(2\beta)_0(\beta)_{\pi/2}; \quad (4.2.60)$$

здесь  $\beta \approx \pi/4$ .

#### 4.2.7.4. Методы рекурсивного разложения

В данном разделе мы обозначим через  $P^{(m)}$  составной импульс с компенсацией ошибок  $m$ -го порядка, являющийся приближением идеального  $\pi/2$ -импульса. Составные же импульсы, аппроксимирующие идеальный  $\pi$ -импульс (инверсию), обозначим символом  $R$ .

Более высоких порядков компенсации можно достичь с помощью рекурсивного разложения импульса нулевого порядка [4.87, 4.121]. Рассмотрим составную импульсную последовательность  $P^{(m)}$  [«последовательность» нулевого порядка может состоять из одиночного некомпенсированного импульса, т. е.  $P^{(m=0)} = (\pi/2)_\varphi$ ]. Для

получения более высокого уровня компенсации необходимо определить обратные последовательности  $(P^{(m)})^{-1}$ , такие, что соответствующие пропагаторы удовлетворяют условию

$$(P^{(m)})^{-1}P^{(m)} = P^{(m)}(P^{(m)})^{-1} = \mathbb{1}. \quad (4.2.61)$$

Если можно пренебречь эффектами расстройки, то обратная последовательность образуется перестановкой всех составляющих импульсов в обратном порядке и сдвигом всех фаз на угол  $\pi$ . Так, для  $P^{(m)} = (\beta)_0(\beta)_{\pi/2}$  при  $\beta = \pi/2$  [см. (4.2.51)] имеем

$$(P^{(m)})^{-1} = (\beta)_{3\pi/2}(\beta)_{\pi}. \quad (4.2.62)$$

Если расстройкой нельзя пренебречь, то хорошее приближение к обратной последовательности  $(P^{(m)})^{-1}$  можно получить, выбрав любой циклический составной импульс (такой, как последовательность WALTZ-16, см. разд. 4.2.7.7), который заканчивается элементом  $P^{(m)}$ , а затем исключить этот элемент из конца последовательности.

В качестве первого шага увеличивается порядок компенсации составного импульса, заменяющего  $\pi/2$ -импульс. С целью получения компенсации ошибок  $(m+1)$ -го порядка используют объединение двух элементов  $m$ -го порядка. Для этого существуют четыре возможности, основанные на идее приложения двух  $\pi/2$ -импульсов (компенсированных до  $m$ -го порядка), сдвинутых по фазе на  $90^\circ$ , по аналогии с (4.2.51):

$$P^{(m+1)} = (P_{+\pi/2}^{(m)})^{-1}P^{(m)}, \quad P^{(m+1)} \xrightarrow{\text{ЭКВИВ}} P_z^{-1}P_{\varphi-m\pi/2}, \quad (4.2.63a)$$

$$P^{(m+1)} = (P_{-\pi/2}^{(m)})^{-1}P^{(m)}, \quad P^{(m+1)} \xrightarrow{\text{ЭКВИВ}} P_z P_{\varphi+m\pi/2}, \quad (4.2.63б)$$

$$P^{(m+1)} = P^{(m)}(P_{+\pi/2}^{(m)})^{-1}, \quad P^{(m+1)} \xrightarrow{\text{ЭКВИВ}} P_z P_{\varphi-(m-1)\pi/2}, \quad (4.2.63в)$$

$$P^{(m+1)} = P^{(m)}(P_{-\pi/2}^{(m)})^{-1}, \quad P^{(m+1)} \xrightarrow{\text{ЭКВИВ}} P_z^{-1}P_{\varphi+(m-1)\pi/2}. \quad (4.2.63г)$$

Повышать порядок  $m$  можно рекурсивно. Это схематически показано на рис. 4.2.16.

Следует заметить, что результирующие импульсы эквивалентны  $\pi/2$ -импульсу со сдвигом фазы, которому предшествует дополнительный фазовый сдвиг  $\pm\pi/2$ , создаваемый  $z$ -импульсом  $P_z^{\pm 1}$ . Этот фазовый сдвиг можно скомпенсировать, сдвигая на  $\pi/2$  целиком импульсную последовательность, которая предшествует составному импульсу. Фаза  $\varphi \mp m\pi/2$  или  $\varphi \mp (m-1)\pi/2$  результирующего импульса представляет собой фазу импульса нулевого порядка  $P^{(0)}$ . Каждый последующий порядок компенсации сдвигает фазу на  $\mp\pi/2$ .

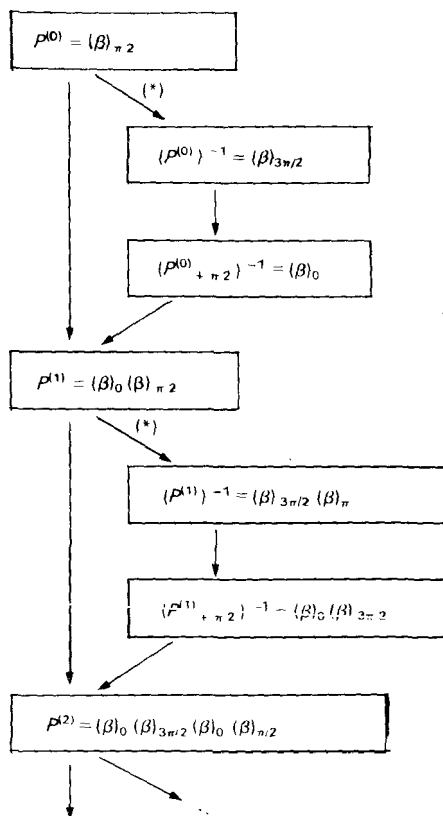


Рис. 4.2.16. Пример рекурсивной процедуры, построенной в соответствии с (4.2.63а) для получения составных импульсов, аппроксимирующих идеальный  $\pi/2$ -импульс с компенсацией ошибок  $m$ -го порядка. Шаги, отмеченные звездочкой, имеют смысл только при  $\Delta B_0 = 0$ . С помощью выражения (4.2.64) на каждом этапе можно получить составные инвертирующие импульсы.

На любой стадии рекурсивной процедуры можно получить составной импульс  $R(\beta_{\text{эфф}})$ , соответствующий произвольному углу поворота  $\beta_{\text{эфф}}$ :

$$R^{(m)}(\beta_{\text{эфф}}) = (P_{+\beta_{\text{эфф}}}^{(m)})^{-1} P^{(m)}, \quad R^{(m)}(\beta_{\text{эфф}}) \xrightarrow{\text{ЭКВИВ}} R_z(-\beta_{\text{эфф}}) R_{\varphi - m\pi/2}(\beta_{\text{эфф}}). \quad (4.2.64)$$

Первый импульс эквивалентной последовательности вновь соответствует фазовому сдвигу оператора плотности (в данном случае

$-\beta_{\text{эфф}}$ ), предшествующего действительному импульсу с углом поворота  $\beta_{\text{эфф}}$  и фазой  $\varphi - m\pi/2$ .

Примером подобного построения является следующее соотношение эквивалентности:

$$(\pi/2)_\beta (\pi/2)_x \xrightarrow{\text{эквив}} (\beta)_z (\beta)_y. \quad (4.2.65)$$

Если не учитывать предварительного фазового сдвига  $\beta$ , то действие двух  $\pi/2$ -импульсов с разностью фаз  $-\beta$  сводится к повороту на угол  $\beta$ .

Такой тип составных импульсов находит применение, когда важно использовать зависимость амплитуд переноса когерентности от  $\beta$ . Одним из примеров является последовательность «усиления переноса когерентности без искажений» (DEPT), обсуждаемая в разд. 4.5.6; другие примеры можно найти в двумерной спектроскопии (гл. 8).

Если в выражении (4.2.64) положить  $\beta_{\text{эфф}} = \pi$ , то получим инвертирующую последовательность  $R^{(m)}(\beta_{\text{эфф}} = \pi)$ , компенсированную до  $m$ -го порядка.

С помощью соотношения эквивалентности (4.2.63а) метод рекурсивного разложения позволяет получить следующие все более точные приближения к  $\pi/2$ -импульсу (при исходном  $P^{(0)} = (\beta)_{\pi/2}$ ,  $\beta \approx \pi/2$ ; см. рис. 4.2.16):

$$\begin{aligned} P^{(1)} &= (\beta)_0 (\beta)_{\pi/2}, \\ P^{(2)} &= (\beta)_0 (\beta)_{3\pi/2} (\beta)_0 (\beta)_{\pi/2}, \\ P^{(3)} &= (\beta)_0 (\beta)_{3\pi/2} (\beta)_\pi (\beta)_{3\pi/2} (\beta)_0 (\beta)_{3\pi/2} (\beta)_0 (\beta)_{\pi/2}. \end{aligned} \quad (4.2.66)$$

Эти приближения можно использовать для получения все более точных инвертирующих импульсов:

$$\begin{aligned} R^{(0)}(\beta_{\text{эфф}} = \pi) &= (\beta)_{\pi/2} (\beta)_{\pi/2} = (2\beta)_{\pi/2}, \\ R^{(1)}(\beta_{\text{эфф}} = \pi) &= (\beta)_{\pi/2} (\beta)_0 (\beta)_0 (\beta)_{\pi/2} = (\beta)_{\pi/2} (2\beta)_0 (\beta)_{\pi/2}, \\ R^{(2)}(\beta_{\text{эфф}} = \pi) &= (\beta)_{\pi/2} (\beta)_0 (\beta)_{3\pi/2} (\beta)_0 (\beta)_0 (\beta)_{3\pi/2} (\beta)_0 (\beta)_{\pi/2}, \\ R^{(3)}(\beta_{\text{эфф}} = \pi) &= (\beta)_{\pi/2} (\beta)_0 (\beta)_{3\pi/2} (\beta)_0 (\beta)_{3\pi/2} (\beta)_\pi (\beta)_{3\pi/2} (\beta)_0 \\ &\quad (\beta)_0 (\beta)_{3\pi/2} (\beta)_\pi (\beta)_{3\pi/2} (\beta)_0 (\beta)_{3\pi/2} (\beta)_0 (\beta)_{\pi/2}. \end{aligned} \quad (4.2.67)$$

Следует заметить, что в (4.2.66) первая последовательность идентична выражению (4.2.51), в то время как в (4.2.67) вторая последовательность соответствует последовательности импульсов (4.2.55). На рис. 4.2.17 показаны результаты практического приме-

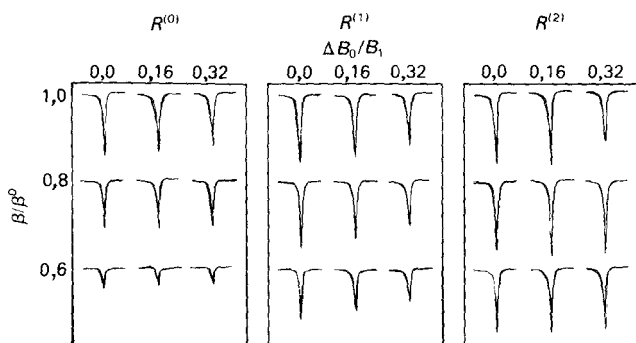


Рис. 4.2.17. Экспериментальная проверка качества инверсии намагниченности, полученной с помощью трех составных импульсных последовательностей  $R^{(0)}$ ,  $R^{(1)}$  и  $R^{(2)}$ , определяемых выражениями [4.2.67], в зависимости от угла поворота импульса  $0,6\pi/2 < \beta < \pi/2$  и параметра расстройки  $0 < \Delta B_0/B_1 < 0,32$ . Заметим, что действие  $R_{\pi/2}^{(2)}$  при больших расстройках улучшается, если угол поворота меньше номинального значения  $\pi/2$ . (Из работы [4.87].)

нения составных инвертирующих импульсов, определяемых выражениями (4.2.67).

Характеристики составных импульсов можно улучшить, если применить обратные последовательности (4.2.62) в диапазоне расстроек. Шака и Фримэн [4.121] предложили следующую последовательность для инверсии с компенсацией расстроек:

$$R(\beta_{\text{эфф}} = \pi) = (3\beta)_{\pi} (4\beta)_0 (\beta)_{\pi/2} (3\beta)_{3\pi/2} (4\beta)_{\pi/2} (\beta)_0; \quad (4.2.68)$$

здесь  $\beta \approx \pi/2$ . Это выражение эквивалентно последовательности

$$R(\beta_{\text{эфф}} = \pi) = \overline{3X} 4X Y \overline{3Y} 4Y X,$$

в которой мы воспользовались сокращенными обозначениями из работы [4.121].

#### 4.2.7.5. Точная рефокусировка

В последовательностях, содержащих многократную рефокусировку (см. разд. 4.6.2), неидеальность импульсов приводит к большим накапливающимся ошибкам. Если сигналы эха не модулируются гомоядерным скалярным или дипольным взаимодействиями, то ошибки, обусловленные неточными углами поворота  $\beta \neq \pi$ , можно скомпенсировать, согласно Мейбуму и Гиллу [4.122], используя сдвиги фазы рефокусирующих импульсов относительно первого импульса. Однако при модуляции сигналов эха происходит интерфе-

рения их с компенсирующими импульсами, так что в этом случае приходится использовать лишь составные импульсы.

Вопреки ранним представлениям [4.86], составные импульсы, предназначенные для идеальной инверсии ( $M_z \rightarrow -M_z$ ), можно также использовать для рефокусировки поперечной намагниченности [4.108]. Всякий составной импульс, преобразующий  $M_z$  в  $-M_z$ , может быть представлен как поворот на угол  $\pi$  вокруг вектора, лежащего в плоскости  $xy$ . Фаза этой эффективной оси поворота зависит от природы несовершенств и выбора составного импульса.

Для составной последовательности  $P = (\beta)_0(2\beta)_{\pi/2}(\beta)_0$  [см. выражение (4.2.55)] можно показать, что для угла поворота  $\beta = \pi/2 + \Delta$  и  $\Delta B_0 = 0$  эффективная ось поворота лежит в экваториальной плоскости и имеет фазу  $\varphi = \pi/2 + \Delta$ .

Если эффектами расстройки нельзя пренебречь, то можно применить составные импульсы вида (4.2.55) с  $\beta = \pi/2$  и  $\beta' = 3\pi/2$ , которые дают почти идеальный  $\pi$ -поворот вокруг оси, лежащей в плоскости  $xy$ , с фазой  $\varphi = \pi/2 + \Delta$ , где  $\Delta \approx \pi/4$ .

В любом случае фаза намагниченности в момент времени, когда возникает первое эхо, отклоняется на  $2\Delta$  от идеального значения.

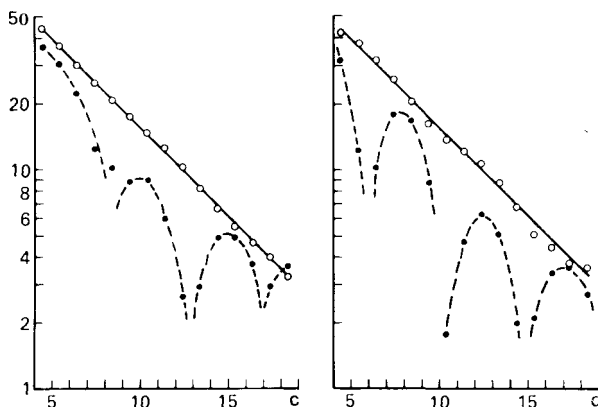


Рис. 4.2.18. Абсолютные значения интенсивностей четных эхо в импульсной последовательности Карра — Парселла с многократной рефокусировкой (интервалы  $2\tau = 0,5$  с). Сигнал наблюдается от дублета системы  $A_2X$  1,1,2-трихлорэтана, обусловленного гомоядерным скалярным взаимодействием (слева: сильнополевая компонента дублета; справа: слабополевая). Светлые кружки — плавный спад, пропорциональный  $\exp(-t/T_2)$ , полученный при использовании последовательности импульсов (4.2.55); черные кружки — осцилляции (не очень наглядно, поскольку приведены абсолютные значения), полученные с обычными импульсами. В обоих случаях углы поворотов РЧ-импульсов умышленно делались с сильным отклонением от номинального значения ( $\beta = 0,8\pi$ ). (Из работы [4.108].)

Однако к моменту появления второго эха и вообще всех четных эхо эта фазовая ошибка компенсируется [4.108].

Эффективность компенсации неидеальности углов поворота составными импульсами иллюстрирует рис. 4.2.18.

#### 4.2.7.6. Составные $z$ -импульсы

Во многих тонких экспериментах необходимо получать произвольные фазовые сдвиги  $\varphi$  несущей РЧ-импульса. Это можно осуществить с помощью составного  $z$ -импульса [4.123]:

$$P = (\pi/2)_{\pi/2}(\beta)_0(\pi/2)_{3\pi/2}; \quad (4.2.69)$$

здесь  $\beta$  — требуемый фазовый сдвиг  $\varphi$ . Суммарное воздействие этих импульсов является таким же, как если бы мы приложили РЧ-импульс с углом поворота  $\beta$  вдоль оси  $z$  во вращающейся системе координат.

Таким образом, все векторы намагниченности совершают вынужденную прецессию в плоскости  $xy$  на угол  $\beta$  независимо от их действительной расстройки. В случае многоквантовой когерентности угол вынужденной прецессии пропорционален порядку  $p$ , что может быть использовано для разделения разных порядков (разд. 6.3).

Можно рассматривать  $z$ -импульсы как «фазовращатель для бедных» и применять их в спектрометрах, в которых не предусмотрено изменение фазы меньше чем на  $\pi/2$ . Однако точность  $z$ -импульсов ограничена неоднородностью РЧ-поля, что при проведении тонких экспериментов может вызвать невысокое качество.

#### 4.2.7.7. Циклические составные импульсы

Составные импульсы имеют решающее значение для эффективной гетероядерной развязки (разд. 4.7.6). В разд. 3.3 было показано, что существует возможность рефокусировки эффектов гетероядерных  $IS$ -взаимодействий (по крайней мере при слабых  $II$ -взаимодействиях) путем приложения инверсионного импульса к спидам  $I$ . С помощью повторяющейся последовательности точно инвертирующих импульсов можно получить фактически непрерывную рефокусировку, что приводит к спиновой развязке. Использование составных импульсов позволяет значительно улучшить эффективность развязки. Наилучшая эффективность достигается путем объединения инвертирующих импульсов в *циклические* последовательности,

описываемые пропагатором, который в максимально возможной степени аппроксимирует единичный оператор  $1$  в диапазоне расстройек, углов поворота РЧ-импульсов и констант взаимодействия [4.112 — 4.114].

Для конструирования таких циклических последовательностей можно использовать любой составной инвертирующий импульс, описанный в разд. 4.2.7.3 и 4.2.7.4. Наиболее эффективными инвертирующими импульсами являются последовательность (4.2.55), применяемая для развязки MLEV [4.109 — 4.112], и последовательность [4.2.58], применяемая для развязки WALTZ [4.115, 4.116]. В дальнейшем, чтобы избежать противоречий с литературными источниками, элементы, позволяющие получить точную инверсию, мы будем обозначать символом  $R$ .

Чтобы получить последовательности эффективной развязки, инвертирующие элементы  $R$  должны быть объединены в *цикл*

$$C = RR\bar{R}\bar{R}, \quad (4.2.70)$$

в котором  $\bar{R}$  получается из  $R$  путем инверсии фаз всех РЧ-импульсов. Такие циклы используются в развязывающих последовательностях MLEV-4 и WALTZ-4. Правильность выбора такой комбинации может быть подтверждена с помощью теории среднего гамильтониана [4.112] или анализа траекторий намагниченности [4.110].

Для улучшения циклическости последовательности можно ввести перестановочную последовательность, которая получается из (4.2.70) перестановкой элементов:

$$P = \bar{R}RR\bar{R} \quad (4.2.71)$$

и объединить циклы  $C$  и  $P$  в *суперцикл*

$$S_1 = CP = RR\bar{R}\bar{R} \bar{R}RR\bar{R}, \quad (4.2.72)$$

применяемый, например, в развязывающей последовательности MLEV-8.

Следующей стадией улучшения является применение фазоинвертированных последовательностей  $\bar{C}$  и  $\bar{P}$ , в результате чего получается суперцикл MLEV-16:

$$S_2 = CP\bar{C}\bar{P} = RR\bar{R}\bar{R} \bar{R}RR\bar{R} \bar{R}\bar{R}RR RR\bar{R}\bar{R}. \quad (4.2.73)$$

На рис. 4.2.19 приведены положения двух векторов намагниченности (принадлежащих протонному  $I$ -дублету скалярно-связанной  $IS$ -системы) в конце каждого цикла последовательности (4.2.73), полученные из анализа траекторий намагниченности. Как показал Уо [4.113, 4.114], развязка наиболее эффективна, если разность полных

углов поворота векторов намагниченности, соответствующих двум компонентам дублета  $\beta_+ - \beta_-$ , мала. Это условие может быть удовлетворено, если  $\beta$  слабо зависит от расстройки и если цикличность обеспечивает малость полных углов  $\beta_+$  и  $\beta_-$ .

Эффективность определенного цикла сохраняется не только при перестановке инвертирующего элемента  $R$ , как в (4.2.71), но также если  $\pi/2$ -элемент переставляется с одного конца цикла на другой, как было предложено Уо [4.113, 4.114]. В этом случае остаточные углы поворота (необходимые для замыкания петли; см. рис. 4.2.19) сохраняются, но поворот происходит вокруг оси, которая лежит практически в плоскости  $xy$ . Выбрав в качестве исходного цикл  $C$ , который приводит к полному повороту вокруг оси, близкой к  $+z$ , путем перестановки  $\pi/2$ -элемента можно получить новый цикл  $M$  и объединить его с  $\bar{M}$ . Такого рода операции используются в развязывающих последовательностях типа WALTZ.

Основной последовательностей WALTZ служит инвертирующий элемент из выражения (4.2.58), который лучше компенсирует расстройки, чем инвертирующий элемент последовательности (4.2.55), применяемый в MLEV, и который менее чувствителен к изменению

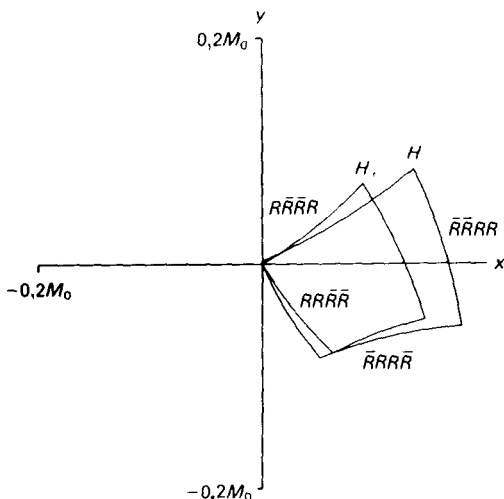


Рис. 4.2.19. Представление с помощью проекций траекторий на плоскость  $xy$  действия четырех циклов, составляющих суперцикл MLEV-16 [выражение (4.2.73)]. Отклонения малы и близки к оси  $+z$ . Две траектории соответствуют двум протонным спутным линиям ( $H_+$  и  $H_-$ ). Каждая дуга указывает на отклонение последовательности MLEV-4 от точной цикличности, в то время как очень маленькая дуга, недостающая до замыкания петли, представляет отклонение суперцикла MLEV-16 от цикличности. (Из работы [4.116].)

ям относительных фаз РЧ-импульсов. Объединяя выражения (4.2.58) и (4.2.70), мы получаем последовательность WALTZ-4:

$$C = RR\bar{R}\bar{R} = (\beta)_0(2\beta)_\pi(3\beta)_0 (\beta)_0(2\beta)_\pi(3\beta)_0 \\ (\beta)_\pi(2\beta)_0(3\beta)_\pi (\beta)_\pi(2\beta)_0(3\beta)_\pi; \quad (4.2.74a)$$

здесь  $\beta \approx \pi/2$ . В сокращенных обозначениях это эквивалентно выражениям

$$C = 1\bar{2}3 \ 1\bar{2}3 \ 1\bar{2}3 \ 1\bar{2}3, \quad (4.2.74b)$$

$$C = 1\bar{2}4\bar{2}3 \ 1\bar{2}4\bar{2}3. \quad (4.2.74b)$$

В последнем выражении ради простоты соседние импульсы с одинаковыми фазами объединены.

На следующем этапе разложения производится циклическая перестановка  $(\pi/2)_0$ -импульса с начала в конец последовательности (4.2.74b):

$$C' = \bar{2}4\bar{2}3\bar{1} \ 24\bar{2}3\bar{1}. \quad (4.2.75)$$

Последовательность  $C'$  можно представить в виде произведения двух блоков:  $C' = K\bar{K}$ , причем блок

$$K = \bar{2}4\bar{2}3\bar{1} \quad (4.2.76)$$

является последовательностью спиновой инверсии. Последовательность  $C' = K\bar{K}$  можно объединить с сопряженной ей фазоинвертирующей, и тогда получим WALTZ-8:

$$K\bar{K}\bar{K}K = \bar{2}4\bar{2}3\bar{1} \ 24\bar{2}3\bar{1} \ 24\bar{2}3\bar{1} \ \bar{2}4\bar{2}3\bar{1}. \quad (4.2.77)$$

Следующим шагом является перестановка  $(\pi/2)_\pi$ -импульса из конца в начало последовательности (4.2.77) и присоединение к ней фазоинвертирующей последовательности, что дает последовательность WALTZ-16:

$$Q\bar{Q}\bar{Q}Q = \bar{3}4\bar{2}3\bar{1}24\bar{2}3 \ 34\bar{2}3\bar{1}24\bar{2}3 \ 34\bar{2}3\bar{1}24\bar{2}3 \ \bar{3}4\bar{2}3\bar{1}24\bar{2}3. \quad (4.2.78)$$

Тщательную оценку относительных достоинств рассмотренных нами последовательностей дали Шака и др. [4.116]. В разд. 4.7.6 дается краткий сравнительный анализ развязки посредством составных импульсов и обычными модуляционными методами. Эффективная развязка особенно полезна в спектроскопии углерода-13, где значительное сужение линии имеет большое практическое значение для получения высокой чувствительности.

### 4.3. Чувствительность фурье-спектроскопии

В этом разделе мы выведем аналитические выражения, которые показывают преимущества фурье-спектроскопии над методами медленного прохождения в отношении чувствительности. При этом

необходимо учитывать как нелинейность спиновой системы, так и дискретность оцифровки сигнала спада свободной индукции.

### 4.3.1. Отношение сигнал/шум в фурье-спектрах

#### 4.3.1.1. Сигнал

Рассмотрим спад свободной индукции одиночного пика при расстройке  $\Omega$ , записанный с помощью квадратурного детектора. Комплексный сигнал можно записать как

$$s(t) = s^c(t) \exp\{i\Omega t\}; \quad (4.3.1)$$

здесь  $s^c(t)$  — функция огибающей, которая ответственна за форму линии в результирующем спектре. С целью повышения чувствительности или разрешения спектра функция сигнала  $s(t)$  обычно умножается на соответствующую весовую функцию  $h(t)$ . Известно, что взвешивание во временном представлении эквивалентно фильтрации сверткой в частотном представлении [соотношения (4.1.27) и (4.1.28)].

Мы считаем, что суммируются спады  $n$  комплексных сигналов свободной индукции, каждый из которых представляется  $M$  эквидистантными точками в интервале от 0 до  $t^{\max}$  (рис. 4.3.1). Дискретное фурье-преобразование взвешенной огибающей спада свободной индукции дает пиковую амплитуду результирующего спектра

$$S = \mathcal{F}\{ns^c(t)h(t)\}_{\omega=0} = n \sum_{k=0}^{M-1} s^c\left(k \frac{t^{\max}}{M}\right) h\left(k \frac{t^{\max}}{M}\right). \quad (4.3.2)$$

В большинстве случаев допустима замена дискретной суммы интегралом

$$S = n \frac{M}{t^{\max}} \int_0^{t^{\max}} s^c(t) h(t) dt. \quad (4.3.3)$$

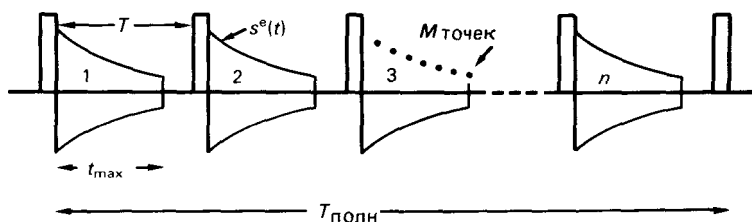


Рис. 4.3.1. Суммируются  $n$  спадов свободной индукции, которые возбуждаются РЧ-импульсами с интервалом  $T$ , каждый из которых содержит  $M$  выборочных точек. Огибающая сигнала  $s^c(t)$  обычно усекается при  $t_{\max} \leq T$ .

Для упрощения записи определим среднее от взвешенной огибающей сигнала во временном представлении как

$$\overline{sh} = \frac{1}{t^{\max}} \int_0^{t^{\max}} s^e(t)h(t) dt \quad (4.3.4)$$

и запишем пиковую амплитуду  $S$  в частотном представлении в виде

$$S = nM\overline{sh}. \quad (4.3.5)$$

Она пропорциональна общему числу зарегистрированных точек и среднему значению взвешенной огибающей спада свободной индукции в интервале  $0 < t < t^{\max}$ .

Вид функции огибающей  $s^e(t)$ , подставляемой в выражения (4.3.1) — (4.3.4), зависит от конкретных экспериментальных условий. В простейшем случае сигнал спадает экспоненциально:

$$s^e(t) = s^e(0)\exp(-t/T_2). \quad (4.3.6)$$

#### 4.3.1.2. Шум

Среднеквадратичная амплитуда случайного шума во временном представлении  $n(t)$  зависит от ширины полосы спектрометра. Среднеквадратичная амплитуда белого шума  $\sigma_n$  после фильтра нижних частот с частотой среза  $f_c$  равна

$$\sigma_n = \langle n(t)^2 \rangle^{\frac{1}{2}} = F^{\frac{1}{2}}\rho_n; \quad (4.3.7)$$

здесь  $\rho_n$  — квадратный корень из не зависящей от частоты плотности спектра мощности. Ширина полосы спектрометра  $F$  равна удвоенной частоте среза фильтра нижних частот  $f_c$ , поскольку квадратурное детектирование позволяет различать положительные и отрицательные частоты. В результате умножения на весовую функцию  $h(t)$  среднеквадратичная амплитуда шума становится зависящей от времени:

$$\sigma_n(t) = F^{\frac{1}{2}}\rho_n |h(t)|. \quad (4.3.8)$$

В частотном представлении среднеквадратичная амплитуда шума  $\sigma_M$  является результатом суммирования вкладов от всех  $nM$  точек во временном представлении (в предположении их статистической независимости):

$$\sigma_N = (nMF)^{\frac{1}{2}}[\overline{h^2}]^{\frac{1}{2}}\rho_n, \quad (4.3.9)$$

где  $[\overline{h^2}]^{1/2}$  — среднеквадратичная амплитуда весовой функции:

$$[\overline{h^2}]^{\frac{1}{2}} = \left[ \frac{1}{t^{\max}} \int_0^{t^{\max}} h(t)^2 dt \right]^{\frac{1}{2}}. \quad (4.3.10)$$

Чтобы избежать увеличения амплитуды шума при преобразовании высокочастотного шума в низкочастотную область, рекомендуется устанавливать частоту среза фильтра нижних частот  $f_c$  равной частоте Найквиста  $f_N = (1/2)\Delta t^{-1}$  процесса выборки с периодом <sup>1)</sup>  $\Delta t$ , что приводит к

$$F = 2f_c = 1/\Delta t = M/t^{\max}. \quad (4.3.11)$$

Следовательно, выражение (4.3.9) приобретает следующий вид:

$$\sigma_N = M(n/t^{\max})^{\frac{1}{2}} [\overline{h^2}]^{\frac{1}{2}} \rho_n.$$

Для того чтобы экспериментально определить среднеквадратичную амплитуду шума  $\sigma_n$ , обычно предполагается, что процесс эргодический и что в выражении (4.3.7) усреднение по ансамблю можно заменить усреднением по времени:

$$\sigma_n^2 = \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{2T} \int_{-T}^T n(t)^2 dt. \quad (4.3.12)$$

Среднеквадратичную амплитуду можно оценить либо путем численного расчета по формуле (4.3.12) для достаточно длительной шумовой выборки, либо (что менее точно) из измерений двойной шумовой амплитуды. Было обнаружено [4.124], что для гауссова шума полученное по 100 независимым измерениям среднее значение  $n_{\max} - n_{\min}$  составляет

$$\langle n_{\text{пр}} \rangle_{100} = 5,0 \sigma_n. \quad (4.3.13)$$

Среднеквадратичная амплитуда шума  $\sigma_n$  может быть вычислена из значений двойной амплитуды  $n_{\text{пр}}$  зарегистрированного шума, имеющего 100 пересечений с нулевой линией, что приблизительно соответствует 100 независимым выборочным точкам. В частотном представлении среднеквадратичная амплитуда  $\sigma_N$  шума оценивается аналогично.

#### 4.3.1.3. Чувствительность

Отношение сигнал/шум определяется как отношение пиковой амплитуды эталонного сигнала  $S$  к среднеквадратичной амплитуде шума  $\sigma_N$ :

$$S/\sigma_N = \frac{\text{Пиковая амплитуда сигнала}}{\text{Среднеквадратичная амплитуда шума}}. \quad (4.3.14)$$

В практической спектроскопии ЯМР общепринято другое определение отношения сигнал/шум, которое отличается множителем 1/2:

<sup>1)</sup> В случае квадратурного детектирования  $\Delta t$  — интервал между выборками, состоящими из комплексных пар  $s_x(t) + i s_y(t)$ .

$$S/N = \frac{S}{2\sigma_N} \approx 2,5 \frac{S}{\langle N_{\text{ntp}} \rangle}.$$

Этот множитель не существует для относительных чувствительностей и не будет приниматься во внимание.

Пользуясь выражениями (4.3.5), (4.3.9) и (4.3.11), находим отношение сигнал/шум спектра

$$S/\sigma_N = (nt^{\max})^{\frac{1}{2}} \frac{\bar{sh}}{[h^2]^{\frac{1}{2}} \rho_n} \frac{1}{\rho_n}. \quad (4.3.15)$$

Полное время, необходимое для накопления  $n$  сигналов, составляет

$$T_{\text{полн}} = nT; \quad (4.3.16)$$

здесь  $T$  — интервал времени между импульсами основного фурье-эксперимента ( $T \geq t^{\max}$ ).

С целью получения общего выражения для стандартной чувствительности фурье-эксперимента удобно ввести отношение сигнал/шум в единицу времени  $S/(\sigma_N T_{\text{полн}}^{1/2})$ :

$$\frac{S}{\sigma_N T_{\text{полн}}^{\frac{1}{2}}} = \frac{\bar{sh}}{[h^2]^{\frac{1}{2}}} \left( \frac{t^{\max}}{T} \right)^{\frac{1}{2}} \frac{1}{\rho_n}. \quad (4.3.17)$$

В дальнейшем эту величину будем называть *чувствительностью*. Таким образом, необходимо оптимизировать отношение средней амплитуды взвешенного сигнала  $\bar{sh}$  и среднеквадратичной амплитуды весовой функции  $[h^2]^{1/2}$ . В выражении (4.3.17) коэффициент  $t^{\max}/T$  отражает скважность работы приемника в течение эксперимента.

#### 4.3.1.4. Оптимизация весовой функции

Оптимальная весовая функция  $h(t)$  должна давать наибольшее отношение  $\bar{sh}/[h^2]^{1/2}$  в выражении (4.3.17). Используя выражения (4.3.4) и (4.3.10), наилучшую весовую функцию можно найти, оптимизируя выражение

$$L = \int_0^{t^{\max}} s^e(t)h(t) dt + \lambda \int_0^{t^{\max}} h(t)^2 dt; \quad (4.3.18)$$

здесь  $\lambda$  — множитель Лагранжа. Применив вариационный метод [4.125] и взяв функциональную производную по  $h(t)$ , получим опти-

мальную весовую функцию  $h_m(t)$ :

$$h_m(t) = s^c(t). \quad (4.3.19)$$

Эта функция называется *согласованной весовой функцией* и позволяет получить максимальную чувствительность. Согласованная фильтрация имеет огромное значение в обработке сигналов [4.2, 4.7, 4.8, 4.25].

Найдем чувствительность при согласованном взвешивании:

$$\left( \frac{S}{\sigma_N T_{\text{полн}}^{1/2}} \right)_{\text{согл}} = [\bar{s}^2]^{\frac{1}{2}} \left( \frac{t^{\text{max}}}{T} \right)^{\frac{1}{2}} \frac{1}{\rho_n}; \quad (4.3.20)$$

здесь  $t^{\text{max}}/T$  — скважность приемника, а  $\bar{s}^2$  — средняя мощность сигнала в окне выборки:

$$\bar{s}^2 = \frac{1}{t^{\text{max}}} \int_0^{t^{\text{max}}} s^c(t)^2 dt. \quad (4.3.21)$$

Выражение (4.3.20) определяет главный и общий вывод о том, что максимально достижимая чувствительность в единицу времени равна корню квадратному из отношения средней мощности сигнала  $\bar{s}^2 t^{\text{max}}/T$  и мощности шума в единичной полосе  $\varrho_n^2$  [4.2, 4.7, 4.8]:

$$\left[ \frac{S}{\sigma_N T_{\text{полн}}^{1/2}} \right]_{\text{согл}} = \left\{ \frac{\text{Мощность сигнала}}{\text{Мощность шума в единичной полосе}} \right\}^{1/2}. \quad (4.3.20a)$$

Можно понять действие согласованного взвешивания исходя из следующих соображений. «Локальная чувствительность» изменяется от точки к точке вследствие спада огибающей сигнала. При согласованном взвешивании каждая точка взвешивается своей собственной чувствительностью, так что точки с наибольшей чувствительностью дают наибольший вклад во взвешенное среднее.

#### 4.3.1.5. Оптимизация энергии сигнала

Рассмотрим однородно уширенную линию, которая описывается классическими уравнениями Блоха, причем огибающая сигнала имеет вид простой экспоненты (4.3.6). Средняя мощность  $\bar{s}^2$  дается выражением

$$\bar{s}^2 = s^c(0)^2 \frac{T_2}{2t^{\text{max}}} [1 - E_2^2], \quad (4.3.22)$$

в котором  $E_2 = \exp(-t^{\text{max}}/T_2)$ . [Заметим, что это определение отличается от данного в разд. 4.2.5, где  $E_2 = \exp(-T/T_2)$ .]

В разд. 4.2.4 мы показали, что начальная амплитуда сигнала  $s^c(0)$  зависит от  $T_1$ , угла поворота импульса  $\beta$  и периода повторе-

ния импульсов  $T$ . Вообще говоря, резонансную частоту  $\omega_0$  тоже надо учитывать, поскольку она определяет эффект поперечной интерференции (разд. 4.2.5). Здесь мы не будем учитывать эффекты поперечной интерференции, так как остающаяся к концу интервала свободной прецессии  $T$  поперечная намагниченность может быть разрушена с помощью одного из методов, описанных в разд. 4.2.6. Тогда начальная амплитуда  $s^e(0)$  дается выражением (4.2.35). При оптимальных углах поворота

$$\cos \beta_{\text{опт}} = E_1 = \exp(-T/T_1), \quad (4.3.23)$$

показанных на рис. 4.3.2, начальная амплитуда достигает максимального значения

$$s^e(0)_{\text{max}} = M_0 \left[ \frac{1 - E_1}{1 + E_1} \right]^{\frac{1}{2}}. \quad (4.3.24)$$

В экспериментах с большой частотой повторения импульсов требуются малые углы поворота для получения максимальной амплитуды сигнала.

Оптимальную чувствительность можно вычислить из выражений (4.3.20), (4.3.22) и (4.3.24):

$$\left( \frac{S}{\sigma_N T_{\text{полн}}^{1/2}} \right)_{\text{согл}} = M_0^{\frac{1}{2}} \left( \frac{T_2}{T_1} \right)^{\frac{1}{2}} (1 - E_2^2)^{\frac{1}{2}} G(T/T_1) \frac{1}{\rho_n}, \quad (4.3.25)$$

где функция

$$G(x) = \left[ 2 \frac{1 - e^{-x}}{x(1 + e^{-x})} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (4.3.26)$$

описывает влияние периода повторения  $T$  в предположении, что время наблюдения  $t^{\text{max}}$  [и, как следствие,  $E_2^2 = \exp(-2t^{\text{max}}/T_2)$ ] не изменяется. Функция  $G(T/T_1)$  стремится к единице при  $T < T_1$ , как

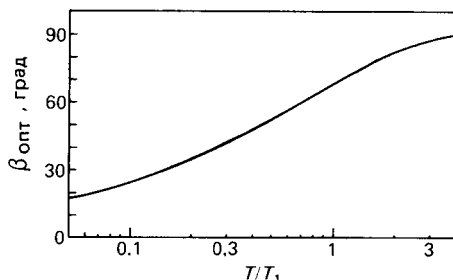


Рис. 4.3.2. Зависимость оптимального угла поворота импульса  $\beta_{\text{опт}}$  от отношения интервала между импульсами  $T$  и времени спин-решеточной релаксации  $T_1$ . (Из работы [4.1].)

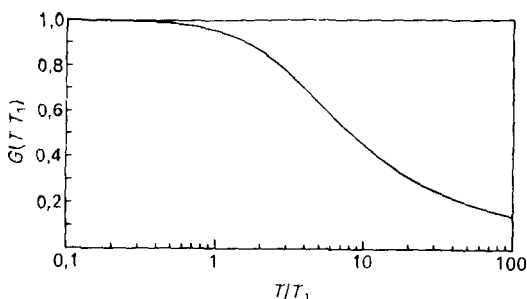


Рис. 4.3.3. Функция  $G(T/T_1)$ , определяемая выражением (4.3.26), которая описывает зависимость чувствительности от интервала  $T$  между импульсами при условии, что угол поворота за счет РЧ-импульса оптимизирован в соответствии с выражением (4.3.23) и период регистрации  $t^{\max}$  сохраняется постоянным. (Из работы [4.1].)

показано на рис. 4.3.3. Чувствительность возрастает при уменьшении интервала  $T$  между импульсами. Компромисс между разрешающей способностью и чувствительностью достигается за счет выбора соответствующего периода повторения  $T$ . Соображения чувствительности приводят к необходимости укорочения  $T$ , а высокое разрешение требует длительных времен наблюдения  $t^{\max}$  и, следовательно, более длинных интервалов  $T \geq t^{\max}$ .

Из выражения (4.3.25) видно, что чувствительность пропорциональна  $(T_2/T_1)^{1/2}$ , т. е. желательно иметь медленную поперечную релаксацию и быструю продольную.

Вместо того чтобы оптимизировать угол поворота импульса  $\beta$  при фиксированном периоде повторения  $T$  в соответствии с выражением (4.3.24), иногда более удобно задать некоторый желаемый

Таблица 4.3.1. Значения чувствительности  $(S/N)_T$ , которые ожидаются для оптимального времени повторения импульсов  $T/T_1$  при заданном фиксированном угле поворота  $\beta$ . Чувствительность нормирована относительно значения, достигаемого при  $T \rightarrow 0$

| $\beta$ , град | $(T/T_1)_{\text{опт}}$ | $(S/N)_T/(S/N)_0$ |
|----------------|------------------------|-------------------|
| 10             | 0,015                  | 1,000             |
| 30             | 0,143                  | 0,999             |
| 50             | 0,421                  | 0,992             |
| 70             | 0,827                  | 0,966             |
| 90             | 1,269                  | 0,902             |

угол поворота импульса  $\beta$  и оптимизировать период повторения  $T$  с целью получения максимальной чувствительности [4.126]. В табл. 4.3.1• приведены оптимальные периоды повторения, причем чувствительность нормирована по отношению к максимальной, достигаемой при  $T \rightarrow 0$ ,  $\beta \rightarrow 0$ . Следует заметить, что даже при  $90^\circ$ ном угле поворота импульса потеря в чувствительности незначительна, если период повторения  $T$  оптимизирован.

### 4.3.2. Отношение сигнал/шум в спектрах медленного прохождения

Для сравнения вычислим отношение сигнал/шум в эксперименте при медленном прохождении с согласованной фильтрацией. Если фильтрация производится во временном представлении, то это эквивалентно свертке сигнала  $s(t)$  с функцией согласованной фильтрации [4.2]

$$h_m(t) = s(-t), \quad (4.3.27)$$

что приводит к отфильтрованному сигналу

$$s_m(t) = s(t) * s(-t). \quad (4.3.28)$$

Пиковая амплитуда  $s_m(0)$  равна энергии сигнала:

$$s_m(0) = \int_{-\infty}^{\infty} s(t)^2 dt, \quad (4.3.29)$$

и наибольшее достижимое отношение сигнал/шум составляет

$$\left[ \frac{s(0)}{\sigma_n} \right]_{\text{согл}} = \left[ \int_{-\infty}^{\infty} s(t)^2 dt \right]^{\frac{1}{2}} \frac{1}{\rho_n}. \quad (4.3.30)$$

В методе медленного прохождения сигнал поглощения во временном представлении, записанный со скоростью протяжки  $a$  (в Гц/с), дается выражением [4.127]

$$s(t) = M_0 \gamma B_1 \frac{1/T_2}{(1+S)/T_2^2 + (2\pi a t)^2}; \quad (4.3.31)$$

здесь  $S$  — параметр насыщения [ $S = (\gamma B_1)^2 T_1 T_2$ ]. Ось времени определена таким образом, что центру резонанса соответствует  $t = 0$ . Амплитуда сигнала поглощения максимальна при  $S = 1$ . Однако энергия сигнала максимальна при  $S = 2$  [4.2, 4.127], поскольку в этом случае возрастание ширины линии преобладает над уменьшением амплитуды сигнала.

Если скорость протяжки выразить через полный спектральный диапазон  $\Omega_{\text{полн}}$ , перекрываемый за полное время  $T_{\text{полн}}$ , т. е.  $2\pi a = \Omega_{\text{полн}}/T_{\text{полн}}$ , то оптимальный сигнал можно записать в виде

$$s(t) = M_0 \left[ \frac{T_2}{T_1} \right]^{\frac{1}{2}} \frac{\sqrt{2}}{3 + (\Omega_{\text{полн}} T_2 T_{\text{полн}}^{-1} t)^2}, \quad (4.3.32)$$

а энергия сигнала составляет

$$\int_{-\infty}^{\infty} s(t)^2 dt = M_0^2 \frac{\pi}{3\sqrt{3}} \frac{T_{\text{полн}}}{\Omega_{\text{полн}} T_1} \quad (4.3.33)$$

Отсюда находим максимальную чувствительность (отношение сигнал/шум в единицу времени) при согласованной фильтрации:

$$\left( \frac{s(0)}{\sigma_n T_{\text{полн}}^{\frac{1}{2}}} \right)_{\text{согл}} = M_0 \left( \frac{\pi}{3\sqrt{3} \Omega_{\text{полн}} T_1} \right)^{\frac{1}{2}} \frac{1}{\rho_n}. \quad (4.3.34)$$

Замечательно, что энергия сигнала, а следовательно, и достижимая чувствительность не зависят от времени поперечной релаксации  $T_2$  и естественной ширины линии  $\Delta\omega = 2/T_2$ , наблюдаемой в отсутствие насыщения.

Чтобы улучшить стабильность базовой линии, в экспериментах медленного прохождения широко используется модуляция резонансных условий [4.128, 4.129]. Выражение (4.3.34) справедливо в случае регистрации на боковых полосах. Если применяется регистрация на центральной полосе, то в выражение для энергии сигнала надо добавить коэффициент 0,65.

### 4.3.3. Сравнение чувствительности методов медленного прохождения и фурье-спектроскопии

Отношение чувствительностей оптимизированных фурье-эксперимента и эксперимента медленного прохождения (МП), полученное из (4.3.25) и (4.3.34), имеет вид

$$\frac{(S/N)_{\text{Фурье}}}{(S/N)_{\text{МП}}} = \left[ \frac{3\sqrt{3}}{2\pi} \right]^{\frac{1}{2}} [1 - \exp(-2t^{\text{max}}/T_2)]^{\frac{1}{2}} \left[ \frac{\Omega_{\text{полн}}}{\Delta\omega} \right]^{\frac{1}{2}} G(T/T_1) \quad (4.3.35)$$

где  $\Delta\omega = 2/T_2$  — полная ширина на полувысоте исследуемой резонансной линии. При получении этого выражения предполагалось, что в эксперименте медленного прохождения в модуляционной схеме применяется детектирование на боковых полосах, а в фурье-эксперименте — квадратурное детектирование. В обоих случаях используется согласованная фильтрация.

Отношение  $\Omega_{\text{полн}}/\Delta\omega$  представляет собой *число спектральных элементов* в спектре. Таким образом, в фурье-спектроскопии выигрыш в чувствительности пропорционален корню квадратному из числа спектральных элементов. Это можно понять, сравнивая фурье-эксперимент, в котором все резонансы возбуждаются одновременно, с (гипотетическим) многоканальным экспериментом медленного прохождения с  $\Omega_{\text{полн}}/\Delta\omega$  независимыми каналами. Ясно, что выигрыш в чувствительности будет особенно заметен для спектров с узкими линиями, перекрывающих широкую спектральную область.

На рис. 4.3.4 показан один из первых примеров фурье-спектра, записанного в 1966 г. [4.130]. Экспериментально полученный выигрыш в чувствительности по сравнению со спектром медленного прохождения, также полученным за 500 с, равен 10. Это значение

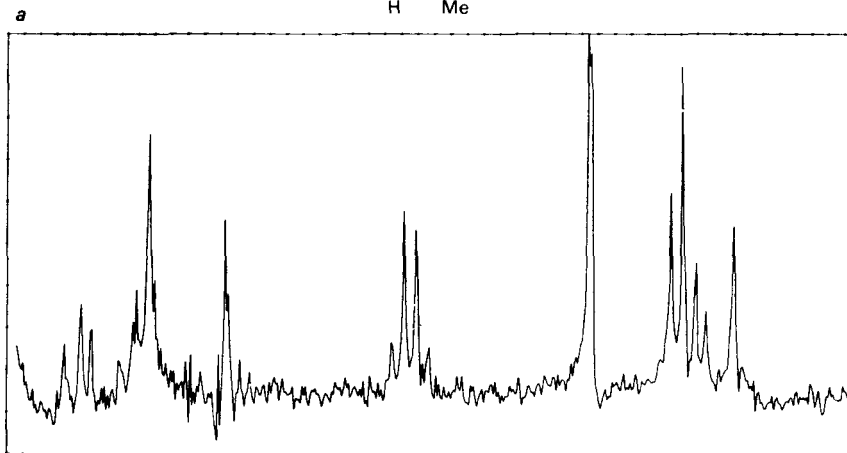
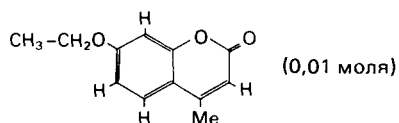


Рис. 4.3.4. Спектр протонного магнитного резонанса 7-этоксн-4-метил кумарина, снятый на частоте 60 МГц. *a* — фурье-преобразование 500 сигналов свободной индукции, записанных за время 500 с; *б* — отдельная запись, полученная методом медленного прохождения в течение 500 с на той же аппаратуре. (Из работы [4.130].)

сравнимо с наибольшим теоретически предсказываемым значением 12,6, полученным из выражения (4.3.35) для случая  $\Omega_{\text{полн}}/\Delta\omega = 250$  спектральных элементов, если учесть детектирование на центральной частоте в эксперименте медленного прохождения и использование одноканального детектора в фурье-эксперименте.

#### 4.3.4. Повышение чувствительности с помощью периодического восстановления намагниченности

Для спиновых систем без взаимодействий, например для систем углерод-13, развязанных от протонов, возможно повышение чувствительности путем периодического восстановления намагниченности. Можно использовать рассмотренную в разд. 4.2.5 стационарную намагниченность, которая возникает при воздействии последовательности  $\pi/2$ -импульсов [4.96, 4.98, 4.137, 4.138], либо наблюдать ряд эхо, возбуждаемых последовательностью Карра — Парселла  $\pi/2 - (\tau - \pi - \tau)_n$  [4.139] с помощью спин-эхо-фурье-преобразования (SEFT)<sup>1)</sup> [4.126, 4.140], как показано на рис. 4.3.5. В другом способе, известном как управляемое равновесное фурье-преобразование (DEFT)<sup>2)</sup> [4.126, 4.141], используется последо-

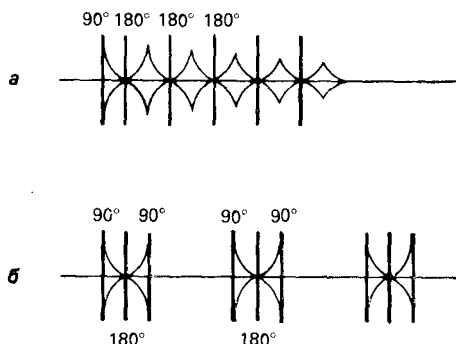


Рис. 4.3.5. Методы повышения чувствительности в неоднородных статических полях, применяемые в фурье-спектроскопии к системам без гомоядерных взаимодействий. *а* — метод фурье-преобразования спинного эха (SEFT), в котором наблюдается серия сигналов эха в последовательности Карра — Парселла; *б* — метод управляемого равновесного фурье-преобразования (DEFT), в котором прикладывается специальный  $(\pi/2)$ -импульс, возвращающий сохраняющуюся после рефокусировки поперечную намагниченность к оси  $z$ .

<sup>1)</sup> SEFT — аббревиатура англ. слов Spin Echo Fourier Transform. — Прим. ред.

<sup>2)</sup> DEFT — аббревиатура англ. слов Driven Equilibrium Fourier Transform. —

вательность  $[\pi/2 - \tau - \pi - \tau - \pi/2]$ , в которой сигнал наблюдается в течение интервалов  $\tau$  и в которой последний импульс восстанавливает часть намагниченности, возвращая ее к оси  $z$  (рис. 4.3.5, б). В действительности эти методы не столь эффективны, как можно было бы ожидать исходя из теории [4.126], поскольку трансляционная диффузия в условиях статических градиентов поля и поперечная релаксация препятствуют рефокусировке. Распад поперечной намагниченности может также вызываться неполной развязкой, взаимодействием с быстро релаксирующими протонами или ядрами, обладающими квадрупольным моментом [4.142]. Как DEFT, так и SEFT неприменимы при наличии гомоядерных взаимодействий и могут быть использованы только для разбавленных ядер, таких, как углерод-13.

#### 4.4. Квантовомеханическое описание фурье-спектроскопии

В разд. 4.2 мы дали классическое описание поведения невзаимодействующих спинов в фурье-экспериментах. В системах взаимодействующих спинов можно ожидать появления дополнительных эффектов, обусловленных более сложным характером преобразований под воздействием РЧ-импульсов. В этом случае нельзя рассматривать отдельные переходы, поскольку когерентное возбуждение воздействует на всю спиновую систему. Необходимость детального квантовомеханического рассмотрения фурье-экспериментов стимулируется в особенности развитием все более совершенных импульсных методов.

Рассмотрим здесь фурье-спектроскопию, используя оператор плотности, а также вопрос об эквивалентности фурье-спектров и спектров, полученных методом медленного прохождения, в отношении интенсивностей сигналов, резонансных частот и ширины линий.

##### 4.4.1. Оператор плотности применительно к фурье-спектроскопии

Рассмотрим основной импульсный фурье-эксперимент, показанный на рис. 4.4.1. Оператор плотности спиновой системы непосредственно перед приложением неселективного РЧ-импульса в момент времени  $t = 0$  будем обозначать через  $\sigma(0_-)$ . Пусть РЧ-импульс приводит к повороту в положительном направлении на угол  $\beta$  во-

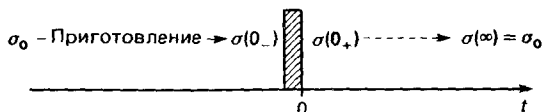


Рис. 4.4.1. Оператор плотности в ходе основного фурье-эксперимента с одиночным импульсом.

круг оси  $y$ . При этом оператор плотности запишется в виде

$$\sigma(0_+) = R_y(\beta)\sigma(0_-)R_y^{-1}(\beta), \quad (4.4.1)$$

где введен оператор поворота

$$R_y(\beta) = \exp\{-i\beta F_y\}. \quad (4.4.2)$$

Последующая свободная эволюция происходит в соответствии с уравнением оператора плотности (2.1.34):

$$\dot{\sigma}(t) = -i[\mathcal{H}, \sigma] - \hat{\Gamma}\{\sigma(t) - \sigma_0\}; \quad (4.4.3)$$

здесь  $\mathcal{H}$  — гамильтониан,  $\hat{\Gamma}$  — супероператор релаксации (ср. разд. 2.3). Поскольку равновесный оператор плотности  $\sigma_0$  коммутирует с невозмущенным гамильтонианом  $\mathcal{H}$ , уравнение (4.4.3) можно переписать в упрощенном виде

$$\dot{\sigma}(t) = \hat{L}\{\sigma(t) - \sigma_0\}, \quad (4.4.4)$$

где супероператор Лиувилля

$$\hat{L} = -i\hat{\mathcal{H}} - \hat{\Gamma}. \quad (4.4.5)$$

Решение этого уравнения для свободной эволюции после импульсного возбуждения имеет вид

$$\sigma(t) = \exp(\hat{L}t)\{\sigma(0_+) - \sigma_0\} + \sigma_0. \quad (4.4.6)$$

Комплексная намагниченность  $M^+(t)$ , которая может быть измерена при квадратурном детектировании, пропорциональна среднему значению оператора  $F^+$ :

$$\begin{aligned} M^+(t) &= M_x(t) + iM_y(t) = \\ &= N\gamma\hbar\{\langle F_x \rangle(t) + i\langle F_y \rangle(t)\} = \\ &= N\gamma\hbar\langle F^+ \rangle(t) = \\ &= N\gamma \text{Tr}\{F^+ \sigma(t)\}, \end{aligned} \quad (4.4.7)$$

где  $N$  — число спиновых систем в единице объема.

В сильных магнитных полях оператор Лиувилля  $\hat{L}$  инвариантен по отношению к поворотам вокруг оси  $z$  и не смешивает компонен-

ты  $\sigma$ , принадлежащие различным порядкам когерентности  $p$ , и член  $\exp\{\hat{L}t\}\sigma_0$  в уравнении (4.4.6) не дает наблюдаемой поперечной намагниченности. Поэтому при получении общего выражения для спада комплексной свободной индукции из (4.4.6) и (4.4.7)  $\sigma_0$  можно исключить:

$$M^+(t) = N\gamma\hbar \text{Tr}\{F^+ \exp(\hat{L}t)\sigma(0_+)\}. \quad (4.4.8)$$

Применение матриц Рэдфилда для представления релаксационного супероператора (разд. 2.3.2) позволяет записать это важное уравнение в более наглядной форме. В отсутствие вырождения каждый недиагональный матричный элемент  $\sigma(t)$  на собственных состояниях  $\mathcal{H}$  эволюционирует независимо:

$$M^+(t) = N\gamma\hbar \sum_{rs} F_{sr}^+ \sigma_{rs}(0_+) \exp\{(-i\omega_{rs} - \lambda_{rs})t\} \quad (4.4.9)$$

с частотами переходов

$$\omega_{rs} = \mathcal{H}_{rs rs} = \mathcal{H}_{rr} - \mathcal{H}_{ss} = \langle r | \mathcal{H} | r \rangle - \langle s | \mathcal{H} | s \rangle \quad (4.4.10)$$

и скоростями релаксации

$$\lambda_{rs} = -R_{rs rs} = 1/T_2^{(rs)}. \quad (4.4.11)$$

Таким образом, сигнал свободной индукции, описываемый уравнением (4.4.9), представляет собой сумму затухающих колебаний. В последующих вычислениях более удобно использовать положительные частоты, получить которые можно либо заменой в (4.4.9)  $-\omega_{rs} = \omega_{sr}$ , либо, что эквивалентно, убрав знак минус перед  $i\omega_{rs}$  и переставив индексы матричных элементов  $F^+$  и  $\sigma(0_+)$ :

$$M^+(t) = N\gamma\hbar \sum_{rs} F_{rs}^+ \sigma_{sr}(0_+) \exp\{(i\omega_{rs} - \lambda_{rs})t\}. \quad (4.4.12)$$

Комплексное фурье-преобразование (4.2.17) сигнала свободной индукции дает комплексный спектр

$$S(\omega) = N\gamma\hbar \sum_{rs} F_{rs}^+ \sigma_{sr}(0_+) \frac{1}{(i\Delta\omega_{rs} + \lambda_{rs})}, \quad (4.4.13)$$

в котором частотный аргумент

$$\Delta\omega_{rs} = \omega - \omega_{rs} \quad (4.4.14)$$

представляет собой расстройку по отношению к центру резонанса по аналогии с уравнением (4.2.18), полученным из классической теории.

Для описания интенсивности и фаз линий спектра введем ком-

плексные интегральные интенсивности

$$\begin{aligned} L^{(rs)} &= N\gamma\hbar F_{rs}^+ \sigma_{sr}(0_+) \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{1}{(i\Delta\omega_{rs} + \lambda_{rs})} d\omega = \\ &= \pi N\gamma\hbar F_{rs}^+ \sigma_{sr}(0_+). \end{aligned} \quad (4.4.15)$$

Вещественная часть  $L^{(rs)}$  связана с поглощением, а ее мнимая часть относится к дисперсионному вкладу в форму линии. Фаза  $\varphi^{(rs)}$ , определяемая выражением

$$\operatorname{tg} \varphi^{(rs)} = \frac{\operatorname{Im}\{\sigma_{sr}(0_+)\}}{\operatorname{Re}\{\sigma_{sr}(0_+)\}}, \quad (4.4.16)$$

характеризует степень примеси дисперсионной моды в форме линии. В зависимости от элементов оператора плотности  $\sigma(0_+)$  сразу после импульса, фаза в пределах спектра может меняться от линии к линии.

Модуль интенсивности

$$|L^{(rs)}| = \pi N\gamma\hbar |F_{rs}^+| |\sigma_{sr}(0_+)| \quad (4.4.17)$$

представляет собой максимальную интегральную интенсивность, которую можно получить за счет точной установки фазы.

В простейшем варианте фурье-спектроскопии РЧ-импульс прикладывается к системе, находящейся в состоянии термодинамического равновесия [ $\sigma(0_-) = \sigma_0$ ]. В высокотемпературном приближении ( $\hbar|\mathcal{H}| \ll kT$ ) можно ограничиться двумя первыми членами разложения в ряд равновесного оператора плотности (2.1.25):

$$\begin{aligned} \sigma_0 &\approx \frac{1}{\operatorname{Tr}\{\mathbb{1}\}} \left\{ 1 - \frac{\mathcal{H}\hbar}{kT} \right\} = \\ &= \frac{1}{\operatorname{Tr}\{\mathbb{1}\}} \{ 1 - \beta_T \mathcal{H} \}; \end{aligned} \quad (4.4.18)$$

здесь  $\beta_T$  — обратная спиновая температура:

$$\beta_T = \frac{\hbar}{kT}. \quad (4.4.19)$$

В приближении сильных полей основной вклад в гамильтониан в лаб. системе координат дает зеемановское взаимодействие:

$$\mathcal{H}_z = -\gamma B_0 F_z = \omega_0 F_z, \quad (4.4.20)$$

где  $\omega_0$  — ларморова частота. При этом имеем

$$\sigma_0 = \frac{1}{\text{Tr}\{\mathbb{1}\}} \{1 - \beta_T \omega_0 F_z\}. \quad (4.4.21)$$

Состояние системы сразу после РЧ-импульса с углом поворота  $\beta = -\gamma B_1 \tau_p$ , приложенного вдоль оси  $y$ , описывается оператором плотности

$$\sigma(0_+) = \frac{1}{\text{Tr}\{\mathbb{1}\}} \{1 - \beta_T \omega_0 (F_z \cos \beta + F_x \sin \beta)\}. \quad (4.4.22)$$

Линии в частотном представлении [(4.4.15)] можно привести к форме, соответствующей чистой моде поглощения ( $\varphi^{(rs)} = 0$ ), с интенсивностями, пропорциональными квадратам матричных элементов переходов  $F_{rs}^+$ :

$$L^{(rs)} \propto -\frac{\pi N \gamma \hbar \beta_T \omega_0}{2 \text{Tr}\{\mathbb{1}\}} |F_{rs}^+|^2 \sin \beta. \quad (4.4.23)$$

Ясно, что относительные интенсивности не зависят от угла поворота импульса  $\beta$ .

#### 4.4.2. Эквивалентность спектроскопии медленного прохождения и фурье-спектроскопии

Фурье-спектроскопия является универсальным методом, который может быть использован для исследования произвольных неравновесных состояний  $\sigma(0_-)$ , в то время как методы медленного прохождения применимы только тогда, когда система не изменяется со временем. Поэтому методы медленного прохождения и фурье-спектроскопии можно сравнивать лишь для систем, находящихся в стационарном состоянии [4.131]. Мы должны исключить случай когерентных неравновесных состояний, когда в матрице  $\sigma(0_-)$  в собственном представлении  $\mathcal{H}$  содержатся недиагональные элементы, которые изменяются под действием гамильтониана. Однако можно рассмотреть случай, когда  $\sigma(0_-)$  описывает произвольные населенности, которые могут отличаться от распределения Больцмана (так называемые «неравновесные состояния первого рода» [4.131] или «некогерентная неравновесность»). Такие состояния могут создаваться, например, химически индуцированной динамической поляризацией и за счет ядерного или электронного эффектов Оверхаузера. Система может быть также подвержена процессам химического обмена в динамическом равновесии.

Рассмотрим эквивалентность фурье-спектроскопии и спектроско-

пии медленного прохождения при следующих условиях:

- 1) в приближении высоких температур;
- 2) в приближении сильного поля;
- 3) когда система исходно находится в стационарном состоянии  $\sigma(0_-) = \sigma^{ss}$  при  $\hat{L}\sigma^{ss} = 0$ ;
- 4) когда в фурье-эксперименте применяются лишь неселективные импульсы.

Супероператор Лиувилля  $\hat{L}$  записывается в виде [см. (2.4.34)]

$$\hat{L} = -i\hat{\mathcal{H}} - \hat{\Gamma} + \hat{\Xi}. \quad (4.4.24)$$

Приближение сильного поля подразумевает инвариантность  $\hat{L}$  по отношению к поворотам. На гамильтониан  $\mathcal{H}$  не накладывается больше никаких ограничений. Релаксационный супероператор  $\hat{\Gamma}$  может содержать в дополнение к чисто релаксационным членам слагаемые, которые учитывают изменения населенностей, обусловленные химически индуцированной динамической ядерной поляризацией и облучением РЧ-полем, приложенным для получения эффектов Оверхаузера. Химически равновесный обмен описывается супероператором  $\hat{\Xi}$ . Супероператор  $\hat{L}$  описывает систему в стационарном состоянии  $\sigma^{ss}$ , а не в равновесном состоянии  $\sigma_0$ .

#### 4.4.2.1. Фурье-спектроскопия

Из выражений (4.4.1) и (4.4.8) имеем комплексную намагниченность

$$M^+(t) = N\gamma\hbar \text{Tr}\{F^+ \exp(\hat{L}t)R(\beta_y)\sigma(0_-)R(\beta_y)^{-1}\}. \quad (4.4.25)$$

Индукцированный сигнал может быть формально подвергнут фурье-преобразованию по отношению к  $t$ , результатом чего является комплексный спектр <sup>1)</sup>

$$S(\omega)^{\text{FT}} = \mathcal{F}\{M^+(t)\} = -N\gamma\hbar \text{Tr}\{F^+(\hat{L} - i\omega\mathbb{1})^{-1}R(\beta_y)\sigma(0_-)R(\beta_y)^{-1}\}, \quad (4.4.26)$$

в котором оператор плотности перед импульсом  $\sigma(0_-)$  соответствует стационарному состоянию  $\sigma^{ss}$ .

<sup>1)</sup> Обращение супероператора  $\hat{L} - i\omega\mathbb{1}$ , а соответственно и  $\hat{L} + i\omega F_z^2$  предполагает, что нулевые собственные значения исключены путем соответствующего уменьшения размерности пространства Лиувилля. Используя проекционный супероператор, проецирующий на подпространство когерентностей с порядком  $p = -1$ , выражение (4.4.26) можно вывести строго.

#### 4.4.2.2. Спектроскопия медленного прохождения

Взаимодействие со слабым РЧ-полем  $B_1(t)$  описывается членом  $\mathcal{H}_1(t)$  в гамильтониане или коммутационным супероператором  $\hat{\mathcal{H}}_1(t)$  в уравнении для оператора плотности:

$$\dot{\sigma}(t) = \hat{L}\{\sigma(t) - \sigma^{ss}\} - i\hat{\mathcal{H}}_1(t)\sigma(t). \quad (4.4.27)$$

Запишем (4.4.27) в системе координат, вращающейся с частотой  $\omega_{r.f.}$  РЧ-поля, и получим для преобразованного оператора плотности  $\sigma^T(t)$  дифференциальное уравнение

$$\dot{\sigma}^T(t) = (\hat{L} + i\omega_{r.f.}\hat{F}_z)\{\sigma^T(t) - \sigma^{ss}\} - i\hat{\mathcal{H}}_1\sigma^T(t), \quad (4.4.28)$$

в котором  $\hat{\mathcal{H}}_1$  теперь не зависит от времени. Чтобы найти стационарные решения, для которых  $\dot{\sigma}^T(t) = 0$ , разложим  $\sigma(t)$  по степеням возмущения  $\mathcal{H}_1$ :

$$\sigma^T = \sigma_0^T + \sigma_1^T + \dots \quad (4.4.29)$$

и пренебрежем членами высших порядков. Подставляя последнее выражение в (4.4.28), находим

$$\sigma_0^T = \sigma^{ss},$$

$$\sigma_1^T = (\hat{L} + i\omega_{r.f.}\hat{F}_z)^{-1}i[\mathcal{H}_1, \sigma^{ss}]. \quad (4.4.30)$$

В результате получаем комплексный спектр [см. подстрочное примечание к выражению (4.4.26)]

$$\begin{aligned} S(\omega_{r.f.})^{SP} &= N\gamma\hbar \text{Tr}\{F^+\sigma_1^T(\omega_{r.f.})\} = \\ &= N\gamma\hbar \text{Tr}\{F^+(\hat{L} + i\omega_{r.f.}\hat{F}_z)^{-1}i[\mathcal{H}_1, \sigma^{ss}]\}. \end{aligned} \quad (4.4.31)$$

В приближении сильного поля  $\hat{L}$  коммутирует с  $\hat{F}_z$ , и в сомножителе  $[\mathcal{H}_1, \sigma^{ss}]$  вклад в среднее значение  $F^+$  дают только компоненты когерентности с  $p = -1$ . Поэтому в предыдущем уравнении можно заменить  $i\omega_{r.f.}\hat{F}_z$  на  $-i\omega_{r.f.}\mathbb{1}$ . Окончательное выражение для спектра медленного прохождения в приближении линейного отклика принимает вид

$$S(\omega_{r.f.})^{SP} = N\gamma\hbar \text{Tr}\{F^+(\hat{L} - i\omega_{r.f.}\mathbb{1})^{-1}i[\mathcal{H}_1, \sigma^{ss}]\}. \quad (4.4.32)$$

#### 4.4.2.3. Сравнение фурье-спектров и спектров медленного прохождения

Сравнивая (4.4.26) и (4.4.36), мы видим, что эти два выражения различаются лишь «начальными условиями»

$$\sigma(0_+)^{FT} = R(\beta_y)\sigma^{ss}R(\beta_y)^{-1}, \quad (4.4.33)$$

$$\sigma(0_+)^{SP} = -i[\mathcal{H}_1, \sigma^{ss}]. \quad (4.4.34)$$

При малых углах поворота импульса  $\beta$  выражение для  $\sigma(0_+)^{\text{FT}}$  можно разложить в ряд:

$$\sigma(0_+)^{\text{FT}} = \sigma^{\text{ss}} - i\beta[F_y, \sigma^{\text{ss}}] - \frac{\beta^2}{2}[F_y, [F_y, \sigma^{\text{ss}}]] + \dots \quad (4.4.35)$$

Поскольку мы предполагаем, что  $\sigma^{\text{ss}}$  содержит лишь члены с когерентностью  $p = 0$ , в наблюдаемый спектр  $S(\omega)$  будут давать вклад только члены с нечетными степенями  $\beta$ . При малом угле поворота импульса член  $-i\beta[F_y, \sigma^{\text{ss}}]$  является основным.

В случае медленного прохождения возмущение  $\mathcal{H}_1$  дается выражением

$$\mathcal{H}_1 = -\gamma B_1 F_y. \quad (4.4.36)$$

Подставляя это выражение в (4.4.34), находим

$$\sigma(0_+)^{\text{SP}} = i\gamma B_1 [F_y, \sigma^{\text{ss}}]. \quad (4.4.37)$$

Сравнивая (4.4.35) и (4.4.37), мы приходим к следующим выводам.

**Вывод I.** Для *любого* стационарного некогерентного неравновесного  $\sigma^{\text{ss}}$  фурье-спектр и спектр медленного прохождения тождественны (с точностью до множителя), если угол поворота импульса мал и если возмущение, вызываемое РЧ-полем, при медленном прохождении невелико.

В случае равновесной системы, для которой справедливо распределение Больцмана и которая описывается оператором плотности  $\sigma_0$  (4.4.21), эквивалентность имеет место при произвольных углах поворота импульса  $\beta$ :

$$S(\omega)^{\text{FT}} = \frac{-\beta_T \omega_0 N \gamma \hbar}{\text{tr}\{\mathbb{1}\}} \text{Tr}\{F^+(\hat{L} - i\omega\mathbb{1})^{-1} F_x\} \sin \beta, \quad (4.4.38)$$

$$S(\omega)^{\text{SP}} = \frac{\beta_T \omega_0 N \gamma \hbar}{\text{tr}\{\mathbb{1}\}} \text{Tr}\{F^+(\hat{L} - i\omega\mathbb{1})^{-1} F_x\} \gamma B_1. \quad (4.4.39)$$

Отсюда получаем еще один вывод.

**Вывод II.** При малом уровне мощности спектр медленного прохождения и соответствующий фурье-спектр идентичны (с точностью до множителя), если применимо приближение сильного поля (для всех механизмов релаксации) в присутствии произвольного равновесного химического обмена при условии, что при высокой температуре перед приложением неселективного РЧ-импульса или слабого непрерывного РЧ-поля система находилась в термодинамическом равновесии.

### 4.4.3. Фурье-спектроскопия неравновесных систем

Здесь необходимо различать два случая.

1. *Некогерентное неравновесное состояние.* Каждая из независимых спиновых систем ансамбля находится в состояниях, которые являются собственными состояниями гамильтониана или их суперпозицией, причем значения фаз случайны по ансамблю. Распределение вероятности заселения различных уровней энергии не соответствует распределению Больцмана.

Оператор плотности системы коммутирует с гамильтонианом и не изменяется под действием гамильтониана. Когерентность отсутствует. Однако оператор плотности эволюционирует под действием супероператора релаксации  $\hat{\Gamma}$  и стремится к тепловому равновесию. Матрица оператора плотности в собственном базисе гамильтониана диагональна [см. (2.1.10)]. Это состояние получило название «неравновесного состояния первого рода» [4.131].

2. *Когерентное неравновесное состояние.* Система включает когерентную суперпозицию состояний, т. е. нуль-, одно- или многоквантовую когерентность. Оператор плотности не коммутирует с гамильтонианом, и его матричное представление в базисе собственных волновых функций последнего содержит недиагональные элементы. Этот случай получил название «неравновесного состояния второго рода» [4.131].

Приложение РЧ-импульсов к *когерентно* неравновесным системам влечет за собой целый ряд явлений, которые мы подробно обсудим в гл. 8 под названием «Перенос когерентности». В данном же разделе сосредоточим внимание на свойствах *некогерентной* неравновесности.

*Некогерентное* неравновесное состояние  $\sigma(0_-)$  с населенностями  $P_r$  можно записать через одноэлементные операторы поляризации  $I^{(rr)}$ , определяемые выражением (2.1.135):

$$\sigma(0_-) = \sum_r P_r I^{(rr)} = \sum_r P_r |r\rangle\langle r|. \quad (4.4.40)$$

В случае слабо связанных систем операторы поляризации можно представить в виде произведения операторов поляризации, относящихся к индивидуальным спинам  $k$  и определяемых выражением (2.1.114):

$$\sigma(0_-) = \sum_r P_r \prod_k I_k^{\mu_{kr}}; \quad (4.4.41)$$

здесь  $\mu_{kr}$  — одно из магнитных квантовых чисел  $M_k$  спина  $I_k$ ,  $-I_k \leq M_k \leq I_k$  (если  $I_k = 1/2$ , то  $\mu_{kr} = \alpha$  или  $\beta$ ). Чтобы продемон-

стрировать свойства преобразований операторов поляризации, удобно выразить их через произведения декартовых операторов  $I_{kz}$ . Таким образом, для системы из двух слабо взаимодействующих спинов ( $I = 1/2$ ) из (2.1.114) находим

$$\begin{aligned} I^{(1,1)} &= I_1^\alpha I_2^\alpha = \frac{1}{2}(+I_{1z} + I_{2z} + 2I_{1z}I_{2z} + \frac{1}{2}\mathbb{1}), \\ I^{(2,2)} &= I_1^\alpha I_2^\beta = \frac{1}{2}(+I_{1z} - I_{2z} - 2I_{1z}I_{2z} + \frac{1}{2}\mathbb{1}), \\ I^{(3,3)} &= I_1^\beta I_2^\alpha = \frac{1}{2}(-I_{1z} + I_{2z} - 2I_{1z}I_{2z} + \frac{1}{2}\mathbb{1}), \\ I^{(4,4)} &= I_1^\beta I_2^\beta = \frac{1}{2}(-I_{1z} - I_{2z} + 2I_{1z}I_{2z} + \frac{1}{2}\mathbb{1}). \end{aligned} \quad (4.4.42)$$

Следовательно, оператор плотности слабо связанной двухспиновой системы можно записать через населенности и операторы  $I_{kz}$ :

$$\begin{aligned} \sigma(0_-) &= \frac{1}{2}[(P_{\alpha\alpha} + P_{\alpha\beta} - P_{\beta\alpha} - P_{\beta\beta})I_{1z} + (P_{\alpha\alpha} - P_{\alpha\beta} + P_{\beta\alpha} - P_{\beta\beta})I_{2z} + \\ &+ (P_{\alpha\alpha} - P_{\alpha\beta} - P_{\beta\alpha} + P_{\beta\beta})2I_{1z}I_{2z} + (P_{\alpha\alpha} + P_{\alpha\beta} + P_{\beta\alpha} + P_{\beta\beta})\frac{1}{2}\mathbb{1}]. \end{aligned} \quad (4.4.43)$$

Такие же вычисления можно выполнить для системы, включающей в себя большее число спинов [4.132]. В случае системы из  $N$  взаимодействующих спинов с  $I = 1/2$  разложение состоит из  $2^N$  произведений вида  $I_{kz}$ ,  $2I_{kz}I_{lz}$ ,  $4I_{kz}I_{lz}I_{mz}$  и т. д. Произведение операторов типа  $2I_{kz}I_{lz}$  известно как «продольный двухспиновый порядок» (иногда называемый  $J$ -порядок, скалярный или дипольный порядок), который не следует путать с нуль-квантовой когерентностью (см. разд. 4.4.5).

В (4.4.43) каждое произведение операторов под действием неселективного импульса с углом поворота  $\beta$  преобразуется определенным образом. В общем случае создаются различные порядки многоквантовой когерентности (например, члены с  $2I_{kx}I_{lx}$  и т. д.). Однако в основном фурье-эксперименте с одним импульсом необходимо сохранить лишь наблюдаемые члены (т. е. произведения, содержащие только один поперечный оператор). Используя стрелочные обозначения уравнения (2.165), имеем

$$I_{kz} \xrightarrow{\beta I_{ky}} I_{kx} \sin \beta + \text{Ненаблюдаемые члены}, \quad (4.4.44)$$

$$\begin{aligned} 2I_{kz}I_{lz} &\xrightarrow{\beta(I_{ky}+I_{ly})} (2I_{kx}I_{lz} + 2I_{kz}I_{lx})\sin \beta \cos \beta + \\ &+ \text{Ненаблюдаемые члены}, \end{aligned} \quad (4.4.45)$$

$$\begin{aligned} 4I_{kz}I_{lz}I_{mz} &\xrightarrow{\beta(I_{ky}+I_{ly}+I_{my})} (4I_{kx}I_{lz}I_{mz} + 4I_{kz}I_{lx}I_{mz} + 4I_{kz}I_{lz}I_{mx})\sin \beta \cos^2 \beta + \\ &+ \text{Ненаблюдаемые члены}. \end{aligned} \quad (4.4.46)$$

Члены с синфазной когерентностью  $I_{kx}$  дают мультиплеты с биномиальным распределением интенсивностей, которые достигают максимальной полной интенсивности при  $\beta = \pi/2$ . Члены же с противофазной мультиплетной когерентностью, такие, как  $2I_{kx}I_{lz}$  и  $4I_{kx}I_{lz}I_{mz}$ , которые получаются из произведений  $q$  операторов, имеют амплитуды, пропорциональные  $\sin\beta \cos^{q-1}\beta$ , и достигают максимальной интенсивности при меньших углах поворота импульса:

$$\operatorname{tg} \beta_{\text{опт}} = \frac{1}{(q-1)^{\frac{1}{2}}}. \quad (4.4.47)$$

Оптимальные амплитуды для  $q = 2, 3, 4$  и  $5$  имеют место при  $\beta_{\text{опт}} = 45, 35,3, 30$  и  $26,6^\circ$  соответственно. Относительные веса синфазного и противофазного мультиплетных вкладов зависят от угла поворота импульса  $\beta$ .

При  $\beta = \pi/2$  «выживает» только синфазная когерентность и независимо от начальных заселенностей получают неискаженные мультиплеты. С другой стороны, при использовании малых углов поворота ( $\cos\beta \approx 1$ ) все произведения, в которые входят операторы  $I_{kz}$ , дают наблюдаемую поперечную намагниченность, и в соответствии с выводом I предыдущего раздела фурье-преобразование сигнала свободной индукции эквивалентно спектру медленного прохождение.

Если исходный оператор плотности содержит лишь линейные по  $I_{kz}$  члены:

$$\sigma(0_-) = \sum_k b_k I_{kz}, \quad (4.4.48)$$

то можно считать, что каждый спин слабо связанной системы имеет свою собственную спиновую температуру. Иными словами, одна и та же разность населенностей имеет место для всех переходов, относящихся к данному спину  $k$ . В этом случае относительные интенсивности отдельных линий не зависят от угла поворота  $\beta$ .

Для вычисления интенсивностей отдельных линий мультиплета в зависимости от заселенностей перед РЧ-импульсом оператор плотности  $\sigma(0_-)$  можно записать в виде (4.4.41) и преобразовать каждый составляющий оператор в соответствии с выражениями (2.1.118) и (2.2.119). Сохранить необходимо лишь одноквантовые операторы с порядком когерентности  $p = -1$ .

Например, для слабо связанной дуспиновой системы имеем

$$\sigma(0_-) \xrightarrow{\beta \sum I_{ky}} I_1^\alpha I_2^- L^{(1,2)} + I_1^\beta I_2^- L^{(3,4)} + \text{Ненаблюдаемые} + I_1^- I_2^\alpha L^{(1,3)} + I_1^- I_2^\beta L^{(2,4)} + \text{члены}; \quad (4.4.49)$$

здесь состояния пронумерованы так, как показано на рис. 4.4.2, а, в соответствии с выражением (2.1.134). В уравнении (4.4.49) коэффициенты  $L^{(rs)}$  определяют интенсивности соответствующих линий мультиплета:

$$\begin{aligned} L^{(1,2)} &= \frac{1}{2} \sin \beta [\cos^2(\beta/2)(P_1 - P_2) + \sin^2(\beta/2)(P_3 - P_4)], \\ L^{(3,4)} &= \frac{1}{2} \sin \beta [\cos^2(\beta/2)(P_3 - P_4) + \sin^2(\beta/2)(P_1 - P_2)], \\ L^{(1,3)} &= \frac{1}{2} \sin \beta [\cos^2(\beta/2)(P_1 - P_3) + \sin^2(\beta/2)(P_2 - P_4)], \\ L^{(2,4)} &= \frac{1}{2} \sin \beta [\cos^2(\beta/2)(P_2 - P_4) + \sin^2(\beta/2)(P_1 - P_3)]. \end{aligned} \quad (4.4.50)$$

Здесь опущены константы, присутствующие в (4.4.17). Следует заметить, что при малых углах поворота  $\beta$  интенсивность линии пропорциональна разности заселенностей уровней, между которыми происходит переход. По мере приближения  $\beta$  к  $\pi/2$  все большее влияние на интенсивность оказывает разность населенностей уровней перехода, параллельного рассматриваемому.

Для произвольной системы из  $N$  слабо взаимодействующих спинов  $1/2$  интенсивность линии, соответствующей переходу между состояниями  $|r\rangle$  и  $|s\rangle$ , дается общим выражением

$$L^{(rs)} = \frac{1}{2} \sin \beta \sum_{(tu)} (\cos \beta/2)^{2(N-1-\Delta_{rsu})} (\sin \beta/2)^{2\Delta_{rsu}} (P_t - P_u); \quad (4.4.51)$$

здесь суммирование производится по всем переходам  $(tu)$ , которые параллельны переходу  $(rs)$ , т. е. по всем переходам мультиплета, которому принадлежит  $rs$  [4.131]. «Число переворотов спинов»  $\Delta_{rsu}$  равно числу спинов, которые необходимо перевернуть ( $I_k^x \rightleftharpoons I_k^y$ ),

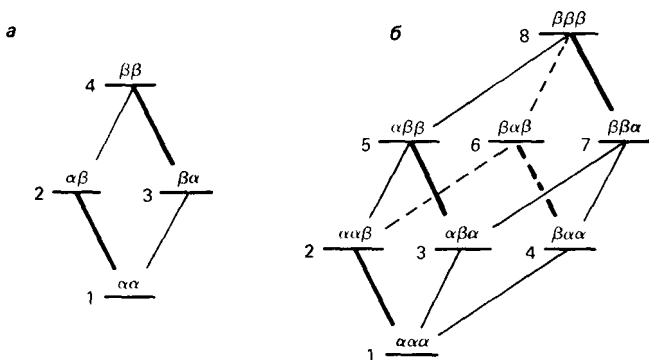


Рис. 4.4.2. Собственные состояния слабо связанных систем AX (а) и AMX (б) с соответствующей нумерацией, принятой в гл. 2, 4 и 8.

чтобы переход ( $tu$ ) совпал с  $rs$ . Заметим, что пары индексов  $rs$  и  $tu$  должны быть расположены в порядке возрастания.

В качестве примера рассмотрим собственные состояния системы АМХ на рис. 4.4.2, б. Интенсивность линии  $L^{(1,2)}$  зависит от разностей населенностей четырех параллельных переходов (1,2), (3,4), (5,6) и (7,8). Числа переворотов спинов в этом примере составляют:  $\Delta_{12\ 12} = 0$ ,  $\Delta_{12\ 34} = 1$ ,  $\Delta_{12\ 56} = 1$ ,  $\Delta_{12\ 78} = 2$ . Таким образом, из (4.4.51) для  $N = 3$  получаем

$$\begin{aligned} L^{(1,2)} = & \frac{1}{2} \sin \beta [\cos^6(\beta/2)(P_1 - P_2) + \\ & + \cos^4 \beta/2 \sin^2(\beta/2)(P_3 - P_4) + \\ & + \cos^4 \beta/2 \sin^2(\beta/2)(P_5 - P_6) + \\ & + \cos^2 \beta/2 \sin^4(\beta/2)(P_7 - P_8)]. \end{aligned} \quad (4.4.52)$$

Если  $\beta = \pi/2$ , то распределение интенсивностей линий в каждом мультиплете является биномиальным независимо от распределения населенностей перед импульсом, поскольку

$$L^{(rs)}(\beta = \pi/2) = (\frac{1}{2})^N \sum_{(tu)} (P_t - P_u) \quad (4.4.53)$$

и, следовательно,

$$L^{(rs)}(\beta = \pi/2) = L^{(tu)}(\beta = \pi/2) \quad (4.4.54)$$

для всех параллельных переходов.

Важным свойством выражения (4.4.51) является то, что в общем случае вклад в интенсивность каждой линии дают все населенности  $P_r$ . Однако при малых углах поворота  $\beta$  членами с  $\Delta_{rstu} > 0$  можно пренебречь:

$$L^{(rs)}(0 < \beta \ll \pi/2) \approx \frac{1}{2} \sin \beta (P_r - P_s). \quad (4.4.55)$$

Таким образом, как и в спектроскопии медленного прохождения и в соответствии с выводом I предыдущего раздела при малых  $\beta$  интенсивность линии  $L^{(rs)}$  определяется населенностями только двух состояний  $|r\rangle$  и  $|s\rangle$ .

Основное выражение (4.4.51) нетрудно получить из простых физических соображений. Можно воспользоваться следующим приемом. Неселективный импульс представляется в виде «каскада» полуселективных импульсов, каждый из которых поворачивает лишь один из спинов на угол  $\beta$  [4.133]. Поскольку соответствующие операторы коммутируют, оператор поворота можно записать в виде произведения:

$$\exp\left\{-i\beta \sum_k I_{kv}\right\} = \prod_k \exp\{-i\beta I_{kv}\}. \quad (4.4.56)$$

И хотя порядок импульсов в последовательности является несущественным, последний импульс удобно прикладывать к тому спину, которому соответствуют сигналы с вычисляемыми интенсивностями. Предшествующие импульсы лишь перераспределяют населенности.

Рассмотрим для простоты систему АХ, собственные состояния которой пронумерованы в соответствии с рис. 4.4.2, а. Если необходимо вычислить интенсивности двух линий  $L^{(1,3)}$  и  $L^{(2,4)}$ , принадлежащих спину А, то сначала приложим полуселективный импульс к спину Х с переходами (1,2) и (3,4), вызывающий перераспределение населенностей:

$$\begin{aligned} P_1(0_+) &= P_1(0_-)\cos^2\beta/2 + P_2(0_-)\sin^2\beta/2, \\ P_2(0_+) &= P_2(0_-)\cos^2\beta/2 + P_1(0_-)\sin^2\beta/2, \\ P_3(0_+) &= P_3(0_-)\cos^2\beta/2 + P_4(0_-)\sin^2\beta/2, \\ P_4(0_+) &= P_4(0_-)\cos^2\beta/2 + P_3(0_-)\sin^2\beta/2. \end{aligned} \quad (4.4.57)$$

Одновременно полуселективный импульс Х создает поперечную намагниченность, но в силу представленных выше соображений это можно не учитывать. Второй полуселективный импульс каскада прикладывается к спину А с переходами (1,3), (2,4) и возбуждает поперечную намагниченность; при этом интенсивности линий даются выражениями

$$\begin{aligned} L^{(1,3)} &= \frac{1}{2} \sin \beta [P_1(0_+) - P_3(0_+)], \\ L^{(2,4)} &= \frac{1}{2} \sin \beta [P_2(0_+) - P_4(0_+)], \end{aligned} \quad (4.4.58)$$

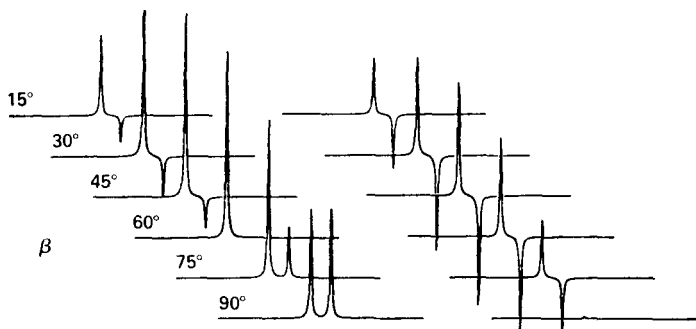


Рис. 4.4.3. Моделирование зависимости фурье-спектра системы АХ, находящейся в некогерентном неравновесном состоянии (полученном в результате ХПЯ), от угла поворота  $\beta$  РЧ-импульса. Заметим, что интенсивности линий внутри каждого дублета выравниваются при  $\beta = \pi/2$  и уже не отражают разности населенностей уровней, соответствующих наблюдаемым переходам. (Из работы [4.131].)

которые полностью согласуются с (4.4.50). Можно убедиться в справедливости выражения (4.4.51), проделав подобную процедуру для системы с бóльшим числом спинов.

На рис. 4.4.3 приведен пример зависимости фурье-спектра от  $\beta$  в случае некогерентной неравновесной системы. Теоретический спектр содержит четыре линии слабо связанной АХ системы, в которой населенности уровней, соответствующих двум переходам, инвертированы вследствие химически-индуцированной ядерной поляризации (ХПЯ) в предположении триплетного предшественника [4.134]. При малых  $\beta$  интенсивности линий отражают соответствующие разности населенностей, но при  $\beta = \pi/2$  интенсивности внутри каждого дублета выравниваются.

#### 4.4.4. Селективные и полуселективные импульсы

С точки зрения селективности возбуждения можно различать четыре типа РЧ-импульсов. В любом случае индуцируемое импульсом преобразование оператора плотности можно записать в виде

$$\sigma(0_+) = \exp\{-i\beta G_\nu\} \sigma(0_-) \exp\{i\beta G_\nu\}, \quad (4.4.59)$$

или в более компактной записи как

$$\sigma(0_-) \xrightarrow{\beta G_\nu} \sigma(0_+); \quad (4.4.60)$$

здесь  $\beta$  — угол поворота,  $\nu = x, y$  указывает на РЧ-фазу, а оператор  $G$  характеризует селективность.

1. *Неселективные импульсы* одинаково воздействуют на все переходы:

$$G_\nu = \sum_k I_{k\nu}; \quad (4.4.61)$$

здесь суммирование производится по всем ядерным спинам, за исключением случая гетероядерных систем, где суммирование может быть ограничено одним сортом ядер (например, концентрированными спинами  $I$  или разбавленными спинами  $S$ ).

2. *Полуселективные импульсы* воздействуют на определенное ядро слабо связанной системы:

$$G_\nu = I_{k\nu}. \quad (4.4.62)$$

В этом случае одинаково возбуждаются все переходы мультиплета, принадлежащего выделенному спину  $k$ . Полуселективные импульсы осуществимы только в случае слабо связанных спиновых систем.

3. *Селективные импульсы* воздействуют на отдельные переходы:

$$G_v = I_v^{(rs)}. \quad (4.4.63)$$

Следует заметить, что угол поворота  $\beta$  неселективных и полуселективных импульсов длительностью  $\tau$  дается выражением

$$\beta = -\gamma_k B_1 \tau, \quad (4.4.64)$$

в то время как эффективность селективных импульсов зависит также от матричного элемента оператора углового момента  $F^+$ :

$$\beta^{(rs)} = -\gamma B_1 (F^+)_{rs} \tau. \quad (4.4.65)$$

Для селективных импульсов в системе слабо взаимодействующих спинов  $I = 1/2$  все соответствующие матричные элементы равны единице, но в случае сильных взаимодействий для систем с  $I > 1/2$  эффективные углы поворота изменяются от линии к линии. Например, в системе из двух сильно взаимодействующих спинов углы поворота селективных линий составляют

$$\begin{aligned} \text{Внутренние линии: } \beta^{(1,2)} &= \beta^{(2,4)} = -\gamma B_1 (\cos \theta + \sin \theta) \tau, \\ \text{Внешние линии: } \beta^{(1,3)} &= \beta^{(3,4)} = -\gamma B_1 (\cos \theta - \sin \theta) \tau; \end{aligned} \quad (4.4.66)$$

здесь  $\tan 2\theta = 2\pi J/(\Omega_A - \Omega_B)$ . Селективное возбуждение отдельного перехода односпиновой системы с  $I = 1$  осуществляется с  $\beta = -2^{1/2} \gamma B_1 \tau$ .

Воздействие селективных импульсов на систему слабо взаимодействующих спинов можно представить в виде последовательности преобразований, если однопереходной оператор  $I_v^{(rs)}$  выразить через односпиновые операторы:

$$I_v^{(rs)} = I_{kv} \prod_{l \neq k} I_l^{\mu_l^{(rs)}}; \quad (4.4.67)$$

здесь  $\mu_l^{(rs)} = \alpha$  или  $\beta$  для спинов  $I_l = 1/2$  либо  $-I_l \leq \mu_l^{(rs)} \leq I_l$  для произвольных спинов  $I_l$ . Например, для системы двух спинов  $1/2$  (см. рис. 4.4.2) с помощью (2.1.114) находим

$$\begin{aligned} I_x^{(1,3)} &= I_{kx} I_l^\alpha = \frac{1}{2} (I_{kx} + 2I_{kx} I_{lz}), \\ I_x^{(2,4)} &= I_{kx} I_l^\beta = \frac{1}{2} (I_{kx} - 2I_{kx} I_{lz}). \end{aligned} \quad (4.4.68)$$

Воздействие такого импульса на оператор плотности:

$$\sigma(0_-) \xrightarrow{\beta \frac{1}{2} (I_{kx} \pm 2I_{kx} I_{lz})} \sigma(0_+) \quad (4.4.69)$$

можно записать в виде последовательности следующих поворотов [4.132]:

$$\sigma(0_-) \xrightarrow{-(\pi/2)I_{ky}} \xrightarrow{(\beta/2)I_{kz}} \xrightarrow{\pm(\beta/2)2I_{kz}I_{lz}} \xrightarrow{(\pi/2)I_{ky}} \sigma(0_+). \quad (4.4.70)$$

При такой записи становится очевидным, что селективный импульс эквивалентен свободной прецессии с соответствующей расстройкой в течение периода времени между двумя полуселективными импульсами [4.135].

Для систем, включающих в себя больше двух слабо взаимодействующих спинов, в селективные импульсы входят пропагаторы с произведениями более двух декартовых операторов. Результирующие повороты аналогичны определяемым выражением (2.1.93) и показанным на рис. 2.1.4. Таким образом, например, получают

$$I_{ky} \xrightarrow{\beta \frac{1}{4} 4I_{kx}I_{lz}I_{mz}} I_{ky} \cos(\beta/4) + 4I_{kz}I_{lz}I_{mz} \sin(\beta/4). \quad (4.4.71)$$

4. Одновременные селективные импульсы, действующие на связанные переходы, требуют особой осторожности при их использовании. Например, действие двух селективных импульсов с равными углами поворота  $\beta$ , приложенных к двум прогрессивно связанным переходам

$$G_v = I_v^{(rs)} + I_v^{(st)}, \quad (4.4.72)$$

можно рассматривать как поворот в подпространстве эффективно-го спина 1 с уровнями энергии  $r$ ,  $s$  и  $t$  при условии, что матричные элементы  $(F^+)_{rs}$  и  $(F^+)_{st}$  одинаковы [4.136]. При этом эффективный угол поворота запишется в виде

$$\beta = -\gamma B_1 \frac{1}{2} (F^+)_{rs} \tau. \quad (4.4.73)$$

#### 4.4.5. Физический смысл составляющих оператора плотности

Различные члены в разложении оператора плотности по произведениям декартовых операторов  $I_{kx}$ ,  $I_{ky}$  и  $I_{kz}$  имеют простой физический смысл. Для системы, состоящей из  $N$  слабо взаимодействующих спинов  $1/2$  ( $k, l, m, \dots$ ), можно выделить следующие классы операторов произведения [4.132]:

##### 1. Односпиновые операторы:

$I_{kz}$ : поляризация спина  $k$  ( $z$ -намагниченность),

$I_{kx}$ : синфазная  $x$ -когерентность спина  $k$  ( $x$ -намагниченность),

$I_{ky}$ : синфазная  $y$ -когерентность спина  $k$  ( $y$ -намагниченность).

Оператор  $I_{kz}$  описывает состояние с одинаковыми разностями населенностей всех переходов спина  $k$ . Поперечные операторы  $I_{kx}$  и  $I_{ky}$  представляют мультиплет спина  $k$ , причем все компоненты мультиплета синфазны с осями  $x$  или  $y$  вращающейся системы координат.

## 2. Двухспиновые операторы произведения

$2I_{kx}I_{lz}$ :  $x$ -когерентность спина  $k$ , противофазная по отношению к спине  $l$ ;

$2I_{ky}I_{lz}$ :  $y$ -когерентность спина  $k$ , противофазная по отношению к спине  $l$ ;

$2I_{kx}I_{lx}$ ,  $2I_{ky}I_{ly}$ ,  $2I_{kx}I_{ly}$  и  $2I_{ky}I_{lx}$ : двухспиновая когерентность спинов  $k$  и  $l$ ;

$2I_{kz}I_{lz}$ : продольный двухспиновый порядок спинов  $k$  и  $l$ .

Противофазная когерентность представляет мультиплеты, в которых отдельные линии имеют противоположные фазы в зависимости от поляризации ( $M_l = \pm 1/2$ ) партнера по взаимодействию. Члены, описывающие двухспиновую когерентность, представляют собой суперпозиции когерентностей с порядками  $p = 0$  и  $p = \pm 2$ , в чем можно убедиться, перейдя к операторам повышения и понижения [см. уравнение (2.1.107)]. Продольный двухспиновый порядок  $2I_{kz}I_{lz}$  описывает неравновесное распределение населенностей с нулевой интегральной поляризацией, при котором, как показано на рис. 4.4.4, наблюдаемая намагниченность отсутствует.

## 3. Трехспиновые операторы произведений

$4I_{kx}I_{lz}I_{mx}$ :  $x$ -когерентность спина  $k$ , противофазная по отношению к спинам  $l$  и  $m$ ;

$4I_{kx}I_{lx}I_{mx}$ ,  $4I_{ky}I_{ly}I_{mx}$  и т. д.: двухспиновая когерентность спинов  $k$  и  $l$ , противофазная по отношению к спине  $m$ ;

$4I_{kx}I_{lx}I_{mx}$ ,  $4I_{ky}I_{ly}I_{my}$  и т. д.: трехспиновая когерентность;

$4I_{kz}I_{lz}I_{mz}$ : продольный трехспиновый порядок.

Противофазная двухспиновая когерентность содержит нуль- и двухквантовую когерентность, включающую в себя два «активных» спина  $k$  и  $l$  с компонентами мультиплета, имеющими противопо-

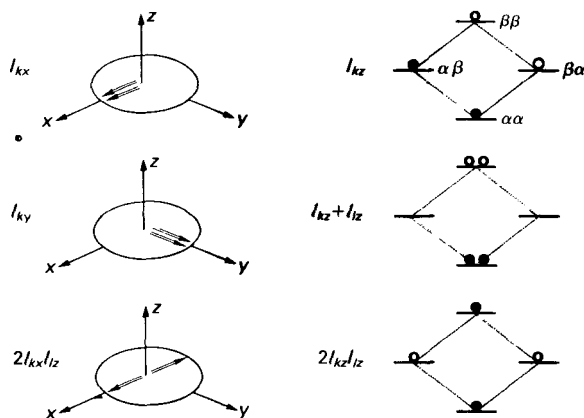


Рис. 4.4.4. Графическое представление операторов произведений, соответствующих одноквантовой когерентности и продольной поляризации в системе двух слабо связанных спинов с  $I = 1/2$ . Стрелками показаны полуклассические векторы намагниченности. Состояния, населенность которых меньше, чем в размагниченном состоянии — обозначены светлыми кружками, а населенность которых больше — черными кружками. (Из работы [4.132].)

ложные фазы в зависимости от поляризации «пассивного» спина  $m$ . Члены, описывающие трехспиновую когерентность, представляют собой суперпозицию одноквантовой когерентности (комбинационные линии) и трехквантовой когерентности.

Аналогичным образом можно приписать физическое значение произведениям операторов сдвига:

|                                              |                                                                                                 |
|----------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------|
| $I_k^+$ :                                    | синфазная + 1-квантовая когерентность (+ 1QC) спина $k$ ;                                       |
| $I_k^-$ :                                    | синфазная - 1-квантовая когерентность (- 1QC) спина $k$ ;                                       |
| $I_k^{\pm} I_l$ :                            | $\pm$ 1-квантовая когерентность спина $k$ , противофазная по отношению к спину $l$ ;            |
| $I_k^{\pm} I_l^{\pm}$ :                      | синфазная + 2-квантовая когерентность (+ 2QC) спинов $k$ и $l$ ;                                |
| $I_k^{\pm} I_l^{\mp}$ :                      | синфазная - 2-квантовая когерентность (- 2QC) спинов $k$ и $l$ ;                                |
| $I_k^{\pm} I_l^{\pm}, I_k^{\mp} I_l^{\mp}$ : | синфазная нуль-квантовая когерентность (ZQC) спинов $k$ и $l$ ;                                 |
| $I_k^{\pm} I_l^{\mp} I_m^{\pm}$ :            | + 2-квантовая когерентность (+ 2QC) спинов $k$ и $l$ , противофазная по отношению к спину $m$ . |

В ряде случаев полезно представить операторы произведений графически, чтобы выявить их связь с полуклассическими векторными моделями. На рис. 4.4.4 показано, каким образом синфазная и противофазная одноквантовая когерентность (поперечная намагниченность) и продольная поляризация могут быть изображены графически.

Векторные модели можно успешно применять тогда, когда рассматриваемый оператор соответствует наблюдаемой намагниченности (см. стрелки на рис. 4.4.4). Для представления многоквантовой когерентности можно обратиться к диаграмме энергетических уровней (рис. 4.4.5), используя волнистые линии для обозначения когерентности между парой состояний (отдельными толстыми штрихами указаны отсутствующие компоненты).

Операторы произведений, входящие в разложение оператора плотности, непосредственно связаны со спектром, получаемым в результате фурье-преобразования сигнала свободной индукции. Комплексный сигнал, наблюдаемый при квадратурном детектиро-

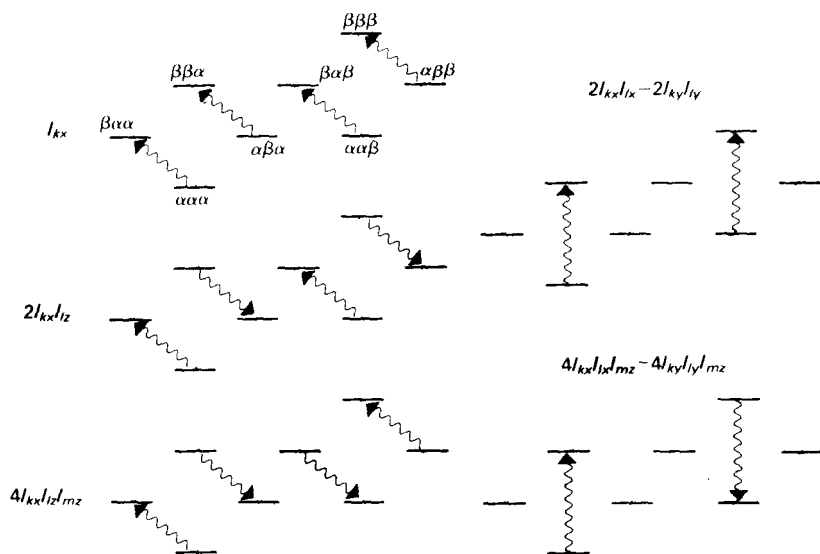


Рис. 4.4.5. Графическое представление некоторых операторов произведений, ответственных за синфазную и противофазную одно- и двухквантовую когерентность в системе трех слабо связанных ядер с  $I = 1/2$ . Собственные состояния (например,  $|\alpha\beta\alpha\rangle$ ) указывают на спиновые состояния ядер  $k$ ,  $l$  и  $m$  соответственно. Стрелки указывают на параллельные и антипараллельные компоненты когерентности. Заметим, что каждый член представляет целый мультиплет (т.е. группу параллельных переходов), а не отдельный переход. (Из работы [4.132].)

вании, пропорционален комплексной намагниченности (4.4.7):

$$\begin{aligned} M^+(t) &= N\gamma\hbar \operatorname{Tr}\{F^+ \sigma(t)\} = \\ &= N\gamma\hbar \operatorname{Tr}\left\{\left[\sum_k I_k^+\right] \sigma(t)\right\}. \end{aligned} \quad (4.4.74)$$

В этом выражении для каждого значения  $k$  свертка (взятие следа) оставляет только компоненты оператора плотности, пропорциональные  $I_k^- = I_{kx} - iI_{ky}$ . Таким образом, если говорить о системе спинов  $I = 1/2$ , то только односпиновые операторы  $I_{kx}$  и  $I_{ky}$  вызывают наблюдаемую намагниченность. Произведения типа  $2I_{kx}I_{lz}$ , представляющие противофазную когерентность, строго говоря, не дают наблюдаемой намагниченности. Однако в течение времени регистрации такие противофазные операторы произведений могут эволюционировать в наблюдаемую синфазную когерентность:

$$2I_{kx}I_{lz} \xrightarrow{\pi J_{kl}\tau 2I_{kz}I_{lz}} [2I_{kx}I_{lz} \cos(\pi J_{kl}\tau) + I_{ky} \sin(\pi J_{kl}\tau)]. \quad (4.4.75)$$

В результате фурье-преобразования наблюдаемый член  $I_{ky} \sin(\pi J_{kl}\tau)$  приводит к появлению *противофазного* дублета с центром на частоте химического сдвига  $\Omega_k$ . Очевидно, что такой дублет наблюдается только тогда, когда взаимодействие разрешается, поскольку две противофазные компоненты взаимоуничтожаются, если ширина линии превышает величину взаимодействия. Все операторы произведений, которые в процессе эволюции спинов в период регистрации преобразуются в наблюдаемую намагниченность, могут быть отнесены к разряду «наблюдаемых». В частности, все операторы произведений, содержащие одну поперечную компоненту  $I_{kx}$  или  $I_{ky}$  и произвольное количество продольных компонент, таких, как  $2I_{kx}I_{lz}$ ,  $4I_{kx}I_{lz}I_{mz}$ , ..., становятся наблюдаемыми в процессе спада свободной индукции при условии, что все взаимодействия  $J_{kl}$ ,  $J_{km}$ ... разрешаются. Однако, если одно из взаимодействий недостаточно разрешено, вклад в наблюдаемую намагниченность подавляется.

Относительные амплитуды и фазы спектральных линий могут быть определены сразу, исходя из вида произведений операторов. Рассмотрим систему трех слабо взаимодействующих спинов  $k$ ,  $l$  и  $m$  с  $I = 1/2$ . На рис. 4.4.6 приведены одномерные спектры спина  $k$ , полученные в результате фурье-преобразования сигналов свободной индукции, индуцированных рядом типичных произведений операторов. При  $J_{kl} = J_{km}$  мультиплет спина  $k$  превращается в триплет.

Ситуация несколько усложняется для гетероядерных  $IS$  систем с ядерным спином  $S = 1$ . В дополнение к  $I_{kx}$  и  $I_{ky}$ , произведения

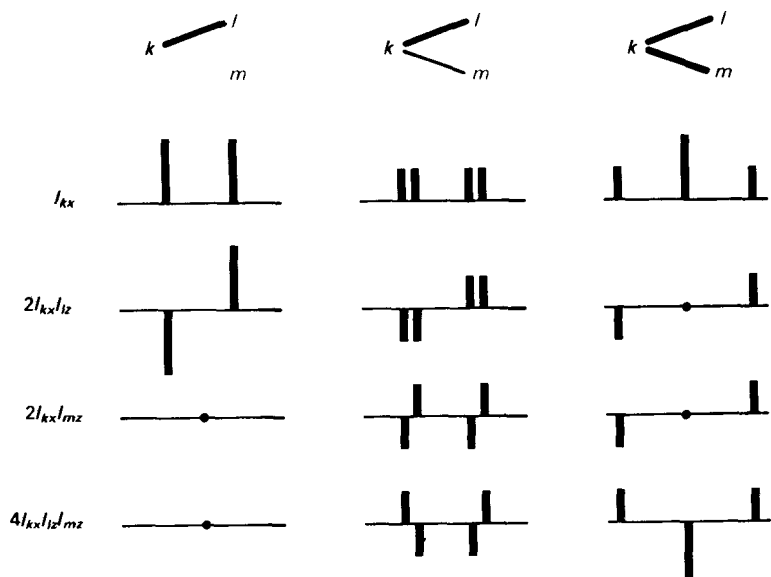


Рис. 4.4.6. Схематический линейчатый спектр мультиплета спина  $k$  в слабо связанной трехспиновой системе, полученный в результате фурье-преобразования сигналов свободной индукции, обусловленных некоторыми типичными операторами произведений. Если  $J_{km} = 0$  (левая колонка), то когерентность спина  $k$ , противофазная по отношению к спину  $m$ , не наблюдается (слева внизу). В системе с  $J_{kl} = J_{km}$  (правая колонка) центральная линия исчезает, если накладываются две компоненты с противоположными фазами. Однопереходные операторы могут быть представлены в виде линейной комбинации операторов произведений. Так, по аналогии с выражениями (4.4.68) сумма всех четырех линейчатых спектров в центральной колонке дает одиночную линию справа (мультиплет с интенсивностями 0:0:0:1). Абсолютная величина частоты возрастает справа налево. Структура мультиплетов соответствует положительному гиромагнитному отношению. (Из работы [4.132].)

операторов вида  $I_{kx}S_{lx}^2$  и  $I_{kx}S_{lx}^2$  или  $I_{kx}S_{ly}^2$  являются действительно наблюдаемыми и приводят к появлению синфазной намагниченности, проявляющейся в виде триплетов с относительными интенсивностями 1:0:1 и 1/2:1:1/2 соответственно.

#### 4.4.6. Составные вращения

Многие эксперименты включают в себя последовательности импульсов со специальным образом выбранными интервалами, предназначенные, например, для индуцирования переноса когерентности. Зачастую удобно рассматривать такие последовательности как одиночные импульсы, обладающие простым полным эффектом воздействия. Мы ограничимся обсуждением нескольких случаев, имеющих отношение к слабо связанным системам [4.132].

#### 4.4.6.1. Интервалы с центральным рефокусирующим импульсом

Если необходимо, чтобы когерентность эволюционировала в течение интервала времени  $\tau$  только под влиянием взаимодействий между спинами, то в случае слабых взаимодействий химические сдвиги могут быть рефокусированы с помощью последовательности

$$P = \tau/2 - (\pi)_x - \tau/2. \quad (4.4.76)$$

Воздействие на оператор плотности описывается, как обычно, с помощью каскада унитарных преобразований

$$\begin{aligned} \sigma(t) &\xrightarrow{\sum \pi J_{kl} \frac{1}{2} \tau 2I_{kz} I_{lz}} \xrightarrow{\sum \Omega_k \frac{1}{2} \tau I_{kz}} \xrightarrow{\pi \sum I_{kx}} \times \\ &\times \xrightarrow{\sum \Omega_k \frac{1}{2} \tau I_{kz}} \xrightarrow{\sum \pi J_{kl} \frac{1}{2} \tau 2I_{kz} I_{lz}} \sigma(t + \tau). \end{aligned} \quad (4.4.77)$$

Учитывая то, что члены, описывающие сдвиг и взаимодействие, коммутируют и что

$$\exp\{i\Omega_k \frac{1}{2} \tau I_{kz}\} \exp\{i\pi I_{kx}\} = \exp\{i\pi I_{kx}\} \exp\{-i\Omega_k \frac{1}{2} \tau I_{kz}\}, \quad (4.4.78)$$

(4.4.77) можно переписать в следующей сжатой форме:

$$\sigma(t) \xrightarrow{\pi \sum I_{kx}} \xrightarrow{\sum \pi J_{kl} \tau 2I_{kz} I_{lz}} \sigma(t + \tau). \quad (4.4.79)$$

#### 4.4.6.2. Билинейные вращения с поперечными компонентами

Во все большем числе импульсных экспериментов, начиная с многоквантового возбуждения и кончая трансляционным переносом намагниченности и гетероядерной развязкой (см. гл. 8), применяются рефокусирующие последовательности, заключенные между двумя  $\pi/2$ -импульсами:

$$P = (\pi/2)_x - \tau/2 - (\pi)_x - \tau/2 - (\pi/2)_x. \quad (4.4.80)$$

Используя (4.4.79), действие этой последовательности на оператор плотности можно записать в виде

$$\sigma(t) \xrightarrow{(3\pi/2) \sum I_{kx}} \xrightarrow{\sum \pi J_{kl} \tau 2I_{kz} I_{lz}} \xrightarrow{(\pi/2) \sum I_{kx}} \sigma(t + \tau). \quad (4.4.81)$$

Это выражение можно упростить:

$$\sigma(t) \xrightarrow{\sum \pi J_{kl} \tau 2I_{ky} I_{ly}} \sigma(t + \tau). \quad (4.4.82)$$

Таким образом, полный эффект воздействия последовательности

(4.4.80) сводится к билинейному вращению с поперечными компонентами  $2I_{ky}I_{ly}$ , приводящему к поворотам в трехмерных подпространствах операторов, определяемых выражением (2.1.100) и изображенных на рис. 2.1.5.

#### 4.4.6.3. Последовательности, не обладающие симметрией типа «сэндвич»

В примерах, обсуждавшихся до сих пор, речь шла о составных последовательностях, которые имеют вид симметричных «сэндвичей» [4.132]. Последовательности, не обладающие соответствующей симметрией, можно модифицировать путем введения «холостых» импульсов, которые не оказывают никакого действия на оператор плотности, но вносят симметрию, необходимую для упрощения выражений.

Рассмотрим, например, следующую последовательность, обычно применяемую для возбуждения многоквантовой когерентности нечетных порядков:

$$P = (\pi/2)_x - \tau/2 - (\pi)_y - \tau/2 - (\pi/2)_y. \quad (4.4.83)$$

Последовательность можно дополнить двумя холостыми импульсами

$$P' = (\pi/2)_x (\pi/2)_{-y} (\pi/2)_y - \tau/2 - (\pi)_y - \tau/2 - (\pi/2)_y. \quad (4.4.84)$$

В такой модифицированной записи легко разглядеть последовательность с «сэндвич»-симметрией (4.4.80) (не считая полного фазового сдвига), и тогда действие всей последовательности можно записать следующим образом:

$$\sigma(t) \xrightarrow{(\pi/2) \sum I_{kx}} \xrightarrow{-(\pi/2) \sum I_{ky}} \xrightarrow{\sum \pi J_{kl} \tau 2 I_{kx} I_{lx}} \sigma(t + \tau). \quad (4.4.85)$$

Поскольку

$$\exp\left\{i \frac{\pi}{2} I_x\right\} \exp\left\{-i \frac{\pi}{2} I_y\right\} = \exp\left\{i \frac{\pi}{2} I_z\right\} \exp\left\{i \frac{\pi}{2} I_x\right\}, \quad (4.4.86)$$

выражение (4.4.85) можно записать в более простом виде

$$\sigma(t) \xrightarrow{(\pi/2) \sum I_{kx}} \xrightarrow{(\pi/2) \sum I_{kx}} \xrightarrow{\sum \pi J_{kl} \tau 2 I_{kx} I_{lx}} \sigma(t + \tau). \quad (4.4.87)$$

При такой записи становится ясно, что первый член в (4.4.87) [или, что эквивалентно, второй импульс в (4.4.84)] можно исключить, если  $\sigma(t)$  содержит только продольную поляризацию и нуль-квантовую когерентность, инвариантные по отношению к  $z$ -вращениям.

#### 4.4.6.4. Фазовые циклы

Для разделения различных порядков одно- и многоквантовой когерентности обычно применяют циклическое изменение фазы РЧ-импульса (или серии импульсов) в последовательных экспериментах и вычисляют соответствующие линейные комбинации сигналов (см. разд. 6.2).

Действие РЧ-импульса с произвольной фазой  $\varphi$ , определяемой выражением (4.2.10), можно записать в виде

$$\sigma(t_-) \xrightarrow{\beta(\sum I_{kx} \cos \varphi + \sum I_{ky} \sin \varphi)} \sigma(t_+) \quad (4.4.88)$$

или развернуто как

$$\sigma(t_-) \xrightarrow{-\varphi \sum I_{kz}} \xrightarrow{\beta \sum I_{kx}} \xrightarrow{\varphi \sum I_{kz}} \sigma(t_+). \quad (4.4.89)$$

Та же форма записи может быть использована, если целые группы импульсов сдвигаются по фазе. Так, фазовый сдвиг последовательности (4.4.80)

$$P = (\pi/2)_\varphi - \tau/2 - (\pi)_\varphi - \tau/2 - (\pi/2)_\varphi \quad (4.4.90)$$

приводит к следующей модификации выражения (4.4.82):

$$\sigma(t) \xrightarrow{-\varphi \sum I_{kz}} \xrightarrow{\sum \pi J_{kx} \tau 2 I_{ky} I_{ly}} \xrightarrow{\varphi \sum I_{kz}} \sigma(t + \tau). \quad (4.4.91)$$

Если исходный оператор плотности содержит только продольную поляризацию и нуль-квантовую когерентность, то первое преобразование оказывается «холостым» и фазовый сдвиг сводится к  $z$ -повороту, приложенному *после* действующей импульсной последовательности.

#### 4.4.6.5. Фазовые сдвиги и углы поворота РЧ-импульсов

В некоторых экспериментах используются произвольные углы поворотов РЧ-импульсов  $\beta \neq \pi/2$ , например в последовательности DEPT (см. разд. 4.5.6), с помощью которой можно распознавать разные схемы взаимодействий по  $\beta$ -зависимости переноса когерентности. Чтобы понять, как организуются такие эксперименты, удобно разложить одиночный импульс  $\beta \sum I_{kx}$  в сандвич

$$\sigma(t_-) \xrightarrow{-(\pi/2) \sum I_{ky}} \xrightarrow{\beta \sum I_{kz}} \xrightarrow{(\pi/2) \sum I_{ky}} \sigma(t_+). \quad (4.4.92)$$

Таким образом, воздействие одиночного импульса  $(\beta)_x$  эквивалентно двум  $(\pi/2)_{\pm y}$ -поворотам, между которыми происходит  $(\beta)_z$ -пово-

рот, который в свою очередь эквивалентен фазовому сдвигу. Это может быть использовано на практике для решения проблем, связанных с неточностью углов  $\beta$ , вызванной неоднородностью РЧ-полей.

#### 4.4.6.6. Гетероядерные системы

Системы, включающие в себя как концентрированные ядра  $I$ , так и разбавленные ядра  $S$ , дают большие возможности для проектирования самых изощренных импульсных экспериментов. Представление о гетероядерных системах можно получить, рассмотрев последовательность

$$P = (\pi/2)_x^I - \tau/2 - (\pi)_x^{I,S} - \tau/2 - (\pi/2)_x^I, \quad (4.4.93)$$

которая включает в себя два  $\pi$ -импульса, приложенных одновременно к обоим типам спинов, с целью предотвратить рефокусировку гетероядерного взаимодействия. Эта последовательность является составной частью так называемой INEPT последовательности, рассматривающейся в разд. 4.5.5. Развитие оператора плотности описывается по аналогии с (4.4.82):

$$\sigma(t) \xrightarrow{\pi \sum S_{mz}} \xrightarrow{\sum \pi J_{kl} \tau 2I_{ky} I_{ly}} \xrightarrow{\sum \pi J_{km} \tau 2I_{ky} S_{mz}} \sigma(t + \tau). \quad (4.4.94)$$

Заметим появление здесь членов  $I_{kv} S_{m\mu}$  ( $\nu \neq \mu$ ), которые возникают потому, что  $\pi/2$ -импульсы воздействуют только на спины  $I$ . Результирующие вращения происходят в трехмерном операторном пространстве, определяемом коммутаторами

$$[I_{k\lambda}, 2I_{k\mu} I_{l\xi}] = i2I_{kv} I_{l\xi}; \quad (4.4.95)$$

здесь  $\lambda, \mu, \nu = x, y, z$  и их циклические перестановки, а  $\xi = x, y$  или  $z$  [4.132]. Такие вращения можно изобразить графически по аналогии с рис. 2.1.4.

### 4.5. Гетероядерный перенос поляризации

Методы гетероядерного переноса поляризации способствовали значительному прогрессу в области ЯМР редких ядер и ядер с малым  $\gamma$ , которым присуща очень низкая чувствительность. Основной «фокус» состоит в перекачке поляризации от более «мощных» спинов с более высокой чувствительностью. Перенос поляризации может

быть использован с тремя различными целями:

1. повышение исходной поляризации ядер с низкой чувствительностью;
2. косвенная регистрация резонансов ядер с низкой чувствительностью;
3. «редактирование» спектра выделением сигналов, принадлежащих какому-либо определенным группам спиновой системы, например  $\text{CH-}$ ,  $\text{CH}_2\text{-}$  и  $\text{CH}_3\text{-}$  группам.

Существует много эффективных способов увеличения чувствительности или информации посредством переноса поляризации. Первоначально они применялись в ЯМР твердых тел, где эффекты кросс-поляризации [4.143, 4.144] и адиабатического размагничивания [4.145, 4.146] предоставляют уникальную возможность передачи поляризации от распространенных спинов  $I$  к редким спинам  $S$  (см. разд. 4.5.3 и 4.5.4).

В гетероядерных системах в изотропных растворах передачу поляризации можно осуществить с помощью эффекта Оверхаузера [4.147] (разд. 4.5.2), селективной инверсии населенностей (SPI — Selective Population Inversion) или селективной передачи населенностей (SPT — Selective Population Transfer) [4.148, 4.149], а в последнее время стали применять также последовательность импульсов для наблюдения нечувствительных ядер, усиленных передачей поляризации (INEPT — Insensitive Nuclei Enhanced by Polarization Transfer) [4.150, 4.151]. Последний метод, который тесно связан с гетероядерной двумерной спектроскопией, сочетает усиление при селективной инверсии населенностей с преимуществами неселективных импульсов; более подробно этот метод мы рассмотрим в разд. 4.5.5.

В изотропных растворах практически важно определить число распространенных ядер, которые связаны с каждым из редких спинов. Так в спектроскопии ЯМР углерода-13 идентификация линий существенно упрощается, если редактированием спектра можно разделить группы  $\text{CH}_n$  с  $n = 0, 1, 2, 3$ . Этой цели можно достичь и без использования переноса поляризации с помощью так называемого «Теста на число присоединенных протонов» (APT — Attached Proton Test) и связанных с ним методов [4.152 — 4.159], которые часто выводятся из двумерной  $J$ -спектроскопии (см. разд. 7.2), или с помощью более сложных методов, таких, как SEMUT [4.160, 4.161]. Аналогичные эффекты редактирования могут быть получены и в сочетании с гетероядерным переносом поляризации методом INEPT или с большей точностью — методом усиления переносом

поляризации без искажений (DEPT — Distortionless Enhancement of Polarization Transfer) [4.162 — 4.164], который мы рассмотрим в разд. 4.5.6.

Многие из методов переноса поляризации, разработанных первоначально для гетероядерных систем, могут быть приспособлены для изучения *гомоядерных* спин-спиновых взаимодействий. Разработано множество методов редактирования, которые основаны на «распознавании спиновой конфигурации». Эти методы чувствительны к топологии спин-спиновых взаимодействий и позволяют упростить анализ сложных перекрывающихся протонных спектров. Поскольку многие из этих методов выводятся из двумерной спектроскопии, более подробно мы их рассмотрим в гл. 8. Здесь достаточно упомянуть, что многоквантовые фильтры позволяют выборочно выделить сигналы взаимодействующих групп, содержащих по меньшей мере определенное *минимальное* число взаимодействующих ядер. Так, двухквантовую фильтрацию можно применить для выделения сигналов от взаимодействующих пар ядер углерода-13 [4.165] и от взаимодействующих систем по крайней мере с двумя ядрами [4.166 — 4.170]. Чтобы выделить сигналы, относящиеся к более сложным спиновым системам, были использованы многоквантовые фильтры более высокого порядка [4.171 — 4.173]. При помощи так называемых методов *p*-спиновой фильтрации в благоприятных случаях можно подавить сигналы спиновых систем с числом ядер  $N > p$  и  $N < p$  [4.173]. И наконец, при помощи специальных последовательностей импульсов, подобранных для спиновой системы [4.174, 4.175], можно разделить сигналы, соответствующие группам спинов, связанных со спин-спиновыми взаимодействиями различной топологии (конфигурации), но с одинаковым числом ядер. Например, можно разделить четырехспиновые системы типа  $A_3X$  и  $A_2X_2$ . В будущем можно ожидать появления большого числа методов усиления и редактирования сигналов, поэтому любая попытка сделать полный обзор этих методов не только выходит за рамки настоящей главы, но и вскоре может быстро устареть. Поэтому мы обсудим лишь некоторые из методов, которые могут помочь в понимании основных принципов.

#### 4.5.1. Перенос спинового порядка

Поляризация представляет собой частное проявление спинового порядка, а перенос поляризации заключается в превращениях различных упорядоченных состояний. Каждый тип спинового порядка связан с определенным слагаемым оператора плотности, как это об-

суждалось в разд. 4.4.5. Помимо зеемановской поляризации ( $I_z$ ,  $S_z$  или  $F_z$ ) спиновый порядок может возникать, если говорить о наиболее часто встречающихся формах, в виде двухспинового порядка (например,  $I_z S_z$ ), в виде синфазной когерентности (например,  $I_x$ ), в виде противофазной когерентности (например,  $I_x S_z$ ) и многоквантовой когерентности (например,  $I_x S_x$ ). При гетероядерном переносе поляризации обычно важную роль играет процесс полного преобразования  $I_z \rightarrow S_z$ , хотя он может происходить через промежуточные состояния, например через гетероядерный двухспиновый порядок (т. е.  $I_z \rightarrow 2I_z S_z \rightarrow S_z$ ).

Наиболее важным аспектом является эффективность переноса. Спиновый порядок может быть измерен спиновой энтропией  $S$ . С помощью оператора плотности  $\sigma$  энтропия определяется выражением [4.146]

$$S = -k \operatorname{Tr}\{\sigma \ln \sigma\}. \quad (4.5.1)$$

При высоких температурах, когда  $\sigma$  не сильно отличается от единицы, можно воспользоваться приближением

$$\sigma \simeq (\mathbb{1} + B)/\operatorname{Tr}\{\mathbb{1}\}$$

где  $B$  — оператор, не имеющий следа и описывающий малые отклонения от состояния полного насыщения. Используя это разложение, получаем энтропию

$$S = k \ln(\operatorname{Tr}\{\mathbb{1}\}) - k \operatorname{Tr}\{B^2\}/(2 \operatorname{Tr}\{\mathbb{1}\}). \quad (4.5.2)$$

Первое слагаемое соответствует энтропии системы с равной заселенностью состояний при бесконечной спиновой температуре и с максимальным беспорядком, а второй член выражает уменьшение энтропии за счет какой-либо формы упорядоченности в спиновой системе.

В случае когда оператор плотности  $\sigma$  разлагается в базисе ортогональных операторов  $\{B_j\}$  [выражение (2.1.45)]:

$$\sigma = \{\mathbb{1} + \sum_j b_j B_j\}/\operatorname{Tr}\{\mathbb{1}\}, \quad (4.5.3)$$

где каждое слагаемое представляет определенный спиновый порядок, энтропию  $S$  можно записать через вклады различных составляющих

$$S = k \ln(\operatorname{Tr}\{\mathbb{1}\}) + \sum_j S_j,$$

причем

$$S_j = -k b_j^2 \operatorname{Tr}\{B_j^\dagger B_j\}/(2 \operatorname{Tr}\{\mathbb{1}\}). \quad (4.5.4)$$

При обратимом переносе намагнитченности энтропия  $S$  сохраня-

ется неизменной. В таком случае процесс является адиабатическим. Основная цель при переносе поляризации состоит в передаче полной поляризации от одного сорта спинов к другому. Оптимум, которого можно достичь, ограничен преобразованием всего вклада в энтропию  $S_I^i$  исходного сорта спинов  $I$  в энтропию  $S_S^f$  конечного сорта спинов  $S$ :

$$S_S^f = S_I^i. \quad (4.5.5)$$

Рассмотрим перенос спинового порядка, выраженного оператором  $B_k$ , в спиновый порядок, выраженный оператором  $B_l$ :

$$\sigma^i = b_k^i B_k \rightarrow \sigma^f = b_l^f B_l.$$

Сохранение энтропии приводит к общему соотношению для оптимального переноса: максимальное значение коэффициента  $b_l^f$  в конечном операторе плотности  $\sigma^f$  дается выражением

$$b_l^f = b_k^i [\text{Tr}\{B_k^2\} / \text{Tr}\{B_l^2\}]^{\frac{1}{2}}. \quad (4.5.6a)$$

Если число спиновых систем  $N_k$ , связанных с оператором  $B_k$ , и число спиновых систем  $N_l$ , связанных с оператором  $B_l$ , различно, то соотношение (4.5.6a) принимает другой вид:

$$b_l^f = b_k^i [N_k \text{Tr}\{B_k^2\} / N_l \text{Tr}\{B_l^2\}]^{\frac{1}{2}}. \quad (4.5.6b)$$

В качестве примера рассмотрим перенос поляризации в системе с  $N_I$  спинами  $I$  и  $N_S$  спинами  $S$  с произвольными спиновыми квантовыми числами. Если принять, что в исходном состоянии спины  $I$  находятся в равновесии:

$$\sigma^i = \sigma_0 = [1 + \beta_L \gamma_I B_0 I_z] / \text{Tr}\{1\} \quad (4.5.7)$$

с обратной температурой решетки  $\beta_L$ :

$$\beta_L = \hbar / (k T_L), \quad (4.5.8)$$

и если мы хотим получить окончательное состояние в виде

$$\sigma^f = [1 + \beta_S \gamma_S B_0 S_z] / \text{Tr}\{1\}, \quad (4.5.9)$$

то с помощью соотношения (4.5.6b) нетрудно вычислить результирующую обратную спиновую температуру  $\beta_S$  спинов  $S$  после адиабатического переноса:

$$\beta_S = \beta_L \frac{\gamma_I}{\gamma_S} \left( \frac{N_I I(I+1)}{N_S S(S+1)} \right)^{\frac{1}{2}}. \quad (4.5.10)$$

Следовательно, максимально достижимое усиление поляризации спинов  $S$  по сравнению с равновесной поляризацией определяется коэффициентом

$$\eta = \frac{\gamma_I}{\gamma_S} \left( \frac{N_I I(I+1)}{N_S S(S+1)} \right)^{\frac{1}{2}}. \quad (4.5.11)$$

Конечная намагниченность  $S$ -спинов, выраженная через равновесную намагниченность спинов  $M_{I0} = N_I \gamma_I^2 \hbar^2 I(I+1) B_0 / (3kT) I$ , записывается в виде

$$M_S^f = M_{I0} \frac{\gamma_S}{\gamma_I} \left( \frac{N_S S(S+1)}{N_I I(I+1)} \right)^{\frac{1}{2}}. \quad (4.5.12)$$

Отсюда следует, что даже при идеальных условиях перенос всей намагниченности спинов  $I$  к спинам  $S$  невозможен. Коэффициент усиления  $\eta$ , определяемый выражением (4.5.11), пропорционален  $(N_I/N_S)^{1/2}$ , а не  $N_I/N_S$ , как ожидалось.

В качестве примера рассмотрим максимальное усиление поляризации для углерода-13 в фрагменте  $^{13}\text{CH}_n$ . Из выражения (4.5.11) получаем

$$\eta = (\gamma_I/\gamma_S) \sqrt{n}. \quad (4.5.13)$$

Максимально достижимое усиление поляризации для спинов  $^{13}\text{C}$  равно  $\eta = 4$  для группы  $\text{CH}$ ,  $\eta = 5,66$  для группы  $\text{CH}_2$  и  $\eta = 6,93$  для группы  $\text{CH}_3$ . Если межмолекулярные дипольные взаимодействия эффективны в передаче спинового порядка между молекулами (как в случае твердых тел), то следует учитывать отношение естественных содержаний изотопов  $N_I/N_S \approx 100$ , так что коэффициент максимального усиления увеличивается еще в 10 раз. На этом основана передача спинового порядка при адиабатическом размагничивании или перемагничивании твердых тел (см. разд. 4.5.4).

#### 4.5.2. Перенос поляризации за счет ядерного эффекта Оверхаузера

Один из простейших методов увеличения поляризации спинов  $S$  с малым  $\gamma$  состоит в облучении спинов  $I$  с большим  $\gamma$  насыщающим РЧ-полем. Результирующее перераспределение населенностей при соответствующих процессах релаксации приводит к увеличению поляризации спинов  $S$ . Этот перенос поляризации называется ядерным эффектом Оверхаузера [4.147].

При оптимальном переносе релаксация спинов  $S$  должна происходить только за счет дипольных взаимодействий со спинами  $I$ , что часто имеет место для редких спинов  $S$  с малым  $\gamma$ . Достижимое усиление нетрудно вычислить в простейшем случае спиновой систе-

мы  $IS$  с  $I = S = 1/2$ . Скорости релаксации, обусловленной  $IS$  дипольным взаимодействием в условиях предельного сужения (короткие времена корреляции и быстрая вращательная диффузия), определяются отношением  $W_0:W_1:W_2 = 1:1,5:6$ . Насыщение двух  $I$ -спиновых переходов приводит к новому распределению населенностей и к увеличению поляризации спинов  $S$  с коэффициентом

$$\eta = 1 + \frac{1}{2} \frac{\gamma_I}{\gamma_S}. \quad (4.5.14)$$

Для углерода-13, связанного с протонами, эффект Оверхаузера дает  $\eta = 3$ , а для азота-15, связанного с протонами,  $\eta = -4$ .

То, что спины  $I$  составляют подавляющее большинство, не дает никаких преимуществ, поскольку коэффициент усиления от отношения  $N_I/N_S$  не зависит. Усиление зависит только от отношения  $\gamma_I/\gamma_S$ , и оно гораздо меньше максимального, вычисленного по формуле (4.5.11).

Если же релаксация спинов  $S$  происходит еще по какому-либо дополнительному механизму, то коэффициент усиления  $\eta$  будет меньше из-за появления дополнительных путей утечки намагниченности. В частности, релаксация за счет анизотропии химического сдвига и спин-вращательного взаимодействия может полностью подавить эффект Оверхаузера.

Во многих случаях намагниченность возрастает достаточно медленно, поскольку этот рост происходит со скоростью продольной релаксации спинов  $S$  за счет взаимодействий  $IS$ . Поэтому, чтобы получить необходимое усиление, нужен длинный период преднасыщения.

#### 4.5.3. Кросс-поляризация во вращающейся системе координат

Кросс-поляризация во вращающейся системе координат была предложена Хартманном и Ханом как способ переноса поляризации между спинами разного сорта в твердых телах [4.143]. В настоящее время этот метод стал основным при получении спектров редких спинов с малым гиромагнитным отношением типа ядер  $^{13}\text{C}$ , поскольку он позволяет достичь значительного повышения чувствительности. Кросс-поляризация может быть использована либо для прямого наблюдения ядер с низкой чувствительностью [4.143], либо для их косвенного наблюдения по ядрам с высокой чувствительностью, таким, как протоны [4.176, 4.177].

Совсем недавно было показано, что кросс-поляризация может быть использована также и для увеличения чувствительности скалярно-связанных ядер в изотропных растворителях [4.178 — 4.181], хотя кросс-поляризация в жидкостях не приобрела того значения, которое она сейчас имеет в спектроскопии твердых тел.

Для понимания сущности явления кросс-поляризации в твердых телах вполне достаточно термодинамического описания, однако для объяснения этого эффекта в жидкостях необходимо более подробное квантовомеханическое рассмотрение. Воспользуемся сначала термодинамическим подходом.

Хартманн и Хан показали [4.143], что системы ядерных спинов, состоящие из двух типов спинов  $I$  и  $S$ , могут обмениваться спиновой энергией, если одновременно приложено два мощных РЧ-поля  $B_{II}$  и  $B_{IS}$  с ларморовыми частотами соответственно  $I$  и  $S$  спинов. Скорость обмена энергией сильно зависит от величин  $B_{II}$  и  $B_{IS}$  и достигает максимума при выполнении соотношения Хартмана — Хана

$$\gamma_I B_{II} = \gamma_S B_{IS}. \quad (4.5.15)$$

Это соотношение гарантирует, что частоты нутации  $\omega_{II}$  и  $\omega_{IS}$  спинов обоих типов в соответствующих вращающихся системах координат одинаковы. Это приводит к максимальному взаимодействию и, следовательно, к максимуму скорости обмена  $1/T_{IS}$ . Подробное рассмотрение зависимости скорости обмена, определяемой дипольными взаимодействиями  $II$  и  $IS$ , можно найти в работах [4.182, 4.183].

Схема основного эксперимента показана на рис. 4.5.1, *a*. Первоначально спины  $I$  находятся в состоянии равновесия с намагниченностью

$$M_I^{(0)} = \beta_L C_I B_0, \quad (4.5.16)$$

где  $\beta_L = \hbar/(kT_L)$  — обратная температура решетки, а  $C_I$  — постоянная Кюри, определяемая выражением

$$C_I = \frac{1}{3} \gamma_I^2 \hbar I(I+1) N_I, \quad (4.5.17)$$

в котором  $N_I$  — число спинов  $I$ . С помощью  $\pi/2$ -импульса с последующим включением РЧ-поля  $B_{II}$ , сдвинутого по фазе на  $90^\circ$ , намагниченность удерживается (захватывается) во вращающейся системе координат (имеет место явление спин-локинга).

Поскольку поляризующее РЧ-поле относительно мало ( $B_{II} \ll B_0$ ), эта захваченная намагниченность  $M_I^{(0)}$  как бы соответствует более высокой обратной спиновой температуре  $\beta_0$ , т. е.

$$M_I^{(0)} = \beta_0 C_I B_{II} \quad (4.5.18)$$

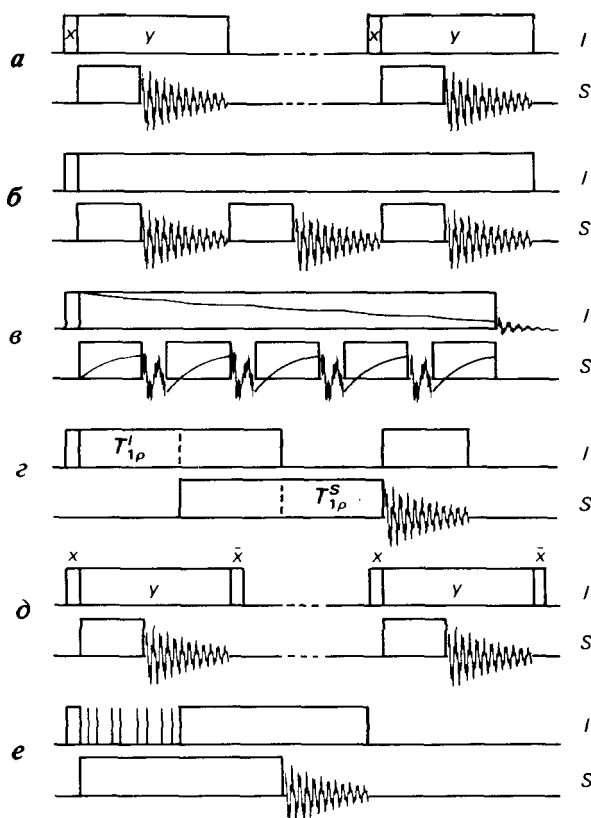


Рис. 4.5.1. *a* — схема основного эксперимента по кросс-поляризации во вращающейся системе координат: после  $(\pi/2)_x$ -импульса намагниченность распространенных ядер  $I$  (т. е. протонов) захватывается вследствие спин-локинга полем  $B_{1I}$  вдоль оси  $y$ , и при наложении поля  $B_{1S}$ , такого, что выполняется соотношение Хартманна — Хана [равенство (4.5.15)], поляризация переносится к редким спинам  $S$  (например, к углероду-13, азоту-15 и т. п.); во время наблюдения спада сигнала свободной индукции возможна развязка от протонов; *б* — схема с многократными контактами; спад сигнала свободной индукции наблюдается многократно в ходе повторяющейся накачки намагниченности спинов  $I$  [4.176]; *в* — косвенная регистрация прецессии спинов  $S$  по спаду намагниченности спинов  $I$  [4.176]; *г* — схема для измерения  $T_{1\rho}^I$  и  $T_{1\rho}^S$ ; *д* — остаточная намагниченность спинов  $I$ , которая остается запертой, после эксперимента может быть «возвращена» на ось  $z$  восстанавливающим импульсом [4.184]; *е* — использование кросс-поляризации в качестве процесса смешивания в гетероядерной двумерной корреляционной спектроскопии.

причем

$$\beta_0 = \beta_L B_0 / B_{1L}. \quad (4.5.19)$$

Энергия спиновой системы в этом случае равна

$$E = -\beta_0 C_I B_{1L}^2. \quad (4.5.20)$$

После достаточно долгого контакта между  $I$  и  $S$  спинами устанавливается термодинамическое равновесие с одинаковой обратной спиновой температурой  $\beta_{1L} = \beta_{1S}$ . Поскольку энергия  $E$  сохраняется, получаем (без учета дипольной энергии)

$$E = -\beta_1 C_I B_{1L}^2 - \beta_1 C_S B_{1S}^2 = -\beta_0 C_I B_{1L}^2. \quad (4.5.21)$$

При выполнении соотношения Хартмана — Хана (4.5.15) можно сразу найти результирующую обратную спиновую температуру  $\beta_1$ :

$$\beta_1 = \beta_0 (1 + \varepsilon)^{-1}, \quad (4.5.22)$$

где

$$\varepsilon = \frac{\gamma_I^2 C_S}{\gamma_S^2 C_I} = \frac{S(S+1)N_S}{I(I+1)N_I}. \quad (4.5.23)$$

**Окончательно** намагниченность спинов  $S$  оказывается равной

$$M_S^{(1)} = \beta_1 C_S B_{1S} = \frac{\gamma_I}{\gamma_S} (1 + \varepsilon)^{-1} \beta_L C_S B_0. \quad (4.5.24)$$

Таким образом, усиление относительно намагниченности спинов  $S$  в равновесии запишется в виде

$$\eta = M_S^{(1)} / M_S^{(0)} = (\gamma_I / \gamma_S) (1 + \varepsilon)^{-1}. \quad (4.5.25)$$

При кросс-поляризации от распространенных спинов  $I$  к редким спинам  $S$  имеем  $\varepsilon \ll 1$ , и, следовательно, увеличение чувствительности определяется отношением гиромангнитных отношений. Так, при кросс-поляризации от протонов к углероду-13 или азоту-15 могут быть получены коэффициенты усиления, равные соответственно 4 и 10. Эти коэффициенты немного больше, чем в случае эффекта Оверхаузера, но они не достигают максимальной величины, прогнозируемой при адиабатическом переносе. Однако следует заметить, что только малая часть поляризации спинов  $I$  переносится к спинам  $S$  и остаточная намагниченность спинов  $I$  дается выражением

$$M_I^{(1)} = M_I^{(0)} (1 + \varepsilon)^{-1}. \quad (4.5.26)$$

Эта остаточная намагниченность может быть использована в экспериментах с многократными контактами между двумя спиновыми

системами, когда намагниченность спинов  $I$  удерживается в течение длительного периода, а  $S$ -намагниченность повторно увеличивается кросс-поляризацией и в промежутках наблюдается спад сигнала свободной индукции спинов  $S$  (рис. 4.5.1, б).

Эксперименты с многократным контактом могут быть использованы также для косвенного наблюдения спинов  $S$  при регистрации спада  $I$ -намагниченности, как это показано на рис. 4.5.1, в [4.176]. Методы многократного контакта чувствительны к  $T_{1\rho}$ -спаду  $I$ -намагниченности в условиях спин-локинга. Константа скорости этого спада может быть изменена в эксперименте, схематически показанном на рис. 4.5.1, г. Если процессы  $T_{1\rho}$  имеют столь большую скорость, что многократные контакты неэффективны, то целесообразно использовать восстанавливающий импульс [4.184], который в интервале между экспериментами восстанавливает намагниченность вдоль оси  $z$  (рис. 4.5.1, д).

В большинстве случаев увеличение чувствительности, получаемое при одном контакте, больше, чем это следует из (4.5.25), поскольку время между экспериментами может быть уменьшено благодаря тому, что восстановление соответствующей намагниченности спинов  $I$  в интервале между экспериментами происходит с  $T_{1I}$ , которое во многих случаях значительно меньше  $T_{1S}$ .

Не вдаваясь в подробные расчеты константы скорости кросс-поляризации  $1/T_{IS}$ , заметим, что эта скорость пропорциональна квадрату дипольных взаимодействий  $IS$  [4.182, 4.183]. Если преобладают парные взаимодействия  $IS$ , то константа скорости имеет характерную  $(1 - 3\cos^2\theta_{IS})^2$  зависимость от ориентации (полярного угла  $\theta_{IS}$ ) междядерного вектора  $r_{IS}$  относительно магнитного поля. В спектре порошка для областей с различной ориентацией эффективность кросс-поляризации оказывается различной. В частности, во многих случаях существует «дырка» в форме линии, соответствующая ориентации  $IS$ -вектора под магическим углом. Однако интенсивность и форма сигналов спектров, полученных при кросс-поляризации, вообще говоря, непредсказуемы.

Для объяснения эффекта кросс-поляризации в жидкостях [4.178 — 4.181] и твердых телах с разрешенным дипольным расщеплением [4.185] необходимо полное квантовомеханическое рассмотрение молекулярной спиновой системы. Мы ограничимся обсуждением двухспиновой системы  $IS$ , основные особенности которой сохраняются и для более сложных систем.

Рассмотрим гамильтониан  $\mathcal{H}$  в дважды вращающейся системе координат с частотами двух приложенных РЧ-полей:

$$\mathcal{H} = \Omega_I I_z + \Omega_S S_z + 2\pi J_{IS} I_z S_z + \omega_{1I} I_x + \omega_{1S} S_x, \quad (4.5.27)$$

где  $\Omega_I$  и  $\Omega_S$  — расстройки, а  $\omega_{1I}$  и  $\omega_{1S}$  — амплитуды РЧ-полей. Удобно перейти к гамильтониану в наклонной системе координат, в которой два эффективных поля

$$\Omega_{I\text{эфф}} = (\Omega_I^2 + \omega_{1I}^2)^{\frac{1}{2}} \quad \text{и} \quad \Omega_{S\text{эфф}} = (\Omega_S^2 + \omega_{1S}^2)^{\frac{1}{2}} \quad (4.5.28)$$

направлены вдоль новой  $z$ -оси [4.179]

$$\begin{aligned} \mathcal{H}_{\text{эфф}} = & \Omega_{I\text{эфф}} I_z + \Omega_{S\text{эфф}} S_z + \cos \theta_I \cos \theta_S 2\pi J_{IS} I_z S_z + \\ & + \frac{1}{4} \sin \theta_I \sin \theta_S 2\pi J_{IS} [I^+ S^- + I^- S^+]. \end{aligned} \quad (4.5.29)$$

Спин-локинг  $I$ -намагниченности ориентирует ее параллельно эффективному полю  $\Omega_{I\text{эфф}}$ . Таким образом, начальное состояние в наклонной системе координат пропорционально  $I_z$ . Этот член не коммутирует с гамильтонианом  $\mathcal{H}_{\text{эфф}}$  и поэтому эволюционирует со временем. Показано, что оператор плотности эволюционирует в пространстве, задаваемом четырьмя ортогональными однопереходными операторами

$$\begin{aligned} I_z^{(1,4)} &= \frac{1}{2} (I_z + S_z), \\ I_z^{(2,3)} &= \frac{1}{2} (I_z - S_z), \\ I_x^{(2,3)} &= \frac{1}{2} (I^+ S^- + I^- S^+), \\ I_y^{(2,3)} &= -\frac{i}{2} (I^+ S^- - I^- S^+). \end{aligned} \quad (4.5.30)$$

Эволюция может быть представлена как вращение вектора разности намагниченностей в трехмерном подпространстве перехода (2, 3) начиная с  $(1/2)(I_z - S_z)$ , в то время как суммарная намагниченность, пропорциональная  $(1/2)(I_z + S_z)$ , остается неизменной.

Частота прецессии  $\omega_p$  дается выражением

$$\omega_p = [(\Omega_{I\text{эфф}} - \Omega_{S\text{эфф}})^2 + (\pi J_{IS} \sin \theta_I \sin \theta_S)^2]^{\frac{1}{2}}, \quad (4.5.31)$$

где углы наклона эффективных полей  $\theta_I$  и  $\theta_S$  равны

$$\theta_I = \arctg(\omega_{1I}/\Omega_I), \quad \theta_S = \arctg(\omega_{1S}/\Omega_S). \quad (4.5.32)$$

Нас интересует  $z$ -компонента  $\langle I_z^{(2,3)} \rangle$ . В начале периода кросс-поляризации вектор состояния направлен вдоль положительного направления оси  $z$ . Полный перенос намагниченности к спинам  $S$  будет соответствовать изменению направления вектора состоя-

ния на противоположное, а именно вдоль  $-z$ , т. е. приведет к  $\langle I_z^{(2,3)} \rangle(\tau_m) = -\langle I_z^{(2,3)} \rangle(0)$ . Очевидно, это возможно, только если ось поворота лежит в плоскости  $xy$ . Определив угол  $\phi$ :

$$\operatorname{tg} \phi = \frac{\pi J_{IS} \sin \theta_I \sin \theta_S}{\Omega_{I\text{эфф}} - \Omega_{S\text{эфф}}}, \quad (4.5.33)$$

приходим к следующим коэффициентам при интересующих нас двух компонентах намагниченности:

$$a_{I_z}(\tau_m) = 1 - \sin^2 \phi \sin^2(\omega_p \tau_m / 2) \quad (4.5.34)$$

и

$$a_{S_z}(\tau_m) = \sin^2 \phi \sin^2(\omega_p \tau_m / 2). \quad (4.5.35)$$

Очевидно, полный перенос может быть осуществлен при  $\phi = \pi/2$ , что возможно лишь при точном выполнении соотношения Хартманна — Хана, т. е. когда

$$\Omega_{I\text{эфф}} = \Omega_{S\text{эфф}}. \quad (4.5.36)$$

Отсюда видно, что для изолированной двухспиновой системы кросс-поляризация представляет собой периодический осциллирующий процесс. В действительности существуют механизмы, которые вызывают затухание осцилляций и приводят к состоянию

$$a_{S_z}(\infty) = a_{I_z}(\infty) = \frac{1}{2} \quad (4.5.37)$$

с равной поляризацией обоих спинов. Это затухание может быть вызвано неоднородностями РЧ-полей, релаксацией и взаимодействиями с другими спинами.

Из выражения (4.5.33) видно, что константа взаимодействия  $J_{IS}$  определяет меру выполнения условия Хартманна — Хана. Учитывая то, что для большого диапазона расстроек приходится использовать сильные РЧ-поля, это условие может быть очень жестким. Этим объясняется то, почему при рассмотрении изотропных жидкостей, в которых  $J_{IS}$  много меньше, чем в твердых телах, отдают нередко предпочтение другим методам переноса намагниченности.

Поскольку кросс-поляризация с фазой РЧ-поля вдоль оси  $y$  во вращающейся системе координат переносит только компоненту  $I_y$  намагниченности распространенных спинов, данное явление можно использовать как фазочувствительный детектор для наблюдения эволюции поперечной  $I$ -намагниченности. Эту идею можно реали-

зовать в схемах двумерных экспериментов, например, как показано на рис. 4.5.1,е. В этом случае прецессия спинов  $I$  модулирует наблюдаемую  $S$ -намагниченность, что можно использовать для косвенной регистрации спектра спинов  $I$  [4.178, 4.179, 4.186, 4.187]. Более подробно такие эксперименты мы рассмотрим в разд. 8.5.6.

Эксперименты Хартманна — Хана требуют весьма сложной аппаратуры. С целью получения необходимого спин-локинга нужны сильные РЧ-поля, которые в твердых телах должны превышать локальные  $B_{SL}$  и  $B_{IL}$  поля, задаваемые соответствующими дипольными полями, а в жидкостях должно быть больше максимальных расстройек (химических сдвигов). Обычно индукция магнитного поля должна быть порядка 10 — 20 Гс, для чего требуются передатчики мощностью 200 — 1000 Вт. Времена кросс-поляризации могут быть порядка 20 мс, что предъявляет особые требования к датчику спектрометра.

Для эффективной кросс-поляризации отклонение от соотношения Хартманна-Хана должно быть меньше дипольной ширины линий спинов  $I$  и  $S$ . В образцах с узкими резонансными линиями это условие трудно выполнимо. Для гарантии его выполнения во всем объеме образца необходима катушка датчика, настроенная на обе частоты облучающих полей  $B_{II}$  и  $B_{IS}$ .

#### 4.5.4. Адиабатический перенос поляризации

Обсуждавшиеся в предыдущих разделах процессы переноса далеко не адиабатические и не позволяют достичь оптимальной эффективности переноса. Рассмотрим здесь кратко некоторые из предложенных способов оптимального адиабатического и обратимого переноса намагниченности.

В твердых телах адиабатический перенос поляризации между спинами двух сортов осуществим посредством адиабатического размагничивания и перемагничивания во вращающейся системе координат [4.145, 4.146]. По аналогии с начальным шагом в кросс-поляризации по Хартманну — Хану  $I$ -намагниченность сначала захватывается в силу эффекта спин-локинга вдоль РЧ-поля. Затем амплитуда РЧ-поля адиабатически медленно уменьшается до нуля, так что система постоянно находится около положения равновесия. Во время этого процесса теплоемкость  $C_I B_I^2$  зеemanовского взаимодействия уменьшается до нуля, а теплоемкость дипольного резервуара  $(C_I + C_S) B_I^2$  остается постоянной ( $B_I$  — эффективное локальное поле). Поэтому полная спиновая энтропия передается дипольному порядку. На последнем этапе амплитуда РЧ-поля, приложенного к

спинам  $S$ , адиабатически увеличивается от нуля до величины, превышающей локальное поле  $B_L$ . Это создает намагниченность спинов  $S$ . Фактически в итоге вся спиновая энтропия концентрируется в зеемановском взаимодействии спинов  $S$ , и таким образом может быть достигнут оптимальный перенос намагниченности, определяемый формулами (4.5.10) — (4.5.12).

На практике во многих случаях идеальной эффективности переноса намагниченности достичь невозможно. Установление термодинамического равновесия между дипольными и зеемановскими резервуарами может быть чрезвычайно медленным, в частности когда  $B_{II}$  или  $B_{IS} \gg B_L$ , что делает сохраняющие энергию флип-флоп процессы маловероятными. Поэтому адиабатический перенос требует очень медленного изменения РЧ-полей, так что за это время релаксация  $T_{1\rho}$  может привести к необратимому спаду намагниченности.

В отличие от кросс-поляризации по Хартманну — Хану при адиабатическом переносе нет необходимости согласовывать амплитуды РЧ-полей, что делает допуски на условия эксперимента менее критичными. Реально же осуществить заданное изменение амплитуд РЧ-поля трудно, особенно при использовании нелинейных усилителей мощности. В таком случае можно применить импульсный вариант адиабатического размагничивания, когда изменяется *средняя* напряженность РЧ-поля [4.297]. Кроме того, процесс адиабатического размагничивания можно заменить импульсной последовательностью Джинера — Бройкаерта [4.298], хотя и за счет некоторой потери чувствительности.

В изотропных жидкостях для адиабатического переноса можно использовать скалярные спин-спиновые взаимодействия [4.180, 4.181]. После спин-локинга спинов  $I$  РЧ-поле  $B_{II}$  этих спинов уменьшается до нуля, одновременно с этим РЧ-поле  $B_{IS}$  спинов  $S$  увеличивается таким образом, что в середине этого процесса выполняется условие Хартманна — Хана. Такой метод лучше всего интерпретировать как эксперимент с антипересечением уровней, приводящий к обмену населенностями состояний  $|\alpha\beta\rangle$  и  $|\beta\alpha\rangle$  в двухспиновой системе  $IS$ . Это эквивалентно полному переносу поляризации от спинов  $I$  к спинам  $S$ . Критичности к согласованию РЧ-полей можно опять избежать, и общая эффективность процесса оказывается неплохой, хотя достичь полного переноса энтропии в системах с эквивалентными спинами  $I$  невозможно. Вместе с тем эксперименты по адиабатическому переносу предъявляют особые требования к величине мощности РЧ-поля. Применение импульсных методов, рассматриваемых в двух последующих разделах, позволяет полностью избежать этой проблемы.

### 4.5.5. Перенос поляризации РЧ-импульсами

В описанных выше методах применялось облучение РЧ-полем в течение длительного периода времени, за которое скалярные или дипольные взаимодействия приводят к переносу поляризации. В импульсных методах, рассматриваемых в данном разделе, прецессии под действием внешних возмущений и гамильтониана спин-спиновых взаимодействий разделены во времени. Свободная прецессия в спин-спиновых полях необходима для создания коррелированного состояния спинов  $I$  и  $S$  в форме противофазной когерентности спинов  $I$ . Затем это состояние парой РЧ-импульсов преобразуется в противофазную когерентность спинов  $S$ , которая при желании может быть рефокусирована последующим периодом свободной прецессии.

На языке операторов базисный эксперимент можно описать последовательностью преобразований

$$I_{ky} \xrightarrow{(\pi/2)2I_{kz}S_{mz}} -2I_{kx}S_{mz} \xrightarrow{(\pi/2)I_{ky}} 2I_{kz}S_{mz} \xrightarrow{(\pi/2)S_{my}} 2I_{kz}S_{mx} \xrightarrow{(\pi/2)2I_{kz}S_{mz}} S_{my}. \quad (4.5.38)$$

Таким образом может быть достигнут полный перенос поляризации в двухспиновой системе.

Мы более подробно обсудим процесс переноса поляризации в результате последовательности, показанной на рис. 4.5.2. Эта последовательность имеет название INEPT (Insensitive Nuclei Enhanced by Polarization Transfer — усиление нечувствительных ядер переносом поляризации) [4.150, 4.151], и ее можно считать производным методом от метода гетероядерной двумерной корреляционной спектроскопии (см. разд. 8.5). В системе с одним распространенным спином  $I_k$  и одним редким спином  $S_m$  оператор плотности в равновесии может быть записан в виде (опуская общие постоянные множители)

$$\sigma^{\text{eq}} = I_{kz} + \frac{\gamma_S}{\gamma_I} S_{mz}. \quad (4.5.39)$$

После первого импульса  $(\pi/2)_x^I$  получим

$$\sigma_1 = -I_{ky} + \frac{\gamma_S}{\gamma_I} S_{mz}. \quad (4.5.40)$$

Результирующее влияние интервала  $\tau$  на рис. 4.5.2, *a* с двумя одно-временными  $\pi$ -импульсами может быть описано последовательно-

тью преобразований, аналогичных (4.4.79):

$$\sigma_1 \xrightarrow{\pi \sum I_{ky}} \xrightarrow{\pi S_{my}} \xrightarrow{\sum \pi J_{km} \tau 2J_{kz} S_{mz}} \sigma_2. \quad (4.5.41)$$

Для двухспиновой системы непосредственно перед последней парой импульсов на рис. 4.5.2, *a* получаем

$$\sigma_2 = +I_{ky} \cos \pi J_{km} \tau - 2I_{kx} S_{mz} \sin \pi J_{km} \tau - \frac{\gamma_S}{\gamma_I} S_{mz}. \quad (4.5.42)$$

После  $(\pi/2)_\varphi$ -импульса с фазой  $\varphi = \pm \pi/2$  (т. е. вдоль  $\pm y$ -оси) имеем

$$\sigma_3(\varphi = \pm \pi/2) = +I_{ky} \cos \pi J_{km} \tau \pm 2I_{kz} S_{mz} \sin \pi J_{km} \tau - \frac{\gamma_S}{\gamma_I} S_{mz} \quad (4.5.43),$$

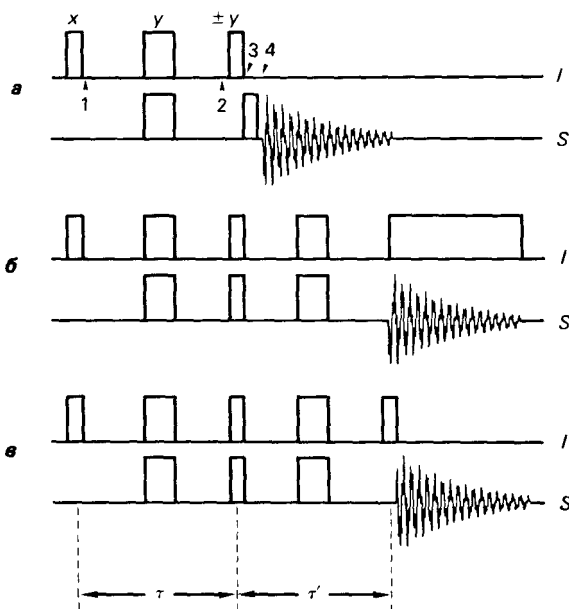


Рис. 4.5.2. *a* — последовательность РЧ-импульсов для переноса поляризации в гетероядерных системах (INEPT) рассматривается в тексте; узкий импульс соответствует углу поворота на  $\pi/2$ , а широкий — углу поворота на  $\pi$ ; *b* — аналогичная последовательность с периодом рефокусировки и развязкой в период регистрации (INEPT с рефокусировкой); *в* — последовательность с интервалом рефокусировки и очищающим импульсом, но без развязки от протоионов (INEPT<sup>+</sup>), которая позволяет получать неискаженные амплитуды мультиплетов.

и после завершающего  $(\pi/2)_x^S$ -импульса получаем

$$\sigma_4(\varphi = \pm \pi/2) = +I_{ky} \cos \pi J_{km} \tau \mp 2I_{kz} S_{my} \sin \pi J_{km} \tau + \frac{\gamma_S}{\gamma_I} S_{my}. \quad (4.5.44)$$

В этом выражении последнее слагаемое происходит от «исходной»  $S$ -поляризации; его можно исключить вычитанием результатов двух экспериментов с чередующимися фазами, что приводит к следующим наблюдаемым:

$$\begin{aligned} \sigma^{\text{набл}} &= \frac{1}{2} \left[ \sigma_4\left(\varphi = +\frac{\pi}{2}\right) - \sigma_4\left(\varphi = -\frac{\pi}{2}\right) \right] = \\ &= -2I_{kz} S_{my} \sin \pi J_{km} \tau. \end{aligned} \quad (4.5.45)$$

Это выражение определяет противофазную одноквантовую когерентность редких спинов. Фурье-преобразование сигнала индукции дает два пика при  $\Omega_m \pm \pi J_{km}$  с противоположными фазами и одинаковыми амплитудами. Если пренебречь релаксацией и спин-спиновыми взаимодействиями с другими ядрами, то очевидно, что при  $\tau = (2J_{km})^{-1}$  амплитуда в выражении (4.5.45) больше по сравнению с исходным сигналом  $S_{my}$  в (4.5.44) в  $\gamma_I/\gamma_S$  раз. Это преимущество в чувствительности еще больше возрастает для систем, у которых  $T_1^I < T_1^S$ , поскольку эксперимент может повторяться с интервалом порядка  $T_1^I$ . На рис. 4.5.3 показан пример, когда экспериментально было получено 17-кратное увеличение чувствительности при переносе поляризации от  $^1\text{H}$  к  $^{15}\text{N}$  ( $\gamma_I/\gamma_S \approx 10$ ).

Нетрудно показать, что для систем с двумя протонами  $I_k$  и  $I_l$  наблюдаемая в разностном эксперименте  $S$ -намагниченность запишется в виде

$$\begin{aligned} \sigma^{\text{набл}} &= -2I_{kz} S_{my} \sin \pi J_{km} \tau \cos \pi J_{kl} \tau - \\ &- 2I_{lz} S_{my} \sin \pi J_{lm} \tau \cos \pi J_{kl} \tau. \end{aligned} \quad (4.5.46)$$

Хотя за счет переноса поляризации от *обоих* протонов полный сигнал усиливается, гомоядерное взаимодействие  $J_{kl}$  может приводить к ослаблению сигнала.

Если два ядра  $I_k$  и  $I_l$  по отношению к взаимодействию с магнитным полем эквивалентны, то в выражении (4.5.46) можно положить  $J_{kl} = 0$  и  $J_{km} = J_{lm} = J$ . Таким образом, для системы  $A_2X$  получаем

$$\sigma^{\text{набл}}(A_2X) = -2(I_{1z} + I_{2z}) S_{my} \sin \pi J \tau. \quad (4.5.47)$$

Аналогичным образом систему  $A_3X$  можно рассматривать как систему  $AA'A''X$  с нулевыми гомоядерными константами спин-спинового взаимодействия, откуда находим

$$\sigma^{\text{набл}}(A_3X) = -2(I_{1z} + I_{2z} + I_{3z}) S_{my} \sin \pi J \tau. \quad (4.5.48)$$

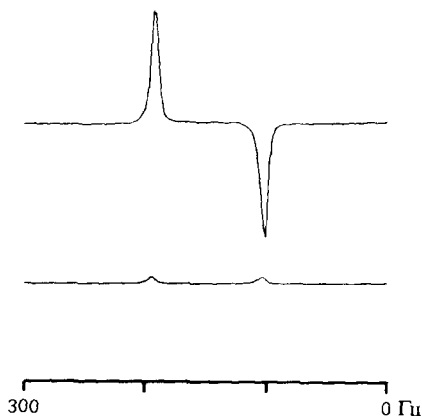


Рис. 4.5.3. Спектр азота-15 группы NH в N-ацетилвалине. Внизу: обычный спектр, полученный непосредственной регистрацией сигналов  $^{15}\text{N}$  без облучения протонов. Вверху: противофазный дублет, усиленный с помощью последовательности INEPT (рис. 4.5.2, а). Сигнал стал больше в 17 раз. В обоих случаях эксперименты были оптимизированы по чувствительности и их общая продолжительность была одинаковой.

В выражениях (4.5.45) — (4.5.48) наблюдаемая противофазная намагниченность  $-2I_{kz}S_{my}$  может быть частично преобразована в синфазную  $S_{mx}$ -намагниченность, если задержать регистрацию спада сигнала свободной индукции на интервал  $\tau'$ , как это показано на рис. 4.5.2, б. При таком INEPT-эксперименте с рефокусировкой можно наблюдать спад сигнала свободной индукции редких ядер  $S$  с развязкой от распространенных ядер  $I$ . В этом случае может наблюдаться только синфазная  $S$ -намагниченность:

$$\begin{aligned}\sigma_5^{\text{набл}}(\text{AX}) &= -S_{mx} \sin \pi J \tau \sin \pi J \tau', \\ \sigma_5^{\text{набл}}(\text{A}_2\text{X}) &= -2S_{mx} \sin \pi J \tau \sin \pi J \tau' \cos \pi J \tau', \\ \sigma_5^{\text{набл}}(\text{A}_3\text{X}) &= -3S_{mx} \sin \pi J \tau \sin \pi J \tau' \cos^2 \pi J \tau'.\end{aligned}\quad (4.5.49)$$

Зависимость амплитуд от  $\tau'$  может быть использована для идентификации  $\text{A}_n\text{X}$  групп с  $n = 1, 2, 3$ , хотя для этой цели, по-видимому, более подходят эксперименты с вовлечением многоквантовой когерентности (см. разд. 4.5.6).

Для получения спектра редких спинов  $S$  со спин-спиновым расщеплением следует рассмотреть дополнительные противофазные члены. Невозможно подобрать интервал  $\tau'$  для систем, содержащих дублеты, триплеты и квартеты так, чтобы осталась только синфазная  $S_{mx}$ -намагниченность. В эксперименте  $\text{INEPT}^+$  [4.164],

показанном на рис. 4.5.2, в, добавлен дополнительный «очищающий»  $\pi/2$ -импульс, приложенный к спидам  $I$  в начале периода регистрации. Этот импульс преобразует все противофазные составляющие типа  $2I_{1z}S_{my}$ ,  $4I_{1z}I_{2z}S_{mx}$  и  $8I_{1z}I_{2z}I_{3z}S_{my}$  в ненаблюдаемую многоквантовую когерентность и сохраняет только синфазную  $S_{mx}$ -намагниченность с неискаженным отношением амплитуд 1:2:1 и 1:4:4:1 для триплетов и квартетов. Преимущество такого метода иллюстрирует пример, показанный на рис. 4.5.4.

Хотя для объяснения более тонких эффектов лучше подходит представленное выше операторное рассмотрение, основной процесс

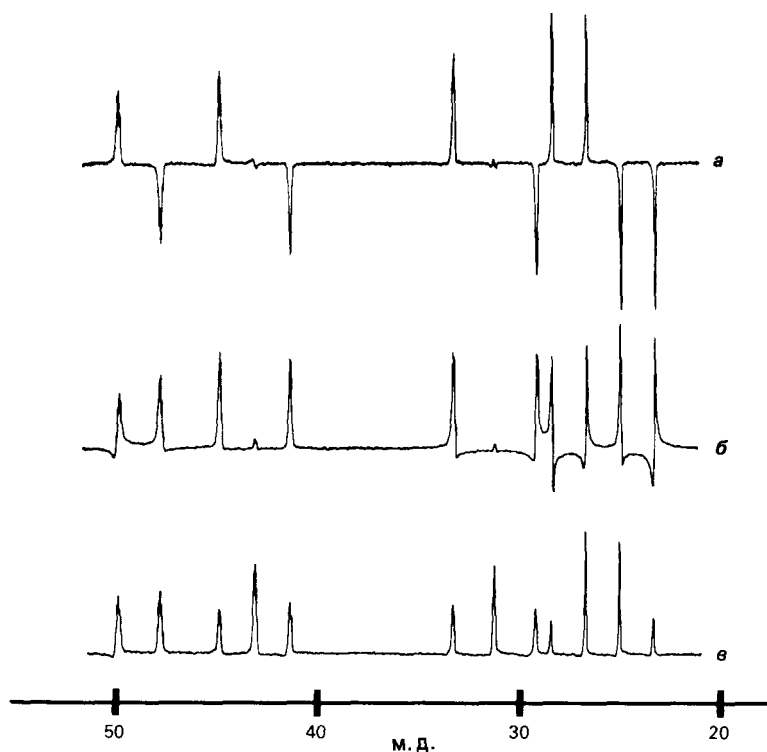


Рис. 4.5.4. Спектры ЯМР углерода-13 1,3-дибромбутана. *a* — противофазный мультиплет, полученный с помощью основной последовательности INEPT (рис. 4.5.2, *a*); *b* — частично сфазированный мультиплет, полученный с помощью последовательности INEPT с рефокусировкой (рис. 4.5.2, *b*) без развязки от протонов в период регистрации; заметим, что квартет с центром при 26 м.д. представляет собой смесь сигналов дисперсии и поглощения и что центральная компонента триплета с центром 43 м.д. отсутствует; *v* — спектр в чистой фазе поглощения с нормальными биномиальными интенсивностями мультиплетов, полученный с помощью последовательности INEPT<sup>+</sup> (рис. 4.5.2, *v*). (Из работы [4.164].)

переноса намагниченности нетрудно понять с помощью полуклассической векторной модели. Состояние системы в конце периода  $\tau$ , которое формально описывается выражением (4.5.42), принимает простую форму, если  $\tau = (2J_{km})^{-1}$  и если разница населенностей между уровнями энергии редких спинов  $S$  пренебрежимо мала:

$$\sigma_2 = -2I_{kx}S_{mz}. \quad (4.5.50)$$

В рамках полуклассической модели произведение  $2I_{kx}S_{mz}$  соответствует двум векторам протонной намагниченности, направленным в противоположные стороны вдоль осей  $\pm x$  во вращающейся системе координат. Импульс  $(\pi/2)_y$  поворачивает вектор, направленный вдоль оси  $-x$  обратно к оси  $z$ , а вектор, направленный вдоль оси  $+x$ , становится направленным вдоль оси  $-z$ . Таким образом, результирующий эффект последнего  $(\pi/2)^I$ -импульса эквивалентен эффекту, получаемому при селективной инверсии одной из компонент дублета распространенных ядер  $I$ . Результирующее распределение населенностей, формально определяемое членом  $\pm 2I_{kz}S_{mz}$  (продольный скалярный двухспиновый порядок, знак которого зависит от фазы  $\varphi = \pm \pi/2$  последнего протонного импульса), накладывается на «собственную» зеемановскую поляризацию относительно  $S$ -переходов, описываемую в выражении (4.5.43) слагаемым  $-(\gamma_S/\gamma_I)S_{mz}$ . Для пары протон/углерод-13 ( $\gamma_S/\gamma_I \approx 1/4$ ) относительные населенности непосредственно перед последним  $(\pi/2)^S$ -импульсом в последовательности INEPT-эксперимента равны

$$P_{\alpha\alpha} : P_{\alpha\beta} : P_{\beta\alpha} : P_{\beta\beta} = \begin{cases} 3 : -3 : -5 : +5 & , \quad \varphi = +\pi/2, \\ -5 : +5 : +3 : -3 & , \quad \varphi = -\pi/2. \end{cases} \quad (4.5.51)$$

В таком случае разница населенностей относительно переходов углерода-13 равна

$$\begin{aligned} (P_{\alpha\alpha} - P_{\alpha\beta}) &= \begin{cases} +6 & , \quad \varphi = +\pi/2, \\ -10 & , \quad \varphi = -\pi/2, \end{cases} \\ (P_{\beta\alpha} - P_{\beta\beta}) &= \begin{cases} -10 & , \quad \varphi = +\pi/2, \\ +6 & , \quad \varphi = -\pi/2. \end{cases} \end{aligned} \quad (4.5.52)$$

Вычисляя разность результатов, полученных в двух экспериментах с весом 1/2, получаем средние разности населенностей относительно переходов углерода-13:

$$\begin{aligned} (P_{\alpha\alpha} - P_{\alpha\beta}) &= 8, \\ (P_{\beta\alpha} - P_{\beta\beta}) &= -8. \end{aligned} \quad (4.5.53)$$

Такое распределение совершенно отлично от **больцмановского**, ко-

торое можно записать следующим образом:

$$P_{\alpha\alpha} : P_{\alpha\beta} : P_{\beta\alpha} : P_{\beta\beta} = +5 : +3 : -3 : -5, \quad (4.5.54)$$

где разности населенностей относительно переходов углерода-13 равны  $P_{\alpha\alpha} - P_{\alpha\beta} = P_{\beta\alpha} - P_{\beta\beta} = +2$ . Таким образом, селективная инверсия населенностей в INEPT-эксперименте приводит к четырехкратному усилению поляризации углерода-13.

#### 4.5.6. Перенос поляризации как метод редактирования спектров

Характерная зависимость степени переноса поляризации [см. выражения (4.5.49)] для фрагментов  $\text{CH}$ ,  $\text{CH}_2$  и  $\text{CH}_3$  от  $\tau'$  может быть использована для идентификации  $A_nX$  групп. При  $\tau' = (2J)^{-1}$  лишь группы  $A_nX$  дадут ненулевые сигналы, а при  $\tau' = 3(4J)^{-1}$  сигналы систем  $A_2X$  и  $A_3X$  будут иметь противоположные фазы. Эти три типа сигналов можно разделить, выбирая соответствующую линейную комбинацию экспериментов при различных  $\tau'$ .

Однако при более внимательном анализе выражений (4.5.49) оказывается, что такое разделение возможно, только если все группы  $A_nX$  имеют одинаковые константы спин-спинового взаимодействия. На практике изменение величины константы непосредственной связи  $J_{\text{CH}}$  приводит к неполному разделению. Был предложен более совершенный метод, названный DEPT (аббревиатура англ. слов Distortionless Enhancement by Polarization Transfer — усиление переносом поляризации без искажений) [4.162, 4.163]. Этот метод позволяет достичь более надежного разделения фрагментов  $\text{CH}$ ,  $\text{CH}_2$  и  $\text{CH}_3$  по зависимости сигналов от угла поворота  $\beta$  РЧ-импульса, а не по зависимости от длительности интервала свободной прецессии. Если INEPT-эксперименты можно адекватно описать с помощью полуклассических векторов намагниченности, то в методе DEPT участвует многоквантовая когерентность, и поэтому лучше его описать с помощью оператора плотности.

На рис. 4.5.5,а показана основная импульсная последовательность для DEPT. В отличие от INEPT-эксперимента последнему  $(\beta)^I$ -импульсу *предшествует*  $(\pi/2)^S$ -импульс, который, как мы увидим, приводит к тому, что в этом эксперименте проявляется многоквантовая когерентность.

Рассмотрим действие последовательности импульсов на три системы  $\text{CH}$ ,  $\text{CH}_2$  и  $\text{CH}_3$ . Для простоты предположим, что  $\tau = (2J_{\text{CH}})^{-1}$ , и тогда получим элементы оператора плотности,

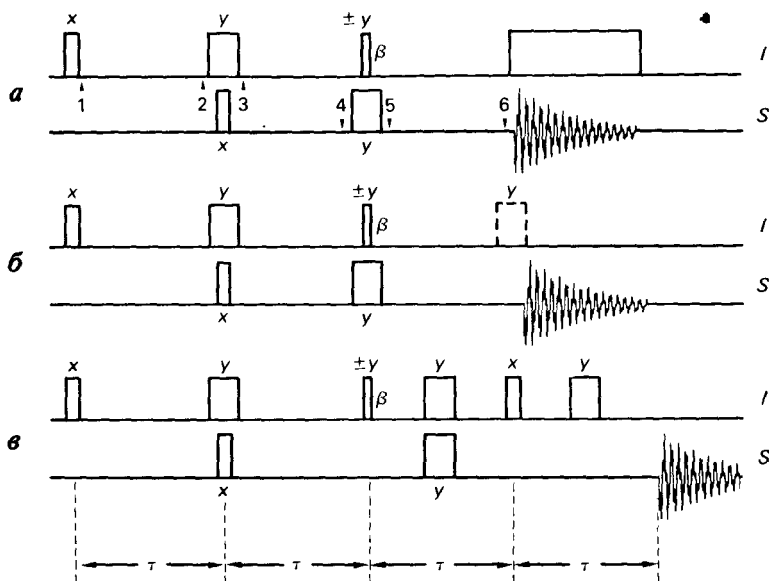


Рис. 4.5.5. *a* — основная последовательность для переноса поляризации в гетероядерных системах РЧ-импульсами (DEPT), рассматриваемая в тексте. Кроме РЧ-импульсов с изменяемым углом поворота  $\beta$ ,  $\pi/2$ - и  $\pi$ -импульсы представлены, как и на рис. 4.5.2, разной шириной; *b* — схема импульсов для DEPT<sup>+</sup> с ( $\pi$ )<sub>y</sub>-импульсом (обведен штриховой линией), добавляемым перед началом периода регистрации в каждом втором эксперименте; *c* — последовательность DEPT<sup>++</sup> (см. текст).

представленные в табл. 4.5.1. Заметим, что во всех трех системах после первого ( $\pi/2$ )<sup>S</sup>-импульса возникает *одна и та же* гетероядерная двухспиновая когерентность  $2I_{kx}S_{my}$ . В двухспиновой системе в течение второго интервала  $\tau$  эта когерентность под действием  $J_{CH}$  не изменяется, а в трех- и четырехспиновых системах член  $2I_{kx}S_{my}$  преобразуется в элементы, которые противофазны по отношению к другим протонам. Поскольку члены с поперечными компонентами  $I_{kx}$  и  $I_{ky}$  не наблюдаются в *S*-спектре, очевидно, что зависимость

Таблица 4.5.1. Составляющие оператора плотности, возникающие в DEPT-эксперименте (рис. 4.5.5, *a*), для фрагментов CH, CH<sub>2</sub> и CH<sub>3</sub> при  $\tau = (2J_{CH})^{-1}$ . Индексы  $y$   $\sigma_i$  соответствуют моментам времени, обозначенным на рисунке

|                 | $\sigma_2$      | $\sigma_3$      | $\sigma_4$                      | $\sigma_5^{\text{набл}}$                                   |
|-----------------|-----------------|-----------------|---------------------------------|------------------------------------------------------------|
| CH              | $2I_{kx}S_{mz}$ | $2I_{kx}S_{my}$ | $2I_{kx}S_{my}$                 | $\mp 2I_{kz}S_{my} \sin \beta$                             |
| CH <sub>2</sub> | $2I_{kx}S_{mz}$ | $2I_{kx}S_{my}$ | $-4I_{kx}I_{k'z}S_{mx}$         | $\mp 4I_{kz}I_{k'z}S_{mx} \sin \beta \cos \beta$           |
| CH <sub>3</sub> | $2I_{kx}S_{mz}$ | $2I_{kx}S_{my}$ | $-8I_{kx}I_{k'z}I_{k''z}S_{my}$ | $\pm 8I_{kz}I_{k'z}I_{k''z}S_{my} \sin \beta \cos^2 \beta$ |

сигнала от угла поворота  $\beta$  РЧ-импульса позволяет соответствующей линейной комбинацией спектров, полученных при различных  $\beta$  (как правило,  $\beta_1 = \pi/4$ ,  $\beta_2 = \pi/2$  и  $\beta_3 = 3\pi/4$ ), разделить сигналы фрагментов  $\text{CH}$ ,  $\text{CH}_2$  и  $\text{CH}_3$ .

Основная идея «редактирования» спектров углерода-13 путем разделения сигналов от разных фрагментов  $\text{CH}_n$  с  $n = 0, 1, 2$  и  $3$  была усовершенствована, особенно в том отношении, что появилась возможность анализировать и такие ситуации, когда  $J$  в этих фрагментах не совпадают. На рис. 4.5.6 приведен пример редактирования с помощью последовательности SEMUT-GL [4.161] спектра углерода-13, развязанного от протонов. Этот эксперимент начинается с намагниченности  $^{13}\text{C}$  и позволяет наблюдать все углероды, в том числе и четвертичные. Мы рекомендуем читателю обратиться к оригинальной литературе, где обсуждаются относительные достоинства той или иной последовательности [4.161].

Для получения с помощью последовательности DEPT редактированного спектра, *развязанного от протонов*, необходимы некоторые предосторожности, поскольку рефазировка составляющей

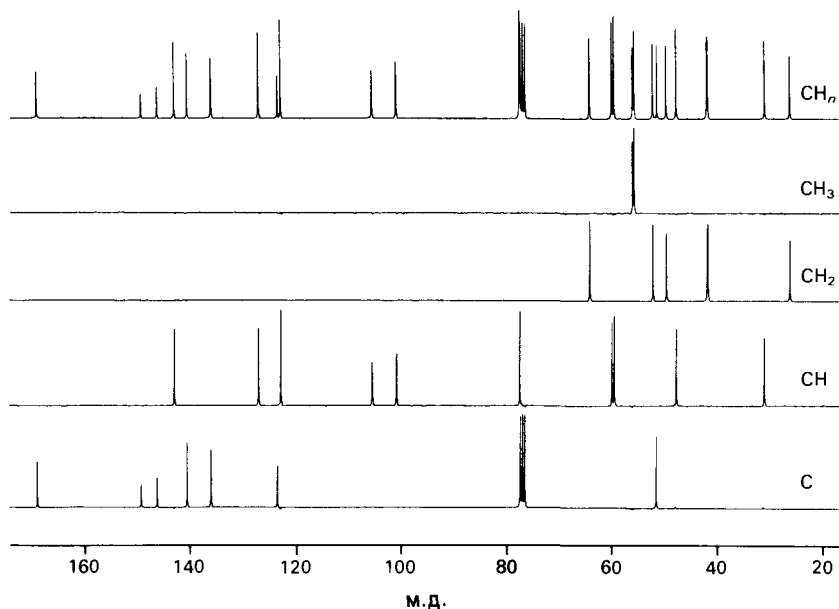


Рис. 4.5.6. Редактирование развязанного от протонов спектра углерода-13 смеси бромбензола и 2-бромтриазола, в котором  $J$ -константа меняется примерно от 125 до 192 Гц. Обратим внимание на полное разделение сигналов, соответствующих разным фрагментам  $\text{CH}_n$ , и на отсутствие наложения линий. (Из работы [4.161].)

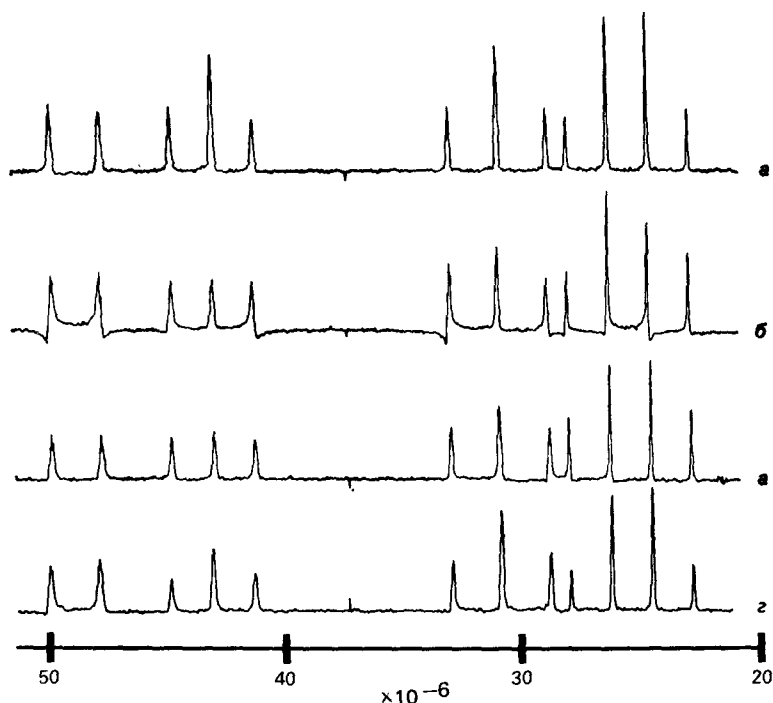


Рис. 4.5.7. Спектры углерода-13 1,3-дибромбутана без развязки от протонов, полученные при использовании переноса поляризации. *а* — основная последовательность DEPT, показанная на рис. 4.5.5, *а*, при  $\tau \approx (2J)^{-1}$  (оптимальное условие); *б* — DEPT-спектр при  $\tau \approx (4J)^{-1}$  (неоптимальное условие); отчетливо видны искажения фаз и амплитуд; *в* — последовательность DEPT<sup>+</sup>, показанная на рис. 4.5.5, *б*, при  $\tau \approx (4J)^{-1}$  (неоптимальное условие); спектр в чистой фазе поглощения, но распределение амплитуд мультиплетов небиноминальное; *з* — последовательность DEPT<sup>++</sup> (рис. 4.5.5, *в*) при  $\tau \approx (4J)^{-1}$  (неоптимальное условие) — амплитуды не искажены. (Из работы [4.164].)

$2I_{kz}S_{my}$  за время третьего интервала  $\tau$  зависит от  $J$  и от числа эквивалентных протонов. В последовательности DEPT<sup>+</sup> (рис. 4.5.5, *б*) использование в каждом втором эксперименте  $(\pi)_I^J$ -импульса непосредственно перед регистрацией позволяет удалить противофазные составляющие. Метод DEPT<sup>++</sup> (рис. 4.5.5, *в*) имеет дополнительное преимущество в том, что амплитуды мультиплетов имеют, как это видно из рис. 4.5.7, нормальное биномиальное распределение. В этом методе перед очищающим  $(\pi/2)_x$ -импульсом на частоте спинов  $I$  используется рефокусирующий импульс для спинов  $I$ , в результате чего все  $I$ -спиновые операторы, содержащиеся в гетероядерной многоквантовой когерентности, будут находиться в  $x$ -фазе и на них не будет влиять очищающий импульс [4.164].

## 4.6. Исследование динамических процессов, релаксации и химического обмена

Так как в фурье-спектроскопии эксперимент проводится во временной области, этот метод обеспечивает непосредственное наблюдение восстановления намагниченности к ее равновесному значению после возбуждения и наиболее удобен для изучения динамических процессов, таких, как релаксация и химический обмен.

Во многих системах восстановление намагниченности является многоэкспоненциальным. Его анализ является довольно сложным для химического обмена в системах с числом состояний более двух и для спин-решеточной релаксации в многоуровневых системах. В этих случаях методы двумерной обменной спектроскопии (гл. 9) часто позволяют определить скорости химического обмена  $k_{AB}$  и вероятности релаксационных переходов  $W_{\alpha\beta} = R_{\alpha\alpha\beta\beta}$  между всеми парами собственных состояний  $|\alpha\rangle$  и  $|\beta\rangle$  (см. разд. 2.3.2).

Применение селективных импульсов позволяет выполнить большое число одномерных экспериментов. При условии что спектры подвергаются селективным возмущениям, такого рода эксперименты дают информацию, аналогичную двумерным методам, описанным в гл. 9. Таким образом, в одномерных экспериментах селективный перенос поляризации позволяет изучать системы со сложным обменом и определять элементы релаксационной матрицы. Ниже приведен краткий обзор экспериментальных методов изучения динамических систем. Более подробное рассмотрение этого вопроса можно найти в работах [4.188 — 4.191].

### 4.6.1. Продольная релаксация

В обычном эксперименте измерение  $T_1$  состоит в том, что после начального возбуждения регистрируется восстановление  $z$ -намагниченности. Возбуждение может быть селективным или неселективным. Для полного описания релаксационной матрицы обычно требуется комбинация большого числа экспериментов с различными селективными возмущениями [4.188]. Некоторые из самых простых экспериментов для измерений  $T_1$  приведены на рис. 4.6.1.

#### 4.6.1.1. Методы восстановления инверсии

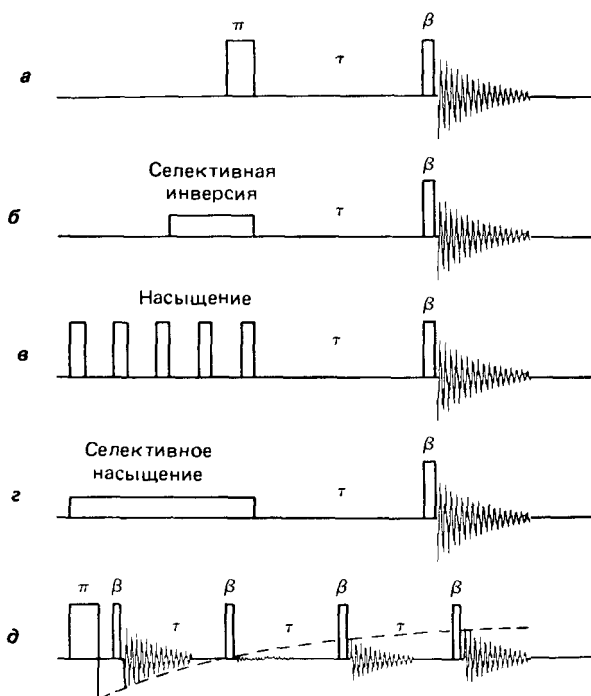
Максимальное отклонение от положения равновесия получают инверсией  $z$ -намагниченности с помощью селективного или неселективного  $\pi$ -импульса [4.192 — 4.194]. Восстановление к равновесию

регистрируется через интервал  $\tau$  с помощью «зондирующего импульса» с углом поворота  $\beta$ , который создает поперечную намагниченность. Для систем изолированных спинов мы имеем

$$M_x(\tau) = \{M_z(0_+) \exp(-\tau/T_1) + M_0[1 - \exp(-\tau/T_1)]\} \sin \beta. \quad (4.6.1)$$

Для отдельного спина необходимо определить три параметра: равновесное значение намагниченности  $M_0$ , намагниченность  $M_z(0_+)$  после импульса инверсии и время продольной релаксации  $T_1$ . Если к системе, находящейся полностью в равновесии, был приложен идеальный  $\pi$ -импульс, то  $M_z(0_+) = -M_0$  и выражение (4.6.1) принимает вид

$$M_x(\tau) = M_0[1 - 2 \exp(-\tau/T_1)] \sin \beta. \quad (4.6.2)$$



**Рис. 4.6.1.** Измерение времени продольной релаксации и обменных процессов. *а* — неселективная инверсия с восстановлением; *б* — селективная инверсия-восстановление; *в* — неселективное насыщение-восстановление; *г* — селективное насыщение-восстановление; *д* — восстановление насыщения за одно прохождение. Схема на рис. *б* очень похожа на ту, которая применяется в обменной 2М-спектроскопии (гл. 9) и может быть использована для измерений нестационарного эффекта Оверхаузера и для селективного переноса поляризации в системах с обменом. Схему на рис. *г* можно использовать для переноса насыщения и, если  $\tau = 0$ , для изучения эффекта Оверхаузера.

Время релаксации  $T_1$  можно вычислить подгонкой двух или трех параметров.

В системах изолированных спинов, для которых справедливы приведенные выше уравнения, угол поворота «зондирующего» импульса может быть выбран равным  $\beta = \pi/2$ . Однако в связанных системах эффект смешивания такого импульса приводит к потере информации [4.131]. Как показано в разд. 4.4.3, при малых углах поворота ( $0 < \beta \ll \pi/2$ ) интенсивности линий оказываются пропорциональными разностям населенностей соответствующих переходов, что позволяет наблюдать процессы релаксации в многоуровневых системах.

Используя зондирующие импульсы с малым углом поворота  $\beta$ , можно получить всю кривую восстановления  $T_1$  в одном эксперименте. Это может быть достигнуто с помощью метода измерения  $T_1$  за одно прохождение [4.195, 4.196], как показано на рис. 4.6.1, д. Если  $M_z(0_+)$  представляет собой продольную намагниченность после  $\pi$ -импульса, то восстановление дается выражением

$$M_z(n\tau) - M_\infty = (M_z(0_+) - M_0) \exp\{-n\tau/T_1^*\}, \quad (4.6.3)$$

где  $n\tau$  — интервал между  $\pi$ -импульсом и  $(n+1)$ -м зондирующим импульсом,  $T_1^*$  — кажущееся время релаксации:

$$\frac{1}{T_1^*} = \frac{1}{T_1} - \frac{\ln \cos \beta}{\tau}, \quad (4.6.4)$$

тогда как  $M_\infty$  — стационарная намагниченность, полученная после большого числа  $\beta$ -импульсов [см. выражение (4.2.34)]:

$$M_\infty = M_0 \frac{1 - \exp(-\tau/T_1)}{1 - \exp(-\tau/T_1) \cos \beta}. \quad (4.6.5)$$

Если  $\beta \approx \pi/2$ , то стационарное состояние достигается слишком быстро, в то время как при малых углах неизбежна потеря чувствительности. Приемлемый компромисс достигается при  $\beta \approx 30^\circ$ .

Точность инверсии продольной намагниченности может быть увеличена путем использования составных импульсов (разд. 4.2.7). Импульсная последовательность, описываемая выражением (4.2.55), позволяет компенсировать как эффекты, связанные с неоднородностью РЧ-поля, так и эффекты расстройки от резонанса.

На практике инвертирующий импульс (независимо от того, составной он или нет) создает определенную поперечную намагниченность, которая при  $\tau < T_2$  может интерферировать с намагниченностью, получающейся после зондирующего импульса. В системе

взаимодействующих спинов первый импульс может также возбуждать нежелательную многоквантовую когерентность, особенно если данная система не приходит в полное равновесие до подачи импульса. Получающиеся в результате артефакты могут быть устранены циклированием фазы [4.197, 4.198]. Одноквантовая интерференция, которая, согласно терминологии разд. 6.3, соответствует путям переноса когерентности  $p = 0 \rightarrow \pm 1 \rightarrow -1$ , может быть устранена одновременным изменением фазы зондирующего импульса и фазы приемника. Двухквантовая интерференция ( $p = 0 \rightarrow \pm 2 \rightarrow -1$ ) может быть устранена с помощью цикла из  $N \geq 3$  шагов. Применение четырех шагов цикла позволяет устранить интерференцию на интервале  $\tau$ , связанную с  $p = \pm 1, \pm 2$  и  $\pm 3$  [4.198].

Интерференция поперечной намагниченности и многоквантовой когерентности может быть также устранена с помощью импульсов градиента поля, как показано в разд. 4.2.6.1. Однако следует помнить, что потеря фазовой когерентности, вызванная неоднородностью поля, обратима, если не прошло достаточно времени для трансляционной диффузии спинов в поле с градиентом.

Если интервал времени  $T$  между экспериментами недостаточен для полного восстановления намагниченности, то могут возникать систематические ошибки [4.199]. В случае когда поперечная намагниченность между экспериментами полностью спадает или искусственно устраняется, можно получить точные значения  $T_1$ , даже если величина интервала  $T$  становится значительно меньше той, которая необходима для получения пренебрежимо малой интерференции ( $T > 5T_1$ ). Используя зондирующие импульсы с  $\beta = \pi/2$  точно, можно получить полностью насыщенное состояние, которое восстанавливается за каждый период ожидания  $T$  в одинаковой степени. Этот метод был назван методом «быстрой инверсии с восстановлением» [4.200 — 4.202].

#### 4.6.1.2. Методы восстановления насыщения

Интерференции последовательных сканов можно совсем избежать с помощью метода восстановления насыщения, использующего последовательность на рис. 4.6.1, в [4.203]. В самом простейшем случае с помощью  $\pi/2$ -импульса или составного импульса типа рассмотренного в разд. 4.2.7.1 намагниченность устанавливают в поперечной плоскости. Поперечную компоненту намагниченности уничтожают либо с помощью импульса градиента поля, либо с помощью циклирования фазы. В другом методе (что более надежно) для насыщения спинов может быть использована серия неселектив-

ных импульсов. Восстановление намагниченности производится в соответствии с выражением (4.6.2), за исключением лишь того, что в этом выражении отсутствует множитель 2:

$$M_x(\tau) = M_0[1 - \exp\{-\tau/T_1\}]\sin \beta. \quad (4.6.6)$$

Метод восстановления насыщения требует меньшего времени, поскольку в этом случае нет необходимости в большой задержке  $T$  между экспериментами, однако из-за трудностей достижения полного насыщения могут возникать погрешности, особенно в системах взаимодействующих спинов и в тех случаях, когда необходимо возбуждать широкий диапазон частот. Насыщение может быть неэффективным, если появляются эффекты спин-локинга.

#### 4.6.1.3. Последовательное насыщение

Можно измерить время релаксации  $T_1$  с помощью простой последовательности эквидистантных  $\beta$ -импульсов, изучая насыщение как функцию либо интервала между импульсами (так называемый метод «последовательного насыщения» [4.204]), либо угла  $\beta$  (метод «переменного угла нутации» [4.205 — 4.207]). Эти методы дают надежные результаты только в тех случаях, когда поперечная интерференция полностью подавлена за счет диффузии спинов в градиентных (импульсных) полях.

#### 4.6.1.4. Селективные возмущения

Как показано на рис. 4.6.1, в обоих экспериментах восстановления инверсии и восстановления насыщения могут использоваться селективные или полуселективные РЧ-импульсы так, чтобы воздействовать соответственно на отдельные линии или отдельные мультиплеты [4.188, 4.208]. Такого типа эксперимент пригоден для изучения процессов как медленного химического обмена, так и кросс-релаксации.

Применительно к системам с химическим обменом последовательность на рис. 4.6.1,б часто рассматривается как метод Хоффмана — Форсена [4.209 — 4.211]. Для простоты рассмотрим систему с двумя состояниями А и В, находящуюся в химическом и магнитном равновесии. Путем селективной инверсии спинов А можно получить неравновесное состояние в начале периода восстановления с  $M_z^A(\tau = 0) = -M_0^A$  и  $M_z^B(\tau = 0) = M_0^B$ . Как показано на рис. 4.6.2 [4.212], «метка» (т. е. инверсия) состояния А частично передается состоянию В через обмен и кросс-релаксацию. Этот эксперимент не-

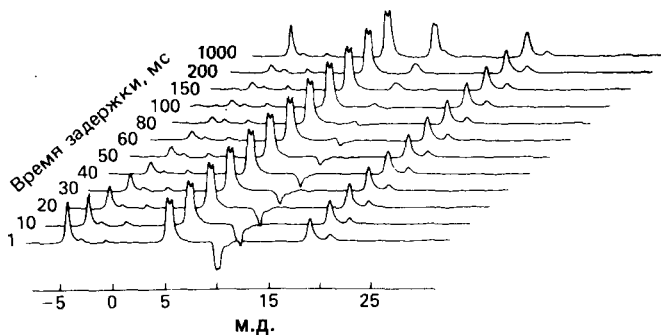


Рис. 4.6.2. Селективная инверсия-восстановление (селективный перенос поляризации) намагниченности фосфора-31 в реакции аденолита киназы  $\text{ATP} + \text{AMP} \rightleftharpoons 2\text{ADP}$  (аденозин тримоно- и дифосфатов) в химическом равновесии. Инvertированный сигнал при 10 м.д. соответствует суперпозиции  $\alpha$ -фосфатов ADP и ATP. Для промежуточных значений времени задержки реакция вызывает уменьшение амплитуды сигнала фосфата AMP при -4 м.д. (Из работы [4.212].)

посредственно связан с обменной 2М-спектроскопией, в которой «метка» осуществляется двумя неселективными  $\pi/2$ -импульсами, разделенными периодом эволюции  $t_1$ , а не селективным  $\pi$ -импульсом. Поскольку динамика намагниченности при обмене подчиняется одним и тем же законам как в одно-, так и в двумерных экспериментах, мы рекомендуем читателю обратиться к разд. 9.3, в котором рассматриваются вопросы взаимного влияния обмена, кросс-релаксации и спин-решеточной релаксации.

Применительно к измерению ядерных эффектов Оверхаузера последовательность на рис. 4.6.1,б обычно называют нестационарным методом NOE [4.213, 4.214]. Как и его двумерный аналог (эксперимент NOESY, рассматриваемый в разд. 9.3), нестационарный одномерный метод наилучшим образом подходит для изучения больших молекул с большими временами корреляции  $\tau_c > \omega_0^{-1}$ , когда спин-решеточная релаксация достаточно медленный процесс, чтобы конкурировать с кросс-релаксацией.

Импульсную последовательность, показанную на рис. 4.6.1,г, можно применять для измерений кросс-релаксации двумя разными способами: если восстановление рассматривается как функция длительности селективного РЧ-импульса (с  $\tau = 0$ ), то этот эксперимент можно рассматривать как усеченный NOE [4.215, 4.216]. Селективный импульс насыщения должен быть достаточно длинным, чтобы переходные колебания затухали под действием неоднородности РЧ-поля, и в то же время достаточно коротким по сравнению с

временной шкалой кросс-релаксации. Этот метод также пригоден для изучения больших молекул.

Если селективные импульсы на рис. 4.6.1, *г* действуют на систему в течение периода времени, большего чем обратная величина скорости релаксации, и если  $\tau = 0$ , этот метод можно рассматривать как стационарный метод измерения эффекта Оверхаузера [4.147]. Этот метод наилучшим образом подходит для изучения малых молекул в предельном случае быстрого движения ( $\tau_c \ll \omega_0^{-1}$ ). В этом случае конкуренция спин-решеточной и кросс-релаксации подразумевает, что кросс-пики в двумерных обменных спектрах чрезвычайно малы (см. гл. 9), и стационарный метод одномерного NOE остается наиболее эффективным для исследования эффекта Оверхаузера.

#### 4.6.2. Поперечная релаксация

В благоприятных случаях время поперечной релаксации  $T_2$  можно получить из измерений полной ширины линии (в Гц) на полувысоте:

$$\Delta\nu = \frac{\Delta\omega}{2\pi} = \frac{1}{\pi T_2^*} = \frac{1}{\pi} \left[ \frac{1}{T_2} + \frac{1}{T_2^+} \right]. \quad (4.6.7)$$

Эффективная скорость спада  $1/T_2^*$  представляет собой сумму скорости естественной релаксации  $1/T_2$  и вклада за счет неоднородного уширения  $1/T_2^+$ . Если последний вклад пренебрежимо мал или если он может быть измерен из ширины опорной линии, для которой вклад однородного уширения  $1/T_2$  незначителен, то можно сразу получить время  $T_2$  естественного уширения.

Неоднородное уширение  $1/T_2^+$  является следствием того, что намагниченности различных частей (так называемые «изохроматы») испытывают различные статические магнитные поля  $B_0(\mathbf{r})$ . Получающаяся в результате расфазировка намагниченности обратима, и рефокусировку можно осуществить специальными импульсными последовательностями [4.139, 4.217].

Представленную на рис. 4.6.3, *а* последовательность спин-эхо с одним рефокусирующим импульсом с углом поворота  $\beta = \pi$  часто называют методом «Карра — Парселла А», а иногда методом «хановского эха» (хотя последнее название чаще применяется для последовательности с  $\beta = \pi/2$ ). На рис. 4.6.3, *б* показана эволюция двух компонент намагниченности или изохроматов в плоскости  $xy$ .

Диаграмма на рис. 4.6.3, *в* иллюстрирует расходимость и схождение компонент намагниченности ( $\tan \varphi = M_y/M_x$ ) соответственно в

начальный период и после поворота на  $180^\circ$  вокруг оси  $x$  [ $M_y(\tau^+) = -M_y(\tau^-)$ ]; следовательно,  $\varphi(\tau^+) = -\varphi(\tau^-)$ . Это явление можно также объяснить, предполагая, что направление прецессии (т. е. знак гамильтониана) в первоначальный период изменяется на противоположный. В этой интерпретации, которая соответствует описанию в изменяющейся системе координат [4.5, 4.6], фаза намагниченности эволюционирует так, как показано штриховыми линиями на рис. 4.6.3.

Амплитуда эхо-сигналов, полученных с помощью одного рефокусирующего импульса ( $n = 1$ ), может быть сильно уменьшена вследствие трансляционной диффузии спинов в градиентах поля [4.139, 4.218]:

$$M_x(2n\tau) = M_x(0)\exp(-2n\tau/T_2)\exp(-\frac{2}{3}D\gamma^2 g^2 n\tau^3). \quad (4.6.8)$$

Этот эффект можно устранить с помощью метода Карра — Парселла В (последовательность на рис. 4.6.3,2, в которой используется  $n$  рефокусирующих импульсов через интервал  $2\tau$ ). Фазы двух изохромат показаны на рис. 4.6.3,д. Эта последовательность менее чувствительна к диффузионным процессам: для данной полной задержки  $t_{\text{полн}} = 2n\tau$  между  $n$ -м эхо и начальным возбуждением величина  $n\tau^3$  в экспоненте выражения (4.6.8) равна  $t^3/(8n^2)$ . Однако даже в этом случае амплитуды эхо-сигнала ослабляются, если рефокусирующие импульсы не имеют идеальных углов поворота  $\beta \neq \pi$  или проявляются эффекты расстройки от резонанса (преобразованные эффективные поля). С помощью фазового сдвига  $\pi/2$  между начальным импульсом и рефокусирующими импульсами (рис. 4.6.3,2) можно частично избавиться от этих трудностей [4.122], но лучше для этого использовать составные импульсы [4.108], особенно в системах с взаимодействующими спинами, в которых фазовый сдвиг РЧ-импульса не позволяет скомпенсировать неточности установки импульса.

В системах с гомоядерными скалярными или дипольными взаимодействиями неселективные рефокусирующие импульсы с  $\beta = \pi$  не влияют на (билинейный) гамильтониан взаимодействия, и поэтому эхо-сигналы в них оказываются модулированными [4.139, 4.189]. Фурье-преобразование огибающей эхо-сигналов [т. е. сигналов  $S(2n\tau)$  с  $n = 0, 1, 2, \dots$ ] дает спектр спин-эхо или  $J$ -спектр [4.219, 4.220], в котором проявляется мультиплетная структура без химических сдвигов с ширинами линий, определяемыми величиной  $1/T_2$ , а не  $1/T_2^*$ . Если частота повторения импульсов  $(2\tau)^{-1}$  сравнима с разностью частот химических сдвигов или больше ее, то мультиплеты в спектре спин-эхо искажаются и (при очень быстрых

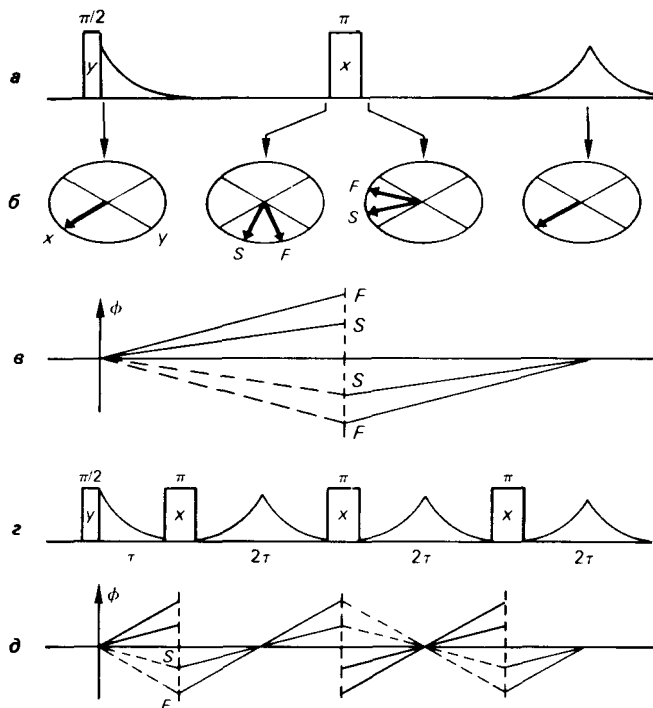


Рис. 4.6.3. *a* — последовательность спинного эха с одним рефокусирующим импульсом и с фазовым сдвигом между начальным  $(\pi/2)_y$ -импульсом и рефокусирующим  $(\pi)_x$ -импульсом; *б* — эволюция двух векторов намагниченности («изохроматов»), обозначенных буквами  $F$  (быстрые) и  $S$  (медленные) с частотами прецессии, которые немного выше или немного ниже средней частоты резонанса вследствие неоднородности постоянного магнитного поля; в начальный момент времени оба вектора направлены вдоль оси  $x$ ; в течение дефокусирующего периода они расходятся, а после  $(\pi)_x$ -импульса векторы поворачиваются в симметричные положения вокруг оси на  $180^\circ$  и в течение рефокусирующего периода сходятся; *в* — фазы тех же изохроматов в зависимости от времени (сплошные линии,  $\phi$  — отклонение от оси  $x$  к оси  $y$ ); заметьте разрыв в момент подачи  $\pi$ -импульса; в изменяющейся системе отсчета (где, как оказывается, в течение дефокусирующего периода частота прецессии меняется противоположным образом, что показано штриховыми линиями) эти траектории становятся непрерывными; *г* — последовательность спинного эха с многократной рефокусировкой; *д* — фазы двух изохроматов в случае многократной рефокусировки (сплошные линии); в изменяющейся системе отсчета в течение нечетных интервалов времени частота прецессии меняется противоположным образом (штриховые линии).

пульсациях) расщепление мультиплетов полностью исчезает [4.221 — 4.224].

В экспериментах с двумя или более рефокусирующими импульсами при  $\beta \neq \pi$  могут наблюдаться дополнительные эффекты, назы-

ваемые вынужденными эхо-сигналами [4.217]. Простое объяснение этому можно получить, если рассмотреть пути переноса когерентности на рис. 4.6.4. В дополнение к обычному эхо-сигналу при  $t = 2\tau$ , которое возникает вследствие того, что  $\beta$ -импульс частично обращает прецессию в поперечной плоскости (путь  $p = 0 \rightarrow +1 \rightarrow -1$ , рис. 4.6.4, б), часть намагниченности превращается в продольную намагниченность ( $p = 0$ ) на интервале  $\tau_2$  с амплитудой, которая отражает расфокусировку в течение времени  $\tau_1$ . Третий импульс может превратить эту намагниченность в поперечную (полный путь  $p = 0 \rightarrow +1 \rightarrow 0 \rightarrow -1$  на рис. 4.6.4, в), которая приводит к вынужденному эхо-сигналу при  $t = 2\tau_1 + \tau_2$ . Из рис. 4.6.4 можно видеть, что различные типы эхо-сигналов имеют место в случае, когда сумма интервалов, на которых развивается квантовая когерентность  $p = +1$ , равна сумме интервалов с  $p = -1$ .

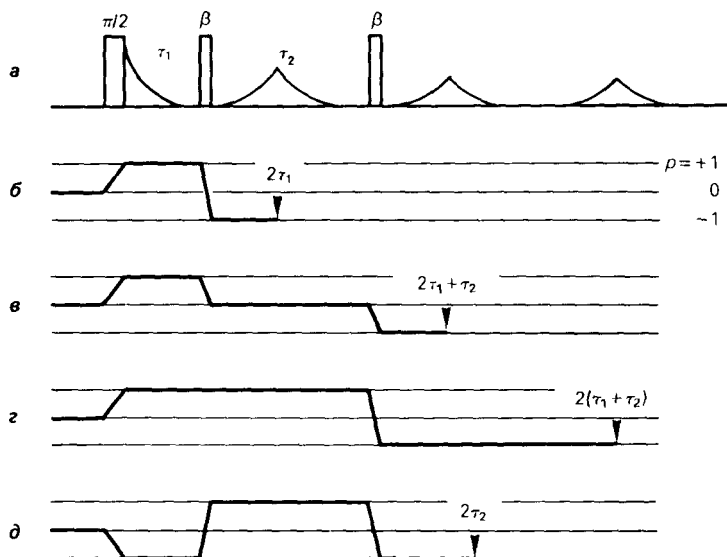


Рис. 4.6.4. Сигналы эха и сигналы вынужденного эха. а — последовательность с двумя рефокусирующими импульсами при  $\beta \neq \pi$ ; б — первичное эхо при  $t = 2\tau_1$ , аналогичное сигналу эха Карра — Парселла на рис. 4.6.3, б, который можно описать путем когерентности  $p = 0 \rightarrow +1 \rightarrow -1$  (см. разд. 6.3); в — сигнал вынужденного эха в момент времени  $t = 2\tau_1 + \tau_2$ , когда информация запасается в продольной намагниченности в течение времени  $\tau_2$  (путь  $p = 0 \rightarrow +1 \rightarrow 0 \rightarrow -1$ ); г — первичное эхо при  $t = 2(\tau_1 + \tau_2)$ , возникающее из намагниченности, которая не меняется после второго импульса и рефокусируется третьим импульсом (путь  $p = 0 \rightarrow +1 \rightarrow +1 \rightarrow -1$ ); д — сигнал вторичного эха при  $t = 2\tau_2$ , возникающий из намагниченности, для которой оба  $\beta$ -импульса являются рефокусирующими (путь  $p = 0 \rightarrow -1 \rightarrow +1 \rightarrow -1$ ).

### 4.6.3. Химические реакции и процессы обмена

Форма линии ЯМР очень чувствительна к медленным динамическим процессам, и ее анализ позволяет изучать как равновесные, так и неравновесные химические реакции. Равновесные реакции можно изучать как методом медленного прохождения, так и с помощью фурье-спектроскопии, но быстрые неравновесные реакции могут быть исследованы только с помощью импульсной спектроскопии.

1. *Изучение равновесных реакций.* Теория формы линии ЯМР в условиях равновесного химического обмена была детально разработана для спектроскопии медленного прохождения и применяется почти во всех областях химии [4.225 — 4.231]. В большинстве исследований применяются методы медленного прохождения при малых мощностях, в которых измеряется линейный отклик спиновой системы. Кроме того, было показано, что дополнительную информацию о системах с обменом можно получить из экспериментов с медленным прохождением при насыщении [4.230, 4.232 — 4.236].

К счастью, основные принципы ЯМР в системах с обменом, разработанные для спектроскопии медленного прохождения, пригодны и для фурье-спектроскопии. В частности, в разд. 4.4.2 показано, что фурье-спектр системы, находящейся в равновесии, эквивалентен спектру, полученному при медленном прохождении с малой мощностью. На первый взгляд удивительно, что такая эквивалентность имеет место даже для систем с медленными химическими процессами, хотя временная шкала этих химических реакций может быть сравнима со временем спада сигнала свободной индукции. Эта эквивалентность возникает потому, что обменный супероператор  $\hat{E}$  в выражении (4.4.24) не зависит от времени, если система находится в химическом равновесии.

Литература по ЯМР в системах с равновесным обменом очень обширна, и мы рекомендуем читателю монографии [4.225 — 4.231], в которых рассмотрено обменное уширение линий.

2. *Изучение неравновесных химических реакций.* В общем случае для ЯМР необходимо достаточно большое время наблюдения, и с ее помощью можно изучать лишь медленные неравновесные реакции, которые протекают за время порядка от миллисекунд до минут. При очень медленных реакциях, протекающих за время порядка минут, для регистрации состояния системы можно применять как метод медленного прохождения, так и фурье-метод. Однако для изучения более быстрых реакций, протекающих за время порядка секунд, необходимость в проведении быстрых фурье-экспериментов

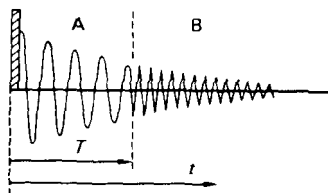


Рис. 4.6.5. Спад сигнала свободной индукции для изолированного спина, участвующего в односторонней химической реакции  $A \rightarrow B$ , протекающей за время  $T$ . Экспериментально наблюдается ансамбль молекул с различными временем реакции  $T$ . Конечное время жизни в  $A$  приводит к уширению сигнала, а «задержка» в появлении  $B$  ведет к аномалиям фазы. (Из работы [4.237].)

обязательна, чтобы зарегистрировать моментальное состояние системы.

Если химическая реакция протекает за время порядка миллисекунд, т. е. в течение одного ССИ, то это отразится на форме линии [4.237, 4.238]. Этот эффект часто возникает в экспериментах с быстроостановленной струей и наблюдении импульсного ХПЯ, когда могут протекать быстрые вторичные реакции.

Предположим, что система непосредственно перед возбуждающим РЧ-импульсом была приведена в химически неравновесное состояние. За время ССИ система химически эволюционирует к равновесию. В результате некоторый спин, прецессирующий с частотой реагента в начале ССИ, резко изменит частоту прецессии на частоту продукта реакции (рис. 4.6.5).

Основная сложность состоит в том, что относительно как концентраций химических реагентов, так и намагниченности система находится в наравновесном состоянии. К счастью, химические процессы не зависят от магнитного состояния, поэтому можно сначала решить задачу о химических реакциях, а затем использовать это решение для объяснения эволюции намагниченности, как это рассматривалось в разд. 2.4.

#### 4.6.3.1. Односторонние реакции первого порядка

Рассмотрим одностороннюю химическую реакцию, протекающую с константой скорости  $k_1$  перехода из состояния  $A$  в состояние  $B$  с пренебрежимо малой скоростью обратной реакции



Измерения в условиях равновесия не дадут никакой информации о

кинетике в данной системе, поскольку компонента А полностью исчезает. Однако проведение экспериментов в нестационарных условиях позволяет получить необходимую информацию.

Будем считать, что система изначально приведена в состояние А, содержащее изолированные спины ядер с частотой резонанса  $\Omega_A$ . Во время ССИ будет происходить реакция в направлении состояния В с частотой резонанса  $\Omega_B$ , как показано на рис. 4.6.5.

Модифицированные уравнения Блоха для поперечных компонент намагниченности [уравнения (2.4.19)] принимают простой вид

$$\begin{aligned}\dot{M}_A^+ &= [i\Omega_A - 1/T_{2A} - k_1]M_A^+, \\ \dot{M}_B^+ &= [i\Omega_B - 1/T_{2B}]M_B^+ + k_1M_A^+, \end{aligned} \quad (4.6.10)$$

где  $M_A^+$  и  $M_B^+$  — комплексные намагниченности, т. е.  $M_A^+ = M_{Ax} + iM_{Ay}$ , а  $T_{2A}$  и  $T_{2B}$  — времена поперечной релаксации. Изменение намагниченности во время спада сигнала свободной индукции даются уравнениями [4.237]

$$\begin{aligned}M_A^+(t) &= M_A^+(0)\exp\{(i\Omega_A - 1/T_{2A} - k_1)t\}, \\ M_B^+(t) &= M_B^+(0)\exp\{(i\Omega_B - 1/T_{2B})t\} + M_A^+(0) \frac{k_1}{i(\Omega_B - \Omega_A) + \frac{1}{T_{2A}} - \frac{1}{T_{2B}} + k_1} \times \\ &\times \left[ -\exp\left\{\left(i\Omega_A - \frac{1}{T_{2A}} - k_1\right)t\right\} + \exp\left\{\left(i\Omega_B - \frac{1}{T_{2B}}\right)t\right\} \right]. \end{aligned} \quad (4.6.11)$$

Вещественная часть фурье-спектра  $S(\omega)$  запишется в виде

$$\begin{aligned}S(\omega) &= \text{Re } \mathcal{F}\{M_A^+(t) + M_B^+(t)\} = \\ &= \frac{B_0(\gamma\hbar)^2 N}{4kT} \left[ [A](0) \frac{1/T_{2A} + k_1}{(1/T_{2A} + k_1)^2 + (\omega - \Omega_A)^2} + \right. \\ &\quad + [B](0) \frac{1/T_{2B}}{(1/T_{2B})^2 + (\omega - \Omega_B)^2} + \\ &\quad + k_1[A](0) \frac{1/T_{2A} - 1/T_{2B} + k_1}{(1/T_{2A} - 1/T_{2B} + k_1)^2 + (\Omega_A - \Omega_B)^2} \times \\ &\quad \times \left\{ \frac{1/T_{2B}}{(1/T_{2B})^2 + (\omega - \Omega_B)^2} - \frac{1/T_{2A} + k_1}{(1/T_{2A} + k_1)^2 + (\omega - \Omega_A)^2} \right\} + \\ &\quad + k_1[A](0) \frac{\Omega_A - \Omega_B}{(1/T_{2A} - 1/T_{2B} + k_1)^2 + (\Omega_A - \Omega_B)^2} \times \\ &\quad \times \left\{ \frac{\omega - \Omega_B}{(1/T_{2B})^2 + (\omega - \Omega_B)^2} - \frac{\omega - \Omega_A}{(1/T_{2A} + k_1)^2 + (\omega - \Omega_A)^2} \right\} \Big]. \end{aligned} \quad (4.6.12)$$

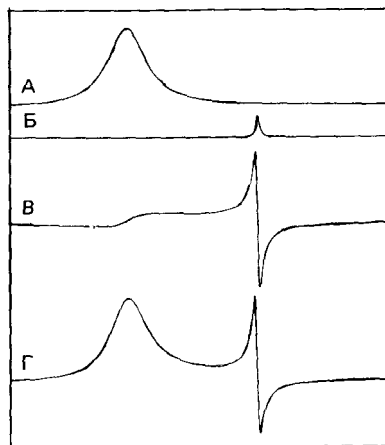


Рис. 4.6.6. Вид сигналов, соответствующих трем слагаемым в выражении (4.6.12), дающим вклад в форму линии сигналов односпинной системы при необратимой химической реакции (полагалось, что  $[B](0) = 0$ ). Кривая А — линия реагента, уширенная за счет малого времени жизни в этом состоянии; кривая Б — вклад в линию реагента в виде широкого сигнала эмиссии и в линию продукта в виде узкой линии поглощения; суммарный интеграл от этих линий равен нулю; кривая В — вклады в линии реагента и продукта в виде сигналов дисперсии противоположных знаков; кривая Г — суммарный сигнал. (Из работы [4.237].)

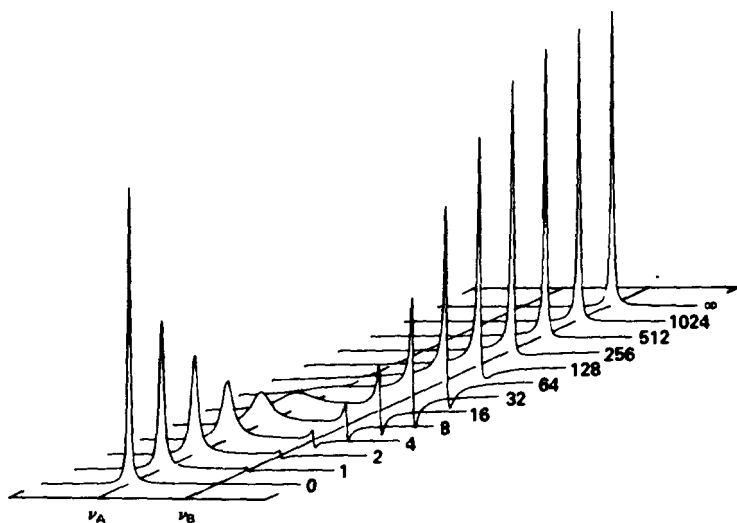
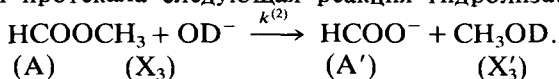


Рис. 4.6.7. Теоретические формы линий при односторонней химической реакции  $A \rightarrow B$  с различными константами скорости  $k_1$ , измеряемыми в  $\text{с}^{-1}$ ; разность частот резонанса  $|\omega_B - \omega_A|/2\pi = 10 \text{ Гц}$ . (Из работы [4.237].)

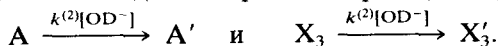
Первое слагаемое в этом выражении описывает линию поглощения реагента, уширенную за счет конечного времени жизни молекулы А (рис. 4.6.6, кривая А). Второе слагаемое обращается в нуль при  $[B](0) = 0$ . Третье слагаемое описывает вклады в линии поглощения обеих частиц (рис. 4.6.6, кривая Б), а именно эмиссию для реагента и поглощение для продукта. Из-за уширения трудно обнаружить сигнал эмиссии реагента. Наконец, четвертое слагаемое в выражении (4.6.12) (рис. 4.6.6, кривая В) представляет вклады противоположных знаков в виде сигналов дисперсии с центрами на частотах соответственно реагента и продукта. Наблюдаемый спектр, состоящий из суммы трех составляющих (рис. 4.6.6, кривые А — В), показан на рис. 4.6.6 кривой Г.

На рис. 4.6.7 представлены формы линий сигналов, вычисленные по формуле (4.6.12) для некоторых констант скорости реакции  $k_1$ . Характерными особенностями форм линии в случае необратимых химических реакций являются уширение и аномалии фазы линии реагента, а также ярко выраженная дисперсионная форма линии продукта при медленных и промежуточных скоростях реакции. Эта линия имеет форму сигнала дисперсии, поскольку  $B$ -намагниченность во время спада свободной индукции появляется с некоторым опозданием. Химическая реакция не влияет на ширину линии продукта, поскольку мы предположили, что обратная реакция отсутствует.

Приведенные на рис. 4.6.7 теоретические формы линий были подтверждены экспериментально. В эксперименте химически неравновесное состояние создавалось быстрым смешиванием метилформиата с гидроксидом натрия в  $D_2O$  в датчике с остановленной струей. При этом протекала следующая реакция гидролиза:



Благодаря избытку NaOD реакция становится псевдопервого порядка, в ней появляются две необратимые реакции первого порядка



На рис. 4.6.8 показан ряд спектров, полученных при увеличивающихся концентрациях  $[\text{OD}^-]$  (следовательно, увеличивалась и константа скорости псевдопервого порядка). Видно уширение линий реагента и изменяющийся дисперсионный характер сигналов продукта.

#### 4.6.3.2. Обратимые реакции первого порядка

Системы, в которых происходят обратимые реакции, в принципе можно изучать в условиях химического равновесия обычными мето-

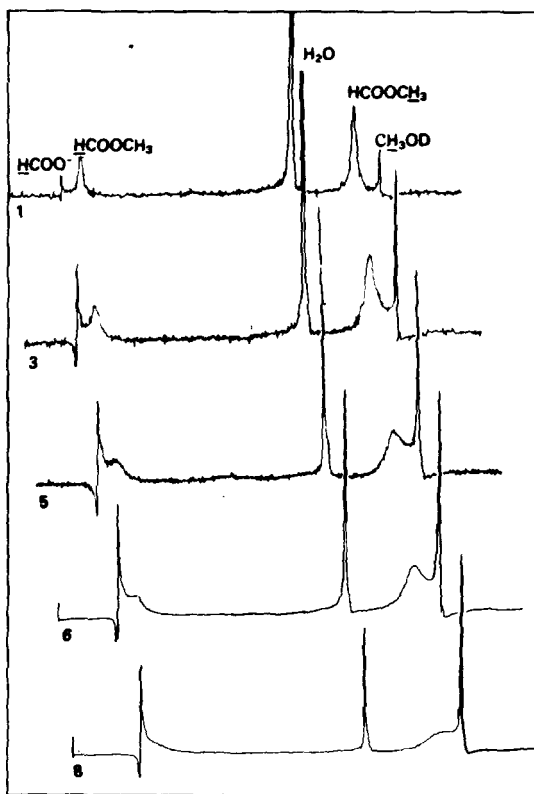
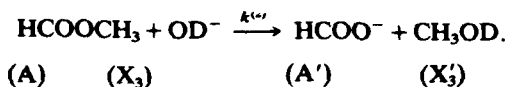
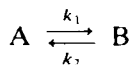


Рис. 4.6.8. Полученные методом остановленной струи протонные спектры гидролиза метилформиата с дейтерированным гидроксидом натрия в  $\text{D}_2\text{O}$  при различных скоростях реакции, возрастающих от эксперимента 1 к эксперименту 8. Более подробно эти эксперименты рассматриваются в [4.237].

дами анализа формы линии. Однако в некоторых случаях за время наблюдения ССИ с неизбежностью приходится иметь дело с *нестационарными* обратимыми реакциями. Такая ситуация часто возникает в экспериментах по импульсному ХПЯ, в которых происходят вторичные реакции.

В отличие от односторонних реакций при обратимых реакциях наблюдаемые частоты резонанса зависят от скорости реакций и резонансные линии продукта будут уширены, поскольку время жизни продукта ограничено обратной реакцией.

В качестве примера рассмотрим молекулу с изолированным спином, которая участвует в химической реакции первого порядка



в неравновесных условиях. Система динамических уравнений записывается в виде (2.4.20):

$$\frac{d}{dt} \begin{bmatrix} M_A^+ \\ M_B^+ \end{bmatrix} = - \begin{bmatrix} -i\Omega_A + 1/T_{2A} + k_1 & -k_2 \\ -k_1 & -i\Omega_B + 1/T_{2B} + k_2 \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} M_A^+ \\ M_B^+ \end{bmatrix}. \quad (4.6.13)$$

Это позволит вычислить непосредственно спектр поглощения [4.237]:

$$S(\omega) = \text{Re } \mathcal{F}\{\mathbf{E}\mathbf{U}e^{i\omega t}\mathbf{U}^{-1}\mathbf{M}^+(0)\}, \quad (4.6.14)$$

где  $\mathbf{E}$  — единичный вектор,  $\Lambda$  — диагонализированная динамическая матрица  $\mathbf{L}^+$  с собственными значениями

$$\begin{aligned} \Lambda_{11,22} &= -\frac{1}{2}\{1/T_{2A} + 1/T_{2B} + k_1 + k_2 - i(\Omega_A + \Omega_B)\} \mp \frac{1}{2}q, \\ q &= \{\Delta^2 + 4k_1k_2\}^{\frac{1}{2}}, \\ \Delta &= 1/T_{2A} - 1/T_{2B} + k_1 - k_2 - i(\Omega_A - \Omega_B), \end{aligned} \quad (4.6.15)$$

и диагонализующей матрицей  $\mathbf{U}$ :

$$\mathbf{U} = \mathbf{U}^{-1} = \{(q + \Delta)^2 + 4k_1k_2\}^{-\frac{1}{2}} \begin{bmatrix} -(q + \Delta) & 2k_2 \\ 2k_1 & (q + \Delta) \end{bmatrix}. \quad (4.6.16)$$

Компоненты начальной поперечной намагнитченности пропорциональны исходным концентрациям:

$$\mathbf{M}^+(0) = \begin{bmatrix} M_A^+(0) \\ M_B^+(0) \end{bmatrix} \propto \begin{bmatrix} [A](0) \\ [B](0) \end{bmatrix}. \quad (4.6.17)$$

На рис. 4.6.9 показаны спектры, рассчитанные с помощью выражения (4.6.14) для четырех разных констант равновесия  $K = k_1/k_2$  и различных констант скорости  $k_1$ . В расчетах предполагалось, что разность химических сдвигов  $(\Omega_A - \Omega_B)/2\pi$  составляет 10 Гц, а начальная концентрация вещества В равна нулю.

Для константы равновесия  $K = 0,1$  сигналы при  $\nu_B$  не наблюдаются ни при каких скоростях реакции, но в области промежуточных скоростей происходит большое уширение резонансной линии около  $\nu_A$ . При  $k_1, k_2 \rightarrow \infty$  линия сдвигается от  $\Omega_A$  к  $(\Omega_A + k\Omega_B)/(1 + K)$ .

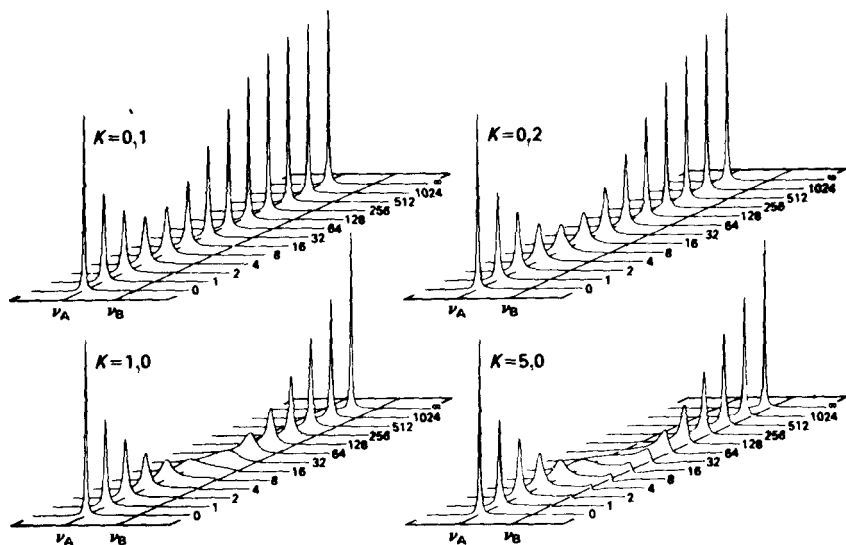
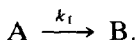


Рис. 4.6.9. Формы линий при обратимой химической реакции  $A \rightleftharpoons B$  для четырех различных констант равновесия  $K = 0,1; 0,2; 1,0$  и  $5,0$  при различных константах скорости прямой реакции  $k_1$  (в  $\text{с}^{-1}$ ), указанных слева от каждого спектра. Разница частот  $|\Omega_B - \Omega_A|/2\pi = 10$  Гц. (Из работы [4.237].)

В случае  $K = 0,2$  мы имеем качественно такое же поведение. При  $K = 1$  в случае малых скоростей реакции можно наблюдать слабый сигнал дисперсии для  $B$ , а при средних скоростях форма линии является несимметричной. При  $K = 5$  вид спектров качественно аналогичен спектрам при односторонних реакциях (рис. 4.6.7). Из рис. 4.6.9 видно, что с увеличением константы равновесия  $K$  возрастает и скорость реакции  $k_1$ , при которой уширение линии максимально. В этом можно убедиться, исследуя выражения (4.6.15), так как уширение линий в первом приближении равно  $(1/2)(k_1 + k_2) = (1/2)k_1(1 + 1/K)$ .

#### 4.6.3.3. Неравновесные химические реакции в системах со связанными спинами

Рассмотрим эффекты, связанные со спин-спиновым взаимодействием в системе, которая участвует в неравновесной химической реакции, на примере односторонней реакции первого порядка



В соответствии с разд. 2.4.3 эволюцию системы наиболее удобно

описывать с помощью операторов плотности  $\sigma_A^R = \sigma_A \cdot [A(t)]$ , которые зависят от концентрации. Для когерентности порядка  $p = -1$  из общего соотношения (2.4.43) можно найти следующие уравнения движения для операторов плотности  $\sigma_A^{R(-1)}$ ,  $\sigma_B^{R(-1)}$ , которые ответственны за поперечную намагниченность:

$$\dot{\sigma}_A^{\square(-1)} = \hat{L}_A^{(-1)} \sigma_A^{\square(-1)}, \quad (4.6.18)$$

$$\dot{\sigma}_B^{\square(-1)} = \hat{L}_B^{(-1)} \sigma_B^{\square(-1)} + k_1 R_1 \sigma_A^{\square(-1)} R_1^{-1}, \quad (4.6.19)$$

с супероператорами

$$\begin{aligned} \hat{L}_A^{(-1)} &= -i\hat{\mathcal{H}}_A - \hat{\Gamma}_A - k_1, \\ \hat{L}_B^{(-1)} &= -i\hat{\mathcal{H}}_B - \hat{\Gamma}_B. \end{aligned} \quad (4.6.20)$$

Уравнение (4.6.18) можно проинтегрировать непосредственно и подставить в уравнение (4.6.19), которое в свою очередь тоже может быть проинтегрировано. При этом получим

$$\begin{aligned} \sigma_B^{\square(-1)}(t) &= \exp\{\hat{L}_B^{(-1)}t\} \sigma_B^{\square(-1)}(0) + k_1 \int_0^t \exp\{\hat{L}_B^{(-1)}(t-t')\} \times \\ &\times R_1 [\exp\{\hat{L}_A^{(-1)}t'\} \sigma_A^{\square(-1)}(0)] R_1^{-1} dt'. \end{aligned} \quad (4.6.21)$$

Чтобы вычислить это выражение, предположим, что супероператоры релаксации  $\hat{\Gamma}_A$  и  $\hat{\Gamma}_B$  коммутируют с соответствующими операторами Лиувилля  $\hat{\mathcal{H}}_A$  и  $\hat{\mathcal{H}}_B$ . В этом случае каждый переход  $|l\rangle \rightarrow |k\rangle$  характеризуется своей собственной скоростью поперечной релаксации  $1/T_{2lk} = -R_{lkik}$  [см. формулу (2.3.26a)].

Будем считать, что до приложения  $\pi/2$ -импульса система находится в магнитном (но не химическом) равновесии. В начале ССИ сразу после импульса имеем

$$\sigma_A^{\square(-1)}(0) = q_A F^{-(A)}, \quad \sigma_B^{\square(-1)}(0) = q_B F^{-(B)}, \quad (4.6.22)$$

где

$$q_A = \frac{[A](0) \hbar \gamma B_0}{\text{Tr}\{\mathbb{1}\} 2kT}, \quad q_B = \frac{[B](0) \hbar \gamma B_0}{\text{Tr}\{\mathbb{1}\} 2kT}. \quad (4.6.23)$$

Матричные элементы оператора плотности в собственных базисах  $\mathcal{H}_A$  и  $\mathcal{H}_B$  имеют вид

$$\sigma_A^{\square(-1)}(t)_{mn} = \exp\{\Lambda_{mn}^{(A)}t\} q_A F_{mn}^{-(A)} \quad (4.6.24)$$

и

$$\begin{aligned} \sigma_B^{\square(-1)}(t)_{mn} &= \exp\{\Lambda_{mn}^{(B)}t\} q_B F_{mn}^{-(B)} - \\ &- q_A k_1 \sum_{l,k} D_{ml} D_{nk}^* \frac{\exp\{\Lambda_{mn}^{(B)}t\} - \exp\{\Lambda_{lk}^{(A)}t\}}{-\Lambda_{mn}^{(B)} + \Lambda_{lk}^{(A)}} F_{lk}^{-(A)} \end{aligned} \quad (4.6.25)$$

с собственными значениями динамических матриц  $\mathbf{L}_A^{(-1)}$  и  $\mathbf{L}_B^{(-1)}$  соответственно

$$\Lambda_{lk}^{(A)} = -i\omega_{lk}^{(A)} - \frac{1}{T_{2lk}^{(A)}} - k_1, \quad \Lambda_{mn}^{(B)} = -i\omega_{mn}^{(B)} - \frac{1}{T_{2mn}^{(B)}}. \quad (4.6.26)$$

Преобразование собственного базиса  $\psi^{(A)}$  гамильтониана  $\mathcal{H}_A$  в собственный базис гамильтониана  $\mathcal{H}_B$  определяется матрицей  $\mathbf{D}$ :

$$(\psi^{(B)}) = \mathbf{D}(\psi^{(A)}). \quad (4.6.27)$$

Оператор перегруппировки  $R_1$ , который входит в выражение (4.6.21), отражает только перестановку базисных функций для молекулы А, и этот оператор входит в  $\mathbf{D}$ .

Наблюдаемая намагниченность может быть вычислена из выражений (4.6.24) и (4.6.25):

$$\langle M^+ \rangle(t) / (N_A \gamma \hbar) = \text{Tr} \{ F^{+(A)} \sigma_A^{\square(-1)}(t) + F^{+(B)} \sigma_B^{\square(-1)}(t) \}. \quad (4.6.28)$$

После фурье-преобразования спектр принимает следующий вид:

$$\begin{aligned} \langle M^+ \rangle(\omega) / (N_A \gamma \hbar) = & q_A \sum_{l,k} \frac{(F_{lk}^{-(A)})^2}{i(\omega_{lk}^{(A)} + \omega) + \frac{1}{T_{2lk}^{(A)}} + k_1} + \\ & + q_B \sum_{m,n} \frac{(F_{mn}^{-(B)})^2}{i(\omega_{mn}^{(B)} + \omega) + \frac{1}{T_{2mn}^{(B)}}} - \\ & - q_A k_1 \sum_{m,n} \sum_{l,k} \frac{F_{mn}^{-(B)} F_{lk}^{-(A)} D_{ml} D_{nk}^*}{i(\omega_{mn}^{(B)} - \omega_{lk}^{(A)}) + \frac{1}{T_{2mn}^{(B)}} - \frac{1}{T_{2lk}^{(A)}} - k_1} \times \\ & \times \left[ \frac{1}{i(\omega_{mn}^{(B)} + \omega) + \frac{1}{T_{2mn}^{(B)}}} - \frac{1}{i(\omega_{lk}^{(A)} + \omega) + \frac{1}{T_{2lk}^{(A)}} + k_1} \right]. \end{aligned} \quad (4.6.29)$$

Это выражение описывает основные особенности нестационарного фурье-спектра системы со спин-спиновыми взаимодействиями при необратимых химических реакциях. Оно представляет собой обобщенный случай выражения (4.6.12), описывающего систему без спин-спинового взаимодействия. В спектр входят только сигналы на собственных частотах переходов  $\omega_{lk}^{(A)}$  и  $\omega_{mn}^{(B)}$  молекул А и В. Первое слагаемое в выражении (4.6.29) соответствует обменно-уширенным линиям поглощения молекулы реагента А. Второе сла-

гаемое не зависит от процессов обмена, оно относится к молекулам продукта В, имевшимся уже при  $t = 0$ . Эти линии тоже имеют фазу поглощения. Третье слагаемое пропорционально скорости реакции  $k_1$ , оно описывает перенос когерентности за время ССИ от молекулы А к молекуле В. Это слагаемое дает сигналы в смешанной моде, но с разными знаками, в результате чего интегральная интенсивность этой составляющей равна нулю. При медленных реакциях, когда  $k_1 \ll |\omega_{mn}^B - \omega_{kl}^A|$ , этот член дает линии в чистой фазе дисперсии. При промежуточных скоростях фаза может меняться от линии к линии. При быстрых реакциях  $k_1 \gg |\omega_{mn}^B - \omega_{kl}^A|$  сигналы будут в фазе поглощения. Линии продукта в необратимых реакциях никогда не уширяются.

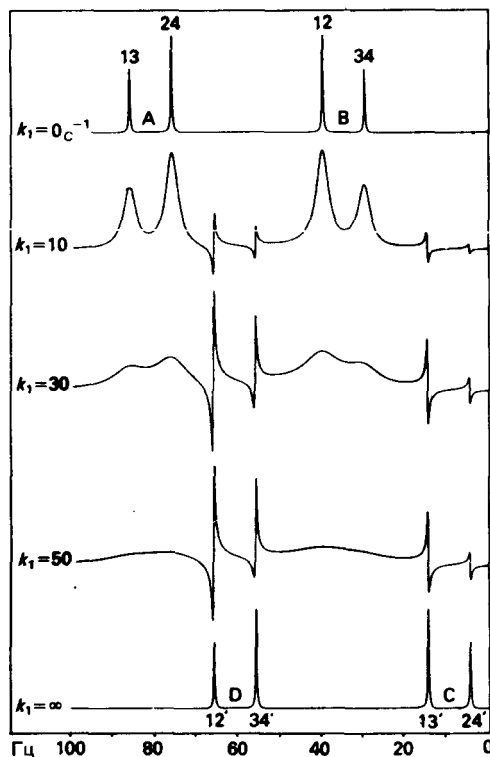


Рис. 4.6.10. Форма линии спектров двухспиновой системы, участвующей в необратимой химической реакции  $AB \rightarrow CD$  при пяти различных константах скорости реакции  $k_1$ . Выбранные спектральные параметры равны  $\Omega_A/2\pi = 80$  Гц,  $\Omega_B/2\pi = 35$  Гц,  $J_{AB} = 10$  Гц,  $\Omega_C/2\pi = 10$  Гц,  $\Omega_D/2\pi = 60$  Гц и  $J_{CD} = 10$  Гц. Отметим, что порядок частот резонанса в ходе реакции изменяется. (Из работы [4.237].)

Проиллюстрируем эти эффекты на примере простейшей нетривиальной ситуации, когда в химической реакции участвует двухспиновая система сильно связанных спинов. Предположим, что во время реакции  $AB \rightarrow CD$  оба ядра меняют свои химические сдвиги, а константа спин-спинового взаимодействия  $J_{AB} = J_{CD}$  сохраняется прежней.

На рис. 4.6.10 показаны некоторые характерные спектры при различных константах скорости реакции  $k_1$ . Качественно поведение этих спектров подобно спектрам односпиновых систем. Обменные уширения всех линий реагента одинаковы, а на ширину линий продукта химическая реакция не влияет.

Особый интерес представляют относительные интенсивности сигналов и их фазы. Из рис. 4.6.10 видно, что в результате химической реакции интенсивности линий продукта сильно изменяются. Подробный анализ наблюдаемых изменений интенсивностей приведен в работе [4.237].

#### *4.6.3.4. Экспериментальные методы приведения системы в неравновесное состояние*

Для создания необходимого исходного неравновесного состояния химической системы было предложено и проверено на практике большое число различных способов. Нередко совместно с оптическим детектированием используют методы температурного скачка [4.239] и скачка давления [4.240]. Для инициирования быстрых реакций во многих случаях применяют импульсный фотолиз [4.241] и импульсный радиолиз [4.242, 4.243]. Широкое применение нашла методика остановленной струи [4.244 — 4.246]. Однако в ЯМР могут быть использованы лишь некоторые из этих методов, поскольку инициирование реакций должно быть осуществлено в пределах датчика спектрометра ЯМР и для получения достаточной чувствительности в химической реакции должно участвовать значительное количество исходных веществ. Наиболее удобными в ЯМР оказались струевые методы [4.237, 4.238, 4.247 — 4.254]. При химических реакциях, индуцированных светом, в частности при химически индуцированной динамической поляризации ядер (ХПЯ) [4.255, 4.256], когда используется импульсное возбуждение светом [4.238, 4.257], должны наблюдаться аналогичные эффекты в изменении формы линий.

## 4.7. Фурье-спектроскопия двойного резонанса

Первоначально двойной резонанс был разработан в связи со стационарными методами ЯМР, однако он также применим в одно- и двумерных фурье-экспериментах.

С ростом РЧ-поля  $B_2$  проявляются три следующих характерных эффекта двойного резонанса.

1. *Слабое возмущение*  $T_1^{-1} < \gamma B_2 < T_2^{*-1}$ . Насыщение отдельных переходов приводят к неравновесному состоянию системы, которое проявляется как возмущение интенсивностей пиков и хорошо известно как ядерный эффект Оверхаузера (NOE) [4.147, 4.258, 4.259]. Это явление представляет собой мощный метод изучения молекулярной структуры.

2. *Средняя величина возмущения*  $T_2^{*-1} < \gamma B_2 < 2\pi J, D$ . Для величины РЧ-поля, большей ширины линии  $T_2^{*-1}$ , но меньшей по сравнению со скалярным взаимодействием  $J$  или дипольным взаимодействием  $D$ , наблюдается расщепление линий, называемое *тиклингом* [4.260, 4.261]. Величина расщепления оказывается порядка  $\gamma B_2$ . Эти расщепления несут информацию о связанности переходов и позволяют представить полную диаграмму энергетических уровней. Аналогичная информация может быть получена из двумерных экспериментов по переносу когерентности, как показано в гл. 8.

3. *Сильное возмущение*  $\gamma B_2 > J, D$ . Такие возмущения вызывают значительные изменения эффективного гамильтониана. В частности, некоторые взаимодействия могут стать неэффективными, что приводит к *спиновой развязке* [4.65, 4.261, 4.262].

Эксперименты по двойному резонансу могут иметь две различные цели: эффекты 1 и 2 позволяют получить дополнительную информацию, недоступную для обычного спектра, в то время как эффект 3 приводит к упрощению спектров с соответствующей потерей информации.

Три предельных случая в экспериментах по двойному резонансу требуют различных теоретических рассмотрений. Для слабого возмущения достаточно рассмотреть перераспределение населенностей с помощью модифицированного основного уравнения (2.3.3):

$$\frac{d}{dt} \mathbf{P}(t) = \mathbf{W} \{ \mathbf{P}(t) - \mathbf{P}_0 \} + \mathbf{S} \mathbf{P}(t), \quad (4.7.1)$$

где  $\mathbf{S}$  — матрица насыщения, которая описывает влияние РЧ-облучения. Элементы этой матрицы представляют собой вероятности

переходов, обусловленных облучением. Например, в четырехуровневой системе, в которой облучается переход  $|1\rangle \leftrightarrow |3\rangle$ , матрица  $\mathbf{S}$  записывается в виде

$$\mathbf{S} = |\gamma B_2(F_x)_{1,3}|^2 \begin{pmatrix} -1 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}. \quad (4.7.2)$$

В состоянии равновесия вектор населенности можно записать следующим образом:

$$\mathbf{P} = (\mathbf{W} + \mathbf{S})^{-1} \mathbf{W} \mathbf{P}_0. \quad (4.7.3)$$

В фурье-экспериментах, использующих неселективные РЧ-импульсы с малыми углами поворота  $\beta$ , интенсивности сигналов пропорциональны соответствующим разностям населенностей  $P_j - P_k$  и квадратам матричных элементов перехода  $(F_x)_{jk}$ . Однако следует помнить, что для РЧ-импульсов при больших углах поворота  $\beta$  благодаря эффекту смешивания РЧ-импульса [4.131] интенсивности сигналов зависят от населенностей *всех* уровней энергии. Этот вопрос подробно рассматривается в разд. 4.4.3.

Эффекты спин-тиклинга являются когерентными и не могут быть описаны основным уравнением лишь через одни населенности. Требуется полное квантовомеханическое описание. В случае очень сильного поля накачки удобное теоретическое рассмотрение получается с помощью теории среднего гамильтониана (разд. 3.2.4).

#### 4.7.1. Теоретические основы фурье-спектроскопии двойного резонанса

Сложности в случае двойного резонанса связаны с наличием двух зависящих от времени возмущений с частотой  $\omega_2$  и амплитудой  $B_2$  [4.131, 4.263 — 4.266]:

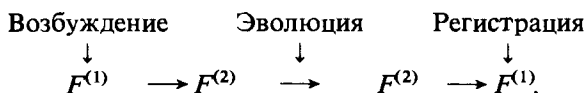
$$\mathcal{H}_2(t) = -\frac{1}{2} \gamma B_2 [F^+ \exp(-i\omega_2 t) + F^- \exp(i\omega_2 t)] \quad (4.7.4)$$

(где  $F^+ = \sum_k I_k^+$ ) и облучением импульсным РЧ-полем на частоте  $\omega_1$ , необходимым для возбуждения когерентности, которая регистрируется. Та же частота  $\omega_1$  используется также в качестве опорной частоты для фазочувствительного детектора (рис. 4.7.1). Эти две частоты определяют две независимо вращающиеся системы координат  $F^{(1)}$  и  $F^{(2)}$ , между которыми, как предполагается, при  $t = 0$

имеется фазовый сдвиг  $\varphi_0$ . Фазовый сдвиг между этими двумя системами координат в момент времени  $t$  увеличивается до

$$\varphi = \varphi_0 + (\omega_1 - \omega_2)t. \quad (4.7.5)$$

Возбуждение и регистрация происходят в системе координат  $F^{(1)}$ , в то время как эволюцию лучше всего наблюдать в системе координат  $F^{(2)}$ :



Гамильтониан, описывающий эволюцию, в системе координат  $F^{(2)}$  не зависит от времени:

$$\mathcal{H}^{(2)} = \mathcal{H}_0 - \omega_2 F_z - \gamma B_2 F_x. \quad (4.7.6)$$

При вычислениях в случае необходимости мы будем осуществлять переход из одной системы координат в другую.

#### 4.7.1.1. Облучение на частоте двойного резонанса в период регистрации

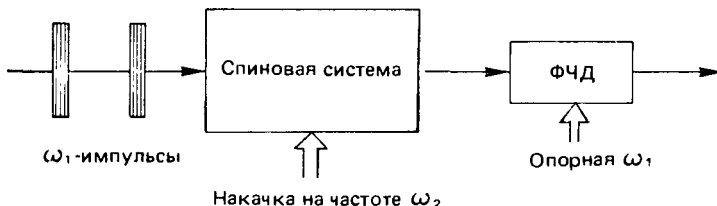
Рассмотрим сначала эксперимент, в котором начальный  $(\pi/2)_y$ -импульс на частоте  $\omega_1$  прилагается к системе, находящейся в тепловом равновесии. РЧ-поле для двойного резонанса на частоте  $\omega_2$  включается сразу после РЧ-импульса.

Оператор плотности в системе координат  $F^{(1)}$  после РЧ-импульса имеет вид

$$\sigma^{(1)}(0) = F_x. \quad (4.7.7)$$

После преобразования к системе координат  $F^{(2)}$  оператор плотности запишется следующим образом:

$$\sigma^{(2)}(0) = \frac{1}{2} \{ F^+ e^{-i\varphi_0} + F^- e^{i\varphi_0} \}. \quad (4.7.8)$$



**Рис. 4.7.1.** Блок-схема эксперимента фурье-спектроскопии двойного резонанса. (Из работы [4.269].)

В момент времени  $t$  мы имеем

$$\sigma^{(2)}(t) = \exp\{-i\mathcal{H}^{(2)}t\} \frac{1}{2} \{F^+ e^{-i\varphi_0} + F^- e^{i\varphi_0}\} \exp\{i\mathcal{H}^{(2)}t\}. \quad (4.7.9)$$

Чтобы вычислить сигнал  $s(t)$ ,  $\sigma^{(2)}(t)$  можно преобразовать обратно в систему координат  $F^{(1)}$ . Оказывается, легче выполнить преобразование для наблюдаемого оператора

$$Q^{(1)} = F^+ \frac{\sigma^{(1)}}{\text{из } F} \quad (4.7.10)$$

из системы координат  $F^{(1)}$  в  $F^{(2)}$ :

$$Q^{(2)} = F^+ \exp\{-i(\omega_1 - \omega_2)t - i\varphi_0\} \quad (4.7.11)$$

и вычислить его среднее значение в системе координат  $F^{(2)}$ :

$$\begin{aligned} s^+(t) &= \text{Tr}\{Q^{(2)}\sigma^{(2)}(t)\} = \\ &= \frac{1}{2} \exp\{-i(\omega_1 - \omega_2)t\} \text{Tr}\{F^+ \exp(-i\mathcal{H}^{(2)}t) F^- \exp(i\mathcal{H}^{(2)}t)\} + \\ &\quad + \frac{1}{2} \exp\{-i(\omega_1 - \omega_2)t\} \text{Tr}\{F^+ \exp(-i\mathcal{H}^{(2)}t) F^+ \exp(i\mathcal{H}^{(2)}t)\} \times \\ &\quad \times \exp(-2i\varphi_0). \end{aligned} \quad (4.7.12)$$

Очевидно, этот сигнал состоит из двух слагаемых — члена, который не зависит от разности фаз  $\varphi_0$  и, таким образом, не зависит от момента наложения РЧ-импульса, и члена, который зависит от  $\varphi_0$ . Фаза второго члена определяется относительной фазой двух частот в момент подачи РЧ-импульса.

Для импульсной последовательности усреднением сигнала можно выделить два различных случая.

1. Если не принимать никаких специальных мер, то фаза  $\varphi_0$  будет меняться случайным образом от эксперимента к эксперименту и второй член в выражении (4.7.12) при накоплении сигнала будет усредняться до нуля.

2. Если РЧ-импульс с частотой  $\omega_1$  прикладывается при определенном значении фазы  $\varphi_0$ , то второй член в (4.7.12) будет также давать вклад. На практике такой запуск импульсом может быть достигнут смешиванием двух частот и выделением РЧ-импульса с определенной фазой разности частот.

В спектрах, полученных этими двумя методами, интенсивности и фазы различных пиков будут разными. Если облучение слабое или его частота сильно отличается от частоты наблюдения  $\omega_1$ , то в выражении (4.7.12) член, зависящий от фазы, исчезает, поскольку он включает в себя два оператора  $F^+$ , и след обращается в нуль, до тех пор пока  $\mathcal{H}^{(2)}$  не смешивает  $F^+$  и  $F^-$ . В экспериментах по гетероядерным двойным резонансам этот член оказывается лишним, и его нужно учитывать только при облучении на частоте двойного резонанса вблизи наблюдаемых переходов. Из выражения

(4.7.12) следует, что стационарный эксперимент и фурье-эксперимент двойного резонанса дают одинаковые результаты, если членом, зависящим от фазы, можно пренебречь.

Для строгого вычисления выражения (4.7.12) лучше всего диагонализировать  $\mathcal{H}^{(2)}$ . Обозначим его диагональную форму через  $\mathcal{H}^D$ :

$$\mathcal{H}^{(2)} = D^{-1} \mathcal{H}^{(1)} D. \quad (4.7.13)$$

Таким образом мы можем написать следующее уравнение:

$$\begin{aligned} \text{Tr}\{F^+ \exp(-i\mathcal{H}^{(2)}t) F^- \exp(i\mathcal{H}^{(2)}t)\} = \\ = \text{Tr}\{F^+ D^{-1} \exp(-i\mathcal{H}^D t) D F^- D^{-1} \exp(i\mathcal{H}^D t) D\}. \end{aligned} \quad (4.7.14)$$

Наблюдаемый сигнал можно представить в виде суммы

$$s^+(t) = \sum_{kl} G_{kl} \exp\{i(\omega_2 - \omega_{kl} - \omega_1)t\} \quad (4.7.15)$$

с собственными частотами  $\omega_{kl} = \varepsilon_k - \varepsilon_l$  гамильтониана  $\mathcal{H}^{(2)}$  и комплексными интенсивностями

$$\begin{aligned} G_{kl} = \frac{1}{2} \left\{ \sum_{pqrs} F_{qp}^+ D_{pk}^{-1} D_{kr} F_{rs}^- D_{sl}^{-1} D_{lq} + \right. \\ \left. + \sum_{pqrs} F_{qp}^+ D_{pk}^{-1} D_{kr} F_{rs}^+ D_{sl}^{-1} D_{lq} \exp(-2i\varphi_0) \right\}. \end{aligned} \quad (4.7.16)$$

Важно заметить, что в уравнении (4.7.15) сумма по парам индексов  $(k, l)$  охватывает все возможные комбинации, в том числе пары  $(l, k)$ , которые связаны с частотами, имеющими противоположные знаки. Это означает, что спектр системы с  $n$  энергетическими уровнями состоит из  $n(n-1)$  переходов, расположенных симметрично относительно частоты  $\omega_2$  (или относительно  $\omega_2 - \omega_1$  в системе наблюдения  $F^{(1)}$ ). Однако интенсивности  $G_{kl}$  и  $G_{lk}$  обычно отличаются друг от друга, и переходы на частотах  $\omega_2 \pm \omega_{kl}$  имеют неодинаковые интенсивности. Примеры этого представлены на рис. 4.7.2.

Не вникая в детали, мы можем подытожить общие особенности фурье-спектров с облучением (взбалтыванием) на частоте двойного резонанса только в период регистрации.

1. Двойной резонанс приводит к спектру, который является несимметричным по амплитуде и симметричным по частоте относительно  $\omega_2$ .

2. Интенсивности фурье-спектров с двойными резонансами зависят от разности фаз  $\varphi_0$  двух частот  $\omega_1$  и  $\omega_2$  РЧ-поля в момент времени  $t = 0$ .

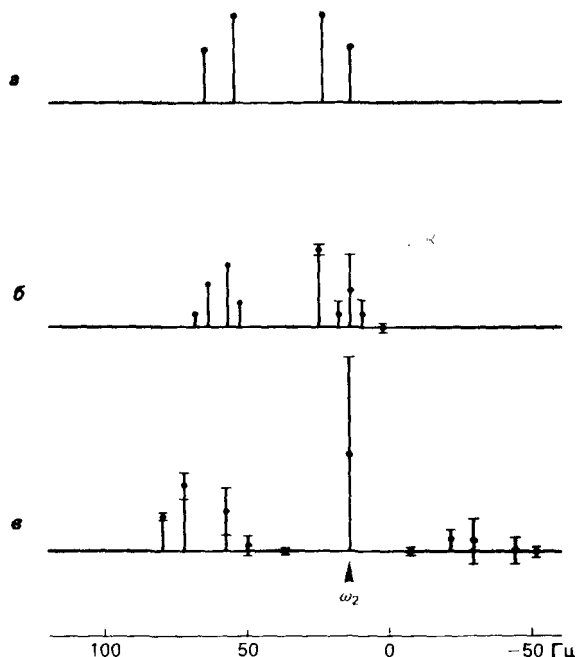


Рис. 4.7.2. Схематическое представление фурье-спектров спин-типлинга двухспиновой системы ( $\Omega_A/2\pi = 60$  Гц,  $\Omega_B/2\pi = 20$  Гц,  $J = 10$  Гц). *а* — невозмущенный однорезонансный спектр; *б* и *в* — спектры, полученные при наложении второго резонансного поля, действующего лишь в течение периода регистрации. Предполагается, что до подачи импульса система находится в тепловом равновесии. Величина второго резонансного поля равна  $\gamma B_2/2\pi = 5$  и 40 Гц соответственно. Интенсивности зависят от относительных фаз импульсного РЧ-поля и второго резонансного РЧ-поля в момент подачи импульса. Диапазон изменения в зависимости от разности фаз показан горизонтальными черточками. Жирная точка в центре этого диапазона обозначает не зависящую от фазы часть интенсивности, которую можно наблюдать, если несколько спадов свободной индукции складываются без фазовой синхронизации.

3. Вообще говоря, стационарные и фурье-спектры двойного резонанса имеют различные интенсивности пиков. Чтобы получить интенсивности, пропорциональные интенсивностям стационарных экспериментов, нужно усреднить большое число спадов свободной индукции без фазовой синхронизации двух РЧ-частот в момент времени  $t = 0$ .

#### 4.7.1.2. Непрерывное облучение вторым РЧ-полем

Вместо того чтобы облучать систему на второй частоте *после* начального РЧ-импульса, система может прийти в стационарное со-

стояние под действием непрерывного облучения РЧ-сигналом на второй частоте до наложения РЧ-импульса. В этом случае состояние до импульса  $\sigma^{(2)}(0_-)$  содержит когерентные компоненты, а также возмущенные населенности, которые будут приводить к дальнейшим аномалиям фазы и интенсивности, зависящим от разности фаз  $\varphi_0$  в момент подачи РЧ-импульса. Стационарное состояние перед импульсом можно в принципе вычислить с помощью выражения

$$\sigma^{(2)}(0_-) = \{i\hat{\mathcal{H}}^{(2)} + \hat{\Gamma}\}^{-1}\hat{\Gamma}\sigma_0,$$

где  $\hat{\mathcal{H}}^{(2)}$  — коммутатор с гамильтонианом, представленным во вращающейся системе  $F^{(2)}$ , а  $\hat{\Gamma}$  — релаксационный супероператор.

Если используется усреднение сигналов без синхронизации РЧ-импульса, то когерентные компоненты  $\sigma^{(2)}(0_-)$  исчезают. Однако возмущенные населенности все еще приводят к изменениям интенсивности за счет эффекта Оверхаузера. Кроме того, неселективный РЧ-импульс, действующий на неравновесную систему, создает не только недиагональные элементы  $\sigma(0)_{rs}$  с  $\Delta M_{rs} = M_r - M_s = \pm 1$  (наблюдаемая намагниченность), но также нуль- и многоквантовую когерентность ( $\Delta M_{rs} = 0, \pm 2, \pm 3, \dots$ ). Если облучение на второй частоте выключить сразу перед включением РЧ-импульса, то можно получить чистый ядерный эффект Оверхаузера, не возмущенный тиклингом или развязкой [4.267].

#### 4.7.2. Фурье-эксперименты двойного резонанса в системе с двумя взаимодействующими спинами $I = 1/2$

##### 4.7.2.1. Сильная связь

Характерные особенности двойного фурье-резонанса становятся очевидными для сильно взаимодействующих систем или для слабо взаимодействующих систем, когда наблюдается облучаемый мультиплет. Чтобы проиллюстрировать зависимость интенсивностей от разности фаз  $\varphi$ , а также появление пар частот  $\{(\omega_2 - \omega_{kl}), (\omega_2 - \omega_{lk})\}$ , были рассчитаны спектры двойных резонансов для системы двух спинов с  $I = 1/2$  в случае относительно слабой связи ( $\Delta\Omega/2\pi J = 4$ ). На рис. 4.7.2 горизонтальными черточками указан диапазон изменения интенсивностей с углом  $\varphi$ , причем точки в центре соответствуют части, не зависящей от фазы.

Для умеренных значений интенсивности РЧ-поля  $[\gamma B_2/(2\pi) = J/2]$  переходы (2, 4) и (1, 3), которые связаны с облучаемым

переходом (1, 2), расщепляются на дублеты. Наблюдаются две пары сигналов, симметричных относительно  $\omega_2$ . Кроме того, очевидно, что только линии вблизи  $\omega_2$  имеют не зависящие от фазы интенсивности. Если интенсивность РЧ-поля возрастает до  $\gamma B_2 / (2\pi) = 4J$ , то появляются пять пар сигналов с сильно зависящими от фазы интенсивностями. Сигналы шестой пары на частотах 116 и - 87 Гц имеют столь малые интенсивности, что в спектре не наблюдаются. Очевидно, для сильных РЧ-возмущений изменения, связанные с изменением фазы  $\varphi$  могут быть весьма существенными.

Важно заметить, что интенсивности, получаемые сочетанием ССИ с несинхронными РЧ-импульсами, такие же, как и в обычном непрерывном эксперименте двойного резонанса, если пренебречь возможными эффектами Оверхаузера, имеющими место при медленном прохождении во время наблюдения.

#### 4.7.2.2. Слабая связь

Чтобы вычислить спектр двойного резонанса в случае системы слабо взаимодействующих двух спинов  $I = 1/2$ , достаточно использовать простые аргументы Блюма и Шулеры [4.268]. При этом станет очевидным физический смысл зеркально-отраженных частотных пар  $(\omega_2 - \omega_{kl})$ ,  $(\omega_2 - \omega_{lk})$ , предсказываемых выражением (4.7.16).

Предположим, что РЧ-поле для двойного резонанса прилагается на частоте, близкой к ларморовой частоте спина В, и его прямое влияние на спин А пренебрежимо мало. При этом гамильтониан в системе координат  $F^{(2)}$  можно свести к более простому виду

$$\mathcal{H}^{(2)} = (\Omega_A - \omega_2)I_{Az} + (\Omega_B - \omega_2 + 2\pi J I_{Az})I_{Bz} - \gamma_B B_2 I_{Bx}. \quad (4.7.17)$$

Для каждого магнитного квантового числа  $M_A$  спина А мы определяем эффективное поле  $B_{\text{эфф}}$ , действующее на спин В, как показано на рис. 4.7.3. Это поле направлено под углом

$$\theta(M_A) = \arctg \{ -\gamma_B B_2 / (\Omega_B - \omega_2 + 2\pi J M_A) \} \quad (4.7.18)$$

к оси  $z$  и имеет величину

$$\gamma_B B_{\text{эфф}}(M_A) = \{ (\Omega_B - \omega_2 + 2\pi J M_A)^2 + (\gamma_B B_2)^2 \}^{\frac{1}{2}}. \quad (4.7.19)$$

Решающим обстоятельством является то, что  $B_{\text{эфф}}$  зависит от поляризации ядра А, т. е. существуют два эффективных поля для  $M_A = + 1/2$  и  $- 1/2$ , отличающиеся как величиной, так и направлением.

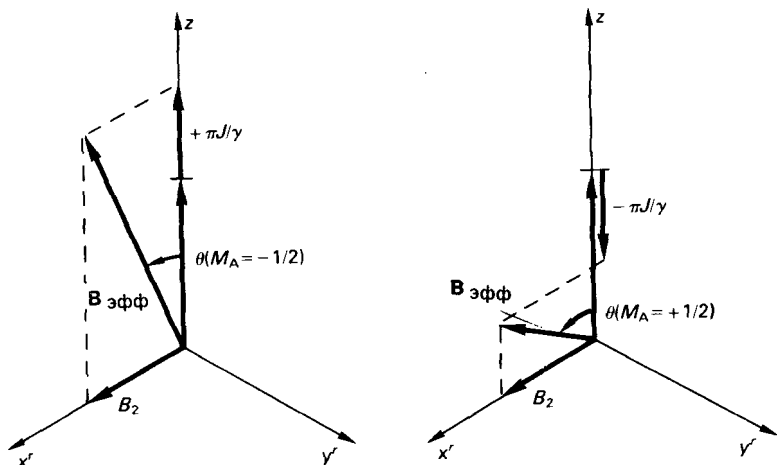


Рис. 4.7.3. Двойной резонанс в слабо взаимодействующей двухспиновой системе. В системе координат  $(x', y', z')$ , вращающейся с частотой двойного резонанса  $\omega_2$  относительно лаб. системы координат, облучаемый спин  $B$  квантуется вдоль эффективного поля  $B_{\text{эфф}}(M_A)$ . Как величина, так и направление этого поля зависят от квантового числа  $M_A = \pm 1/2$  ядра  $A$ .

Если спин  $B$  квантуется вдоль одного из этих эффективных полей, то во вращающейся системе координат  $F^{(2)}$  получаем следующие собственные состояния  $\psi(M_A, M_B)$  и энергии  $E(M_A, M_B)$ :

$$\begin{aligned}
 \psi_1 &= \psi(\tfrac{1}{2}, \tfrac{1}{2}) = \alpha_A \alpha_B \cos(\tfrac{1}{2}\theta(\tfrac{1}{2})) + \alpha_A \beta_B \sin(\tfrac{1}{2}\theta(\tfrac{1}{2})), \\
 E(\tfrac{1}{2}, \tfrac{1}{2}) &= \tfrac{1}{2}(\Omega_A - \omega_2) - \tfrac{1}{2}\gamma_B B_{\text{эфф}}(\tfrac{1}{2}), \\
 \psi_2 &= \psi(\tfrac{1}{2}, -\tfrac{1}{2}) = -\alpha_A \alpha_B \sin(\tfrac{1}{2}\theta(\tfrac{1}{2})) + \alpha_A \beta_B \cos(\tfrac{1}{2}\theta(\tfrac{1}{2})), \\
 E(\tfrac{1}{2}, -\tfrac{1}{2}) &= \tfrac{1}{2}(\Omega_A - \omega_2) + \tfrac{1}{2}\gamma_B B_{\text{эфф}}(\tfrac{1}{2}), \\
 \psi_3 &= \psi(-\tfrac{1}{2}, \tfrac{1}{2}) = \beta_A \alpha_B \cos(\tfrac{1}{2}\theta(-\tfrac{1}{2})) + \beta_A \beta_B \sin(\tfrac{1}{2}\theta(-\tfrac{1}{2})), \\
 E(-\tfrac{1}{2}, \tfrac{1}{2}) &= -\tfrac{1}{2}(\Omega_A - \omega_2) - \tfrac{1}{2}\gamma_B B_{\text{эфф}}(-\tfrac{1}{2}), \\
 \psi_4 &= \psi(-\tfrac{1}{2}, -\tfrac{1}{2}) = -\beta_A \alpha_B \sin(\tfrac{1}{2}\theta(-\tfrac{1}{2})) + \beta_A \beta_B \cos(\tfrac{1}{2}\theta(-\tfrac{1}{2})), \\
 E(-\tfrac{1}{2}, -\tfrac{1}{2}) &= -\tfrac{1}{2}(\Omega_A - \omega_2) + \tfrac{1}{2}\gamma_B B_{\text{эфф}}(-\tfrac{1}{2}). \quad (4.7.20)
 \end{aligned}$$

Интенсивности сигналов спина  $A$  пропорциональны квадратам матричных элементов  $\langle \psi_i | I_A^+ | \psi_j \rangle$ . Из-за смешивания мультипликативных функций в  $\psi_k$  все шесть возможных переходов становятся разрешенными. Четыре из них являются переходами спина  $A$ . Со-

ответствующие им частоты и интенсивности даются выражениями

$$\begin{aligned}
 \omega_{13}^{(2)} &= \Omega_A - \omega_2 - \frac{1}{2}\gamma_B \{B_{\text{эфф}}(\frac{1}{2}) - B_{\text{эфф}}(-\frac{1}{2})\}, \\
 I_{13} &\propto \cos^2 \xi, \\
 \omega_{24}^{(2)} &= \Omega_A - \omega_2 + \frac{1}{2}\gamma_B \{B_{\text{эфф}}(\frac{1}{2}) - B_{\text{эфф}}(-\frac{1}{2})\}, \\
 I_{24} &\propto \cos^2 \xi, \\
 \omega_{14}^{(2)} &= \Omega_A - \omega_2 - \frac{1}{2}\gamma_B \{B_{\text{эфф}}(\frac{1}{2}) + B_{\text{эфф}}(-\frac{1}{2})\}, \\
 I_{14} &\propto \sin^2 \xi, \\
 \omega_{23}^{(2)} &= \Omega_A - \omega_2 + \frac{1}{2}\gamma_B \{B_{\text{эфф}}(\frac{1}{2}) + B_{\text{эфф}}(-\frac{1}{2})\}, \\
 I_{23} &\propto \sin^2 \xi,
 \end{aligned} \tag{4.7.21}$$

где  $\xi = (1/2)[\theta(1/2) - \theta(-1/2)]$ . При любом переходе спина А меняется направление оси квантования спина В, а эффективное поле  $B_{\text{эфф}}(M_A)$  изменяется по величине. Частоты в лаб. системе координат равны  $\omega_{ij}^L = \omega_{ij}^{(2)} + \omega_2$ .

Для спин-тиклинга частота облучения  $\omega_2$  совпадает с резонансом одного из переходов спина В, например  $\Omega_B + \pi J - \omega_2 = 0$  при  $|\gamma B_2| \ll |2\pi J|$ . Из выражений (4.7.18) и (4.7.19) видно, что

$$\theta(\frac{1}{2}) = \frac{\pi}{2}, \quad \theta(-\frac{1}{2}) \approx 0, \quad B_{\text{эфф}}(\frac{1}{2}) = B_2, \quad B_{\text{эфф}}(-\frac{1}{2}) = 2\pi J / \gamma_B.$$

В этом случае все интенсивности равны 1/2, а четыре частоты равны

$$\omega^L = \Omega_A \pm \pi J \pm \frac{1}{2}\gamma B_2. \tag{4.7.22}$$

Таким образом, каждая линия спина А расщепляется на дублет с параметром расщепления  $\gamma B_2$ , что мы более детально рассмотрим в следующем разделе.

Чтобы вычислить частоты облучаемого спина В, достаточно рассмотреть классическое движение вектора намагниченности  $M_B = (M_{Bx}, M_{By}, M_{Bz})$  вокруг эффективных полей  $B_{\text{эфф}}(M_A = \pm 1/2)$ , как показано на рис. 4.7.3. При преобразовании этого движения обратно в лаб. систему координат для у-проекции вектора намагниченности спина В получаем

$$\begin{aligned}
 M_{By}^L(t) &= \frac{1}{2}[1 + \cos \theta(M_A)]\{\sin(\alpha + \gamma)[\cos \theta(M_A)M_{Bx}(0) - \\
 &\quad - \sin \theta(M_A)M_{Bz}(0)] + \cos(\alpha + \gamma)M_{By}(0)\} + \\
 &\quad + \frac{1}{2}[1 - \cos \theta(M_A)]\{\sin(\alpha - \gamma)[- \cos \theta(M_A)M_{Bx}(0) + \\
 &\quad + \sin \theta(M_A)M_{Bz}(0)] + \cos(\alpha - \gamma)M_{By}(0)\} + \\
 &\quad + \sin \theta(M_A)\sin \alpha [\sin \theta(M_A)M_{Bx}(0) + \cos \theta(M_A)M_{Bz}(0)],
 \end{aligned} \tag{4.7.23}$$

причем  $\alpha = \omega_2 t$  и  $\gamma = -\gamma_B B_{\text{эфф}}(M_A)t$ . Сразу видно, что имеются три частоты прецессии

$$\omega_B = \omega_2,$$

$$\omega_B(M_A) = \omega_2 \mp \gamma_B B_{\text{эфф}}(M_A). \quad (4.7.24)$$

С учетом двух возможных значений  $M_A$  в части В спектра наблюдаются все пять линий (рис. 4.7.2, б).

Существование пяти линий в спектре спина В нетрудно объяснить, если рассмотреть движение вектора намагниченности  $\mathbf{M}_B$  вокруг эффективных полей  $B_{\text{эфф}}(M_A = \pm 1/2)$  на рис. 4.7.3. Проекция траектории вектора  $\mathbf{M}_B(t)$  на плоскость  $x^t y^t$  дает эллипс, смещенный относительно начала координат. В лаб. системе координат компонента вектора  $\mathbf{M}_B(t)$ , соответствующая смещению этого эллипса, вращается с частотой  $\omega_2$ , в то время как эллиптическое движение может быть разложено на компоненты, вращающиеся в противоположные стороны с частотами  $\omega_2 \pm \gamma B_{\text{эфф}}(M_A = 1/2)$  и  $\omega_2 \pm \gamma B_{\text{эфф}}(M_A = -1/2)$ .

Это простое представление можно использовать также для вычисления относительных интенсивностей двух пар сателлитов. Если установить фазу  $\varphi_0$  между РЧ-импульсом и вторым резонансным полем в момент  $t = 0$  равной нулю, то из выражения (4.7.23) получаем следующее отношение интенсивностей:

$$r(M_A) = \frac{I[\omega_2 - \gamma_B B_{\text{эфф}}(M_A)]}{I[\omega_2 + \gamma_B B_{\text{эфф}}(M_A)]} = \frac{1 + \cos \theta(M_A)}{1 - \cos \theta(M_A)}, \quad (4.7.25)$$

которое согласуется с теоретическими и экспериментальными результатами [4.263 — 4.265]. В то же время при достаточном числе экспериментов без фазовой синхронизации это отношение дается выражением

$$r(M_A) = \frac{[1 + \cos \theta(M_A)]^2}{[1 - \cos \theta(M_A)]^2}, \quad (4.7.26)$$

которое снова согласуется с экспериментальными данными [4.264]. Последнее отношение интенсивностей получается также при регистрации стационарного спектра возмущенной системы в условиях медленного прохождения [4.264]. На рис. 4.7.4 показаны экспериментальные фурье-спектры двойного резонанса, соответствующие двум упомянутым выше случаям. Для рассматриваемой односпинового системы  $M_A = 0$  и угол наклона  $\theta$  становится равным  $\theta = \arctg[-\gamma_B B_2 / (\Omega_B - \omega_2)]$ . Выражения (4.7.25) и (4.7.26) примени-

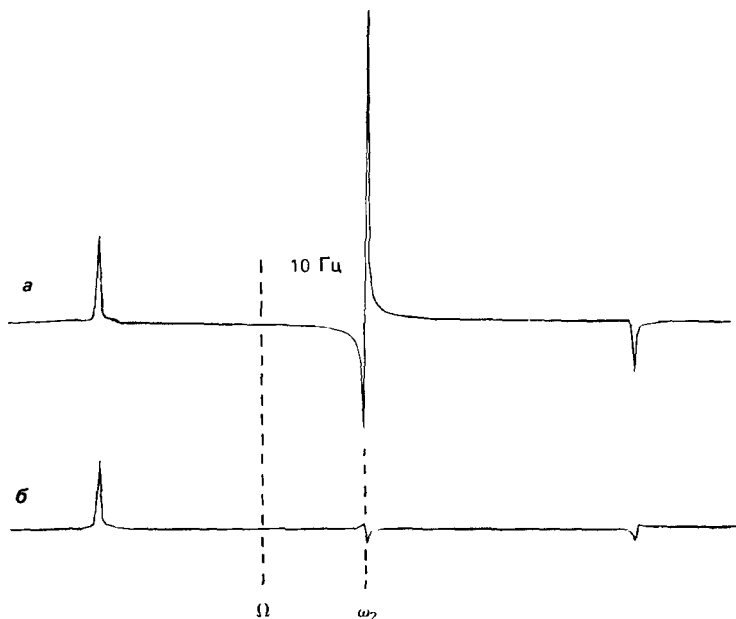


Рис. 4.7.4. Фурье-эксперименты двойного резонанса в односпинной системе с использованием 64 сканов. РЧ-поле  $\omega_2$  с амплитудой  $\gamma B_2/(2\pi) = 23$  Гц было приложено с расстройкой 10 Гц от ларморовой частоты  $\Omega$ . *а* — РЧ-импульс синхронизирован по фазе со второй резонансной частотой; *б* — без синхронизации. (Из работы [4.264].)

мы также в этом случае и объясняют наблюдаемые относительные интенсивности двух спутников.

### 4.7.3. Спин-тиклинг

В экспериментах по изучению спин-тиклинга осуществляется селективное возмущение отдельных резонансных линий [4.260, 4.261]. Чтобы получить достаточное для наблюдения расщепление линий, РЧ-поле должно быть слабым по сравнению с расщеплениями мультиплетов, но сильным по сравнению с шириной линии. Такого рода эксперименты могут быть использованы для объяснения связанности переходов в системах с взаимодействующими спинами.

Стационарный и фурье-методы дают одинаковые спектры тиклинга, за исключением возможных эффектов Оверхаузера и боковых полос облученного перехода. В данном случае синхронизация двух РЧ-частот не имеет значения. Поэтому для интерпретации фурье-экспериментов можно применять теорию стационарного ти-

клинга. Фриман и Андерсон [4.260] дали исчерпывающее объяснение эффектов спин-тиклинга. Мы переформулируем их теорию через однопереходный оператор, что приводит к значительному сокращению записи [4.269].

Предположим, что поле двойного резонанса действует селективно на переход  $(ab)$ . Вместо преобразования в систему координат  $F^{(2)}$ , вращающуюся с частотой  $\omega_2$  для всех спинов, достаточно осуществить преобразование с помощью однопереходного оператора  $T = \exp\{-i\omega_2 I_z^{(ab)} t\}$ . Вместо выражения (4.7.6) получаем

$$\mathcal{H}^T = \mathcal{H}_0 - \omega_2 I_z^{(ab)} + h_{ab} I_x^{(ab)}, \quad (4.7.27)$$

причем РЧ-поле записывается в виде

$$h_{ab} = -2B_2 \left( \sum_{k=1}^{\infty} \gamma_k I_{kx} \right)_{ab}. \quad (4.7.28)$$

Заметим, что  $h_{ab}$  выражается в единицах частоты и зависит от матричного элемента перехода.

Представленный в собственном базисе  $\mathcal{H}_0$  гамильтониан  $\mathcal{H}^T$  состоит из  $2 \times 2$  блока  $\mathcal{H}^{(ab)}$ , содержащего недиагональные элементы  $I_x^{(ab)}$ , и диагональной матрицы  $\mathcal{H}_0^{(-)}$ , включающей все остальные собственные состояния:

$$\mathcal{H}^T = \mathcal{H}^{(ab)} \oplus \mathcal{H}_0^{(-)}, \quad (4.7.29)$$

$$\mathcal{H}^{(ab)} = \mathcal{H}_0^{(ab)} - \omega_2 I_z^{(ab)} + h_{ab} I_x^{(ab)}. \quad (4.7.30)$$

После диагонализации  $\mathcal{H}^{(ab)}$  собственные значения  $\mathcal{H}^T$  запишутся в виде

$$\begin{aligned} \epsilon_k &= \mathcal{H}_{0kk}, \quad k \neq a, b, \\ \epsilon_{\alpha,\beta} &= \frac{1}{2}(\mathcal{H}_{0aa} + \mathcal{H}_{0bb}) \mp \frac{1}{2}q. \end{aligned} \quad (4.7.31)$$

Параметр

$$q = \{(\omega_2 - \omega_{ab})^2 + h_{ab}^2\}^{\frac{1}{2}} \quad (4.7.32)$$

характеризует величину эффективного поля, действующего на переход  $(ab)$ . В выражении (4.7.31) нижние индексы, обозначенные греческими буквами, относятся к собственному базису  $\mathcal{H}^T$ , а обозначенные латинскими буквами — к собственному базису  $\mathcal{H}_0$ .

Спектр тиклинга нетрудно получить теоретически путем расчета разностей собственных значений в выражениях (4.7.31) и последующего преобразования обратно в лаб. систему координат. Главным результатом является то, что каждый переход, связанный с облучаемым переходом, т. е. включающий один из двух уровней  $|a\rangle$  или

$|b\rangle$ , расщепляется на дублет:

$$\begin{aligned}\omega_{ac}^{\pm} &= \mathcal{H}_{0aa} - \mathcal{H}_{0cc} + \frac{1}{2}(\omega_2 - \omega_{ab} \pm q), \\ \omega_{bd}^{\pm} &= \mathcal{H}_{0bb} - \mathcal{H}_{0dd} - \frac{1}{2}(\omega_2 - \omega_{ab} \pm q).\end{aligned}\quad (4.7.33)$$

Отношение интенсивностей двух линий дается выражением

$$I_{ac}^{+}/I_{ac}^{-} = (1 - \cos \theta)/(1 + \cos \theta), \quad (4.7.34)$$

причем угол  $\theta$  между эффективным полем и осью  $z$  записывается в виде

$$\theta = \arctg[h_{ab}/(\omega_2 - \omega_{ab})]. \quad (4.7.35)$$

Переходы, не связанные с  $(ab)$ , не подвергаются влиянию облучения (взбалтывания), что можно видеть из выражений (4.7.31). Облученный переход расщепляется на триплет линий с частотами

$$\omega_{ab} = \omega_2, \quad \omega_2 \pm q. \quad (4.7.36)$$

Помимо того факта, что расщепление линий в спектре тиклинга указывает на его связь с облучаемой линией, *ширина линий* дублетов тиклинга [4.260] позволяет определить тип связанности: прогрессивной или регрессивной. Для прогрессивной связанности, например  $(ca) - (ab)$  с  $M_c - M_b = 2$ , ширины линий дублетов тиклинга больше, чем для несвязанного одноквантового перехода, в то время как для регрессивной связанности; например  $(ab) - (db)$  с  $M_d = M_a$ , линии в дублетах являются более узкими по сравнению с нерасщепленными переходами.

#### 4.7.4. Описание спиновой развязки в рамках теории среднего гамильтониана

Поведение системы в экспериментах по двойному резонансу не всегда может быть описано модифицированным гамильтонианом в лаб. системе координат. Однако при спиновой развязке сильным РЧ-полем можно ввести эффективный гамильтониан и применить теорию среднего гамильтониана.

Можно начать с рассмотрения гамильтониана во вращающейся системе координат  $F^{(2)}$  [выражение (4.7.6)]. Мы отождествляем возмущение  $\mathcal{H}_1(t)$  с взаимодействием двойного резонанса  $-\gamma B_2 F_x$  и  $\mathcal{H}_0$  с  $\mathcal{H}_0^T = \mathcal{H}_0 - \omega_2 F_z$ . С помощью (3.2.28) получаем средний гамильтониан нулевого порядка

$$\bar{\mathcal{H}}_0^{(0)} = \frac{1}{t_c} \int_0^{t_c} dt_1 \mathcal{H}_0^T(t_1) \quad (4.7.37)$$

в котором

$$\bar{\mathcal{H}}_0^T(t) = U_1^{-1}(t) \{ \mathcal{H}_0 - \omega_2 F_z \} U_1(t) \quad (4.7.38)$$

и

$$U_1(t) = \exp\{+i\gamma B_2 F_x t\}. \quad (4.7.39)$$

Циклическое условие, которое необходимо для справедливости выражения (4.7.37), может быть удовлетворено выбором «времени цикла»  $t_c$ :

$$t_c = 2\pi/(\gamma B_2). \quad (4.7.40)$$

Однако в большинстве практических случаев спиновой развязки нет необходимости в стробоскопической выборке. В дальнейшем мы применим формулу (4.7.37) к гетероядерной спиновой развязке и к внерезонансной развязке.

#### 4.7.4.1. Гетероядерная спиновая развязка

Рассмотрим систему, содержащую два типа спинов  $I$  и  $S$  с константами скалярного взаимодействия  $2\pi J_{kl}$  и дипольного взаимодействия  $a_{kl}$  с гамильтонианом

$$\mathcal{H}_0 = \mathcal{H}_I + \mathcal{H}_{IS} + \mathcal{H}_S, \quad (4.7.41)$$

где

$$\begin{aligned} \mathcal{H}_I = & \sum_k \omega_{Ik} I_{kz} + \sum_{k < k'} \{ 2\pi J_{kk'} \mathbf{I}_k \mathbf{I}_{k'} + \\ & + a_{kk'} [3I_{kz} I_{k'z} - \mathbf{I}_k \mathbf{I}_{k'}] \}, \end{aligned} \quad (4.7.42)$$

$$\mathcal{H}_{IS} = \sum_{k,l} (2\pi J_{kl} + 2a_{kl}) I_{kz} S_{lz}, \quad (4.7.43)$$

$$\begin{aligned} \mathcal{H}_S = & \sum_l \omega_{Sl} S_{lz} + \sum_{l < l'} \{ 2\pi J_{ll'} \mathbf{S}_l \mathbf{S}_{l'} + \\ & + a_{ll'} [3S_{lz} S_{l'z} - \mathbf{S}_l \mathbf{S}_{l'}] \} \end{aligned} \quad (4.7.44)$$

при  $a_{kl} = b_{kl}(1/2)(1 - 3\cos^2\theta_{kl})$  [см. выражения (2.2.18) и (2.2.19)]. Предположим, что облучаются спины  $I$ , а наблюдается резонанс спинов  $S$ . В этом случае достаточно выполнить преобразование в систему координат, вращающуюся только по отношению к спинам  $I$ , т. е.

$$\mathcal{H}_0^T = \mathcal{H}_0 - \omega_2 F_z, \quad \text{где } F_z = \sum_k I_{kz}. \quad (4.7.45)$$

Из формулы (4.7.37) сразу получаем средний гамильтониан нулевого порядка

$$\bar{\mathcal{H}}_0^{(0)} = \mathcal{H}_S + \sum_{k < k'} \{ 2\pi J_{kk'} \mathbf{I}_k \mathbf{I}_{k'} - \frac{1}{2} a_{kk'} [3I_{kz} I_{k'z} - \mathbf{I}_k \mathbf{I}_{k'}] \}. \quad (4.7.46)$$

В то время как члены скалярного взаимодействия спинов  $I$  остаются инвариантными, у дипольных взаимодействий спина  $I$  сохраняются лишь те части, которые являются секулярными по отношению к сильному РЧ-полю, приложенному вдоль оси  $x$ . Поэтому коэффициенты дипольного взаимодействия  $a_{kk'}$  умножаются на  $-1/2$ . Константы гетероядерного взаимодействия и возмущающее РЧ-поле уже не появляются в среднем гамильтониане (см. также разд. 4.7.7).

При рассмотрении членов более высокого порядка можно проверить сходимость ряда Магнуса. Предполагая, что как среди спинов  $I$ , так и среди спинов  $S$  взаимодействие слабое, и пренебрегая дипольными взаимодействиями, получаем члены первого и второго порядка:

$$\bar{\mathcal{H}}_0^{(1)} = \frac{1}{\gamma B_2} \left\{ -\frac{1}{2} \sum_k Q_k^2 I_{kx} + \sum_{k \neq k'} 2\pi J_{kk'} Q_k I_{kx} I_{k'z} \right\}, \quad (4.7.47)$$

$$\bar{\mathcal{H}}_0^{(2)} = \frac{1}{2(\gamma B_2)^2} \left\{ \sum_k Q_k^3 I_{kz} + \frac{3}{2} \sum_{k \neq k'} 2\pi J_{kk'} [Q_k Q_{k'} I_{kx} I_{k'x} - Q_k^2 I_{kz} I_{k'z}] \right\}, \quad (4.7.48)$$

где

$$Q_k = (\omega_{Ik} - \omega_2) + \sum_l 2\pi J_{kl} S_{lz}. \quad (4.7.49)$$

Гамильтонианы  $\bar{\mathcal{H}}_0^{(1)}$  и  $\bar{\mathcal{H}}_0^{(2)}$  содержат операторы вида  $S_{lz} I_{kx}$  и  $S_{lz} S_{l'z} I_{kx} I_{k'x}$ , которые преобразуют поперечную спиновую когерентность  $S^+$  спинов  $S$  в гетероядерную многоквантовую когерентность. Члены первого и второго порядка  $\bar{\mathcal{H}}_0^{(1)}$  и  $\bar{\mathcal{H}}_0^{(2)}$  меньше члена нулевого порядка  $\bar{\mathcal{H}}_0^{(0)}$  соответственно в  $\gamma B_2 / 2\pi J_{kl}$  и  $(\gamma B_2 / 2\pi J_{kl})^2$  раз. Таким образом, условие для быстрой сходимости ряда Магнуса состоит в том, чтобы поле РЧ-развязки было значительно больше гетероядерных спин-спиновых констант,  $\gamma B_2 \gg 2\pi J_{kl}$ ,  $2a_{kl}$  и  $\gamma B_2 \gg |\omega_{Ik} - \omega_2|$ . Если это условие выполняется, правомерно пренебречь членами более высоких порядков и ограничиться гамильтонианом  $\bar{\mathcal{H}}_0^{(0)}$ , определяемым выражением (4.7.46).

#### 4.7.4.2. Внерезонансная развязка

Масштабируя спин-спиновые взаимодействия, внерезонансную развязку можно использовать для идентификации линий в гетероядерных спиновых системах [4.270 — 4.272]. Сильное РЧ-поле прилагается за пределами спектра рассматриваемого ядра  $I$ . Частичная раз-

вязка приводит к масштабированию мультиплетов спина  $S$  в зависимости от расстройки спина  $I$  от резонанса. Для того чтобы применить теорию среднего гамильтониана, необходимо гамильтониан переопределить. Включим член, зависящий от расстройки спинов  $I$  от резонанса в оператор возмущения  $\mathcal{H}_1$ :

$$\mathcal{H}_1 = \sum_k (\omega_{Ik} - \omega_2) I_{kz} - \gamma B_2 F_x. \quad (4.7.50)$$

При этом «невозмущенный» гамильтониан  $\mathcal{H}_0$  запишется в виде

$$\mathcal{H}_0 = \mathcal{H}_S + \mathcal{H}_{IS} + \mathcal{H}_{II}. \quad (4.7.51)$$

Как показано на рис. 4.7.5, спины  $I_k$  квантуются вдоль различных эффективных полей  $\mathbf{B}_{\text{эф},k}$ . Выражая  $I_{kz}$  через операторы  $I_{kz'}$ ,  $I_{kx'}$ , соответствующие новым осям квантования, получаем

$$\begin{aligned} \bar{\mathcal{H}}_0^I(t) = \mathcal{H}_S + \sum_{k,l} 2\pi J_{kl} S_{Iz} \times \\ \times [I_{kz'} \cos \theta_k - I_{kx'} \sin \theta_k \cos(\gamma_k B_{\text{эф},k} t) - \\ - I_{ky} \sin \theta_k \sin(\gamma_k B_{\text{эф},k} t)] + \mathcal{H}_{II}; \end{aligned} \quad (4.7.52)$$

здесь

$$\theta_k = \arctg[\gamma B_2 / (\omega_2 - \omega_{Ik})]. \quad (4.7.53)$$

Какого-либо одного времени  $\tau_c$ , для которого выполняется циклическое условие для всех спинов, не существует. Однако в случае достаточно сильных РЧ-полей и, следовательно, коротких по времени циклов в выражении (4.7.52) члены, зависящие от времени, не дают вклада в средний гамильтониан

$$\bar{\mathcal{H}}_0^{(0)} = \mathcal{H}_S + \sum_{k,l} 2\pi J_{kl} \cos \theta_k I_{kz'} S_{Iz} + \bar{\mathcal{H}}_{II}^{(0)}. \quad (4.7.54)$$

Член  $\bar{\mathcal{H}}_{II}^{(0)}$  описывает видоизмененные  $II$ -взаимодействия.

Каждая гетероядерная спин-спиновая константа  $J_{kl}$  изменяется пропорционально  $\cos \theta_k$ ; этот коэффициент может быть различным для каждого спина  $I_k$ . В случае сильных РЧ-полей ( $|\gamma B_2| \gg |\omega_2 - \omega_{Ik}| = |\Omega_{Ik}|$ ) остающиеся константы  $J'_{kl}$  можно приближенно записать в виде

$$J'_{kl} = J_{kl} \left| \frac{\Omega_{Ik}}{\gamma B_{\text{эф},k}} \right| \approx J_{kl} \left| \frac{\Omega_{Ik}}{\gamma B_2} \right|. \quad (4.7.55)$$

Внерезонансная развязка широко применяется для идентификации сложных спектров  $^{13}\text{C}$  [4.273]. Изменяя положение частоты об-

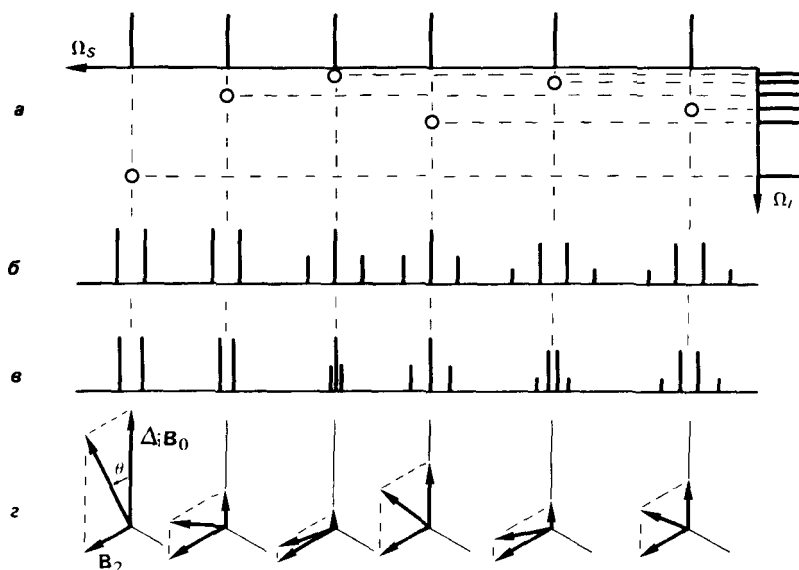


Рис. 4.7.5. Квантование при внерезонансной развязке. *а* — схематическое представление гетероядерного корреляционного 2М-спектра (см. разд. 8.5.3), показывающий химические сдвиги углерода-13  $\Omega_{Sk}$  и соответствующие химические сдвиги протонов  $\Omega_{Ik}$  шести произвольных  $\text{CH}_n$ -групп в гипотетической молекуле; *б* — спектр  $^{13}\text{C}$  без развязки от протонов (два дублета, два триплета и два квартета в предположении, что все они характеризуются одинаковыми константами взаимодействия  $J_{IS}$ ). *в* — спектр  $^{13}\text{C}$  при наличии внерезонансной развязки с протонами, демонстрирующий различные масштабные коэффициенты, которые зависят от расстройки  $\Omega_{Ik}$  частоты связанных с углеродом протонов относительно частоты развязки; *г* — облучаемые спины  $I_k$  (протоны) квантуются вдоль различных эффективных полей  $\mathbf{B}_{\text{эфф},k}$ , которые являются результирующим РЧ-полем  $\mathbf{B}_2$  и полем расстройки  $\Delta\mathbf{B}_{0,k} = (\omega_2 - \omega_{Ik})/\gamma$  с углами наклона  $\theta_k$  в выражении (4.7.53).

лучения  $\omega_2$  относительно спектра спина  $I$  и наблюдая изменения масштабного коэффициента  $\cos\theta_k$ , можно установить корреляции между спектрами спинов  $I$  и  $S$  [4.272, 4.274]. Однако, как будет показано в разд. 8.5, аналогичную информацию можно получить более систематическим и однозначным путем с помощью гетероядерной 2М-спектроскопии.

С помощью многоимпульсных последовательностей [4.275, 4.276] можно устранить присущую внерезонансной развязке зависимость от расстройки частоты и достичь равномерного уменьшения всех гетероядерных констант взаимодействия.

### 4.7.5. Развязка с разделением во времени

В гомоядерных экспериментах необходимые для подавления сильные РЧ-поля могут просачиваться в приемник. Для предотвращения этого обычно применяют подавление с разделением во времени [4.277]. Как показано на рис. 4.7.6, поле развязки прилагается между интервалами выборки сигналов в виде короткого РЧ-импульса длительностью  $\tau_p$ . Уменьшение чувствительности, вызванное ограниченным временем выборки и определяемое фактором

$$r = \sqrt{\tau_s / \tau}, \quad (4.7.56)$$

можно сделать пренебрежимо малым, если применять РЧ-импульсы с достаточно малой длительностью.

Для того чтобы оценить эффективность последовательности импульсов развязки с малыми углами поворота и высокими частотами повторения, можно рассмотреть частотный спектр этой импульсной последовательности. Амплитуды  $a_n$  связанных с модуляцией импульсов боковых полос на частотах  $\omega_n = \omega_2 + 2\pi n / \tau$  ( $n = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$ ) записываются в виде

$$a_n = B_p \frac{\sin(\pi n \tau_p / \tau)}{\pi n}, \quad (4.7.57)$$

где  $B_p$  — пиковое значение РЧ-поля. В частности, амплитуда  $a_0$  центральной полосы на частоте РЧ-поля  $\omega_2$  определяется скважностью импульса  $\tau_p / \tau$ :

$$a_0 = B_p \frac{\tau_p}{\tau}. \quad (4.7.58)$$

и представляет собой среднее значение амплитуды РЧ-поля. Для достаточно высоких частот повторения импульсов развязки  $1/\tau$  в

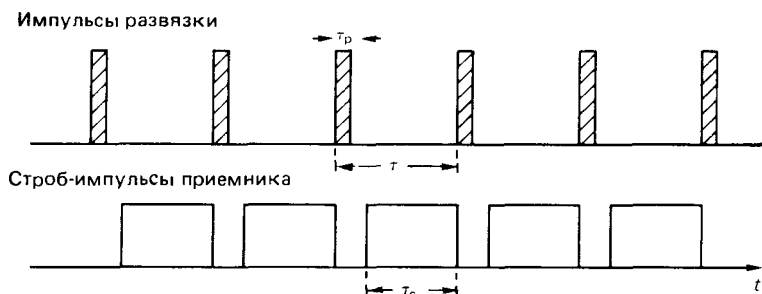


Рис. 4.7.6. Импульсная последовательность для развязки с разделением во времени, в которой передатчик и приемник включаются поочередно.

пределах спектра лежит лишь одна из боковых полос, которая представляет интерес, а всеми остальными боковыми полосами с хорошей точностью можно пренебречь.

Влияние дополнительных боковых полос уже обсуждалось при рассмотрении некоторых связанных с этим экспериментов. Импульсные РЧ-поля применялись при гомоядерном спин-локинге [4.278, 4.279] и в экспериментах ADRF [4.280, 4.281], а также при гетероядерной кросс-поляризации, использующей условия Хартмана — Хана или ADRF [4.282, 4.283]. Экспериментальные данные свидетельствуют о том, что импульсную последовательность можно представить в виде суперпозиции непрерывных частот и оставить лишь те частоты, которые попадают в интересующий нас спектральный диапазон, при условии что частота повторения  $1/\tau$  достаточно высока и угол поворота  $\theta = -\gamma B_p \tau_p$  отдельными импульсами мал. Отклонения от этой простой картины возникают, когда  $\theta$  приближается к величине, кратной  $\pi$ ; в этом случае развитие во времени спиновой системы под действием импульсной последовательности [4.280, 4.281] должно быть вычислено точно. Многоимпульсные последовательности, применяемые для устранения гомоядерных дипольных констант взаимодействия и масштабирования гетероядерных взаимодействий, уже нельзя описать адекватно с помощью простого фурье-представления.

#### 4.7.6. Широкополосная развязка и масштабирование гетероядерных взаимодействий

Спиновая развязка с помощью монохроматического РЧ-поля очень чувствительна к расстройке РЧ-облучения от резонанса и приводит к неполному подавлению, когда резонансные частоты спинов  $I$  охватывают широкий диапазон. Введение методов широкополосной развязки сыграло важную роль для развития ЯМР  $^{13}\text{C}$ , который нашел практическое применение в органической химии. Методы, в которых используется РЧ-поле, обладающее минимальной мощностью, позволяют избежать недопустимого перегрева образца.

Развитие методов широкополосной развязки началось с введения шумовой развязки [4.65], для которой использовалась случайная или псевдослучайная последовательность близкорасположенных РЧ-импульсов, чтобы векторы намагниченности спинов  $I$  распределить произвольным образом по сфере единичного радиуса. Этот эффект аналогичен эффекту быстрой релаксации или химического обмена спинов  $I$ . Действительно, при шумовой развязке при-

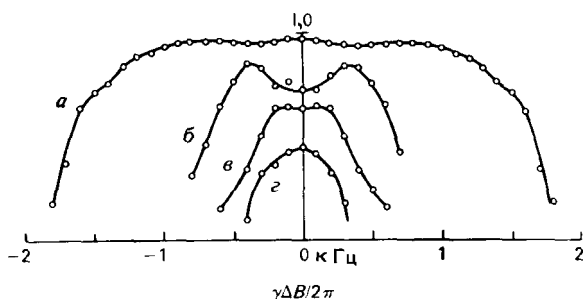
ходится также сталкиваться с явлениями обменного уширения или сужения линий [4.65]. Однако в реальных процессах обмена и релаксации случайные движения каждого спина независимы друг от друга, что приводит к полному усреднению по ансамблю всех наблюдаемых величин. В противоположность этому при стохастическом возбуждении все спины в образце движутся когерентно, а это и есть усреднение *по времени*, которое ответственно за эффект развязки (см. разд. 4.1.6).

Первоначально для генерации стохастического возбуждения использовалась быстрая псевдослучайная фазовая инверсия [4.65]. С тех пор предложено большое число других методов модуляции, включая модуляцию радиочастоты с помощью прямоугольных и «щебечущих» импульсов [4.262, 4.284, 4.285]. Однако все эти методы не имеют существенных преимуществ перед шумовой развязкой.

Эти усовершенствования часто основывались на том принципе, что достаточно получить широкий спектр частот, который перекрывал бы все рассматриваемые резонансные частоты. Такие аргументы неявно предполагают наличие линейного отклика у спиновой системы. Нелинейные эффекты частично могут быть учтены [4.65]. Однако при таком рассмотрении нельзя использовать точные трансформационные свойства спинов, например инвариантность под действием  $2\pi$ -импульсов. Поэтому не удивительно, что ни один из этих методов модуляции не достигает идеальной эффективности развязки.

#### 4.7.6.1. Методы многоимпульсной развязки

Новый подход, который уже не основывается на спектральных характеристиках, в конце концов привел к методам со значительно лучшей эффективностью развязки [4.109 — 4.116]. Применяя последовательности составных импульсов (см. разд. 4.2.7), можно достичь однородного подавления в широком диапазоне частот при ограниченной мощности РЧ-сигнала. При создании таких последовательностей особенно важным являются вопросы циклирования и расширения полосы развязки, обсужденные в разд. 4.2.77. Последовательности MLEV-16 [выражение (4.2.73)] и WALTZ-16 [выражение (4.2.78)] позволяют достичь значительной компенсации искажений. Практическим преимуществом последовательностей WALTZ является то, что они менее чувствительны к настройке  $180^\circ$ -ного фазового сдвига, в то время как методы MLEV основаны на точных  $90^\circ$ -ных фазовых сдвигах. На рис. 4.7.7 показано сравнение эффективностей последовательности MLEV-64 и других схем модуляции.



**Рис. 4.7.7.** Сравнение работы различных схем развязки в зависимости от расстройки частоты подавляемых ядер. Экспериментальные точки представляют амплитуды сигналов  $^{13}\text{C}$  муравьиной кислоты с подавлением протонов, которые определяют степень сужения линии. Амплитуда поля развязки равна  $\gamma B_2/(2\pi) = 1,5 \text{ кГц}$  во всем диапазоне. *а* — последовательность MLEV-64 с составной инвертирующей последовательностью  $P = (\pi/2)_y(\pi)_{x/2}(\pi/2)_y$ , определяемой выражением (4.2.55); *б* — модуляция фазы прямоугольными импульсами с одновремениым скакированием несущей частоты; *в* — фазовая модуляция прямоугольными импульсами с частотой следования 100 Гц; *г* — шумовая развязка с частотой 1 Гц. (Из работы [4.112].)

#### 4.7.6.2. Масштабирование гетероядерных взаимодействий

В некоторых случаях нет необходимости в полной развязке, поскольку вся информация о величине гетероядерных констант и мультиплетности теряется. Если масштаб мультиплетных расщеплений изменяется на одну и ту же величину по всему спектру, то можно избежать потери информации и идентифицировать перекрывающиеся мультиплеты. Применение методов масштабирования гетероядерных взаимодействий можно рассматривать в качестве альтернативы внерезонансной развязки (разд. 4.7.4.2). Аналогичную информацию можно получить с помощью двумерных методов разделения (разд. 7.2.2).

Равномерное масштабирование гетероядерных мультиплетных расщеплений может быть достигнуто с помощью многоимпульсных методов [4.275, 4.288]. В этих методах используются последовательности, близкие к тем, которые предложили Эллетт и Уо [4.286] для масштабирования химических сдвигов в жидкостях («концертино химического сдвига»), а также применяют последовательности, введенные недавно в употребление для масштабирования химического сдвига при вращении под магическим углом [4.287]. Для произвольного изменения гетероядерных констант были подобраны двухимпульсные циклы и получены так называемые «совместные» и «раздельные» импульсные последовательности [4.275].

Недавно было показано [4.276], что составные импульсы могут значительно улучшить характеристики экспериментов, связанных с масштабированием, как с точки зрения равномерности изменения расщеплений в зависимости от расстройки частоты, так и в плане чувствительности к неоднородным РЧ-полям.

#### 4.7.7. Иллюзии развязки

В идеальных условиях двойной резонанс может привести к полной развязке спинов  $I$  и  $S$ . Получающийся при этом спектр спина  $S$  не отражает наличие спинов  $I$  или приложенного РЧ-поля. Это побуждает записать гамильтониан в более простом виде

$$\mathcal{H}(t) = \mathcal{H}_{ZI} + \mathcal{H}_{II} + \mathcal{H}_{IS} + \mathcal{H}_{ZS} + \mathcal{H}_{SS} + \mathcal{H}_I^{\text{r.f.}}(t), \quad (4.7.59)$$

в котором пренебрегается всеми членами, связанными со спинами  $I$ , чтобы получить эффективный гамильтониан

$$\mathcal{H}_S = \mathcal{H}_{ZS} + \mathcal{H}_{SS}. \quad (4.7.60)$$

Как мы покажем ниже, это упрощение не всегда оправдано [4.289, 4.290].

Ради простоты рассмотрим развязку при непрерывном облучении. С помощью теории среднего гамильтониана или теории возмущений средний гамильтониан можно записать в виде

$$\bar{\mathcal{H}} = \mathcal{H}_S + \bar{\mathcal{H}}_I, \quad (4.7.61)$$

где

$$\bar{\mathcal{H}}_I = \mathcal{H}_{II} + \mathcal{H}_I^{\text{r.f.}}, \quad (4.7.62)$$

а члены, относящиеся к спину  $I$ , представлены в системе координат, вращающейся с РЧ-частотой. В противоположность выражению (4.7.46), член, описывающий РЧ-возмущение,  $\mathcal{H}_I^{\text{r.f.}}$  должен быть в общем случае оставлен, поскольку мы не можем считать, что возмущение является циклическим, а выборка — стробоскопической, как это было в формуле (4.7.40). Исключаются только члены, «ортогональные» возмущению, такие, как  $\mathcal{H}_{ZI}$  и  $\mathcal{H}_{IS}$ .

Возникает вопрос: при каких условиях гамильтониан  $\bar{\mathcal{H}}_I$  не нужно учитывать? Рассмотрим общий случай, представленный на рис. 4.7.8. Спиновая система в начальном состоянии  $\sigma(0)$  приготавливается воздействием конкретной возбуждающей последовательности длительностью  $\tau_p$  до того, как на частоте спинов  $I$  включается развязка. Перед регистрацией наблюдаемой  $Q$  вводится задержка  $\tau_d$ . Вместо преобразования оператора плотности, который учитывает

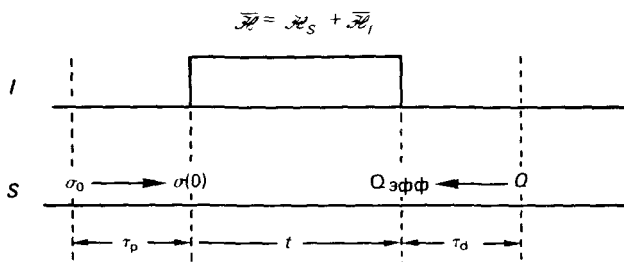


Рис. 4.7.8. Гетероядерный эксперимент, который может создать иллюзию развязки. Интервалы  $\tau_p$  и  $\tau_d$  представляют собой периоды без развязки до и после периода развязки  $t$ . Начальный оператор плотности обозначен  $\sigma(0)$ , а эффективное значение наблюдаемой равно  $Q_{\text{эфф}}$ .

эволюцию на интервале  $\tau_d$ , мы можем использовать преобразованную эффективную наблюдаемую  $Q_{\text{эфф}}$ :

$$Q_{\text{эфф}} = P^{-1} Q P. \quad (4.7.63)$$

с пропагатором  $P$ , действующим в течение  $\tau_d$ . Для среднего значения  $Q$  получаем

$$\langle Q \rangle(t) = \text{Tr} \{ Q_{\text{эфф}} \exp(-i\mathcal{H}_S t) \exp(-i\bar{\mathcal{H}}_I t) \sigma(0) \times \\ \times \exp(i\bar{\mathcal{H}}_I t) \exp(i\mathcal{H}_S t) \}. \quad (4.7.64)$$

Учитывая инвариантность следа к циклической перестановке, из (4.7.64) получаем, что  $\bar{\mathcal{H}}_I$  должно влиять на временную эволюцию  $\langle Q \rangle(t)$  при одновременном выполнении следующих двух условий [4.289, 4.290]:

$$\begin{aligned} (1) \quad [\bar{\mathcal{H}}_I, \sigma(0)] &\neq 0, \\ (2) \quad [\bar{\mathcal{H}}_I, Q_{\text{эфф}}] &\neq 0. \end{aligned} \quad (4.7.65)$$

Таким образом, если оператор плотности  $\sigma(0)$  или эффективный оператор наблюдаемой  $Q_{\text{эфф}}$  коммутируют с  $\bar{\mathcal{H}}_I$ , можно исключить член  $\bar{\mathcal{H}}_I$  и использовать упрощенный гамильтониан  $\bar{\mathcal{H}} = \mathcal{H}_S$  [выражение (4.7.60)]. Поскольку  $\bar{\mathcal{H}}_I$  представляет собой гамильтониан взаимодействия только спинов  $I$ , то, для того чтобы  $\bar{\mathcal{H}}_I$  был эффективным,  $\sigma(0)$  и  $Q_{\text{эфф}}$  должны содержать операторы спинов  $I$ .

Наиболее вероятная ситуация, которая приводит к иллюзиям развязки, реализуется для начального состояния  $\sigma(0)$  с антифазной когерентностью

$$\sigma(0) = 2S_x I_z, \quad (4.7.66)$$

которая может быть создана свободной прецессией при гетеро-

ядерном  $J$ -взаимодействии в течение времени  $\tau_p = 1/(2J_{SI})$ . При спиновой развязке эта когерентность периодически осциллирует между антифазной  $S$ -спиновой когерентностью  $2S_x I_z$  и гетероядерной двухспиновой когерентностью  $2S_x I_y$ :

$$\sigma(t_d) = 2S_x I_z \cos \omega_{1I} t - 2S_x I_y \sin \omega_{1I} t, \quad (4.7.67)$$

где  $\omega_{1I} = -\gamma_I B_{1I}$ . Частота осцилляций пропорциональна величине приложенного РЧ-поля. Неоднородность РЧ-поля будет приводить к быстрому затуханию антифазной мультиплетной когерентности. Следует заметить, что в выражении (4.7.67) член  $2S_x I_z$  может проявляться лишь при отсутствии развязки. Нетрудно представить себе двумерные эксперименты такого типа [4.289 — 4.291]. В некоторых случаях можно использовать этот эффект для подавления нежелательных компонент, например в экспериментах, использующих сферическую или планарную рандомизацию [4.290, 4.292]. При наличии  $II$ -взаимодействий могут возникать дополнительные трудности.

## Многоквантовые переходы

В прошлом многоквантовыми переходами по сравнению с более доступными одноквантовыми переходами пренебрегали. Во многих традиционных книгах, посвященных практическим сторонам магнитного резонанса, едва ли упоминается о существовании многочисленных сводных братьев у одноквантовых переходов. Хотя многоквантовые переходы можно наблюдать с помощью обычного стационарного метода медленного прохождения, этот способ является трудным, и лишь некоторые из специалистов по спектроскопии попытались вдохнуть в него жизнь. Среди них можно упомянуть Яцива [5.1], а также Фримена, Андерсона и Рейли [5.2].

Положение не намного улучшилось с появлением фурье-спектроскопии. Напротив, один из основных законов фурье-спектроскопии гласит, что прямыми методами можно наблюдать только одноквантовую когерентность. Однако вскоре было осознано, что косвенные методы измерения, которые можно рассматривать как особые формы двумерной спектроскопии, позволяют изящным и удобным способом наблюдать все порядки многоквантовой когерентности. Двумерная спектроскопия вызвала настоящий ренессанс многоквантовой спектроскопии. В последние годы большой вклад в это внесли исследовательские группы Хаши [5.3—5.6], Пайнса [5.7—5.21], Эрнста [5.22—5.41], Вольда [5.42—5.47], Фримена [5.48—5.56] и Веги [5.57—5.59]. Также были опубликованы обзорные статьи Боденхаузена [5.60] и Вайткемпа [5.61] по многоквантовой спектроскопии ЯМР.

Технические стороны двумерной многоквантовой спектроскопии ЯМР мы рассмотрим в гл. 8 (разд. 8.4). В этой же главе мы обсудим основные свойства многоквантовых переходов, наблюдение которых может вызвать определенный интерес. Некоторые из этих заманчивых свойств кратко изложены ниже.

1. *Системы со спином  $I = 1/2$  в изотропной фазе.* Многоквантовые спектры скалярно связанных спиновых систем в жидкостях содержат дополнительные сведения о топологии схемы энергетических уровней. Содержащаяся в них информация аналогична той, которая может быть получена из экспериментов по двойному резонансу. Это позволяет, например, определять относительные знаки констант связи, провести отождествление магнитно-эквивалентных спинов и дать

характеристику линейно связанных сетей [5.37] типа АМХ с константой  $J_{\text{АХ}} = 0$ .

2. *Системы со спином  $I = 1/2$  в ориентированной фазе.* Одноквантовые спектры дипольно-связанных систем со спином  $1/2$  (растворов в жидких кристаллах и т.д.) чрезмерно сложны и содержат много избыточной информации. Поскольку многоквантовые спектры высоких порядков содержат существенно меньше переходов, число наблюдаемых линий можно согласовать с числом неизвестных параметров (расстояния между ядрами, валентные углы и параметры порядка) [5.12].

3. *Системы со спинами  $I > 1/2$  в ориентированной фазе.* В благоприятных условиях определенные многоквантовые переходы нечувствительны к ядерному квадрупольному взаимодействию. Эти переходы позволяют наблюдать такие спектральные характеристики, которые в одноквантовом спектре обычно скрыты из-за намного более сильного квадрупольного взаимодействия. Это свойство использовалось в двухквантовой спектроскопии ядер дейтерия [5.7, 5.8] и азота-14 [5.27, 5.30].

4. *Релаксация.* Скорости поперечной релаксации многоквантовой когерентности (в частности, адиабатические вклады в ширины линий) содержат необходимую информацию относительно мощности спектральных плотностей, которые характеризуют релаксационные процессы. Многоквантовые переходы могут помочь в установлении корреляции релаксационных механизмов, действующих на различные ядра, которую часто нельзя определить из одноквантовых спектров [5.13, 5.25, 5.42—5.45].

5. *Отсутствие неоднородного уширения.* Еще одним интересным свойством является нечувствительность нульквантовой когерентности к неоднородности магнитного поля, что может быть использовано для записи спектров высокого разрешения в неоднородных магнитных полях [5.22, 5.23].

6. *Спиновая развязка.* Двухквантовые переходы можно применять для развязки квадрупольных ядер, таких, как дейтерий или азот-14. При этом тщательная подстройка частоты генератора развязки под частоту двухквантовых переходов с помощью РЧ-сигнала небольшой мощности позволяет эффективно выполнить развязку [5.62—5.64].

В настоящее время многоквантовая спектроскопия потеряла значительную часть своего мистического характера и стала неотъемлемым элементом импульсного метода ЯМР. Поэтому мы сосредоточили большую часть материала обсуждаемой темы в следу-

ющих гл. 6—9. Передача когерентности через многоквантовый порядок рассматривается в разд. 6.3, а ее применение в многоквантовой фильтрации — в разд. 8.3.3. Двумерную многоквантовую спектроскопию мы подробно изучим в разд. 8.4. В разд. 9.4 обсудим вопрос о том, каким образом многоквантовая когерентность может привести к артефактам в двумерных экспериментах обменного типа. В свою очередь в разд. 9.4.3 мы рассмотрим возможности применения многоквантового порядка для изучения обмена между многими состояниями.

В настоящей главе мы представим некоторые основные аспекты многоквантовой спектроскопии. В разд. 5.1 рассмотрим кратко число переходов, ожидаемых для различных систем, а в разд. 5.2 дадим краткий обзор применения традиционных стационарных методов в многоквантовой спектроскопии ЯМР. Ограничения этого метода большей частью можно преодолеть с помощью косвенных двумерных методов измерения. В разд. 5.3 мы приведем различные способы возбуждения многоквантовой когерентности, а в разд. 5.4 рассмотрим поперечную релаксацию многоквантовой когерентности.

## 5.1. Число переходов

Рассмотрим систему  $N$  спинов, имеющих в целом  $\Lambda$  уровней энергии. За исключением случая слабых магнитных полей и систем с очень сильным квадрупольным взаимодействием, основной вклад в энергию вносит зеемановское взаимодействие, и каждое собственное состояние  $|a\rangle$  можно характеризовать его полным магнитным квантовым числом

$$M_a = \langle a | F_z | a \rangle, \quad (5.1.1)$$

определяемым как среднее значение  $z$ -компоненты полного спинового оператора

$$\mathbf{F} = \sum_{i=1}^N \mathbf{I}_i. \quad (5.1.2)$$

Магнитное квантовое число  $M_a$  может принимать одно из значений  $-L, -L+1, \dots, L-1, L$ , где квантовое число полного спина  $L$  является суммой спиновых квантовых чисел отдельных ядер системы:

$$L = \sum_i I_i. \quad (5.1.3)$$

Между  $\Lambda$  уровнями возможно  $\binom{\Lambda}{2}$  переходов. Эти переходы можно классифицировать по изменению магнитного квантового чис-

ла  $p_{ab} = M_a - M_b$ , которое мы будем называть *порядком* перехода. Переходы с  $|p| = 1$  называются одноквантовыми переходами и обозначаются как 1QT. Переходы двухквантовые, трехквантовые и более высокого порядка обозначаются 2QT, 3QT и  $p$  QT соответственно. Имеется специальный класс переходов, для которых переходы между двумя уровнями осуществляются внутри группы уровней с одним и тем же магнитным квантовым числом  $M$ . Эти нульквантовые переходы обозначаются ZQT.

В слабо взаимодействующих спиновых системах квантовое число  $M_k$  оператора  $I_{kz}$  спина  $k$  является хорошим квантовым числом, и переход между собственными состояниями  $|a\rangle$  и  $|b\rangle$  можно описать вектором  $\{\Delta M_1, \Delta M_2, \dots, \Delta M_k, \dots, \Delta M_N\}$ . В этом случае мы можем различать комбинационные линии, которые обозначаются как  $q$ -спиновые  $p$  QT, где  $q$  — число активно участвующих спинов с  $\Delta M_k \neq 0$  и суммарное изменение магнитного квантового числа  $p = \sum \Delta M_k$ . Для систем спинов  $1/2$  выполняется соотношение  $q = p, p + 2, p + 4, \dots$ .

В разд. 6.3 мы покажем, что во многих случаях необходимо различать порядки  $p$  с разными знаками, особенно при проведении экспериментов с целью разделения различных порядков. В этом случае для каждой пары собственных состояний  $|a\rangle$  и  $|b\rangle$  нужно различать две когерентности (матричные элементы  $\sigma_{ab}$  и  $\sigma_{ba}$  оператора плотности), связанные с порядками соответственно  $p_{ab} = M_a - M_b$  и  $p_{ba} = M_b - M_a = -p_{ab}$ . Однако в данном разделе мы сфокусируем свое внимание на положительных порядках и в соответствии с этим считаем число переходов.

На рис. 5.1.1 приведена схема энергетических уровней системы с  $\Lambda$  уровнями. Заметим, что плотность состояний и, следовательно, число переходов больше всего в центре. Обозначим символом  $\Lambda_M$  число энергетических уровней с некоторым значением  $M$ . Число переходов  $Z_p$  данного порядка  $p$  равно

$$Z_p = \sum_{M=-L}^{L-p} \Lambda_M \Lambda_{M+p}, \quad p = 1, 2, \dots, 2L, \quad (5.1.4)$$

$$Z_0 = \sum_{M=-L+1}^{L-1} \binom{\Lambda_M}{2}. \quad (5.1.5)$$

Класс переходов с наибольшим возможным изменением квантового числа  $|p| = 2L$  содержит лишь один переход  $Z_{2L} = 1$ .

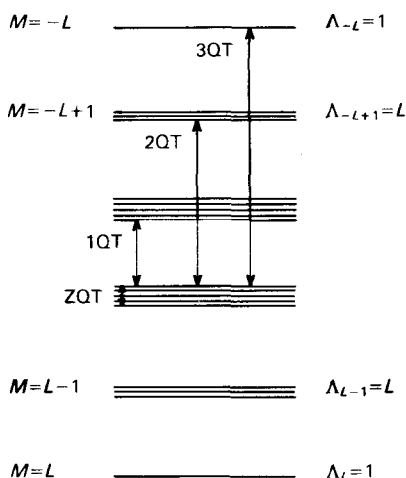


Рис. 5.1.1. Схема энергетических уровней многоспиновой системы. Среди  $\Lambda$  уровней энергии можно выделить группы из  $\Lambda_M$  уровней с магнитным квантовым числом  $M$ . Приведены примеры нульквантовых ( $ZQT$ ), одноквантовых ( $1QT$ ) и многоквантовых переходов ( $2QT$ ,  $3QT$ ).

Для системы, состоящей из  $N$  неэквивалентных спинов  $1/2$ , имеем

$$Z_p = \binom{2N}{N-p}, \quad p = 1, 2, \dots, N, \quad (5.1.6)$$

$$Z_0 = \frac{1}{2} \left\{ \binom{2N}{N} - 2^N \right\}. \quad (5.1.7)$$

В табл. 5.1.1 представлено число переходов для систем, содержащих до шести неэквивалентных спинов. Из этой таблицы ясно, что число резонансных линий по желанию можно сократить, если переходы различных порядков можно наблюдать по отдельности [что невозможно в стационарном многоквантовом ЯМР (см. разд. 5.2), но, как показано в разд. 6.3, эти переходы можно наблюдать с помощью косвенной двумерной регистрации]. Таким образом, сложность спектра можно подогнать под число параметров, которые нужно определить. Например, в случае пятиспиновой системы с изотропным скалярным взаимодействием, чтобы определить все пять сдвигов и десять констант связи, в принципе достаточно 45 линий трехквантового спектра, в то время как одноквантовый спектр той же самой системы очень запутан.

Из табл. 5.1.1 видно, что в системах, содержащих магнитно эквивалентные ядра, число переходов меньше. Эти числа можно расчи-

Таблица 5.1.1. Число переходов в системах  $N$  взаимодействующих спинов  $I = 1/2$  (воспроизведено в измененном виде из работы [5.25])

| Спиновая система                             | Число спинов | Число переходов |     |     |     |     |     |     |
|----------------------------------------------|--------------|-----------------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
|                                              |              | ZQT             | 1QT | 2QT | 3QT | 4QT | 5QT | 6QT |
| AB                                           | 2            | 1               | 4   | 1   |     |     |     |     |
| ABC                                          | 3            | 6               | 15  | 6   | 1   |     |     |     |
| A <sub>2</sub> B                             | 3            | 2               | 9   | 4   | 1   |     |     |     |
| ABCD                                         | 4            | 27              | 56  | 28  | 8   | 1   |     |     |
| A <sub>2</sub> BC                            | 4            | 13              | 34  | 18  | 6   | 1   |     |     |
| A <sub>2</sub> B <sub>2</sub>                | 4            | 5               | 20  | 12  | 4   | 1   |     |     |
| A <sub>3</sub> B                             | 4            | 4               | 16  | 9   | 4   | 1   |     |     |
| ABCDE                                        | 5            | 110             | 210 | 120 | 45  | 10  | 1   |     |
| A <sub>2</sub> BCD                           | 5            | 60              | 128 | 76  | 31  | 8   | 1   |     |
| A <sub>2</sub> B <sub>2</sub> C              | 5            | 30              | 78  | 48  | 21  | 6   | 1   |     |
| A <sub>3</sub> BC                            | 5            | 24              | 61  | 38  | 18  | 6   | 1   |     |
| A <sub>3</sub> B <sub>2</sub>                | 5            | 10              | 37  | 24  | 12  | 4   | 1   |     |
| ABCDEF                                       | 6            | 430             | 792 | 495 | 220 | 66  | 12  | 1   |
| A <sub>2</sub> B <sub>2</sub> CD             | 6            | 138             | 296 | 195 | 96  | 34  | 8   | 1   |
| A <sub>3</sub> BCD                           | 6            | 109             | 232 | 155 | 80  | 31  | 8   | 1   |
| A <sub>2</sub> B <sub>2</sub> C <sub>2</sub> | 6            | 72              | 180 | 123 | 62  | 24  | 6   | 1   |
| A <sub>3</sub> B <sub>2</sub> C              | 6            | 57              | 142 | 97  | 52  | 21  | 6   | 1   |
| A <sub>3</sub> B <sub>3</sub>                | 6            | 21              | 68  | 48  | 28  | 12  | 4   | 1   |

тать, если учесть, что собственные функции можно классифицировать по квантовым числам *групп спинов* [5.65, 5.66]. Поскольку все внешние магнитные или электрические поля, используемые для создания когерентности и наблюдения резонанса, однородны в пределах размеров молекулы, соответствующие операторы возмущения всегда полностью симметричны по отношению к перестановкам эквивалентных ядер. Поэтому невозможно вызвать когерентность между состояниями с различными квантовыми числами групп спинов, а спектр можно представить как наложение спектров

отдельных групп [5.65, 5.66]. Выражения (5.1.4) и (5.1.5) справедливы для каждого спектра группы, и соответствующие результаты можно просуммировать по всем возможным комбинациям квантовых чисел групп спинов, что и дает числа переходов, приведенных в табл. 5.1.1.

## 5.2. Регистрация многоквантовых переходов стационарными методами ЯМР

Хорошо известное правило отбора магнитного резонанса в сильных постоянных магнитных полях

$$\Delta M = \pm 1 \quad (5.2.1)$$

получено из нестационарной теории возмущений первого порядка. Когда прикладывается достаточно сильное РЧ-поле  $B_1$ , в разложении по возмущениям необходимо рассматривать члены более высокого порядка. Они нарушают правило отбора первого порядка и позволяют наблюдать многоквантовые переходы (MQT). Общее правило заключается в том, что MQT можно наблюдать всякий раз, когда сильное РЧ-поле одновременно возбуждает несколько связанных одноквантовых переходов.

Мы здесь не стремимся дать подробное изложение стационарной регистрации многоквантовых переходов, но обратим внимание на такие ее стороны, которые важны для сравнения с непрямими методами измерения, описанными в разд. 8.4 и 8.5. Основополагающая теория стационарной регистрации многоквантовых переходов была разработана Яцивом [5.1]. Буччи и др. [5.67] ввели обозначения, которые особенно удобны для практических расчетов. Применению многоквантового стационарного ЯМР в спектроскопии высокого разрешения в жидкостях содействовали работы Андерсона и др. [5.2], Каплана и Мейбума [5.68], Коэна и Виффена [5.69], Мушера [5.70], а также Мартина и др. [5.71].

Переходы в стационарной спектроскопии в общем случае можно объяснить пересечением двух уровней энергии в системе координат, вращающейся с частотой  $\omega_{r.f.}$  приложенного РЧ-поля. Пересечение двух уровней энергии (в действительности в присутствии возмущения они расталкиваются) происходит, когда частота, кратная приложенной частоте  $\omega_{r.f.}$ , приближается к частоте соответствующего перехода. Обозначив набор собственных значений энергии в лаб. системе координат (измеряемых в единицах частоты) через  $\{E_a\}$ , во вращающейся системе координат получим

$$E_a^r = E_a - M_a \omega_{r.f.}, \quad (5.2.2)$$

где  $M_a$  — магнитное квантовое число состояния  $|a\rangle$ . Пересечение двух уровней  $|a\rangle$  и  $|b\rangle$  означает, что

$$E_a^r - E_b^r = E_a - E_b - (M_a - M_b)\omega_{r.f.} = 0 \quad (5.2.3)$$

или

$$\omega_{r.f.} = \omega_{ab}^{CW} = (E_a - E_b)/p_{ab}; \quad (5.2.4)$$

здесь

$$p_{ab} = M_a - M_b.$$

Таким образом, частота перехода  $\omega_{ab}^{CW}$  между уровнями  $|a\rangle$  и  $|b\rangle$  равна разности энергий  $E_a - E_b$  в лаб. системе координат, деленной на разность квантовых чисел  $M_a - M_b$ . В стационарной спектроскопии многоквантовые переходы (MQT) появляются в той же самой полосе частот, что и 1QT. На рис. 5.2.1 это изображено для системы двух спинов  $1/2$ . Общеизвестно, что нульквантовые переходы нельзя наблюдать с помощью стационарных методов, так как для состояний с  $M_a - M_b = 0$  пересечение уровней невозможно. Этот факт также отражен на рисунке.

Хорошо известно, что неперекрывающиеся одноквантовые переходы можно описать с помощью понятия «простых линий» [5.72]. Поведение таких переходов подчиняется уравнениям Блоха для произвольной напряженности РЧ-поля, при условии что приложенное

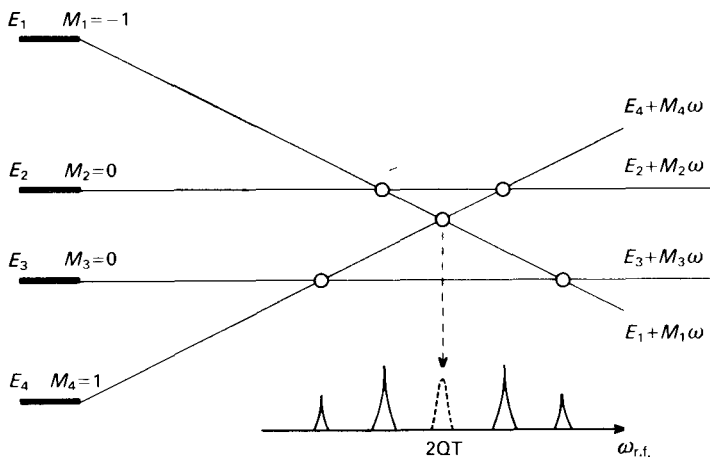


Рис. 5.2.1. Зависимость энергетических уровней двухспиновой системы с  $I = 1/2$  от частоты  $\omega_{r.f.}$  РЧ-поля во вращающейся системе координат. Пересечение двух уровней указывает на возможный переход. Всего возможно пять переходов, включая один двухквантовый.

РЧ-поле возбуждает лишь рассматриваемый переход. Движение спинов описывается эффективным РЧ-полем и временами продольной  $T_1^{(ab)}$  и поперечной  $T_2^{(ab)}$  релаксации. Данное рассмотрение справедливо не только для одноквантовых, но и для неперекрывающихся многоквантовых переходов. Поэтому такие переходы проявляются в виде лоренцевых линий.

Яцив [5.1] получил общее выражение для форм линий MQT, наблюдаемых с помощью стационарного ЯМР. Используя обозначения Буччи и др. [5.67], получаем следующее выражение для формы линии перехода  $(ab)$ :

$$v^{(ab)}(\omega) = N\gamma\hbar^2\omega^2(kT)^{-1}p_{ab}\alpha_{ab}^2(\gamma B_1)^{2p_{ab}-1} \frac{1/T_2'^{(ab)}}{(\omega - \omega_{ab}'^{CW})^2 + \left(\frac{1}{T_2'^{(ab)}}\right)^2(1+S)} \quad (5.2.5)$$

Модифицированная резонансная частота  $\omega_{ab}'^{CW}$   $p$ -квантового перехода включает в себя сдвиг уровней  $d_{ab}$ , обусловленный действием сильного РЧ-поля на различные энергетические уровни:

$$\omega_{ab}'^{CW} = \omega_{ab}^{CW} + d_{ab} = \frac{E_a - E_b}{p_{ab}} + d_{ab}. \quad (5.2.6)$$

Ширина линии многоквантового перехода  $1/T_2'^{(ab)}$  умножается на величину, обратную порядку перехода:

$$1/T_2'^{(ab)} = (1/T_2^{(ab)})/p_{ab} = R_{ab\,ab}/p_{ab}; \quad (5.2.7)$$

здесь  $R_{ab\,ab}$  — соответствующий элемент матрицы Редфилда (см. разд. 2.3.2). Скорость же спин-решеточной релаксации  $1/T_1'^{(ab)}$  умножается на порядок перехода:

$$1/T_1'^{(ab)} = p_{ab}/T_1^{(ab)}, \quad (5.2.8)$$

где  $1/T_1^{(ab)}$  — скорость релаксации, вычисленная с учетом взаимосвязи переходов по аналогии с расчетами Абрагама для простой линии [5.72]. Скорость  $1/T_1'^{(ab)}$  входит в выражение (5.2.5) через фактор насыщения  $S$ , который мы рассмотрим в разд. 5.2.2. Матричные элементы перехода  $\alpha_{ab}$  приведены в следующем разделе. Рассмотрим отдельно интенсивность, насыщение, сдвиг уровня и ширину линии многоквантовых переходов.

### 5.2.1. Интенсивность многоквантовых переходов

Главные величины, которыми определяется интенсивность многоквантовых переходов порядка  $p_{ab}$  в случае малой мощности РЧ-поля, входят в выражение

$$I^{(ab)} \propto \alpha_{ab}^2 (\gamma B_1)^{2p_{ab}-1}. \quad (5.2.9)$$

Интенсивность сигнала увеличивается пропорционально  $B_1^{2p_{ab}-1}$ . Поэтому, чтобы переходы высокого порядка имели интенсивность, сравнимую с интенсивностью одноквантовых переходов, необходимо прикладывать более сильные РЧ-поля.

Множитель  $\alpha_{ab}^2$  представляет собой матричный элемент, который получается по теории возмущений  $n$ -го порядка. Он зависит от разностей частот, которые участвуют в процессе, и определяется выражением

$$\alpha_{ab} = \left| \sum_{i,j,\dots,k} \frac{(I_{ai} I_{ij} \dots I_{kb})^{\frac{1}{2}}}{p_{ib}(\omega_{ab}^{\text{CW}} - \omega_{ib}^{\text{CW}}) p_{jb}(\omega_{ab}^{\text{CW}} - \omega_{jb}^{\text{CW}}) \dots p_{kb}(\omega_{ab}^{\text{CW}} - \omega_{kb}^{\text{CW}})} \right| =$$

$$= \left| \frac{1}{(p_{ab}-1)!} \sum_{i,j,\dots,k} \frac{(I_{ai} I_{ij} \dots I_{kb})^{\frac{1}{2}}}{(\omega_{ab}^{\text{CW}} - \omega_{ib}^{\text{CW}})(\omega_{ab}^{\text{CW}} - \omega_{jb}^{\text{CW}}) \dots (\omega_{ab}^{\text{CW}} - \omega_{kb}^{\text{CW}})} \right|, \quad (5.2.10)$$

где  $I_{ij}$  — интенсивности одноквантовых переходов:

$$I_{ij} = |\langle i | F^+ | j \rangle|^2, \quad (5.2.11)$$

а суммирование производится по всем возможным лестницам прогрессивно связанных одноквантовых переходов от уровня  $|a\rangle$  к уровню  $|b\rangle$ , как показано на рис. 5.2.2. Заметим, что в выражение (5.2.10) входят только те частоты, которые нормированы в соответствии с выражением (5.2.4). Это частоты MQT, которые должны наблюдаться при стационарном методе регистрации. Множитель  $\alpha_{ab}$  становится большим только тогда, когда все частоты переходов  $\omega_{ib}$ ,  $\omega_{jb}$ , ...,  $\omega_{kb}$  одной ветви лестницы  $a, i, j, k, \dots, b$  лежат вблизи наблюдаемой частоты MQT  $\omega_{ab}^{\text{CW}}$ . Чем шире распределение этих частот, тем слабее интенсивность MQT. В принципе в интенсивность MQT могут также внести вклад более сложные пути от уровня  $|a\rangle$  к уровню  $|b\rangle$ , которые могут включать регрессивные связи. Однако эти члены появляются с более высокими степенями величины  $\gamma B_1$  и ими в большинстве случаев можно пренебречь.

Рассмотрим для примера двухквантовый переход (2QT) в произвольной многоуровневой системе. В этом случае пары последовательных переходов между уровнями  $|a\rangle$  и  $|b\rangle$  дают вклад по схеме,

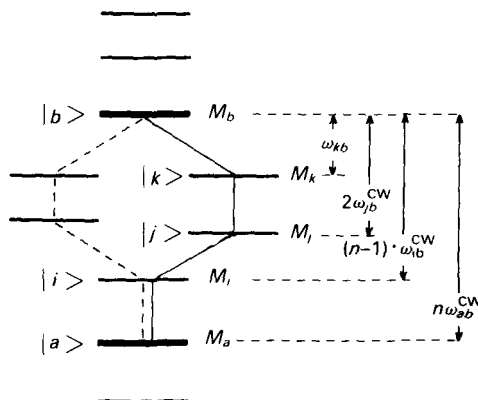


Рис. 5.2.2. Две последовательности прогрессивно связанных одноквантовых переходов, ведущих от уровня  $|a\rangle$  к уровню  $|b\rangle$ . При суммировании в выражении (5.2.10) учитываются все возможные прогрессивно связанные последовательности этого типа.

показанной на рис. 5.2.3, и мы получаем простое выражение

$$\alpha_{ab} = 2 \left| \left( \frac{(I_{ai}I_{ib})^{\frac{1}{2}}}{\omega_{ai} - \omega_{ib}} + \frac{(I_{aj}I_{jb})^{\frac{1}{2}}}{\omega_{aj} - \omega_{jb}} + \frac{(I_{ak}I_{kb})^{\frac{1}{2}}}{\omega_{ak} - \omega_{kb}} + \dots \right) \right|. \quad (5.2.12)$$

Двухквантовый переход появляется в центре между парами однокван-

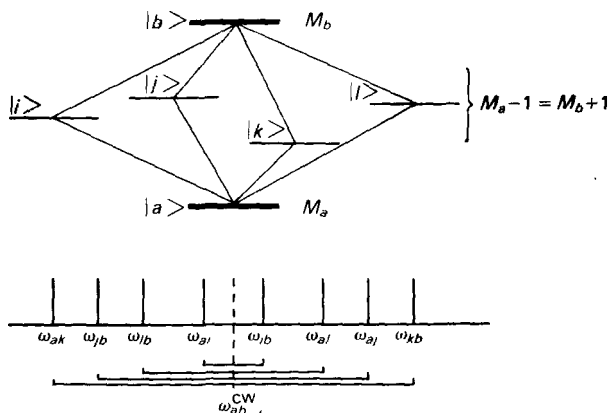


Рис. 5.2.3. Для возбуждения двухквантового перехода в многоуровневой системе необходимо одновременное возмущение пар связанных переходов, расположенных симметрично по отношению к частоте  $\omega_{ab}^{CW}$ . Вклады этих переходов определяются выражением (5.2.12). В системе с двумя спинами  $I = 1/2$  имеется только два промежуточных состояния  $|j\rangle$  и  $|k\rangle$ .

товых переходов  $(\omega_{ai}, \omega_{ib}), (\omega_{aj}, \omega_{jb}), \dots$ , где  $\omega_{ai} = \omega_{ai}^{\text{CW}}$ . Пара с минимальной разностью частот обычно дает наибольший вклад в интенсивность двухквантового перехода. Для того чтобы возбудить двухквантовый переход, необходимо вызвать возмущение одновременно двух связанных одноквантовых переходов. Чем ближе их резонансные частоты, тем эффективнее возмущение.

### 5.2.2. Насыщение многоквантовых переходов

Поведение многоквантовых переходов при насыщении отличается от поведения одноквантовых переходов. Параметр насыщения одноквантового перехода, входящий в (5.2.5), дается выражением

$$S = T_1^{(ab)} T_2^{(ab)} (\gamma B_1)^2. \quad (5.2.13)$$

Для насыщения  $p$ -квантового перехода получаем<sup>1)</sup>

$$S = T_1'^{(ab)} T_2'^{(ab)} (\gamma B_1)^{2p_{ab}} \alpha_{ab}^2. \quad (5.2.14)$$

Оптимальная напряженность РЧ-поля для максимальной интенсивности сигнала равна

$$(\gamma B_1)_{\text{опт}} = [(2p_{ab} - 1) / (T_1'^{(ab)} T_2'^{(ab)} \alpha_{ab}^2)]^{1/(2p_{ab})}. \quad (5.2.15)$$

Для получения сигнала с максимальной амплитудой в случае многоквантовых переходов необходимы более сильные РЧ-поля. Чтобы грубо оценить необходимую напряженность РЧ-поля, предположим, что все разности участвующих в процессе частот  $\omega_{ab}^{\text{CW}} - \omega_{ib}^{\text{CW}}$  имеют величину одного и того же порядка:

$$\omega_{ab}^{\text{CW}} - \omega_{ib}^{\text{CW}} \approx \Delta \quad (5.2.16)$$

и что в выражении (5.2.10) в сумму дает вклад лишь единственный член. При этом оптимальная напряженность РЧ-поля записывается приближенно в виде

$$(\gamma B_1)_{\text{опт}} = \left[ (2p_{ab} - 1) \{ (p_{ab} - 1)! \}^2 \frac{\Delta^{2p_{ab}-2}}{T_1^{(ab)} T_2^{(ab)}} \right]^{1/(2p_{ab})}. \quad (5.2.17)$$

Для одноквантовых переходов этот результат согласуется с решением уравнений Блоха:

$$(\gamma B_1)_{\text{опт}} = [T_1^{(ab)} T_2^{(ab)}]^{-\frac{1}{2}}. \quad (5.2.18)$$

В случае двухквантовых переходов из выражения (5.2.17) следует

$$(\gamma B_1)_{\text{опт}} = [3\Delta^2 / (T_1^{(ab)} T_2^{(ab)})]^{\frac{1}{4}}. \quad (5.2.19)$$

<sup>1)</sup> Заметим, что  $T_1'^{(ab)} T_2'^{(ab)} = T_1^{(ab)} T_2^{(ab)}$  [см. выражения (5.2.7) и (5.2.8)].

Таким образом, оптимальная величина РЧ-поля пропорциональна среднему геометрическому разности частот  $\Delta$  и средней скорости релаксации  $[T_1^{(ab)} T_2^{(ab)}]^{-1/2}$ .

### 5.2.3. Сдвиг уровней многоквантовых переходов

Сильное РЧ-поле, необходимое для возбуждения MQT, вызывает сдвиги соседних одноквантовых резонансных линий типа Блоха—Зигерта. Всякий раз, как в эти переходы включается один из двух уровней  $|a\rangle$  и  $|b\rangle$  наблюдаемого MQT, последний будет испытывать сдвиг  $d_{ab}$ . У одноквантовых переходов, а также, как правило, у 2QT сдвиг уровня находится в пределах ширины линии. Однако для переходов более высокого порядка можно наблюдать заметный сдвиг.

Из выражения, приведенного в работе Яцива [5.1, выражение (2.33)], можно вывести следующую формулу<sup>1)</sup> для сдвига MQT  $p_{ab}$ -го порядка:

$$d_{ab} = \frac{1}{p_{ab}} (\gamma B_1)^2 \sum_k' \frac{I_{ak} - I_{kb}}{p_{kb}(\omega_{kb}^{CW} - \omega_{ab}^{CW})}. \quad (5.2.20)$$

В величину сдвига вносят вклад лишь те уровни  $|k\rangle$ , которые связаны одноквантовыми переходами с уровнями  $|a\rangle$  и (или)  $|b\rangle$ . Причина этого ограничения основана на том факте, что формула (5.2.20) была получена с помощью теории возмущений второго порядка. Члены более высокого порядка обычно пренебрежимо малы.

Андерсон и др. [5.2] получили более простой вид выражения (5.2.20) для 2QT. Они выделили три класса энергетических уровней:

$$r\text{-уровни с } M_r = M_a - 1 = M_b + 1,$$

$$t\text{-уровни с } M_t = M_b - 1,$$

$$p\text{-уровни с } M_p = M_a + 1.$$

Эта классификация, которую иллюстрирует рис. 5.2.4, приводит к выражению

$$d_{ab} = -(\gamma B_1)^2 \left\{ \sum_r \frac{I_{ar} - I_{rb}}{\omega_{ar}^{CW} - \omega_{rb}^{CW}} + \sum_t \frac{I_{tb}}{2(\omega_{ab}^{CW} - \omega_{bt}^{CW})} + \sum_p \frac{I_{ap}}{2(\omega_{ab}^{CW} - \omega_{pa}^{CW})} \right\}. \quad (5.2.21)$$

Первый член этого выражения показывает, что  $r$ -уровень дает вклад

<sup>1)</sup> Следует заметить, что, согласно определению [см. выражение (5.2.4)],  $\omega_{kb}^{CW} = \omega_{bk}^{CW}$  и что, если в процессе участвуют ядра с гидромагнитными отношениями лишь одинакового знака, все  $\omega_{ik}^{CW}$  имеют один и тот же знак.

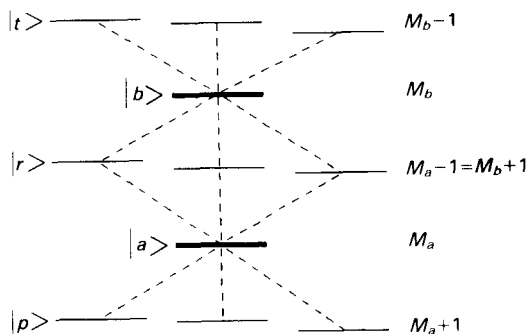


Рис. 5.2.4. Схема энергетических уровней  $|p\rangle$ ,  $|r\rangle$  и  $|t\rangle$ , которые в соответствии с выражением (5.2.21) дают вклад в сдвиг двухквантового перехода между состояниями  $|a\rangle$  и  $|b\rangle$ .

в сдвиг, только если переходы  $(ar)$  и  $(rb)$  имеют различные интенсивности. Для системы двух спинов  $1/2$ , поскольку интенсивности одинаковы, этот член сокращается. В этом случае независимо от напряженности приложенного РЧ-поля двухквантовый переход не будет сдвигаться. Однако для трехспиновой системы величиной  $d_{ab}$  обычно нельзя пренебречь.

Следует заметить, что сдвиги уровней весьма нежелательное явление, они затрудняют точные измерения с помощью стационарных методов. Эта проблема преодолевается в косвенных методах регистрации, которые мы рассмотрим в разд. 5.3 и 8.4.

#### 5.2.4. Ширины линий многоквантовых переходов

Если учесть то, что для всех переходов матричные элементы  $R_{ab\ ab}$  обычно одного порядка величины, то интересный факт представляет собой появление в выражении (5.2.7) множителя  $1/p_{ab}$ , который указывает на то, что ширины линий многоквантовых переходов  $p$ -го порядка являются в  $p$  раз более узкими, чем ширины соответствующих одноквантовых переходов.

Наличие множителя  $1/p$  объясняется тем, что наблюдается лишь один из  $p$ -квантов, которые участвуют в рассматриваемом переходе. В этом отношении стационарные методы имеют преимущества по сравнению с рассматриваемыми в разд. 5.3 и 8.4 методами косвенной регистрации, в которых множитель  $1/p$ , приводящий к сужению линии, не проявляется. Однако в двумерном многоквантовом ЯМР наблюдаемую зависимость сигнала от времени определяет полная прецессия всех  $p$  квантов, в то время как при стационарной регистрации частоты прецессии также уменьшаются в  $p$  раз. Поэтому при лю-

бом способе наблюдения эффективная разрешающая способность остается одной и той же.

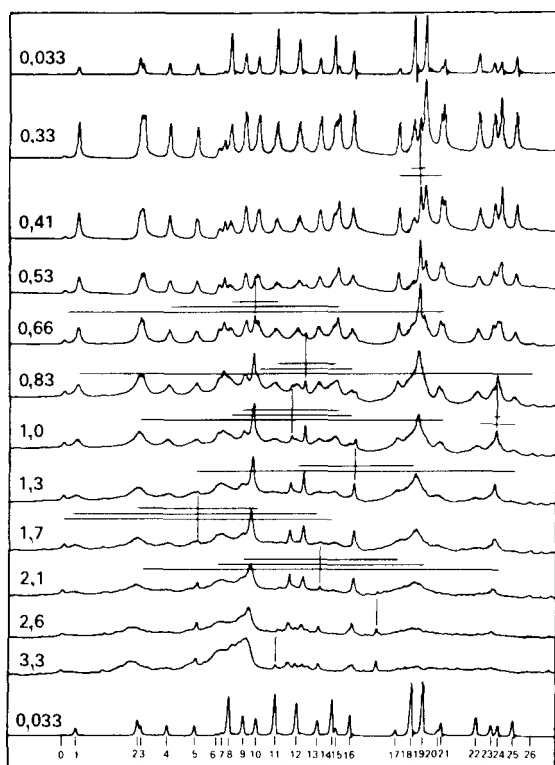
В экспериментальных спектрах, полученных стационарным методом, для всех порядков обычно наблюдается приблизительно одинаковая ширина резонансных линий [5.2], поскольку главным механизмом уширения линии является неоднородность магнитного поля.

### 5.2.5. Применения стационарного многоквантового ЯМР

Для иллюстрации рассмотрим применение стационарного многоквантового ЯМР к анализу скалярно связанных систем в изотропной фазе. В сложных спектрах многоквантовые переходы позволяют произвести идентификацию пар прогрессивно связанных одноквантовых переходов и, следовательно, привести в соответствие обычный спектр с диаграммой энергетических уровней.

В верхней части рис. 5.2.5 показан обычный 1QT протонный спектр [5.2] системы  $(\text{ABC})_3\text{X}$  тривинилфосфина. Увеличивая напряженность РЧ-поля, можно выполнить идентификацию этого спектра со схемой энергетических уровней. В соответствии с рис. 5.2.3 частоты двухквантовых переходов (обозначенных вертикальными линиями) равны среднему значению частот двух прогрессивно связанных одноквантовых переходов. Связанные одноквантовые частоты на рисунке указаны концами горизонтальных отрезков линий. При еще больших амплитудах РЧ-поля появляются два трехквантовых перехода (они отмечены вертикальными линиями без поперечных горизонтальных) на средней арифметической частоте трех прогрессивно связанных одноквантовых переходов.

Хотя сведений, содержащихся в рис. 5.2.5, достаточно для однозначной идентификации линий спектра, тем не менее необходимо отметить, что стационарный метод страдает рядом недостатков: *a priori* неизвестны требуемые амплитуды РЧ-поля и одного набора данных недостаточно для наблюдения всех многоквантовых переходов. Различные порядки ( $p = 1, 2, 3$ ) нельзя разделить, и узкие многоквантовые линии перекрываются с уширенными вследствие насыщения одноквантовыми линиями. Большинство из этих практических трудностей можно обойти с помощью косвенных двумерных методов регистрации (см. разд. 5.3 и 8.4).



**Рис. 5.2.5.** Спектры протонного резонанса в системах  $(ABC)_3X$  тривинилфосфина, записанные на частоте 60 МГц. Слева у каждого спектра приведено значение величины  $\gamma B_1/2\pi$  в Гц. Двухквантовые переходы отмечены вертикальными линиями, пересеченными с горизонтальными отрезками, концы которых указывают на прогрессивно связанные пары переходов, а трехквантовые переходы отмечены просто вертикальными линиями. (Из работы [5.2].)

### 5.3. Временная многоквантовая спектроскопия

В отличие от стационарных методов регистрации в многоквантовой спектроскопии во временной области многоквантовые переходы регистрируются косвенно, причем здесь следует различать три стадии:

1. Возбуждение многоквантовой когерентности.
2. Свободная эволюция, обычно в отсутствие РЧ-поля.
3. Превращение в наблюдаемую одноквантовую когерентность, которая впоследствии и регистрируется.

Этот метод естественно приводит к основной форме экспериментов в двумерной спектроскопии, которую мы рассмотрим в гл. 6. Первый шаг соответствует подготовительному периоду, второй шаг — периоду эволюции, а третий заключает в себе периоды смешивания и регистрации (см., например, рис. 6.1.2).

В полном многоквантовом эксперименте во временной области получают двумерный спектр, в котором частоты MQT откладываются вдоль оси  $\omega_1$ , а частоты 1QT — вдоль оси  $\omega_2$ . В разд. 8.4 мы покажем, что во многих случаях корреляция частот MQT и 1QT в таком двумерном представлении позволяет расшифровать структуру исследуемой спиновой системы.

Однако в ряде случаев нет необходимости получать полный двумерный спектр, а для извлечения соответствующей информации, например о мультиплетной структуре или ширинах линий выбранных MQT, достаточно иметь одномерный многоквантовый спектр. Одномерные многоквантовые спектры можно получать, проецируя двумерный спектр на ось  $\omega_1$  или (еще проще) регистрируя амплитуду одноквантовой намагниченности в фиксированный момент времени после указанного выше третьего шага обратного превращения многоквантовой когерентности в одноквантовую в зависимости от периода эволюции  $t_1$  и преобразовывая сигнал  $s(t_1)$  в спектр  $S(\omega_1)$  с помощью одномерного фурье-преобразования (см. разд. 6.5.5).

В этом разделе мы рассмотрим различные «строительные блоки», состоящие из импульсных последовательностей, используемых для создания многоквантовой когерентности и ее превращения в наблюдаемую одноквантовую когерентность.

В отличие от стационарного метода регистрации спектроскопия во временной области позволяет разделять сигналы, связанные с различными порядками MQT. Это осуществляется тем, что сигналы сдвигают по оси частот, используя либо зависимости от расстройки (см. разд. 5.3.2), либо пропорциональные времени приращения фазы (см. разд. 6.6.3). Как показано в разд. 6.3, спектры можно упростить, выделяя сигналы только одного порядка и исключая все остальные сигналы с помощью циклирования фазы. Эти методы позволяют отразить в табл. 5.1.1 зависимость числа переходов от порядка  $p$ .

Основные свойства многоквантовой когерентности, такие, как характерная мультиплетная структура и релаксация многоквантовой когерентности, мы рассмотрим в разд. 5.4 и 5.5 соответственно, а приложение многоквантовой спектроскопии к анализу сложных спиновых систем обсудим в разд. 8.4.

### 5.3.1. Возбуждение и регистрация многоквантовой когерентности

На рис. 5.3.1, *а* представлена основная схема импульсов двумерного многоквантового ЯМР для изучения гомоядерных систем. Действуя на систему в тепловом равновесии, подготовительный пропагатор  $U_p$  возбуждает необходимые многоквантовые когерентности, которые свободно прецессируют за период эволюции  $t_1$  и затем с помощью пропагатора смешивания  $U_m$  превращаются обратно в модулированную по времени  $t_1$  продольную поляризацию ( $p = 0$ ). Последняя может быть преобразована в наблюдаемую намагниченность ( $p = -1$ ) с помощью «считывающего» импульса, который на практике можно объединить с последовательностью  $U_m$ . Циклирование фазы используется либо для выбора единственного пути  $0 \rightarrow +p \rightarrow -1$ , либо для реализации одновременно двух зеркально симметричных путей ( $0 \rightarrow \pm p \rightarrow -1$ ), как показано в разд. 6.3 и проиллюстрировано на рис. 5.3.1, *б* для передачи когерентности  $p = 0 \rightarrow \pm 2 \rightarrow -1$ .

Экспериментальная реализация операторов эволюции  $U_p$  и  $U_m$  зависит от исследуемой системы. Для гомоядерных спиновых систем можно использовать по крайней мере шесть последовательностей импульсов.

1. Последовательность из двух или более неселективных импульсов, разделенных интервалами свободной эволюции (рис. 5.3.1, *в* и *г*).

2. Каскад из двух или более селективных импульсов, действующий на связанные 1QT (рис. 5.3.1, *д*).

3. Селективный многоквантовый импульс на частоте  $\omega_{rf}^{CW} = (E_r - E_t)/p\hbar$ , когда в стационарной многоквантовой спектроскопии появляется MQT (рис. 5.3.1, *е*).

4. Последовательность неселективных импульсов, предназначенная для эффективного воздействия на системы с конкретной топологией взаимодействия (рис. 5.3.1, *ж*).

5. Последовательность неселективных импульсных сандвичей для избирательного возбуждения определенного порядка  $p$  (рис. 5.3.2).

В разд. 8.5.5 мы покажем, что для гетероядерных систем можно создать дополнительные методы возбуждения. Все перечисленные выше методы можно приспособить для изучения изотропных или ориентированных сред. Очевидно, что селективные импульсные методы требуют определенных сведений относительно частот и связанных переходов. Для ориентированных систем с квадрупольными

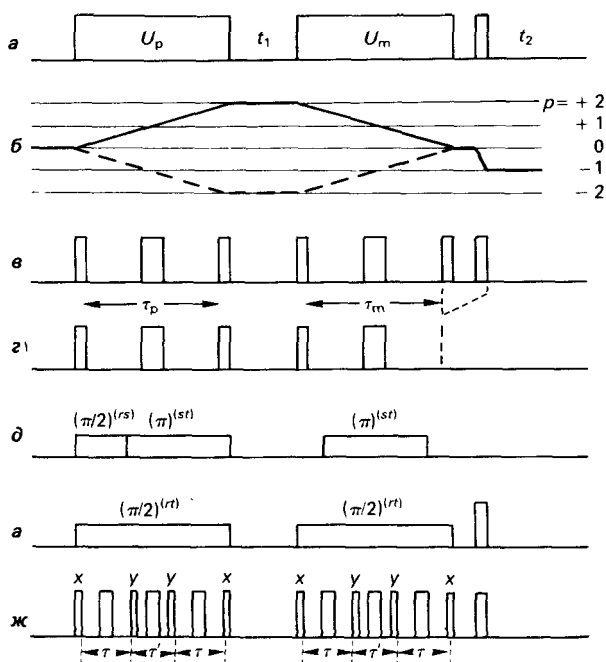


Рис. 5.3.1. *a* — основная схема наблюдения гомоядерного многоквантового ЯМР. Подготовительный и смешивающий пропагаторы  $U_p$  и  $U_m$  преобразуют зеемановскую поляризацию соответственно в многоквантовую когерентность и обратно; результирующая модулированная по  $t_1$  продольная поляризация считывающим импульсом преобразуется в наблюдаемую поперечную компоненту намагниченности; *б* — пути переноса когерентности для двухквантового ЯМР; как показано в разд. 6.3, методы циклирования фазы позволяют селективно регистрировать либо определенный путь  $p = 0 \rightarrow +2 \rightarrow -1$ , либо суперпозицию двух путей  $p = 0 \rightarrow \pm 2 \rightarrow -1$ ; *в* — в системах, в которых можно использовать неселективные импульсы, пропагаторы  $U_p$  и  $U_m$  могут состоять из двух одинаковых последовательностей  $[\pi/2 - \tau/2 - \pi - \tau/2 - \pi/2]$ ; *г* — при практической реализации последний импульс в последовательности на рис. *в* для обратного превращения и считывающий импульс можно пропустить; обратное превращение сводится к применению одного  $\pi/2$ -импульса, за которым идет последовательность импульсов  $[\tau/2 - \pi - \tau/2]$ , позволяющая преобразовать антифазную когерентность в синфазную; фазы импульсов определены в тексте; *д* — каскад селективных  $\pi/2$ - и  $\pi$ -импульсов, действующий на связанные одноквантовые переходы (разд. 5.3.1.2); *е* — селективные импульсы на частотах стационарных многоквантовых переходов (разд. 5.3.1.3); *ж* — последовательность импульсов, избирательно действующая на определенную конфигурацию спинов (топологический фильтр); эта последовательность эффективна для взаимодействующих цепей типа  $A_nX$  (разд. 5.3.1.4).

спинами ( $^2\text{D}$ ,  $^{14}\text{N}$ ,  $^{27}\text{Al}$  и т.д.) этому требованию можно удовлетворить во многих случаях, в то время как для дипольно или скалярно связанных систем с  $I = 1/2$  это выполнимо лишь в редких случаях. Многоквантовые спектры неизвестных систем лучше всего снимать с помощью методов, в которых применяются неселективные импульсы.

### 5.3.1.1. Неселективные импульсы

Импульсную последовательность

$$P = [(\pi/2)_x - \tau/2 - (\pi)_x - \tau/2 - (\pi/2)_x], \quad (5.3.1)$$

приведенную на рис. 5.3.1, в, можно применять для возбуждения систем с самыми различными типами взаимодействий, включая скалярное, дипольное или квадрупольное взаимодействия. При слабом взаимодействии центральный  $\pi$ -импульс исключает эффект химических сдвигов, но не влияет на вклад взаимодействий. Эти взаимодействия ведут к преобразованию синфазной одноквантовой когерентности (созданной первым  $\pi/2$ -импульсом) в противофазную когерентность, которая в конце интервала  $\tau$  третьим импульсом превращается в многоквантовую когерентность. В системе с двумя слабо скалярно-связанными спинами  $I_k = I_l = 1/2$  возбуждающая последовательность описывается следующим каскадом преобразований:

$$\begin{aligned} \sigma(0_-) &= I_{kz} + I_{lz} \\ &\downarrow (\pi/2)_x \\ \sigma(0_+) &= -I_{ky} - I_{ly} \\ &\downarrow [\tau/2 - (\pi)_x - \tau/2], \text{ где } \tau = \tau_{\text{опт}} = (2J_{kl})^{-1} \\ \sigma(\tau_-) &= -2I_{kx}I_{lz} - 2I_{kz}I_{lx} \\ &\downarrow (\pi/2)_x \\ \sigma(\tau_+) &= 2I_{kx}I_{ly} + 2I_{ky}I_{lx} = \\ &= \frac{1}{i} (I_k^+ I_l^+ - I_k^- I_l^-). \end{aligned} \quad (5.3.2)$$

Таким образом получают суперпозицию квантовых когерентностей с  $p = +2$  и  $p = -2$ .

В общем случае можно получить более точное описание возбуждения, если полное действие импульсного сэндвича  $[(\pi/2)_x - \tau/2 - (\pi)_x - \tau/2 - (\pi/2)_x]$  представить как билинейное вращение [см. выражение (2.1.99) и рис. 2.1.5]:

$$\sigma(0_-) \xrightarrow{\sum \pi J_{kl} \tau 2I_{ky} I_{ly}} \sigma(\tau_+). \quad (5.3.3)$$

Для двухспиновой системы, находящейся вначале в тепловом равновесии, после импульсного сэндвича получаем

$$\sigma(\tau_+) = (I_{kz} + I_{lz}) \cos \pi J_{kl} \tau + (2I_{kx}I_{ly} + 2I_{ky}I_{lx}) \sin \pi J_{kl} \tau. \quad (5.3.4)$$

Ясно, что поляризация полностью преобразуется в двухквантовую когерентность, если  $\tau = \tau_{\text{опт}} = (2I_{kl})^{-1}$ . В этом случае, который иногда называют «согласованной подготовительной задержкой», можно говорить о стопроцентном преобразовании.

Однако в реальных экспериментах распределение констант скалярного, дипольного или квадрупольного взаимодействия неизвестно и синусоидальная зависимость в выражении (5.3.4) является помехой для однородного возбуждения. Эту трудность можно преодолеть в двумерном эксперименте путем согласованного изменения интервала  $\tau$  и времени эволюции  $t_1$  [5.37]. Однородного возбуждения можно также достичь добавлением серии экспериментов, в которых интервал  $\tau$  одновременно меняется в обеих последовательностях, как в возбуждающей, так и в преобразующей многоквантовую когерентность обратно в одноквантовую [5.14, 5.19, 5.35, 5.73].

В системах со слабым взаимодействием сэндвич  $[(\pi/2)_x - \tau/2 - (\pi)_x - \tau/2 - (\pi/2)_x]$ , может возбуждать когерентность только четного порядка. Для возбуждения когерентностей нечетного порядка (например, трехквантовой когерентности) можно использовать последовательность со сдвигом фаз

$$P = [(\pi/2)_x - \tau/2 - (\pi)_y - \tau/2 - (\pi/2)_y]. \quad (5.3.5)$$

Эту последовательность можно формально расширить, вводя холостые импульсы [5.38]

$$P = [(\pi/2)_x (\pi/2)_{-y} (\pi/2)_y - \tau/2 - (\pi)_y - \tau/2 - (\pi/2)_y]. \quad (5.3.6)$$

Очевидно, что в этой видоизмененной форме последние три импульса снова образуют билинейное вращение, а полное преобразование описывается выражением

$$\sigma(0) \xrightarrow{(\pi/2)\Sigma I_{kx}} \xrightarrow{-(\pi/2)\Sigma I_{ky}} \xrightarrow{\Sigma \pi J_{kl}\tau 2I_{kx}I_{lx}} \sigma(\tau). \quad (5.3.7)$$

Если начинать с состояния термодинамического равновесия, первый импульс создает синфазную когерентность  $-I_{ky}$ , на которую не действует второй член каскада. В действительности эти два импульса можно рассматривать как один составной  $\pi/2$ -импульс [см. выражение (4.2.51)]. Для иллюстрации рассмотрим трехспиновую систему с

$\sigma(0) = I_{kz} + I_{lz} + I_{mz}$ . Предполагая для простоты, что  $\pi J_{kl}\tau = \pi J_{km}\tau = \pi J_{lm}\tau = \pi/2$ , после воздействия сандвича, описываемого выражением (5.3.5), получаем суперпозицию трехквантовой когерентности и трехспиновой одноквантовой когерентности (дающей комбинацию линий):

$$\begin{aligned}\sigma(\tau) &= 4I_{ky}I_{lx}I_{mx} + 4I_{kx}I_{ly}I_{mx} + 4I_{kx}I_{lx}I_{my} = \\ &= \frac{3}{2i}(I_k^+I_l^+I_m^+ - I_k^-I_l^-I_m^-) + \\ &\quad + \frac{1}{2i}[(I_k^+I_l^+I_m^- - I_k^-I_l^-I_m^+) + \\ &\quad + (I_k^+I_l^-I_m^+ - I_k^-I_l^+I_m^-) + \\ &\quad + (I_k^-I_l^+I_m^+ - I_k^+I_l^-I_m^-)].\end{aligned}\quad (5.3.8)$$

Появление трехспиновых одноквантовых комбинационных когерентностей отчетливо высвечивает трудности, присущие возбуждению чистых когерентностей высокого порядка.

Сандвич неизбирательных импульсов, определяемый выражением (5.3.1), применяется для возбуждения многоквантовой когерентности квадрупольных спинов в ориентированной фазе, при условии что амплитуда РЧ-импульсов превышает квадрупольные расщепления. Таким образом, для ориентированных спинов с  $S = 1$  и аксиально-симметричным квадрупольным тензором  $\eta = 0$  [выражение (2.2.24)] импульсная последовательность  $[(\pi/2)_x - \tau/2 - (\pi)_x - \tau/2 - (\pi/2)_x]$  дает преобразование [5.38]

$$\sigma(0) \xrightarrow{\omega_Q\tau S_y^2} \sigma(\tau). \quad (5.3.9)$$

Начиная с теплового равновесия  $[\sigma(0) = S_z]$ , получаем следующее выражение:

$$\sigma(\tau) = S_z \cos \omega_Q\tau + \{S_x S_y + S_y S_x\} \sin \omega_Q\tau, \quad (5.3.10)$$

где расщепление двух одноквантовых переходов равно  $2\omega_Q$ , а член в фигурных скобках соответствует двухквантовой когерентности [5.38]. Если пренебречь релаксацией, то при  $\tau = \pi/(2\omega_Q)$  мы получим стопроцентное преобразование.

### 5.3.1.2. Селективные одноквантовые импульсы

Если переходы хорошо разрешены и если известна их идентификация в схеме энергетических уровней, то многоквантовую когерентность можно эффективно возбудить с помощью каскада селективных им-

пульсов, приложенных друг за другом к разрешенным переходам, которые имеют общие энергетические уровни. Рассмотрим для простоты трехуровневую систему с собственными состояниями  $|r\rangle$ ,  $|s\rangle$ ,  $|t\rangle$  и двумя разрешенными переходами  $\omega_{rs}$  и  $\omega_{st}$ . Для возбуждения запрещенной когерентности  $|r\rangle\langle t|$  (двух- или нульквантовой) можно применить следующие две стратегии.

1. Из выражения (2.1.129) (рис. 5.3.1, д) следует, что селективный импульс  $(\pi/2)_y^{(rs)}$  создает одноквантовую когерентность  $|r\rangle\langle s|$ , которая селективным импульсом  $(\pi)_y^{(st)}$  преобразуется в требуемую когерентность  $|r\rangle\langle t|$ . При наложении каскада селективных импульсов к «лестнице» связанных переходов этот способ можно распространить на еще большие спиновые системы. Такой метод был использован для ядра  $^{27}\text{Al}$  ( $I = 5/2$ ) в монокристаллах, в которых квадрупольное взаимодействие приводит к хорошо разделенным одноквантовым переходам [5.3].

2. В другом подходе вначале используется  $(\pi)^{(rs)}$ -импульс для избирательной инверсии  $I_z^{(rs)}$  и создания неравновесного распределения населенностей, которое затем неселективным  $\pi/2$ -импульсом преобразуется в многоквантовую когерентность [5.22]. В слабо взаимодействующих системах этим способом однородно возбуждаются все многоквантовые когерентности, в которых активно участвует тот спин, который имеет инверсный переход [5.74].

### 5.3.1.3. Селективные многоквантовые импульсы

В разд. 5.2. показано, что в стационарной спектроскопии могут быть возбуждены многоквантовые переходы. В случае  $p$ -квантового перехода с  $p = p_{ab} = M_a - M_b$  между двумя состояниями  $|a\rangle$  и  $|b\rangle$  можно возбудить когерентность  $|a\rangle\langle b|$  с помощью селективного импульса на частоте  $\omega_{ab}^{\text{CW}} = (E_a - E_b)/p_{ab}$  [см. выражение (5.2.4)]. В двумерной спектроскопии такие импульсы можно использовать для преобразования поляризации в когерентность и обратно (рис. 5.3.1, е) [5.8].

Внешнее РЧ-поле может взаимодействовать главным образом только с одноквантовыми переходами. Согласованным и когерентным действием импульсов на «лестницы» разрешенных связанных переходов когерентность передается в многоквантовый переход. Таким образом, в трехуровневой системе  $|a\rangle$ ,  $|i\rangle$  и  $|b\rangle$  двухквантовая когерентность  $|a\rangle\langle b|$  возбуждается согласованным действием РЧ-поля на два одноквантовых перехода ( $a, i$ ) и ( $i, b$ ). Чтобы с помощью теории возмущений более высокого порядка получить выражение для эффективного угла вращения, связанного с селективным  $p$ -кванто-

вым импульсом, удобно использовать формализм Ясива [5.1], который мы кратко рассмотрели в разд. 5.2. Во вращающейся системе координат для матричного элемента  $\sigma_{ab}$ , связанного с  $p$ -квантовым переходом между состояниями  $|a\rangle$  и  $|b\rangle$ , получаем следующее выражение:

$$\dot{\sigma}_{ab}(t) = -[i(\omega_{ab}^{\text{CW}} + d_{ab} - \omega) - R_{abab}]\sigma_{ab}(t) + \frac{(\gamma B_1)^{p_{ab}} \alpha_{ab}}{p_{ab}} [\sigma_{aa}^0 - \sigma_{bb}^0], \quad (5.3.11)$$

где  $d_{ab}$  — сдвиг уровня, определяемый выражением (5.2.20),  $R_{abab}$  описывает релаксацию, а множитель  $\alpha_{ab}$  дается выражением (5.2.10). Эффективное РЧ-поле, описывающее возбуждение  $p$ -квантовой когерентности, записывается в виде

$$\gamma B_{\text{эфф}} = \frac{(\gamma B_1)^{p_{ab}} \alpha_{ab}}{p_{ab}} \propto \gamma B_1 \left[ \frac{\gamma B_1}{\Delta} \right]^{p_{ab}-1}, \quad (5.3.12)$$

где разность частот  $\Delta \approx (\omega_{ab}^{\text{CW}} - \omega_{ib}^{\text{CW}})$  определяется выражением (5.2.16).

В случае спина  $I = 1$ , ориентированного в анизотропной среде, в предположении, что частота несущей РЧ-импульса расположена посередине между двумя разрешенными переходами, которые отстоят друг от друга на  $2\omega_Q$ , и в пренебрежении квадрупольными эффектами второго порядка двухквантовая когерентность возбуждается селективным импульсом длительностью  $\tau$  с эффективным углом вращения РЧ-полем [5.24, 5.57]:

$$\beta_{\text{эфф}} = -\gamma B_{\text{эфф}} \tau = \frac{\omega_1}{\omega_Q} \omega_1 \tau. \quad (5.3.13)$$

Для трехспиновой когерентности со спином  $S = 3/2$ , ориентированной в анизотропной среде, эффективный угол вращения равен

$$\beta_{\text{эфф}} = \frac{3}{8} \frac{\omega_1^2}{\omega_Q^2} \omega_1 \tau. \quad (5.3.14)$$

В случае пары скалярно-связанных ядер с  $I = 1/2$  и разностью химических сдвигов  $\Delta\Omega = \Omega_A - \Omega_B$  для двухквантового перехода имеем

$$\beta_{\text{эфф}} = \frac{2\pi J}{\Delta\Omega/2} \frac{\omega_1}{\Delta\Omega/2} \omega_1 \tau. \quad (5.3.15)$$

Результаты, которые можно получить для этих трех случаев в законченном аналитическом виде, согласуются с общим выражением (5.3.12). Заметим, что в (5.3.15) имеются два множителя, которые

уменьшают эффективность РЧ-поля — это множитель  $\omega_1/(\Delta\Omega/2)$ , соответствующий множителю  $\omega_1/\omega_Q$  в выражении (5.3.13), и дополнительный множитель  $2\pi J/(\Delta\Omega/2)$ , который отражает тот факт, что селективное возбуждение двухквантовой когерентности возможно только тогда, когда два спина достаточно сильно взаимодействуют друг с другом.

#### 5.3.1.4. Селективное возбуждение спиновых конфигураций

Возбуждение многоквантовой когерентности сильно зависит от структуры спиновой системы. Это можно использовать для идентификации и выделения различных подсистем в сложном спектре. В разд. 8.3.3 мы покажем, что фильтрацию этого типа можно применять к одно- и двумерным спектрам. Например, в  $p$ -квантовом фильтре возбуждается  $p$ -квантовая когерентность и не затрагиваются все те спиновые системы, которые не способны нести  $p$ -квантовую когерентность, в частности системы с меньшим, чем  $p$ , числом связанных спинов  $I = 1/2$ . Для выбора путей передачи когерентности можно использовать циклированные фазы (разд. 6.3).

В изотропной фазе характеристикой сорта молекул является топология сети скалярных взаимодействий, а не полное число взаимодействующих спинов. Так, например, четырехспиновые системы могут встречаться в виде систем АМКХ, А<sub>2</sub>МХ, А<sub>2</sub>Х<sub>2</sub> или А<sub>3</sub>Х. Сеть взаимодействий системы А<sub>3</sub>Х можно представить как трехточечную звезду с протоном Х, взаимодействующим одинаково со всеми тремя протонами А, которые, очевидно, не имеют взаимодействий между собой. С другой стороны, сеть А<sub>2</sub>Х<sub>2</sub> может быть представлена в виде квадрата с эквивалентными ядрами на противоположных углах.

Можно сконструировать такие импульсные последовательности, которые эффективно возбуждают многоквантовую когерентность в сетях взаимодействий определенной топологии. Если система отклоняется от этой топологии, то возникает препятствие созданию когерентности. Следовательно, можно различать фрагменты молекул, имеющие одинаковое число спинов, но отличающиеся типом взаимодействий [5.39, 5.75].

Рассмотрим пример импульсной последовательности, показанной на рис. 5.3.1, ж, которая предназначена для возбуждения многоквантовой когерентности в звездообразных сетях с нечетным числом вершин. Для возбуждения  $n + 1$ -квантовой когерентности в системе типа А <sub>$n$</sub> Х с нечетным  $n$  необходимо выбрать  $\tau = (2J)^{-1}$  и  $\tau' = \tau/n$ . На рис. 5.3.1, ж центральная часть возбуждающей последовательности  $[(\pi/2)_y - \tau'/2 - (\pi)_y - \tau'/2 - (\pi/2)_y]$  для слабо взаимодействующих

щих спиновых систем описывается пропагатором

$$U' = \exp \left\{ -i \sum_{kl} \pi J_{kl} 2I_{kx} I_{lx} \tau' \right\}, \quad (5.3.16)$$

где  $\tau' = \tau_{\text{опт}}/n = (2nJ)^{-1}$ . Этот пропагатор вначале преобразуется окантовкой с двух сторон периодами прецессии с  $\tau = \tau_{\text{опт}} = (2J)^{-1}$ , а потом  $(\pi/2)_x$ -импульсами. Для системы  $A_3X$  полный пропагатор  $U$  содержит только такие члены, в которые включены все четыре спина. Если спины  $X$ ,  $A$ ,  $A'$  и  $A''$  пронумеровать соответственно,  $I_1$ ,  $I_2$ ,  $I_3$  и  $I_4$ , то при  $\tau' = (6J)^{-1}$  и  $\tau = (2J)^{-1}$  получаем

$$\begin{aligned} U = & \exp \left\{ -i \frac{\pi}{2} (I_1^+ I_2^+ I_3^+ I_4^+ + I_1^- I_2^- I_3^- I_4^-) \right\} \times \\ & \times \exp \left\{ -i \frac{\pi}{2} (I_1^- I_2^+ I_3^+ I_4^+ + I_1^+ I_2^- I_3^- I_4^-) \right\} \times \\ & \times \exp \left\{ +i \frac{\pi}{6} \left[ \frac{1}{2} (I_1^+ I_2^- I_3^+ I_4^+ + I_1^- I_2^+ I_3^- I_4^-) + \right. \right. \\ & \quad + \frac{1}{2} (I_1^+ I_2^+ I_3^- I_4^+ + I_1^- I_2^- I_3^+ I_4^-) + \\ & \quad \left. + \frac{1}{2} (I_1^+ I_2^+ I_3^+ I_4^- + I_1^- I_2^- I_3^- I_4^+) \right] \Big\} \times \\ & \times \exp \left\{ +i \frac{\pi}{6} \left[ \frac{1}{2} (I_1^+ I_2^+ I_3^- I_4^- + I_1^- I_2^- I_3^+ I_4^+) + \right. \right. \\ & \quad + \frac{1}{2} (I_1^+ I_2^- I_3^+ I_4^- + I_1^- I_2^+ I_3^- I_4^+) + \\ & \quad \left. \left. + \frac{1}{2} (I_1^+ I_2^- I_3^- I_4^+ + I_1^- I_2^+ I_3^+ I_4^-) \right] \right\}. \end{aligned} \quad (5.3.17)$$

Следует заметить, что в этом выражении все пары произведений операторов коммутируют друг с другом, так как они представляют собой однопереходные операторы, действующие на несвязанные переходы. Только первый член, который можно записать в виде

$$U^{(\alpha\alpha\alpha\alpha, \beta\beta\beta\beta)} = \exp \left\{ -i \frac{\pi}{2} I_x^{(\alpha\alpha\alpha\alpha, \beta\beta\beta\beta)} \right\}, \quad (5.3.18)$$

отвечает за возбуждение четырехквантовой когерентности. Этот член преобразует разность населенностей двух уровней с максимальным и минимальным квантовыми числами в чистую четырехквантовую когерентность. Оставшиеся члены в пропагаторе (5.3.17) дополнительно генерируют четырехспиновую двухквантовую когерентность, а если начальное состояние неравновесное — четырехспиновую нульквантовую когерентность.

Возбуждение будет в равной степени эффективным и в других звездообразных сетях, в которых  $X$  взаимодействует через приблизительно одинаковые связи с  $n$  периферическими спинами. Тем не менее импульсная последовательность, созданная для систем  $A_3X$ , не способна возбудить четырехквантовую когерентность в системе  $A_2X_2$ . Однако если бы все импульсы в последовательности на рис. 5.3.1, ж прикладывались в одной и той же фазе, то картина была бы противоположной, а именно возбуждались бы резонансы системы  $A_2X_2$ , а сигналы  $A_3X$  не возбуждались бы [5.39].

Экспериментальное доказательство избирательности этих способов приведено на рис. 8.3.8 в виде фильтрованного двумерного корреляционного спектра протеина — основного панкреатического ингибитора трипсина (ОПИТ). Только системы  $A_3X$  остатков аланина дают вклад в сильные перекрестные и диагональные пики в фильтрованном спектре COSY, в то время как треонин и лейцин дают лишь слабые отклики и ни одна из других аминокислот не вносит значительного вклада.

### 5.3.1.5. Селективное возбуждение определенных порядков когерентности

В противоположность изотропно связанным скалярным системам, дипольно связанные спины в жидкокристаллической фазе характеризуются хорошо разрешенными взаимодействиями между всеми спинами. Кроме того, можно экспериментально изменить знак эффективного (дипольного) гамильтониана таким способом, что может быть достигнуто действительно полное обращение времени [5.76, 5.77]. В этих условиях удастся конструировать способы селективного возбуждения когерентностей данного порядка  $p$  [5.11, 5.14—5.16, 5.19, 5.61]. Основным блоком импульсной последовательности, показанной на рис. 5.3.2, б, является короткий период свободной прецессии  $\Delta t_p$ , окаймленный с двух сторон пропагаторами  $U$  и  $(U')^{-1}$ . В простейшем случае средние гамильтонианы  $\bar{\mathcal{H}}_p$  и  $-\bar{\mathcal{H}}_p'$ , преобладающие во время этих периодов времени, могут быть связаны соотношением  $\bar{\mathcal{H}}_p = (1/2)\bar{\mathcal{H}}_p'$  и действовать в течение интервалов  $T$  и  $T' = T/2$ . Такой сэндвич возбуждает многоквантовую когерентность всех порядков. При повторении цикла импульсов последовательно друг за другом  $N$  раз со сдвигом фаз всех импульсов в основном его блоке на  $\phi = k2\pi/N$  ( $k = 0, 1, \dots, N-1$ ) остаются лишь когерентности порядка  $p = 0, \pm N, \pm 2N, \dots$ . Чтобы гарантировать эффективное усреднение всех нежелательных порядков, процедуру полностью повторяют. На рис. 5.3.2, г приведен пример эксперимента, когда

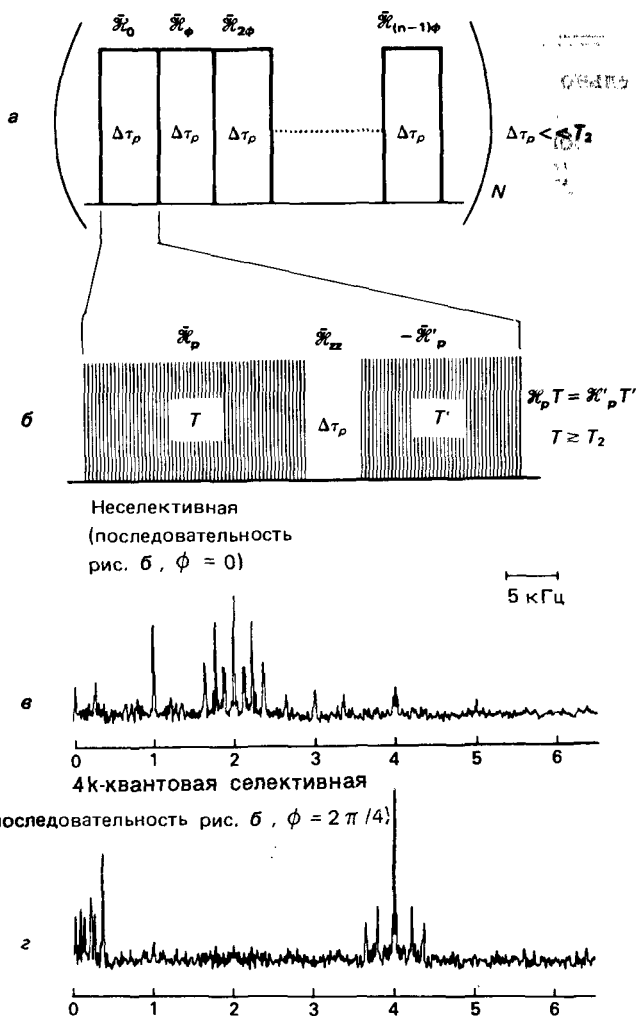


Рис. 5.3.2. а — схематическое изображение последовательности импульсов для селективного возбуждения многоквантовой когерентности данного порядка  $p$ : основной элемент или составной модуль последовательности повторяется без промежутков  $N$  раз, при этом фазы всех импульсов внутри модуля увеличиваются шагами на  $\Delta\phi = 2\pi/N$ ; б — строительный блок, представленный на рис. а, состоит из короткого периода свободной прецессии  $\Delta\tau_p$ , окаймленного с двух сторон интервалами  $T$  и  $T'$  со средними гамильтонианами  $\bar{H}_p$  и  $-\bar{H}'_p$ , подобранными таким образом, что  $\bar{H}_p T = \bar{H}'_p T'$ ; в — многоквантовый спектр бензола, растворенного в жидком кристалле, полученный с помощью неселективного возбуждения; в спектре, соответствующем проекции двумерного спектра на ось  $\omega_1$ , проявляются линии всех порядков  $p = 0, 1, \dots, 6$ ; линии различных порядков  $p$  можно выделить с помощью пропорциональных времени приращений фазы; г — то же самое, что и на рис. в, но с избирательным возбуждением спектральных линий порядков  $p = 0$  и  $4$  с помощью последовательности импульсов, приведенной на рис. а, с  $\Delta\phi = 2\pi/4$ . (Из работы [5.11].)

избирательно возбуждаются порядки  $p = 0$  и  $4$  в ориентированном бензоле.

Более подробно этот изящный, но сложный способ описан в обзоре Вайтекампа [5.61].

### 5.3.2. Зависимость частот многоквантовых переходов от расстройки и разделение порядков когерентности

Имеется заметная разница между стационарным и косвенным двумерным методами регистрации многоквантовых переходов: в первом случае измеряются уменьшенные частоты переходов  $\omega_{ab}^{CW} = (E_a - E_b)/p_{ab}$ , в то время как в последнем случае наблюдается свободная прецессия, в которой участвуют истинные частоты многоквантовых переходов  $\omega_{ab} = E_a - E_b$ .

Регистрация обычно производится в системе координат, вращающейся с несущей частотой импульсов  $\omega_{r.f.}$ , которые используются для возбуждения и обратного преобразования многоквантовой когерентности. Частота  $\omega_{r.f.}$  также используется как опорная частота фазочувствительного детектора. В этой вращающейся системе гамильтониан имеет вид

$$\mathcal{H}^r = \mathcal{H} - \omega_{r.f.} F_z. \quad (5.3.19)$$

Во вращающейся системе координат когерентность  $\sigma_{ab}^r$  между произвольными состояниями  $|a\rangle$  и  $|b\rangle$  эволюционирует в соответствии с выражением

$$\sigma_{ab}^r(t) = \sigma_{ab}(0) \exp\{-i(E_a - E_b - p_{ab}\omega_{r.f.})t\} \exp(-t/T_2^{(ab)}); \quad (5.3.20)$$

следовательно, кажущаяся частота  $\omega_{ab}$  многоквантового перехода, наблюдаемая при косвенной регистрации, запишется в виде

$$\omega_{ab} = (E_a - E_b) - p_{ab}\omega_{r.f.}, \quad (5.3.21)$$

где  $p_{ab} = M_a - M_b$  — порядок перехода. Эта формула выражает весьма необычную зависимость кажущихся частот от частоты несущей  $\omega_{r.f.}$ . Всякий раз, когда частота несущей сдвигается на  $\Delta\omega_{r.f.}$ , частоты многоквантовых переходов сдвигаются на  $p\Delta\omega_{r.f.}$  относительно нулевой частоты во вращающейся системе. Это свойство иллюстрирует рис. 5.3.3. Заметим, что нульквантовые переходы всегда происходят на одних и тех же частотах независимо от выбора частоты несущей  $\omega_{r.f.}$ .

Характерную зависимость от расстройки частоты можно использовать для разделения многоквантовых сигналов различных порядков. Для этого выбирают частоту несущей достаточно далеко от од-

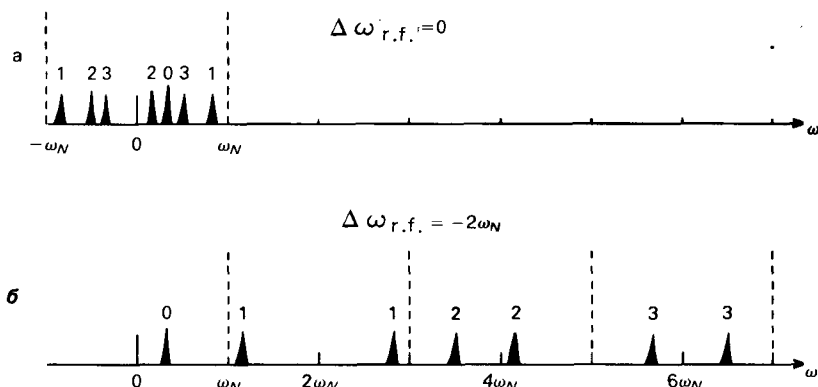


Рис. 5.3.3. Сдвиг частот многоквантовых переходов различных порядков, наблюдаемый при косвенной регистрации двумерных спектров, в зависимости от сдвига частоты несущей. *а* — частота несущей находится в интервале частот одноквантового спектра; *б* — частота несущей сдвинута влево на  $2\omega_N$  по отношению к частоте несущей на рис. *а*. Ось  $\omega$ , показанная на рисунке, соответствует области частот  $\omega_1$  (проецируемого) двумерного спектра.

ноквантового спектра. Если химические сдвиги  $\Omega_k$  лежат в одноквантовом спектре в диапазоне частот  $\Omega_{\min} < \Omega_k < \Omega_{\max}$ , то в  $p$ -квантовом спектре частоты перехода  $\omega^{(p)}$  попадают в диапазон  $p\Omega_{\min} < \omega^{(p)} < p\Omega_{\max}$ . Однако во многих случаях  $p$ -квантовый спектр ненамного шире одноквантового спектра. Заметим, в частности, что имеется только один переход максимального порядка и что ширина  $(N-1)$ -квантового спектра равна ширине одноквантового спектра.

Можно разделять различные порядки (даже если частота несущей лежит внутри одноквантового спектра) с помощью пропорциональных времени приращений фазы [5.10, 5.44], что рассматривается ниже в разд. 6.6.3.

Наконец, для исключения всех сигналов, кроме сигналов, связанных с конкретным порядком  $p$ , можно применять циклирование фазы. В этом методе используются особенности поведения  $p$ -квантовой когерентности при вращениях вокруг оси  $z$ , которое позволяет выбрать конкретный путь переноса когерентности с помощью линейных комбинаций сигналов, полученных из экспериментов со сдвинутыми по фазе подготовительными и смешивающими пропагаторами [см. выражения (5.3.24) — (5.3.26) и разд. 6.3].

Экспериментальные методы разделения различных порядков отражаются в разделении оператора плотности по вкладам, принадлежащим различным порядкам  $p$ :

$$\sigma = \sum_{p=-2L}^{+2L} \sigma^p; \quad (5.3.22)$$

здесь максимум полного спинового квантового числа  $L$  определяется выражением (5.1.3). В 5.3.22 член  $\sigma^p$  можно написать в виде

$$\sigma^p = \sum'_{a,b} \sigma_{ab} |a\rangle\langle b|, \quad (5.3.23)$$

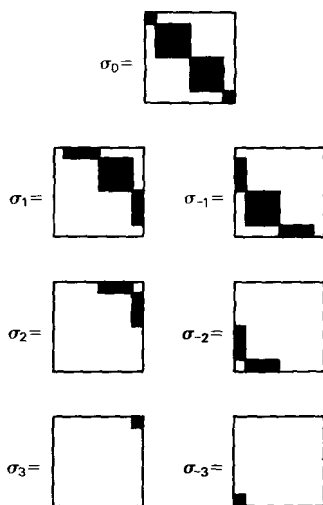
где суммирование проводится по парам  $(a, b)$  с  $p_{ab} = p$ .

На рис. 5.3.4 схематически показано разложение матрицы плотности для систем с тремя спинами  $I = 1/2$ . Мы видим, что с ростом порядка  $p$  число матричных элементов сокращается в соответствии с табл. 5.1.1. Подматрицы, соответствующие  $\sigma^0$ , включают в себя диагональные элементы (населенности собственных состояний) и нульквантовые когерентности.

Представление  $\sigma^p$  в виде (5.3.23) позволяет вывести характерные трансформационные свойства  $p$ -квантовой когерентности  $|a\rangle\langle b|$  при фазовых сдвигах РЧ-несущей, т.е. при вращениях вокруг оси  $z$ :

$$\begin{aligned} \exp\{-i\varphi F_z\} |a\rangle\langle b| \exp\{i\varphi F_z\} &= \\ &= \exp\{-i\varphi M_a\} |a\rangle\langle b| \exp\{i\varphi M_b\} = \\ &= |a\rangle\langle b| \exp\{-ip_{ab}\varphi\}. \end{aligned} \quad (5.3.24)$$

То же самое справедливо для всех когерентностей, принадлежащих



**Рис. 5.3.4.** Матричное представление компонент оператора плотности  $\sigma^p$ . В качестве параметра классификации выбран порядок  $p$  системы трех спинов  $1/2$ . Принят следующий порядок расположения базисных функций:  $\alpha\alpha\alpha$ ,  $\alpha\alpha\beta$ ,  $\alpha\beta\alpha$ ,  $\beta\alpha\alpha$ ,  $\alpha\beta\beta$ ,  $\beta\alpha\beta$ ,  $\beta\beta\alpha$  и  $\beta\beta\beta$ .

данному порядку  $p$ :

$$\exp\{-i\varphi F_z\} \sigma^p \exp\{i\varphi F_z\} = \sigma^p \exp\{-ip\varphi\} \quad (5.3.25)$$

или в сокращенных обозначениях

$$\sigma^p \xrightarrow{\varphi F_z} \sigma^p \exp\{-ip\varphi\}. \quad (5.3.26)$$

В разд. 6.3 мы покажем, что это свойство имеет фундаментальное значение для экспериментального разделения когерентностей различных порядков  $p$ .

Трансформационные свойства многоквантовой когерентности можно также вывести, выражая когерентность через неприводимые тензорные операторы [5.11—5.21, 5.78—5.86] (см. разд. 2.1.10):

$$\sigma = \sum_{k,l,m} b_{lm}^{(k)} T_{lm}^{(k)}. \quad (5.3.27)$$

В этом случае квантовое число  $m = -l, -l+1, \dots, +l$  можно отождествлять с когерентностью порядка  $p$ . Ранг тензоров может принимать значения  $l = 0, 1, \dots, 2L$ , где  $L$  дается выражением (5.1.3). Индекс  $k$  служит для обозначения различных операторов с одними и теми же трансформационными свойствами. По аналогии с выражением (5.3.26) для вращений вокруг оси  $z$  получаем

$$T_{lm} \xrightarrow{\varphi F_z} T_{lm} \exp\{-im\varphi\}. \quad (5.3.28)$$

Действие неселективного РЧ-импульса эквивалентно вращению в трехмерном пространстве с преобразованием порядка  $p = m$  без изменения ранга  $l$ :

$$T_{lm}^{(k)} \xrightarrow{\Sigma_l \beta I_{\eta}} \sum_{m'} d_{m'm}^l(\beta) T_{lm'}^{(k)}; \quad (5.3.29)$$

здесь  $d_{m'm}^l(\beta)$  — элементы матрицы вращения Вигнера. Свободная же прецессия в отсутствие РЧ-поля может изменять ранг  $l$ , не действуя на порядок:

$$T_{lm}^{(k)} \xrightarrow{\mathcal{H}t} \sum_{k'l'} b_{l'm}^{(k')} T_{l'm}^{(k')}. \quad (5.3.30)$$

На рис. 5.3.5 дано схематическое изображение этих свойств, проявляющихся в экспериментах с использованием РЧ-импульсов, разделенных интервалами свободной прецессии.

Неприводимые тензорные операторы широко применялись Сэнкчюэри [5.78—5.82], Бейном [5.83—5.86], а также Пайнсом и др. [5.11—5.21, 5.61] для учета соответственно квадрупольного, скалярного и дипольного взаимодействий.

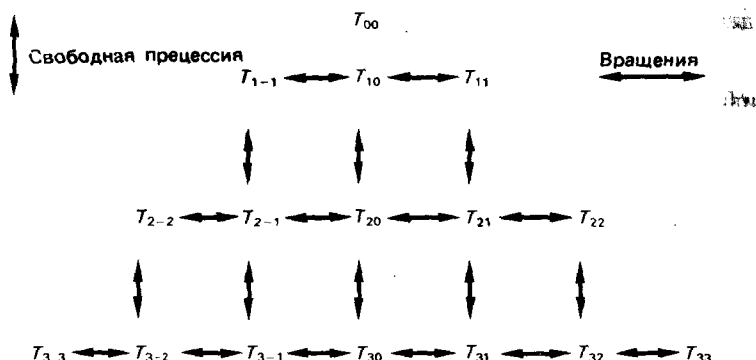


Рис. 5.3.5. Представление когерентности неприводимыми тензорными операторами: преобразования вдоль горизонтальных линий (за один или более шагов) можно выполнить с помощью РЧ-импульсов; преобразования вдоль вертикальных линий (за один или более шагов, в зависимости от конфигурации цепи взаимодействия) происходят в периоды свободной прецессии. В тепловом равновесии оператор плотности содержит лишь члены  $T_{00}$  и  $T_{10}$ . Члены  $T_{lm}$  соответствуют  $m$ -квантовой когерентности. Например, для возбуждения  $m = +3$  квантовой когерентности можно с помощью импульсной последовательности  $\pi/2 - \tau - \pi/2$  пройти по пути  $T_{10} \rightarrow T_{11} \rightarrow T_{31} \rightarrow T_{33}$  или же с помощью последовательности трех импульсов и двух интервалов — по пути  $T_{10} \rightarrow T_{11} \rightarrow T_{21} \rightarrow T_{22} \rightarrow T_{32} \rightarrow T_{33}$ .

### 5.3.3. Структура многоквантовых спектров

Структура многоквантовых спектров похожа на соответствующие одноквантовые спектры, но обычно имеет более простой вид. В твердых телах и жидких кристаллах спектры расщепляются или уширяются благодаря дипольному или квадрупольному взаимодействиям, в то время как в изотропных жидкостях наблюдается мультиплетная структура спектров, обусловленная скалярным взаимодействием.

В этом разделе мы рассмотрим скалярно-связанные спиновые системы с  $I = 1/2$  в изотропной жидкости. Будут обсуждаться как индивидуальные когерентности, соответствующие одиночным линиям в многоквантовом спектре, так и целые мультиплеты, возникающие от набора когерентностей.

Для определения частоты прецессии  $\omega_{ab}$  когерентности  $|a\rangle\langle b|$  в слабо связанных спиновых системах когерентность можно представить, как и в выражении (2.1.116), в виде произведения одноэлементных операторов:

$$|a\rangle\langle b| = \prod_{k=1} I_k^{\mu_k}, \quad (5.3.31)$$

где  $\mu_k = +$  или  $-$  для  $q$  «активных спинов» с изменением магнитно-

го квантового числа  $\Delta M_k = \pm 1$  и  $\mu_k = \alpha, \beta$  для  $N - q$  «пассивных спинов» с магнитными квантовыми числами  $M_k = \pm 1/2$ .

Для примера укажем, что двухспиновая система с  $I = 1/2$  может иметь  $p = +2$ -квантовую когерентность  $I_k^+ I_l^+$ ,  $p = -2$ -квантовую когерентность  $I_k^- I_l^-$  и две нульквантовые когерентности  $I_k^+ I_l^-$  и  $I_k^- I_l^+$ . В еще больших спиновых системах мы можем встретиться как с  $p$ -спиновыми  $p$ -квантовыми когерентностями, например  $I_k^+ I_l^+ I_m^\alpha I_n^\beta$ , так и с  $p$ -спиновыми  $q$ -квантовыми когерентностями с  $p = q - 2, q - 4, \dots$ , например такими, которые для 4-спиновой 2-квантовой когерентности описываются выражением  $I_k^+ I_l^+ I_m^+ I_n^-$ .

Когерентность  $|a\rangle\langle b|$  имеет частоту прецессии

$$\omega_{ab} = \sum_k \Omega_k \Delta M_k + \sum_k \sum_l 2\pi J_{kl} \Delta M_k M_l, \quad (5.3.32)$$

активные                      активные      пассивные

где суммирование производится по всем активным спином  $k$  и по всем пассивным спином  $l$  соответственно. Взаимодействия между активными спинами или между пассивными спинами не влияют на частоту прецессии.

Особый интерес представляют когерентности, в которых активно участвуют  $N$  спинов [в этом случае в выражении (5.3.31) все  $\mu_k = \pm 1$ ,  $q = N$  и  $p = N, N - 2, N - 4, \dots$ ]. Эти когерентности относятся к паре собственных состояний, которые связаны инверсией всех спинов и были названы «спин-инверсными когерентностями» [5.61] или когерентностями первого класса [5.44]. При условии что взаимодействие слабое, частоты прецессии этих спин-инверсных когерентностей, согласно выражению (5.3.32), определяются только химическими сдвигами, а не скалярными взаимодействиями. «Когерентности полного спина» (5.17, 5.61) с  $q = p = N$  [в выражении (5.3.31) все  $\mu_k = +$  или  $\mu_k = -$ ] относятся к особому случаю спин-инверсных когерентностей.

Когерентности, в которых число активных спинов подчиняется условию  $q < N$ , относятся к мультиплетам. Часто удобно объединять такие члены в операторы, которые описывают мультиплеты, а не отдельные переходы. Например, в трехспиновой системе имеется две когерентности с  $p = +2$ , где  $k$  и  $l$  активны, а  $m$  пассивен, описываемые выражениями  $I_k^+ I_l^+ I_m^\alpha$  и  $I_k^+ I_l^+ I_m^\beta$ . В этом случае соответствующие мультиплетные операторы, представляющие синфазные или антифазные двухквантовые дублеты, запишутся следующим образом:

$$\begin{aligned} I_k^+ I_l^+ (I_m^\alpha + I_m^\beta) &= I_k^+ I_l^+, \\ I_k^+ I_l^+ (I_m^\alpha - I_m^\beta) &= 2I_k^+ I_l^+ I_{mz}. \end{aligned} \quad (5.3.33)$$

Этот подход можно распространить на случай больших спиновых систем.

Мультиплетная структура многоквантового спектра аналогична структуре одноквантового спектра. Эффективный многоквантовый химический сдвиг

$$\Omega_{\text{эфф}} = \sum_{\substack{k \\ \text{активные}}} \Delta M_k \Omega_k \quad (5.3.34)$$

представляет собой линейную комбинацию сдвигов всех активных ядер, в то время как эффективная константа связи с пассивным спином  $m$

$$J_{\text{эфф}} = \sum_{\substack{k \\ \text{активные}}} \Delta M_k J_{km} \quad (5.3.35)$$

является линейной комбинацией констант связи между пассивным

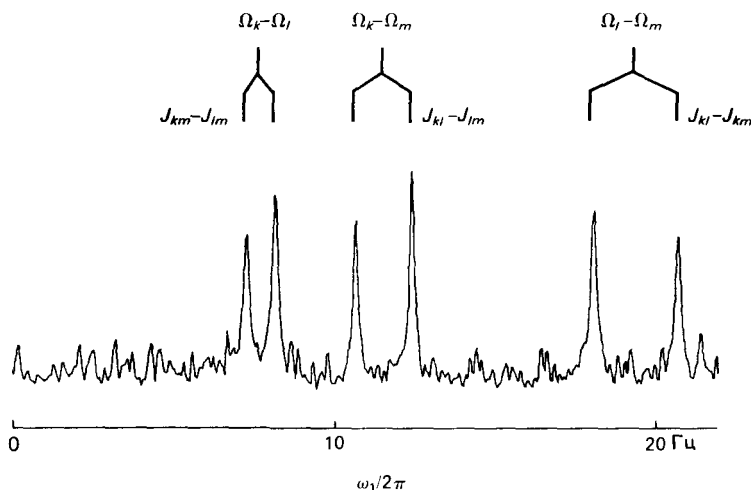


Рис. 5.3.6. Экспериментальный иульквантовый спектр трехспиновой системы со слабым скалярным взаимодействием — метилового эфира 2-фураилкарбоиновой кислоты в изотропной фазе. Спектр был получен с помощью косвенной регистрации и соответствует проекции двумерного спектра абсолютных значений на ось  $\omega_1$ . Порядок  $p = 0$  был выделен после того, как все остальные порядки одно- и многоквантовой когерентности затухали в неоднородном статическом поле. Сигналы исходят от шести иульквантовых когерентностей, которые можно описать одиозлементными операторами (если перечислять слева направо)  $I_A^+ I_M^- I_X^0$ ,  $I_A^+ I_M^+ I_X^0$ ,  $I_A^0 I_M^+ I_X^-$ ,  $I_A^0 I_M^- I_X^-$ ,  $I_A^+ I_M^+ I_X^-$  и  $I_A^+ I_M^- I_X^-$ , где спины A, M и X обозначены в порядке возрастания ларморовой частоты. Для повышения точности оцифровки использовался эффект иаложения около частоты Найквиста. (Из работы [5.23].)

спином  $m$  и всеми активными спинами  $k$ . Для каждого пассивного спина имеется эффективная константа связи. Очевидно, что эффективные константы связи  $J_{\text{эфф}}$  зависят от относительных знаков констант  $J_{km}$ , которые таким образом могут быть определены из многоквантового спектра.

На рис. 5.3.36 приведен пример нульквантового спектра в слабо взаимодействующей трехспиновой системе  $k, l, m$ . Прямое сравнение с одноквантовым спектром показывает, что все три константы связи имеют одинаковый знак.

Чтобы упростить описание процессов переноса когерентности, мультиплетные когерентности типа описанных выражением (5.3.33) иногда удобно представить в виде произведений декартовых операторов. Представим двухквантовую когерентность (точнее, синфазную мультиплетную когерентность порядка  $p = \pm 2$ ) с помощью двух декартовых составляющих [5.38]:

$$\begin{aligned}\{2QT\}_x &= \frac{1}{2}(I_k^+ I_l^+ + I_k^- I_l^-) = \frac{1}{2}(2I_{kx} I_{lx} - 2I_{ky} I_{ly}), \\ \{2QT\}_y &= \frac{1}{2i}(I_k^+ I_l^+ - I_k^- I_l^-) = \frac{1}{2}(2I_{kx} I_{ly} + 2I_{ky} I_{lx}).\end{aligned}\quad (5.3.36)$$

Соответствующую нульквантовую синфазную мультиплетную когерентность можно записать следующим образом:

$$\begin{aligned}\{ZQT\}_x &= \frac{1}{2}(I_k^+ I_l^- + I_k^- I_l^+) = \frac{1}{2}(2I_{kx} I_{lx} + 2I_{ky} I_{ly}), \\ \{ZQT\}_y &= \frac{1}{2i}(I_k^+ I_l^- - I_k^- I_l^+) = \frac{1}{2}(2I_{ky} I_{lx} - 2I_{kx} I_{ly}).\end{aligned}\quad (5.3.37)$$

Произвольные  $q$ -спиновые  $p$ -квантовые когерентности можно определить аналогичным способом.

Под влиянием химических сдвигов происходит прецессия, аналогичная вращениям в односпиновых пространствах ( $I_{kx}$ ,  $I_{ky}$ ,  $I_{kz}$ ) [ср. с выражением (2.1.92)]:

$$\begin{aligned}\{q\text{-спин} - pQT\}_x &\xrightarrow{\sum \Omega_{k\tau} I_{kz}} \{q\text{-спин} - pQT\}_x \cos \Omega_{\text{эфф}} \tau + \\ &+ \{q\text{-спин} - pQT\}_y \sin \Omega_{\text{эфф}} \tau\end{aligned}\quad (5.3.38)$$

с эффективным химическим сдвигом, определяемым выражением (5.3.34).

Взаимодействия с пассивными ядрами ведут к превращению синфазной когерентности в противофазную мультиплетную когерентность. Этот процесс можно описать по аналогии с соотношением (2.1.94):

$$\begin{aligned}\{p\text{-спин} - pQT\}_x &\xrightarrow{\sum_k \pi J_{km} \tau 2I_{kz} I_{mz}} \{q\text{-спин} - pQT\}_x \cos \pi J_{\text{эфф}} \tau + \\ &+ 2I_{mz} \{q\text{-спин} - pQT\}_y \sin \pi J_{\text{эфф}} \tau;\end{aligned}\quad (5.3.39)$$

здесь  $J_{\text{эфф}}$  определяется формулой (5.3.35).

### 5.3.4. Многоквантовый двойной резонанс

В случае когда на резонансную линию спектра непрерывно действует сильное РЧ-поле, в многоквантовой спектроскопии также появляются эффекты двойного резонанса, похожие на эффекты, рассмотренные для одноквантовой спектроскопии в разд. 4.7. В режиме тиклинга многоквантовые переходы расщепляются так же, как и одноквантовые переходы. В спектре появляются некоторые дополнительные особенности, которые были названы «изображениями» и «спутниками». Подробное рассмотрение этого вопроса читатель может найти в работе [5.26].

## 5.4. Релаксация многоквантовой когерентности

Многоквантовая спектроскопия открывает новые перспективы для исследования релаксации, так как сведения, содержащиеся в скоростях релаксации много- и одноквантовых когерентностей, часто дополняют друг друга. При условии что ни одна из частот прецессии не вырождена, когерентность между произвольной парой состояний  $|a\rangle$  и  $|b\rangle$  спадает по экспоненциальному закону:

$$\sigma_{ab}(t) = \sigma_{ab}(0) \exp\{-i\omega_{ab}t - t/T_2^{(ab)}\}. \quad (5.4.1)$$

Скорость спада  $1/T_2^{(ab)}$  состоит из адиабатического и неадиабатического вкладов [см. выражения (2.3.27 — 2.3.29)]:

$$\begin{aligned} 1/T_2^{(ab)} = & \frac{1}{2} \left[ \sum_{c \neq a} W_{ac} + \sum_{c \neq b} W_{bc} \right] + \\ & + \frac{1}{2} \int_{-\infty}^{+\infty} \overline{\{\langle a | \mathcal{H}_1(t) | a \rangle - \langle b | \mathcal{H}_1(t) | b \rangle\}} \times \\ & \times \overline{\{\langle a | \mathcal{H}_1(t+\tau) | a \rangle - \langle b | \mathcal{H}_1(t+\tau) | b \rangle\}} d\tau. \end{aligned} \quad (5.4.2)$$

Последний член, описывающий адиабатический вклад, обусловлен флуктуациями разности энергий состояний  $|a\rangle$  и  $|b\rangle$ . Ясно, что в адиабатическую релаксацию дают вклад только *несогласованные* флуктуации, которые вызывают неодинаковые сдвиги энергии двух состояний. Поскольку в одно- и многоквантовых переходах участвуют различные комбинации энергетических уровней  $|a\rangle$  и  $|b\rangle$ , адиабатический член чувствителен к различным типам взаимодействий, а многоквантовая релаксация может дать дополнительную информацию, которую нельзя получить из обычных одноквантовых измерений времени  $T_2$ .

### 5.4.1. Коррелированные внешние случайные поля

Уникальные свойства многоквантовой релаксации можно использовать для исследования корреляции внешних случайных полей, действующих на ядра со спином  $I = 1/2$ , индуцированных, например, парамагнитными частицами [5.25].

Рассмотрим систему двух слабо связанных спинов А и В, испытывающих действие внешних флуктуирующих полей  $\mathbf{B}_A(t)$  и  $\mathbf{B}_B(t)$ , с гамильтонианом

$$\mathcal{H}_1(t) = -\gamma_A \mathbf{I}_A \mathbf{B}_A(t) - \gamma_B \mathbf{I}_B \mathbf{B}_B(t). \quad (5.4.3)$$

Для исследования информации, которая содержится в одноквантовой релаксации, вычислим скорость релаксации  $1/T_2^{(1,2)}$  перехода спина В между состояниями  $|1\rangle = |\alpha\alpha\rangle$  и  $|2\rangle = |\alpha\beta\rangle$ . Таким образом, мы имеем

$$1/T_2^{(1,2)} = W_{12} + \frac{1}{2}W_{13} + \frac{1}{2}W_{24} + \frac{\gamma^2}{2} \int_{-\infty}^{\infty} \overline{B_{Bz}(t)B_{Bz}(t+\tau)} d\tau. \quad (5.4.4)$$

Вероятности переходов  $W_{kl}$  соответствуют одноквантовым переходам и определяются спектральными плотностями мощности отдельных случайных полей [см. выражения (2.3.4) и (2.3.5)]. Последний адиабатический член в выражении (5.4.4) зависит только от поля  $\mathbf{B}_B(t)$ . Какой-либо информации о корреляции двух случайных полей  $\mathbf{B}_A(t)$  и  $\mathbf{B}_B(t)$  из скорости  $1/T_2^{(1,2)}$  одноквантовой релаксации получить нельзя. Аналогично продольные скорости релаксации одноквантовых переходов также не дают сведений такого типа.

Однако можно написать следующее выражение для скорости релаксации двухквантовой когерентности между состояниями  $|1\rangle = |\alpha\alpha\rangle$  и  $|4\rangle = |\beta\beta\rangle$ :

$$1/T_2^{(1,4)} = \frac{1}{2}(W_{12} + W_{13} + W_{24} + W_{34}) + \frac{\gamma^2}{2} \int_{-\infty}^{+\infty} \overline{\{B_{Az}(t) + B_{Bz}(t)\} \{B_{Az}(t+\tau) + B_{Bz}(t+\tau)\}} d\tau. \quad (5.4.5)$$

Предполагая, что корреляционная функция имеет вид экспоненты, можно написать следующие выражения для необходимых средних значений:

$$\overline{B_{Bz}(t)B_{Bz}(t+\tau)} = \overline{B_{Bz}^2} \exp\{-\tau/\tau_c\} \quad (5.4.6)$$

и

$$\overline{B_{Az}(t)B_{Bz}(t)} = C_{AB}(\overline{B_{Az}^2} \overline{B_{Bz}^2})^{\frac{1}{2}}. \quad (5.4.7)$$

Отсюда находим скорость двухквантовой релаксации

$$1/T_2^{(1,4)} = \frac{1}{2}(W_{12} + W_{13} + W_{24} + W_{34}) + \gamma^2 \tau_c [\overline{B_{Az}^2} + \overline{B_{Bz}^2} + 2C_{AB}(\overline{B_{Az}^2} \overline{B_{Bz}^2})^{\frac{1}{2}}], \quad (5.4.8)$$

которая, как видно, содержит коэффициент корреляции  $C_{AB}$  двух случайных полей. В табл. 5.4.1 представлены полные выражения для всех поперечных скоростей релаксации в слабо взаимодействующей двухспиновой системе в режиме сильного сужения. Соответствующие выражения для чисто дипольной релаксации в двухспиновой системе можно найти в гл. 9 [выражения (9.4.7)].

В качестве примера можно привести релаксацию двух протонов в 2,3-дибромотиофене, индуцированную парамагнитными молекулами в растворе [5.25]. Хотя по своей природе релаксация является действительно дипольной, адекватное описание межмолекулярной релаксации получается при рассмотрении флуктуирующего магнитного поля, индуцированного в местах расположения протонов А и В. Выбирая парамагнитные молекулы различных размеров, такие, как кислород и 1,1-дифенил-2-пикрилгидразил (ДФПГ), можно надеяться создать различные степени корреляции случайных полей. При этом предполагается, что массивная молекула ДФПГ с плотностью неспаренного электронного спина, делокализованного по системам трех ароматических колец, заставляет релаксировать одновременно оба протона, в то время как малые молекулы кислорода должны приближаться к каждому протону по отдельности и вызывать их релаксацию. На рис. 5.4.1 показано влияние нуль-, одно и двухквантовой ширины линии двух протонов в 2,3-дибромотиофене. Из проведенного анализа следует, что для ДФПГ и кислорода коэффициенты корреляции  $C_{AB}$  равны соответственно 0,89 и 0,79.

Танг и Пайнс [5.13] изучали проявления парамагнитной релаксации на протоны быстро вращающихся метильных групп в молекулах, растворенных в жидких кристаллах. Если процесс, вызывающий эффективную релаксацию, нарушает симметрию  $C_3$ , то становятся возможными пути релаксации, которые связывают неприводимые

Таблица 5.4.1. Релаксация двух неэквивалентных протонов в частично коррелированных случайных полях в приближении предельного сужения [5.25]

#### Одноквантовая релаксация

$$1/T_2^{(1,2)} = 1/T_2^{(3,4)} = \gamma^2 \tau_c [\overline{B_{Ax}^2} + \overline{B_{Bx}^2} + \overline{B_{Bx}^2}]$$

$$1/T_2^{(1,3)} = 1/T_2^{(2,4)} = \gamma^2 \tau_c [\overline{B_{Ax}^2} + \overline{B_{Bx}^2} + \overline{B_{Ax}^2}]$$

#### Двухквантовая релаксация

$$1/T_2^{(1,4)} = \gamma^2 \tau_c [\overline{B_{Ax}^2} + \overline{B_{Bx}^2} + \overline{B_{Ax}^2} + \overline{B_{Bz}^2} + 2C_{AB}(\overline{B_{Ax}^2} \overline{B_{Bz}^2})^{1/2}]$$

#### Нульквантовая релаксация

$$1/T_2^{(2,3)} = \gamma^2 \tau_c [\overline{B_{Ax}^2} + \overline{B_{Bx}^2} + \overline{B_{Ax}^2} + \overline{B_{Bz}^2} - 2C_{AB}(\overline{B_{Ax}^2} \overline{B_{Bz}^2})^{1/2}]$$

представления группы симметрии молекулы. Вводится корреляционный параметр  $\xi$ , который равен единице, когда релаксация сохраняет симметрию  $C_3$ , и обращается в нуль, когда каждый протон релаксирует независимо. В работе [5.13] были измерены многоквантовые ширины линий молекулы  $\text{CH}_3\text{CN}$  в нематическом растворителе в присутствии ди-*t*-бутилнитроксидных радикалов. Концентрационная зависимость показывает, что параметр корреляции  $\xi = 1$ ; это согласуется с представлением, в котором шкала времени для вращения метильной группы значительно короче, чем характерное время взаимодействия между протонами и парамагнитной молекулой.

#### 5.4.2. Квадрупольная релаксация

Привлекательным методом для изучения молекулярных движений является ЯМР дейтерия, поскольку в этом случае в релаксации преобладает квадрупольное взаимодействие, которое является полностью внутримолекулярным [5.87].

В системах, содержащих единственный ориентированный в анизотропном окружении дейтрон, скорость поперечной релаксации  $1/T_2$  двухквантовой когерентности, связывающей состояния  $|1\rangle = |M = +1\rangle$  и  $|3\rangle = |M = -1\rangle$ , зависит от спектральных плотностей иначе, чем скорость спин-решеточной релаксации  $1/T_1$  [5.44]:

$$1/T_2^{(1,3)} = \frac{3\pi^2}{2} \left( \frac{e^2 q Q}{h} \right)^2 \{J_1(\omega_0) + 2J_2(2\omega_0)\}, \quad (5.4.9)$$

$$1/T_1 = \frac{3\pi^2}{2} \left( \frac{e^2 q Q}{h} \right)^2 \{J_1(\omega_0) + 4J_2(2\omega_0)\}. \quad (5.4.10)$$

Из двух выражений нетрудно определить  $J_1(\omega_0)$  и  $J_2(2\omega_0)$  [5.43]. Следует заметить, что поперечная скорость спада двухквантовой когерентности меньше скорости продольной релаксации и сильно отличается от скоростей одноквантового спада, которые зависят также и от  $J_0(0)$ . Разделение спектральных плотностей позволяет определить коэффициенты диффузии анизотропного вращения молекул.

Избирательное дейтерирование одной метиленовой группы является мощным методом для изучения молекулярных движений насыщенных углеводородных цепей [5.87, 5.88]. Релаксация ориентированных в анизотропном окружении групп  $\text{CD}_2$  и  $\text{CD}_3$  подробно рассматривается Вольдом с сотр. в работах [5.42, 5.45, 5.47].

Для описания движения группы  $\text{CD}_2$  необходимо определить две

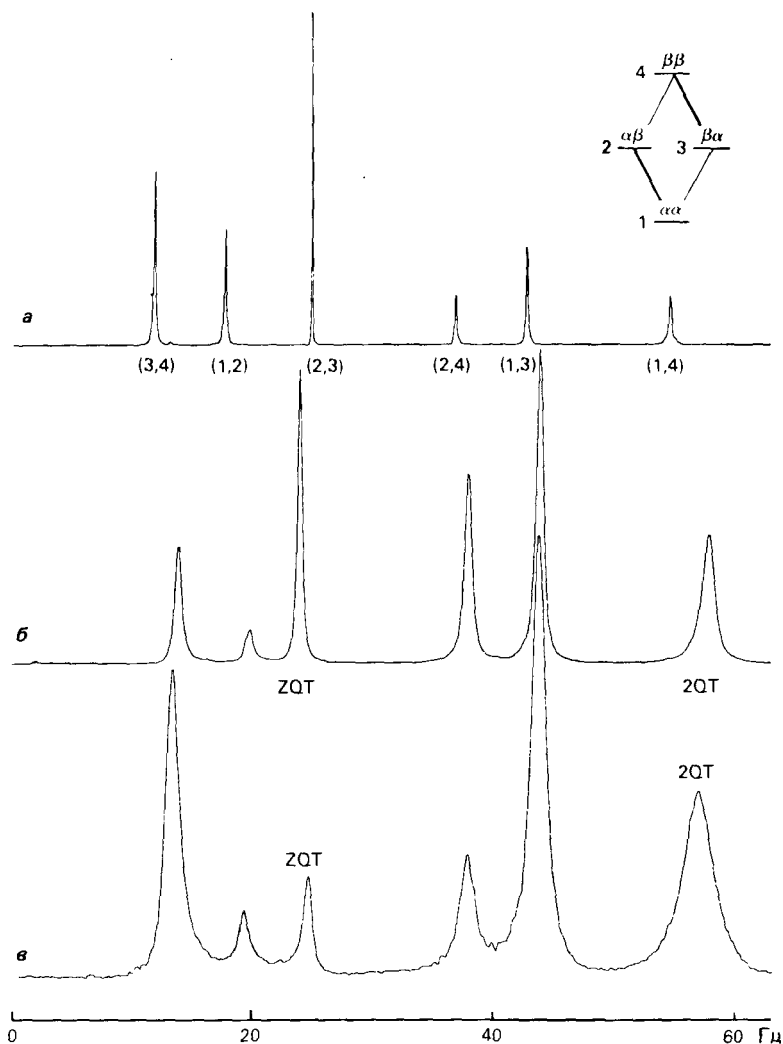


Рис. 5.4.1. Нуль-, одно- и двухквантовые переходы в двухспиновой системе 2,3-дибромотиофена со скалярным взаимодействием, полученные при проецировании двумерного спектра на ось  $\omega_1$ . Ширины линий нуль- и двухквантовых переходов  $|2\rangle \leftrightarrow |3\rangle$  и  $|1\rangle \leftrightarrow |4\rangle$  определяют корреляцию флуктуаций случайного поля, индуцированного кислородом (б) и 1,1-дифенил-2-пикрилгидразилом (в). Неоднородное уширение учитывается вычитанием ширины линии дегазированного образца (а). (Из работы [5.25].)

функции спектральной плотности, а именно  $J_q^A(\omega)$  — автокорреляцию периприентаций связи C — D и  $J_q^C(\omega)$  — кросс-корреляцию движения двух дейтронов [5.42]:

$$J_q^A(\omega) = \int_0^\infty \exp(-i\omega\tau)(F_q(t) - \bar{F}_q)(F_q^*(t + \tau) - \bar{F}_q^*) d\tau, \quad (5.4.11)$$

$$J_q^C(\omega) = \int_0^\infty \exp(-i\omega\tau)(F_q(t) - \bar{F}_q)(E_q^*(t + \tau) - \bar{E}_q^*) d\tau, \quad (5.4.12)$$

где  $F_q(t)$  и  $E_q(t)$  — сферические гармоники ранга  $q$ , описывающие ориентации первой и второй связи C — D, которые по предположению параллельны осям симметрии тензоров градиента электрического поля. Оказывается, что из измерения  $T_2$  одно- и многоквантовых когерентностей в сочетании с экспериментами по избирательной инверсии с восстановлением можно определить набор из шести независимых значений функции спектральной плотности [5.45].

На рис. 5.4.2 представлен пример двумерного двухквантового спектра  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  в нематическом растворителе, полученного методом спинового эха. Из ширины линий вдоль оси  $\omega_1$  можно получить значения скорости релаксации  $1/T_2^{(ab)}$  для четырех двухквантовых когерентностей  $\sigma_{14}$ ,  $\sigma_{46}$ ,  $\sigma_{25}$  и  $\sigma_{79}$ , которые вместе с данными по скоростям спин-решеточной релаксации позволяют определить значения всех спектральных плотностей молекулярного движения.

### 5.4.3. Измерение скоростей многоквантовой релаксации и влияние неоднородности магнитного поля

Хотя по крайней мере в принципе из стационарного метода многоквантового ЯМР можно получать данные о скорости релаксации [5.89], косвенные измерения многоквантовой свободной прецессии сильно облегчают задачу определения скоростей поперечной многоквантовой релаксации. Вопросы техники двумерной спектроскопии рассматриваются в гл. 8. В этом разделе мы дадим краткий обзор особенностей, характерных для релаксационных исследований.

Для того чтобы с помощью двумерной спектроскопии определить естественные ширины линий многоквантовых переходов, необходимо рассмотреть вопрос о том, какое влияние оказывают неоднородные статические поля. Выражение (5.3.25) показывает, что  $p$ -квантовая когерентность испытывает усиленную в  $p$  раз зависимость от неоднородности статического поля  $\Delta B_0(\mathbf{r})$ :

$$\sigma^p \xrightarrow{-\gamma\Delta B_0\tau F_z} \sigma^p \exp\{ip\gamma\Delta B_0\tau\}. \quad (5.4.13)$$

Это означает, что во многих случаях неоднородность магнитного поля приводит к значительному уширению линий многоквантовых переходов высших порядков и что возросшее «растаскивание» линий спектра, вызванное сложением химических сдвигов, уравнивается с увеличением ширины линий.

Однако нульквантовые когерентности ( $p = 0$ ) полностью нечувствительны к неоднородности магнитного поля и открывают благоприятную возможность записи спектров высокого разрешения в неоднородных полях. На рис. 5.3.6 приведен нульквантовый спектр спиновой системы АМХ. Тем не менее следует помнить, что считывающий импульс преобразует нульквантовую когерентность в *противофазную* одноквантовую намагниченность, которую нельзя наблюдать в сильно неоднородном магнитном поле. Это требование несколько ограничивает перспективы получения спектров высокого разрешения в произвольно неоднородных магнитных полях.

Для измерения скоростей многоквантовой релаксации в случае  $p \geq 2$  часто приходится использовать методы рефокусировки, за исключением тех редких случаев, когда неоднородное уширение незначительно по сравнению с естественной многоквантовой шириной линии [5.25, 5.43].

Если неоднородный вклад в скорость релаксации  $1/T_2^+$  можно измерить отдельно, то для получения истинной скорости релаксации его можно вычесть из наблюдаемой ширины линии:

$$1/T_2^{(ab)} = 1/T_2^{(ab)*} - p/T_2^+. \quad (5.4.14)$$

В менее благоприятных случаях неоднородную расфазировку можно скомпенсировать, вводя неселективный  $\pi$ -импульс в период эволюции [5.25, 5.44]. Однако неточная настройка  $\pi$ -импульсов приводит к когерентному переносу между различными порядками  $p$  и  $p' \neq -p$ . Возникающие при этом артефакты можно исключить с помощью метода циклирования фазы, который основан на том, что необходимая инверсия ( $p \rightarrow p' = -p$ ) сопровождается сдвигом фазы на  $2p\varphi_k$ , если РЧ-фаза  $\pi$ -импульса сдвинута на угол  $\varphi_k$  [5.44]. Соответствующие методы легко получаются из правил выбора путей переноса когерентности, приведенных в разд. 6.3.

В системах с сильным взаимодействием (например, в системах дипольно-связанных протонов в анизотропной фазе) даже идеально рефокусирующие импульсы приводят к нежелательному переносу когерентности внутри одного и того же порядка когерентности, аналогичному тому, который рассматривается в разд. 7.2.3 для одноквантовой рефокусировки. В этом случае в пространстве частот  $\omega_1$

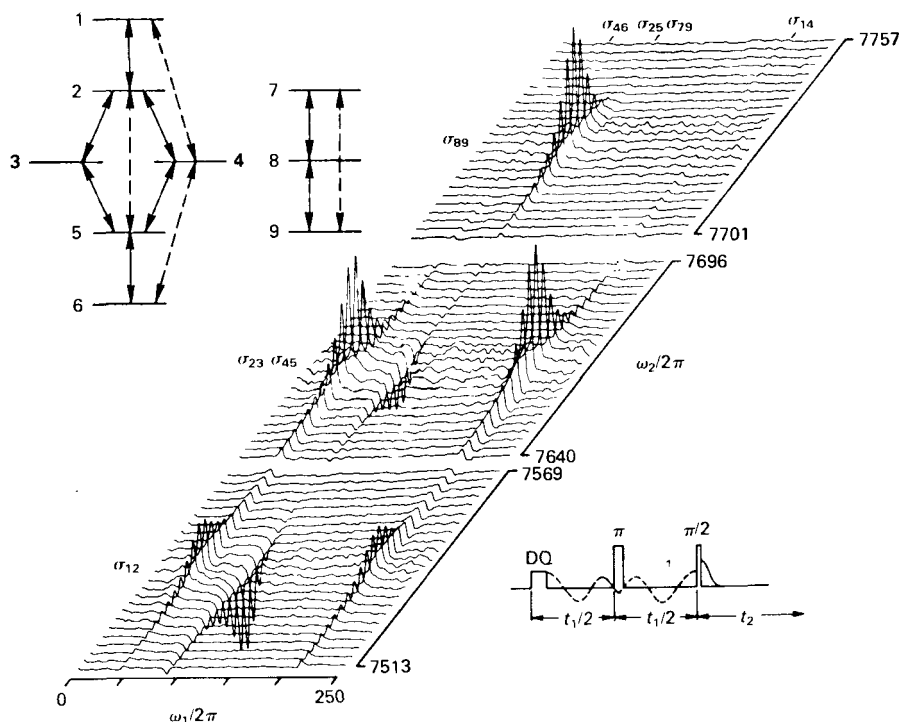


Рис. 5.4.2. Диаграмма энергетических уровней системы из двух взаимодействующих спинов  $I = 1$  (например, системы  $\text{CD}_2$ ) и фазочувствительный двумерный двухквантовый спектр. По оси частот  $F_2 = \omega_2/2\pi$  появляются четыре из восьми разрешенных переходов, в то время как четыре двухквантовых перехода (DQ), на которые не влияет квадрупольное расщепление первого порядка, появляются в области частот  $F_1 = \omega_1/2\pi$ . На диаграмме энергетических уровней им соответствуют штриховые линии. (Из работы [5.45].)

обнаруживаются линейные комбинации собственных частот гамильтониана свободной прецессии.

Следует заметить, что, несмотря на рефокусировку, наблюдаемые скорости релаксации продолжают зависеть от необратимой расфазировки, связанной с молекулярной диффузией в неоднородном магнитном поле.

На рис. 5.4.3 показан типичный двухквантовый спад для единственного ориентированного дейтрона. В этом случае спад измерялся в течение времени  $t_1^{\max} \approx 5T_2$ . Фурье-преобразование дало чистую линию Лоренца. В случаях с единственной частотной составляющей  $\omega_1$  скорость спада можно получить с помощью подгонки огибающей во

временной области методом взвешенных средних квадратов. Однако если нужно разделить наложенные друг на друга сигналы, как в случае, приведенном на рис. 5.4.2, то полезно выполнить фурье-преобразование относительно  $t_1$ . В случае когда время действия сигналов ограничено временем  $t_1$ , необходимо принять меры для ослабления артефактов типа  $(\sin \omega_1)/\omega_1$ .

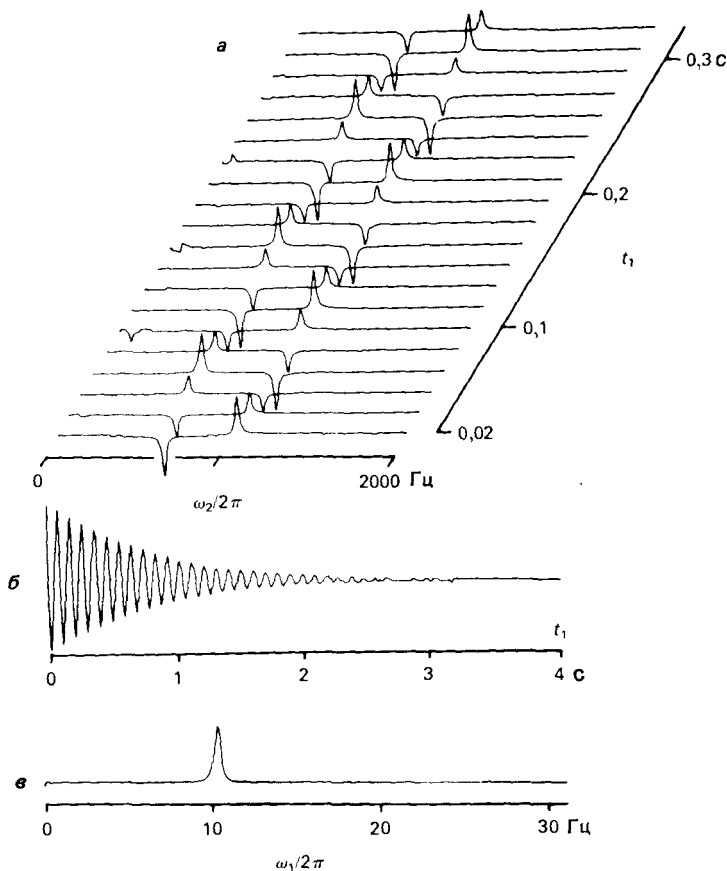


Рис. 5.4.3. Спад двухквантовой когерентности в изолированных и ориентированных в анизотропном окружении ядрах дейтерия, зарегистрированный с помощью последовательности импульсов  $\pi/2 - \tau - \pi/2 - t_1/2 - \pi - t_1/2 - \pi/2 - t_2$ . Неоднородная расфазировка рефокусируется с помощью  $\pi$ -импульса в середине периода эволюции (если диффузией можно пренебречь). Модуляция по времени  $t_1$  вводится искусственно с помощью пропорциональных времени приращений фазы (см. разд. 6.5.2). а — частотно-временной спектр  $s(t_1, \omega_2)$ ; б — сечение, параллельное оси  $t_1$  и проходящее через пик спектра по оси  $\omega_2$ ; в — фурье-преобразование временного спада на рис. б. (Из работы [5.44].)

В системах со спектрами, слишком широкими для того, чтобы их можно было перекрыть неселективными рефокусирующими импульсами, можно использовать селективный многоквантовый рефокусирующий импульс на частоте  $\omega_{r.f.} = (E_a - E_b)/p_{ab}$  [5.4]. Селективные РЧ-поля также позволяют достигнуть спин-локинга многоквантовой когерентности и измерить время релаксации  $T_{1\rho}^{(ab)}$  во вращающейся системе координат [5.6, 5.90]. Если в экспериментах с вращающейся системой координат неоднородную расфазировку компенсировать подходящими фазовыми сдвигами, то можно наблюдать вращательное эхо [5.5, 5.90].

Хорошо известно, что рефокусировка может быть вызвана не только импульсами поворота  $\beta = \pi$ , но также импульсами с произвольными значениями  $\beta$ . Однако если в то же время импульс вызывает перенос когерентности, то могут возникнуть новые эффекты, называемые «эхо переноса когерентности» [5.3, 5.91]. Расфокусировка и рефокусировка происходят с различными когерентностями, которые могут по-разному зависеть от неоднородности магнитного поля, так что время  $\tau^{(r)}$ , необходимое для рефокусировки, может отличаться от времени расфокусировки  $\tau^{(d)}$ . Их отношение можно записать в общем виде следующим образом [5.91]:

$$\frac{\tau^{(r)}}{\tau^{(d)}} = - \frac{\sum_k \gamma_k p_k^{(d)}}{\sum_l \gamma_l p_l^{(r)}}; \quad (5.4.15)$$

здесь  $p^{(d, r)}$  — порядок когерентности ядерных спинов  $k$  с гиромангнитным отношением  $\gamma_k$ , участвующих в когерентности соответственно в моменты расфокусировки и рефокусировки [см. также разд. 6.5.2 и выражение (6.5.12)]. Это отношение справедливо также в случае гетероядерной многоквантовой когерентности.

Сигналы эха переноса когерентности наблюдались для случая переноса многоквантовой когерентности в одноквантовую когерентность [5.91], причем для двухквантовой когерентности  $\tau^{(r)} = 2\tau^{(d)}$ , а для трехквантовой когерентности  $\tau^{(r)} = 3\tau^{(d)}$ . Различные сигналы эха появляются в различные моменты времени. После фурье-преобразования  $n$ -го эха получается спектр с вкладами, исходящими только от молекул по крайней мере с  $n$  взаимодействующими спинами.

Аналогично сигналы эха могут проявиться и после гетероядерного переноса когерентности. Например, после переноса когерентности от спина  $^1\text{H}$  к спину  $^{13}\text{C}$  эхо наблюдается при  $\tau^{(r)} = (\gamma_{\text{H}}/\gamma_{^{13}\text{C}}) \tau^{(d)} \approx 4\tau^{(d)}$  [5.91].

## Двумерная фурье-спектроскопия

Осознание того факта, что свойства молекулярной системы не могут быть полностью охарактеризованы традиционным одномерным (1М) спектром, привело к появлению у спектроскопии двух и более измерений. Как отмечено в гл. 4, даже ансамбль односпиновых систем является нелинейной системой и только частично характеризуется своим импульсным откликом или передаточной функцией. Еще в большей степени это справедливо для связанных спиновых систем. В 1М-спектре остается много неопределенностей, таких, как соотнесение мультиплетов и идентификация связанных переходов. Двумерную (2М) спектроскопию следует рассматривать как понятие общего характера, которое определяет способы получения более детальной информации об исследуемой системе. С тех пор как ее принципы были впервые предложены в 1971 г. [6.1] и впервые экспериментально реализованы в 1974 г. [6.2—6.5], было создано и нашло применение в физике, химии, биологии и медицине огромное число весьма эффективных 2М-методов.

Прежде чем дать обзор различных 2М-методов в гл. 7—9, в данной главе мы рассмотрим основные аспекты 2М-спектроскопии, которые являются общими для большого числа возможных реализаций. Это, например, понятие траекторий переноса когерентности, вычисление двумерных фурье-преобразований, различные средства преобразования 2М-спектров, а также вопросы, касающиеся формы пиков и чувствительности в 2М-спектроскопии.

### 6.1. Основные принципы

Под двумерным (2М) спектром мы понимаем сигнал  $S(\omega_1, \omega_2)$ , который является функцией двух независимых частотных переменных. Под это определение не попадает диаграмма с расположенными один над другим одномерными спектрами  $S(\tau, \omega)$ , которую часто используют в релаксационных исследованиях для представления временной эволюции спектра после возмущения.

2М-спектры, зависящие от двух частотных переменных, можно получить несколькими способами, как схематически показано на рис. 6.1.1.

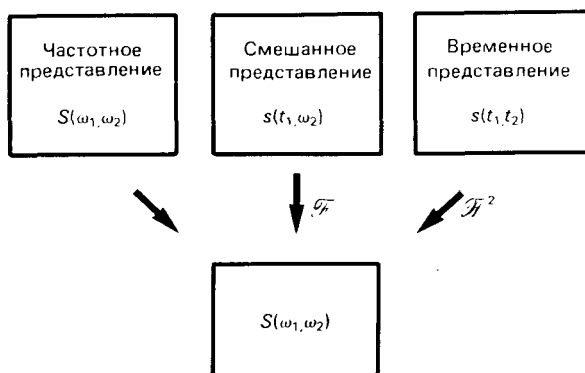


Рис. 6.1.1. Три подхода к получению 2М-спектров с двумя независимыми частотными переменными.

1. *Эксперименты в частотной области.* Основной задачей традиционных экспериментов по двойному резонансу является описание исследуемой системы с помощью функции двух частотных переменных. Протяжкой частоты  $\omega_1$ , на которой наблюдают сигнал, регистрируется отклик (спектр медленного прохождения) системы, облучаемой на второй частоте  $\omega_2$ . Систематическое изменение частоты двойного резонанса  $\omega_2$  непосредственно дает 2М-спектр  $S(\omega_1, \omega_2)$ .

2. *Смешанные частотно-временные эксперименты.* В экспериментах по двойному резонансу информацию о спиновой системе, облучаемой на частоте  $\omega_2$ , можно также получить из импульсного отклика  $s(t_1, \omega_2)$ , являющегося функцией времени  $t_1$ . В этом случае 2М-спектр получают фурье-преобразованием импульсного отклика относительно  $t_1$ , что является предметом обсуждения в разд. 4.7.

3. *2М-эксперименты во временной области.* Сигнал  $s(t_1, t_2)$  измеряют как функцию двух независимых временных переменных, определяемых соответствующим разбиением временной оси на интервалы, и затем с помощью двумерного фурье-преобразования находят 2М-спектр  $S(\omega_1, \omega_2)$  в частотном представлении. В большинстве экспериментов, обсуждаемых в данной монографии, сигнал  $s(t_1, t_2)$  получают из серии экспериментов, в которых сигнал свободной индукции регистрируют как функцию  $t_2$ , а интервал  $t_1$  дискретно меняют как параметр.

4. *Стохастическое возбуждение.* В стохастической 2М-спектрокопии применяют иной в отношении разбиения временной оси на интервалы подход. Исследуемую систему подвергают воздействию стационарного случайного входного процесса  $x(t)$  и вычисляют кор-

реляционную функцию отклика  $y(t)$  с произведением двух запаздывающих функций  $g_1(x(t - t_1))$  и  $g_2(x(t - t_2))$ , определяемых входным процессом  $x(t)$ . Для систем, инвариантных относительно времени, корреляционная функция

$$c(t_1, t_2) = \langle y(t)g_1(x(t - t_1))g_2(x(t - t_2)) \rangle \quad (6.1.1)$$

зависит от двух независимых временных переменных  $t_1$  и  $t_2$ . Этот подход в принципе можно распространить на произвольные размерности и с его помощью получать практически такой же объем информации, как и с помощью импульсной 2М-спектроскопии, хотя и менее прямым путем. Более подробное обсуждение стохастической многомерной спектроскопии читатель найдет в работах [6.6] и [6.7].

В данной главе мы будем иметь дело в основном с 2М-экспериментами во временном представлении, где сигнал  $s(t_1, t_2)$  получается разбиением временной оси на интервалы. В общем случае, как показано на рис. 6.1.2, мы различаем четыре интервала: preparatory period  $\tau_p$ , время эволюции  $t_1$ , период смешивания  $\tau_m$  и период регистрации  $t_2$ ; следовательно, сигнал во временном представлении правильнее записать как  $s(\tau_p, t_1, \tau_m, t_2)$ . Для некоторых целей может потребоваться введение еще большего числа временных параметров.

Эти четыре основных интервала мы подробно рассмотрим в разд. 6.2. Отметим лишь здесь их основные свойства:

1. *Приготовительный период.* В течении preparatory period  $\tau_p$  в спиновой системе создается когерентное неравновесное состояние, которое будет эволюционировать в последующие периоды. В простейших экспериментах preparatory period состоит из единственного импульса. Этот период, однако, может состоять и из более сложных импульсных последовательностей, которые осуществляют перенос поляризации, возбуждение многокван-

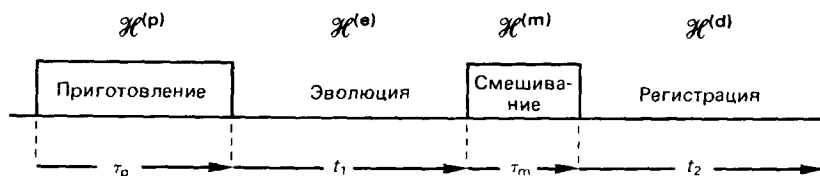


Рис. 6.1.2. Основная схема 2М-спектроскопии во временной области с четырьмя различными интервалами, в результате применения которой получается сигнал  $s(\tau_p, t_1, \tau_m, t_2)$  во временной области. Соответствующие преобразования позволяют получить различные эффективные гамильтонианы в каждом интервале.

товой когерентности и увеличение поляризации ядер с низкой чувствительностью. Приготовительный период обычно имеет фиксированную длительность  $\tau_p$  для всей данной серии 2М-экспериментов.

2. *Период эволюции.* Во время периода эволюции спиновая система свободно развивается под действием гамильтониана  $\mathcal{H}^{(e)}$ , который может быть модифицирован развязкой, вращением образца или периодической импульсной последовательностью. В период эволюции могут также дополнительно применяться аperiodические возмущения, например рефокусировка  $\pi$ -импульсом. Эволюция системы за время  $t_1$  определяет частоты вдоль оси  $\omega_1$ . Для получения информации о зависимости состояния спиновой системы от  $t_1$  необходимо провести серию экспериментов с систематическим приращением  $t_1$  на данную величину.

3. *Период смешивания.* Во всех экспериментах по переносу когерентности или поляризации формирование периода смешивания играет важную роль в повышении информативности спектров. Период смешивания может состоять из одного и более импульсов, разделенных интервалами, и имеет, как правило, фиксированную длительность, хотя некоторые эксперименты могут иметь переменное время смешивания  $\tau_m$ . Процесс смешивания преобразует одно-, много- или нульквантовую когерентность в наблюдаемую поперечную намагниченность, часто через промежуточные стадии с учетом продольной поляризации или многоквантовой когерентности. Результирующий перенос когерентности или поляризации, вызванный процессом смешивания, определенным образом характеризует исследуемую систему. Во многих случаях 2М-спектр можно считать визуальным представлением путей переноса когерентности в процессе смешивания.

4. *Период регистрации.* Во время периода регистрации поперечную намагниченность измеряют как функцию времени  $t_2$ . В это время спиновая система развивается под действием гамильтониана  $\mathcal{H}^{(d)}$ , который может быть модифицирован теми же средствами, что и гамильтониан  $\mathcal{H}^{(e)}$ .

Нетрудно представить себе случаи, когда необходимы дополнительные временные интервалы. В зависимости от того, какие эффекты исследуются, некоторые из этих интервалов могут оставаться постоянными во время всего эксперимента. Бывают, однако, ситуации, когда необходимо варьировать независимо три и более параметра. В этих случаях фурье-преобразование дает трехмерный и даже большей размерности спектр. На практике для получения более простых форм таких спектров применяют

одновременное варьирование двух и более временных параметров. Если, например,  $\tau_m = \chi t_1$ , то в частотной области величина  $\omega_m = \omega_1/\chi$  содержит информацию об эволюции системы в двух различных интервалах  $t_1$  и  $\tau_m$ . Такие двумерные «проекции» 3М-спектров получают и обрабатывают точно так же, как и 2М-спектры. Однако их информативность в принципе может быть выше (см. разд. 9.6).

Отличительной чертой 2М-спектроскопии является запись сигналов только в период регистрации. Поведение в период эволюции исследуется косвенно посредством фазовой или амплитудной модуляции начальных условий, которые формируются к моменту  $t_2 = 0$ . Эта модуляция достигается систематическим изменением  $t_1$  от эксперимента к эксперименту.

В гл. 7—9 мы приняли следующую классификацию 2М-экспериментов по трем группам:

1. Эксперименты, предназначенные для *разделения* различных взаимодействий (например, сдвиги и спин-спиновые взаимодействия) в ортогональных частотных координатах с целью разрешения 1М-спектров посредством разнесения перекрывающихся резонансов во втором измерении. Эти эксперименты предполагают наличие средств для модификации эффективного гамильтониана таким образом, чтобы спектры в периоды эволюции и регистрации (определяемые  $\mathcal{H}^{(e)}$  и  $\mathcal{H}^{(d)}$  соответственно) содержали различную информацию (гл. 7).

2. Эксперименты, предназначенные для установления *корреляции* переходов связанных спинов посредством переноса поперечной намагниченности или многоквантовой когерентности с одного перехода на другой в ходе соответствующим образом организованного процесса смешивания (гл. 8).

3. Третий класс 2М-экспериментов во временной области касается изучения *динамических процессов*, таких, как химический обмен, кросс-релаксация, переходные эффекты Оверхаузера и спиновая диффузия в твердых телах (гл. 9).

## 6.2. Формальная теория двумерной спектроскопии

Прежде чем дать детальное представление о процессах преобразования когерентных состояний спиновой системы в 2М-экспериментах с точки зрения формализма путей переноса когерентности, рассмотрим вначале строгое описание, основанное на применении теории матрицы плотности [6.5]. В самом общем виде 2М-экспери-

мент можно представить как серию радиочастотных импульсов  $P_1 \dots P_n$ , которые разделяют  $n$  периодов свободной прецессии, каждый длительностью  $\tau_k$  и с гамильтонианом  $\mathcal{H}^{(k)}$ . Один или, возможно, несколько этих периодов при необходимости могут рассматриваться как единый период эволюции с временной переменной  $t_1$ . Период после последнего РЧ-импульса является периодом регистрации с временной переменной  $t_2$ . Это схематически показано на рис. 6.2.1. Каждый из гамильтонианов  $\mathcal{H}^{(k)}$  может быть или исходным гамильтонианом, или же гамильтонианом, который модифицирован приложением непрерывного РЧ-поля (как в случае развязки) или импульсной последовательности. При действии импульсной последовательности необходимо рассматривать средний гамильтониан, который может потребовать в некоторых случаях стробоскопического наблюдения или дискретного изменения  $\tau_k$ .

В целях компактности записи мы будем применять в данной части обозначения через супероператоры, которые рассматривались в разд. 2.1.4. Эволюция в пределах интервала  $\tau_k$  между импульсами дается уравнением для матрицы плотности (2.1.34):

$$\begin{aligned}\dot{\sigma}(t) &= -i[\mathcal{H}^{(k)}, \sigma(t)] - \hat{\Gamma}^{(k)}\{\sigma(t) - \sigma_0^{(k)}\} = \\ &= -\{\hat{\mathcal{H}}^{(k)} + \hat{\Gamma}^{(k)}\}\sigma(t) + \hat{\Gamma}^{(k)}\sigma_0^{(k)}.\end{aligned}\quad (6.2.1)$$

Супероператор  $\hat{\Gamma}^{(k)}$  учитывает процессы релаксации и, если они есть, процессы химического обмена. В некоторых случаях  $\hat{\Gamma}^{(k)}$  может зависеть от внешних параметров, поэтому введен индекс  $(k)$ . Решение уравнения (6.2.1) имеет вид

$$\sigma(\tau_k) = \exp\{-(i\hat{\mathcal{H}}^{(k)} + \hat{\Gamma}^{(k)})\tau_k\}[\sigma(\tau_k=0) - \sigma_0^{(k)}] + \sigma_0^{(k)}.\quad (6.2.2)$$

Преобразование, задаваемое РЧ-импульсом  $P_k$ , может быть представлено как действие супероператора  $\hat{P}_k$ :

$$\sigma(\tau_k=0) = \hat{P}_k\sigma(\tau_{k-1}) = P_k\sigma(\tau_{k-1})P_k^{-1}.\quad (6.2.3)$$

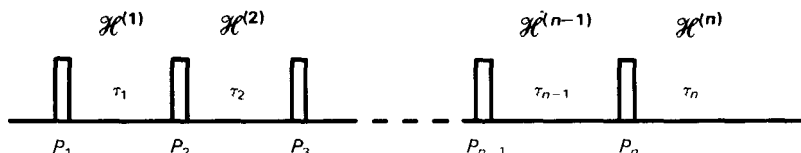


Рис. 6.2.1. Разбиение временной оси в случае импульсного эксперимента общего вида с двумя и более измерениями. Каждому интервалу свободной прецессии  $\tau_k$  между двумя РЧ-импульсами  $P_k$  и  $P_{k+1}$  ставится в соответствие гамильтониан  $\mathcal{H}^{(k)}$ .

Комбинация выражений (6.2.2) и (6.2.3) полностью описывает временную эволюцию в ходе 2М-эксперимента.

Необходимо заметить, что появление в (6.2.2) членов  $\sigma_0^{(k)}$  обусловлено релаксацией к равновесному состоянию во время свободной прецессии. Эти члены дают вклады в  $\sigma(\tau_k)$ , которые не зависят от эволюции в предшествующие периоды прецессии. Каждый такой вклад можно рассматривать как результат укороченного эксперимента, начинающегося с импульса  $P_{k+1}$ . В результирующем спектре эти члены обычно приводят к нежелательным эффектам, которые не характеризуют импульсную последовательность в целом. Они часто проявляются в форме так называемых аксиальных пиков, которые располагаются на оси  $\omega_2$  при  $\omega_1 = 0$ . В тщательно спланированном эксперименте эти члены подавляются подходящими фазовыми циклами (см. разд. 6.3). Поэтому мы будем опускать члены  $\sigma_0^{(k)}$  (исключая, конечно, самый первый член  $\sigma_0$ , который описывает начальное состояние перед импульсом  $P_1$ ). Необходимо, однако, помнить, что вопрос об устранении влияния на эксперимент этих членов должен быть тщательно продуман при формировании импульсной последовательности.

Такое упрощение дает компактное выражение, которое описывает эволюцию начальной матрицы плотности для произвольного 2М-эксперимента:

$$\sigma(\tau_1, \dots, \tau_n) = \prod_{k=1}^n \exp\{-i\hat{\mathcal{H}}^{(k)} + \hat{\Gamma}^{(k)}\tau_k\} \hat{P}_k \sigma_0, \quad (6.2.4)$$

где произведение упорядочено по времени в хронологической последовательности справа налево.

Рассмотрим для ясности стандартную форму многих простых 2М-экспериментов, показанную на рис. 6.1.2. Последовательность начинается или с единственного подготовительного импульса, или же серией импульсов, что представляется супероператором  $\hat{R}$ . Свободная эволюция в интервале  $t_1$  определяется гамильтонианом  $\mathcal{H}^{(e)}$ . Процесс смешивания (при наличии периода смешивания) может быть реализован в виде единственного смешивающего импульса или может состоять из расширенного периода смешивания, заключенного между двумя РЧ-импульсами; при этом полный эффект описывается супероператором переноса когерентности или смешивания  $\hat{R}$ . В период регистрации система развивается свободно под действием гамильтониана  $\mathcal{H}^{(d)}$ . Это ведет к общему выражению

$$\begin{aligned} \sigma(t_1, t_2) = & \exp\{-i\hat{\mathcal{H}}^{(d)} + \hat{\Gamma}^{(d)}t_2\} \times \\ & \times \hat{R} \exp\{-i\hat{\mathcal{H}}^{(e)} + \hat{\Gamma}^{(e)}t_1\} \hat{P} \sigma_0. \end{aligned} \quad (6.2.5)$$

Комплексный сигнал пропорционален

$$s^+(t_1, t_2) = \text{Tr}\{F^+ \sigma(t_1, t_2)\}. \quad (6.2.6)$$

Выражение (6.2.6) может быть вычислено посредством явного матричного представления или, что равносильно, разложением оператора плотности по операторам, каждый из которых связывает только два уровня энергии (однопереходные операторы). Для получения результатов, которые можно было бы без труда объяснить, может оказаться необходимым принятие упрощающих предположений: часто пренебрегают процессами химического обмена и кросс-релаксацией во время интервалов  $t_1$  и  $t_2$  (но не во время возможного расширенного периода смешивания) и полагают, что линии спектра не перекрываются. В этом случае супероператоры  $\hat{\mathcal{H}}$  и  $\hat{\Gamma}$  коммутируют и могут быть разделены.

### 6.2.1. Явное матричное представление

Для получения матричного представления, которое допускает простую физическую интерпретацию, удобно записать операторы и супероператоры в собственном базисе гамильтониана  $\mathcal{H}^{(k)}$ . Собственные значения  $\hat{\mathcal{H}}^{(k)}$  являются разностями собственных значений  $\mathcal{H}^{(k)}$  [см. уравнение (2.1.85)]:

$$(\hat{\mathcal{H}}^{(k)})_{rs\,rs} = \omega_{rs}^{(k)} = \mathcal{H}_{rr}^{(k)} - \mathcal{H}_{ss}^{(k)} = \langle r | \mathcal{H}^{(k)} | r \rangle - \langle s | \mathcal{H}^{(k)} | s \rangle. \quad (6.2.7)$$

Они соответствуют частотам переходов, которые имеют место в одно- или многоквантовом спектре. Собственные значения супероператора  $\hat{\Gamma}^{(k)}$ , представляющие интерес с точки зрения эволюции когерентных компонент, являются скоростями поперечной релаксации (см. разд. 2.3.2):

$$(\hat{\Gamma}^{(k)})_{rs\,rs} = \lambda_{rs}^{(k)} = 1/T_{2rs}^{(k)}. \quad (6.2.8)$$

С помощью этих выражений комплексный сигнал можно записать аналогично выражению (4.4.9):

$$s^+(t_1, t_2) = \sum_{rs} \sum_{iu} F_{sr}^+ \exp\{(-i\omega_{rs}^{(d)} - \lambda_{rs}^{(d)})t_2\} \times \\ \times R_{rs\,iu} \exp\{(-i\omega_{iu}^{(e)} - \lambda_{iu}^{(e)})t_1\} (\hat{P}\sigma_0)_{iu} \quad (6.2.9)$$

или, в более удобном виде:

$$s^+(t_1, t_2) = \sum_{rs} \sum_{iu} \exp\{(-i\omega_{rs}^{(d)} - \lambda_{rs}^{(d)})t_2\} Z_{rs\,iu} \exp\{(-i\omega_{iu}^{(e)} - \lambda_{iu}^{(e)})t_1\} \quad (6.2.10a)$$

с комплексной амплитудой

$$Z_{rs\,tu} = F_{sr}^+ R_{rs\,tu} (\hat{P}\sigma_0)_{tu}. \quad (6.2.11)$$

Для получения соответствующих выражений с положительными после 2М-фурье-преобразования частотами (см. разд. 6.5) можно подставить  $-\omega_{rs}^{(d)} = \omega_{sr}^{(d)}$  и  $-\omega_{tu}^{(e)} = \omega_{ut}^{(e)}$ :

$$s^+(t_1, t_2) = \sum_{rs} \sum_{tu} \exp\{(i\omega_{sr}^{(d)} - \lambda_{rs}^{(d)})t_2\} Z_{rs\,tu} \exp\{(i\omega_{ut}^{(e)} - \lambda_{tu}^{(e)})t_1\} \quad (6.2.10б)$$

Выражение (6.2.10а) можно рассматривать как произведение вектор-строки, содержащего частоты и ширины линий, относящиеся к периоду регистрации, суперматрицы  $\mathbf{Z}$  и вектор-столбца, содержащего частоты и ширины линий, характеризующие период эволюции:

$$s^+(t_1, t_2) = \begin{bmatrix} \omega_{rs}^{(d)}, \lambda_{rs}^{(d)} \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} \mathbf{Z} \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} \omega_{tu}^{(e)} \\ \lambda_{tu}^{(e)} \end{bmatrix}. \quad (6.2.10в)$$

Спектр  $S(\omega_1, \omega_2)$ , полученный 2М-фурье-преобразованием сигнала  $s^+(t_1, t_2)$  (см. ниже), состоит из пиков на частотах  $\omega_1 = -\omega_{tu}^{(e)}$  и  $\omega_2 = -\omega_{rs}^{(d)}$  с ширинами линий  $\lambda_{tu}^{(e)}$  и  $\lambda_{rs}^{(d)}$  соответственно. Комплексный элемент  $Z_{rs\,tu}$  суперматрицы  $\mathbf{Z}$  определяет интенсивность и фазу пика с частотными координатами  $(\omega_1, \omega_2) = (-\omega_{tu}^{(e)}, -\omega_{rs}^{(d)})$ . Поэтому целесообразно рассматривать суперматрицу  $\mathbf{Z}$  как *матрицу комплексной интенсивности*, а 2М-спектр может рассматриваться как визуальное представление матрицы  $\mathbf{Z}$ .

Комплексные интенсивности  $Z_{rs\,tu}$ , определяемые выражением (6.2.11), представляют собой произведение трех сомножителей. Матричный элемент  $(\hat{P}\sigma_0)_{tu}$  определяется имеющимися в начале периода эволюции амплитудой и фазой когерентности, которая соответствует переходу  $|t\rangle \leftrightarrow |u\rangle$ . Правила отбора, налагаемые оператором наблюдаемой величины, представлены матричным элементом  $F_{sr}^+$ . Наиболее важным фактором во многих экспериментах является *комплексная амплитуда переноса когерентности*  $R_{rs\,tu}$ , которая описывает перенос когерентности с перехода  $|t\rangle \leftrightarrow |u\rangle$  на переход  $|r\rangle \leftrightarrow |s\rangle$  в ходе процесса смешивания. Супероператор смешивания или, иначе, супероператор переноса когерентности  $\hat{R}$  и его матричные элементы  $R_{rs\,tu}$  определенным образом характеризуют имеющиеся различные формы 2М-спектроскопии.

В 2М-экспериментах по *разделению взаимодействий* (гл. 7), пе-

риод смешивания обычно пропускается; следовательно

$$\hat{R} = \mathbb{1} \quad \text{с} \quad R_{rs\,iu} = \delta_{r,t} \delta_{s,u}. \quad (6.2.12)$$

В корреляционных 2М-экспериментах (гл. 8) период смешивания часто состоит из одного импульса или же из импульсной последовательности, во время действия которой процессами релаксации можно пренебречь. Тогда перенос когерентности эквивалентен унитарному преобразованию

$$\sigma(t_1, t_2 = 0) = R\sigma(t_1)R^{-1} \quad (6.2.13)$$

и элемент матрицы переноса когерентности равен просто произведению двух элементов матрицы вращения:

$$R_{rs\,iu} = R_{rt}R_{us}^{-1} = R_{rt}R_{su}^*. \quad (6.2.14)$$

В 2М-экспериментах, имеющих дело с *обменными* процессами (гл. 9) супероператор  $\hat{R}$  представляет последовательность двух РЧ-импульсов, разделенных расширенным периодом смешивания, и не всегда может быть представлен унитарным преобразованием.

В редких случаях, когда гамильтонианы  $\mathcal{H}^{(e)}$  и  $\mathcal{H}^{(d)}$  не коммутируют, для описания процесса смешивания необходимо ввести новый собственный базис. Это можно учесть, вводя в рассмотрение модифицированное определение [6.5] элементов  $R_{rs\,iu}$ .

### 6.2.2. Разложение оператора плотности по операторам отдельных переходов

Для представления когерентности вместо явной записи матричных элементов можно использовать эквивалентное обозначение через однопереходные операторы. Например, когерентность, соответствующую собственным состояниям  $|t\rangle$  и  $|u\rangle$ , можно представить как оператор  $|t\rangle\langle u|$ . В зависимости от значений магнитных квантовых чисел  $M_t$  и  $M_u$  этому оператору ставится в соответствие один из однопереходных операторов  $I^{+(tu)}$  или  $I^{-(ut)}$ , которые определяются выражениями (2.1.131):

$$\begin{aligned} |t\rangle\langle u| &= I^{+(tu)} \quad , \quad M_t > M_u, \\ |t\rangle\langle u| &= I^{-(ut)} \quad , \quad M_t < M_u. \end{aligned} \quad (6.2.15)$$

(Для нульквантовых переходов можно брать любой из этих операторов.) При  $t = u$  оператор  $|t\rangle\langle t|$  представляет собой поляризационный оператор собственного состояния  $|t\rangle$ , определяемый выражением (2.1.115).

Оператор плотности  $\sigma(t)$  можно разложить по операторам  $|t\rangle\langle u|$ :

$$\sigma(t) = \sum_{tu} \sigma_{tu} |t\rangle\langle u|, \quad (6.2.16)$$

где коэффициенты  $\sigma_{tu}$  являются матричными элементами  $\sigma$  в базисе  $\{|t\rangle, |u\rangle, \dots\}$ . Это дает возможность проследить за эволюцией отдельных компонент когерентности в ходе 2М-эксперимента.

Когерентность  $|t\rangle\langle u|$ , созданная в подготовительный период и имеющая начальную комплексную амплитуду  $\sigma_{tu}(t_1 = 0)$ , в период эволюции развивается под действием гамильтониана  $\mathcal{H}^{(e)}$ . Тогда коэффициент при  $|t\rangle\langle u|$  равен

$$\sigma_{tu}(t_1) = \sigma_{tu}(t_1 = 0) \exp\{(-i\omega_{tu}^{(e)} - \lambda_{tu}^{(e)})t_1\}, \quad (6.2.17)$$

где частота  $\omega_{tu}^{(e)}$  определяется выражением (6.2.7), а скорость релаксации  $\lambda_{tu}^{(e)}$  — выражением (6.2.8). На стадии смешивания часть когерентности  $|t\rangle\langle u|$  преобразуется в когерентность  $|r\rangle\langle s|$  с коэффициентом  $b_{rs\,tu}$ :

$$b_{rs\,tu}(t_1, t_2 = 0) = R_{rs\,tu} \sigma_{tu}(t_1). \quad (6.2.18)$$

В период регистрации  $t_2$  эта когерентность  $|r\rangle\langle s|$  эволюционирует под действием гамильтониана  $\mathcal{H}^{(d)}$ . При этом коэффициент при  $|r\rangle\langle s|$  запишется в виде

$$b_{rs\,tu}(t_1, t_2) = \exp\{(-i\omega_{rs}^{(d)} - \lambda_{rs}^{(d)})t_2\} R_{rs\,tu} \times \\ \times \exp\{(-i\omega_{tu}^{(e)} - \lambda_{tu}^{(e)})t_1\} \sigma_{tu}(t_1 = 0). \quad (6.2.19)$$

Таким образом соответствующая часть оператора плотности определяется выражением

$$\sigma(t_1, t_2) = \sum_{rs} \sum_{tu} b_{rs\,tu}(t_1, t_2) |r\rangle\langle s| \quad (6.2.20)$$

и комплексный наблюдаемый сигнал равен

$$s^+(t_1, t_2) = \text{Tr}\{F^+ \sigma(t_1, t_2)\}. \quad (6.2.21)$$

Используя разложение

$$F^+ = \sum_{sr} F_{sr}^+ |s\rangle\langle r|, \quad (6.2.22)$$

получаем в итоге следующее выражение для комплексного сигнала:

$$s^+(t_1, t_2) = \sum_{rs} \sum_{tu} F_{sr}^+ b_{rs\,tu}(t_1, t_2) = \\ = \sum_{rs} \sum_{tu} \exp\{(-i\omega_{rs}^{(d)} - \lambda_{rs}^{(d)})t_2\} Z_{rs\,tu} \times \\ \times \exp\{(-i\omega_{tu}^{(e)} - \lambda_{tu}^{(e)})t_1\} \quad (6.2.23)$$

с комплексной амплитудой

$$Z_{rs\mu} = F_{sr}^+ R_{rs\mu} \sigma_{\mu}(t_1 = 0), \quad (6.2.24)$$

что согласуется с выражениями (6.2.10а) и (6.2.11а).

В случае слабо связанных спиновых систем имеется возможность выбора между различными наборами базисных операторов, которые обсуждались в разд. 2.1.5—2.1.9. Так, например, для системы двух спинов  $I_1 = I_2 = 1/2$ , нумеруя собственные состояния в соответствии с рис. 4.4.2 и используя выражения (2.1.134), получаем следующие операторы:

$$\begin{aligned} I_1^+ &= |1\rangle\langle 3| + |2\rangle\langle 4|, \\ I_1^- &= |3\rangle\langle 1| + |4\rangle\langle 2| \end{aligned} \quad (6.2.25)$$

которые представляют собой «мультиплетные когерентности» и включают в себя обе компоненты дублета, связанного со спином  $I_1$ . Соответствующие декартовы операторы определяются суперпозициями

$$\begin{aligned} I_{1x} &= \frac{1}{2} \{ |1\rangle\langle 3| + |2\rangle\langle 4| + |3\rangle\langle 1| + |4\rangle\langle 2| \}, \\ I_{1y} &= \frac{1}{2i} \{ |1\rangle\langle 3| + |2\rangle\langle 4| - |3\rangle\langle 1| - |4\rangle\langle 2| \}. \end{aligned} \quad (6.2.26)$$

Использование различных наборов базисных операторов бывает часто полезным для анализа свободной прецессии, переноса когерентности и фазовых циклов.

### 6.3. Пути переноса когерентности

Чтобы лучше понять, что происходит с когерентностью в ходе импульсного эксперимента, полезно проследить, как она проходит через различные порядки когерентности [6.8, 6.9]. Такой подход позволяет выработать единую точку зрения на много- и одноквантовые эксперименты.

В ЯМР в сильных полях каждое собственное состояние  $|t\rangle$  гамильтониана характеризуется магнитным квантовым числом  $M_t$ , а каждой когерентности  $|t\rangle\langle u|$  ставится в соответствие «порядок когерентности»  $p_{tu} = M_t - M_u$ . При свободной прецессии как  $M_t$ , так и  $p_{tu}$  являются «хорошими» квантовыми числами. Это обусловлено тем, что в случае сильных полей гамильтониан имеет вращательную симметрию и собственное состояние  $|t\rangle$  преобразуется по неприводимому представлению  $M_t$  одномерной группы вращений. Как следствие, когерентность  $|t\rangle\langle u|$  преобразуется по представлению  $p_{tu} = M_t - M_u$ .

Каждому переходу между собственными состояниями ставятся в соответствие две когерентности  $|t\rangle\langle u|$  и  $|u\rangle\langle t|$  с противоположными по знаку порядками  $p_{tu}$  и  $p_{ut}$ . Различать эти величины на первый взгляд может показаться искусственным. Однако ниже мы увидим, что это имеет важное значение для конструирования экспериментов, в которых в данный момент времени эксперимента отфильтровывается путь с *определенным знаком* порядка  $p_{tu}$  и отбрасываются вклады в сигнал, обусловленные «зеркальным» путем, проходящим через порядок  $-p_{tu}$ .

На стадии свободной прецессии квантовое число  $p_{tu}$  сохраняется, а изменение в порядке когерентности  $p_{tu} \rightarrow p_{rs}$  может произойти только под действием РЧ-импульсов и будет обусловлено переносом когерентности от  $|t\rangle\langle u|$  к  $|r\rangle\langle s|$ .

Чтобы представить импульсные эксперименты как последовательное прохождение когерентности через различные порядки, мы классифицируем слагаемые в операторе плотности в соответствии с их порядком  $p$  [см. уравнение (5.3.22)]:

$$\sigma(t) = \sum_p \sigma^p(t). \quad (6.3.1)$$

Суммирование ведется в пределах  $-2L \leq p \leq 2L$ , где  $L = \sum I_k$  является суммой квантовых чисел всех спинов. Для системы из  $K$  спинов с  $I = 1/2$  суммирование по  $p$  выполняется от  $-K$  до  $+K$ . В тех случаях когда оператор плотности представлен в виде разложения по однопереходным операторам сдвига (например,  $I^{+(tu)}$ ), по произведениям операторов сдвига (например,  $I_j^+ I_k^+$ ) или по неприводимым тензорным операторам (например,  $T_{lp}^{(jk)}$ ), обсуждаемая классификация может быть выполнена в явном виде.

Последовательность событий в различных экспериментах удобно описывать, вводя «пути переноса когерентности», примеры которых схематически показаны на рис. 6.3.1. Во время свободной прецессии система остается на определенном уровне данной диаграммы, в то время как РЧ-импульсы вызывают «переходы» между различными порядками когерентности. Все пути переноса когерентности начинаются при равновесном состоянии с  $p = 0$  и должны заканчиваться в целях регистрации одноквантовой когерентностью ( $p = \pm 1$ ). Если используется квадратурный детектор, то регистрируется комплексный сигнал

$$\begin{aligned} s^+(t) &= s_x(t) + i s_y(t) = \\ &= \text{Tr}\{\sigma(t)F_x\} + i \text{Tr}\{\sigma(t)F_y\} = \\ &= \text{Tr}\{\sigma(t)F^+\}. \end{aligned} \quad (6.3.2)$$

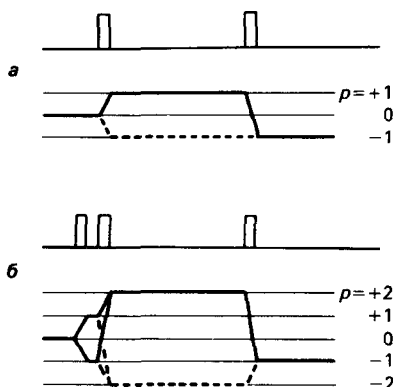


Рис. 6.3.1. Пути переноса когерентности в некоторых типичных 2М-экспериментах. *a* — гомоядерная корреляционная 2М-спектроскопия (см. разд. 8.2): в подготовительный период (состоящий обычно из единственного  $\pi/2$ -импульса) создается одноквантовая когерентность порядка  $p = \pm 1$ ; смешивающим пропагатором, состоящим, как правило, из одного РЧ-импульса с углом поворота  $\beta$ , эти когерентности преобразуются в наблюдаемую когерентность ( $p = -1$ ); *б* — в двухквантовой спектроскопии подготовительный пропагатор (обычно это серии импульсов с разделяющими их периодами свободной прецессии) создает когерентность порядка  $p = \pm 2$ , которая соответствующим смешивающим пропагатором вновь преобразуется в наблюдаемую когерентность с  $p = -1$ .

Единственная компонента оператора плотности, которая может дать вклад в наблюдаемый сигнал, пропорциональна  $I^{-(rs)}$  и имеет  $p = -1$ . Поэтому все пути, которые не заканчиваются порядком  $p = -1$ , можно не рассматривать.

### 6.3.1. Выбор путей переноса когерентности

Перенос когерентности между различными порядками можно представить как действие пропагатора  $U_i$ , которому может соответствовать один импульс или же последовательность импульсов, например обычно используемая для многоквантового возбуждения составная последовательность  $[(\pi/2) - \tau/2 - (\pi) - \tau/2 - (\pi/2)]$ . Интервалы свободной прецессии можно также представить пропагаторами  $U_i$ .

Тогда полный импульсный эксперимент можно представить как состоящий из серии таких процессов:

$$\sigma_0 \xrightarrow{U_1} \xrightarrow{U_2} \dots \xrightarrow{U_n} \sigma(t). \quad (6.3.3)$$

Каждый пропагатор  $U_i$  может вызывать перенос какого-либо данного порядка когерентности  $\sigma^p(t_i^-)$  в множество различных по-

рядков  $\sigma^{p'}(t_i^+)$ . Это приводит к «ветвлению» или «веееризации» путей переноса когерентности:

$$U_i \sigma^p(t_i^-) U_i^{-1} = \sum_{p'} \sigma^{p'}(t_i^+); \quad (6.3.4)$$

здесь аргументы  $t_i^-$  и  $t_i^+$  относятся к состояниям непосредственно до и после преобразования, вызванного пропагатором  $U_i$ .

Рассмотрим характерную особенность многоквантовой когерентности, которая позволяет разделить различные порядки [6.10]. При вращениях вокруг оси  $z$   $p$ -квантовая когерентность преобразуется следующим образом [см. уравнение (5.3.25)]:

$$\exp\{-i\varphi F_z\} \sigma^p \exp\{i\varphi F_z\} = \sigma^p \exp\{-ip\varphi\}, \quad (6.3.5a)$$

что символически можно записать в виде

$$\sigma^p \xrightarrow{\varphi F_z} \sigma^p \exp\{-ip\varphi\}. \quad (6.3.5b)$$

Главным в процессе фильтрации путей переноса когерентности является использование сдвинутых по фазе пропагаторов

$$U_i(\varphi_i) = \exp\{-i\varphi_i F_z\} U_i(0) \exp\{i\varphi_i F_z\}. \quad (6.3.6)$$

Если пропагатор состоит из последовательности импульсов, то это означает, что каждый из составляющих данную последовательность импульсов должен быть сдвинут по фазе. Например, последовательность для двухквантового возбуждения принимает в таком случае вид  $[(\pi/2)_\varphi - \tau/2 - (\pi)_\varphi - \tau/2 - (\pi/2)_\varphi]$ .

Для пропагаторов со сдвигом фазы преобразование, описываемое уравнением (6.3.4), модифицируется следующим образом:

$$U_i(\varphi_i) \sigma^p(t_i^-) U_i(\varphi_i)^{-1} = \sum_{p'} \sigma^{p'}(t_i^+) \exp\{-i\Delta p_i \varphi_i\}; \quad (6.3.7)$$

здесь

$$\Delta p_i = p'(t_i^+) - p(t_i^-) \quad (6.3.8)$$

является изменением порядка когерентности под действием пропагатора  $U_i$ . Отсюда получаем, что фазовый сдвиг компоненты когерентности, у которой под действием пропагатора  $U_i(\varphi_i)$  изменился порядок  $p \rightarrow p'$ , дается выражением

$$\sigma(\Delta p_i, \varphi_i) = \sigma(\Delta p_i, \varphi_i = 0) \exp\{-i\Delta p_i \varphi_i\}. \quad (6.3.9)$$

Этот фазовый сдвиг в конечном итоге переносится на наблюдаемую в период регистрации когерентность с порядком  $p = -1$ . Сле-

довательно, изменение порядка  $\Delta p_i$  под действием пропагатора со сдвигом фазы  $U_i(\varphi_i)$  скажется на соответствующем вкладе в сигнал во временной области:

$$s(\Delta p_i, \varphi_i, t) = s(\Delta p_i, \varphi_i = 0, t) \exp\{-i\Delta p_i \varphi_i\}. \quad (6.3.10)$$

Полный сигнал представляет собой сумму вкладов всех путей:

$$\begin{aligned} s(\varphi_i, t) &= \sum_{\Delta p_i} s(\Delta p_i, \varphi_i, t) = \\ &= \sum_{\Delta p_i} s(\Delta p_i, \varphi_i = 0, t) \exp\{-i\Delta p_i \varphi_i\}. \end{aligned} \quad (6.3.11)$$

Чтобы ограничить обусловленный  $U_i$  перенос когерентности только определенным изменением  $\Delta p_i$  порядка когерентности, можно провести  $N_i$  экспериментов с систематическим приращением РЧ-фазы  $\varphi_i$  пропагатора:

$$\varphi_i = k_i 2\pi / N_i, \quad k_i = 0, 1, \dots, N_i - 1. \quad (6.3.12)$$

Из (6.3.11) видно, что каждый из  $N_i$  наблюдаемых в период регистрации сигналов  $s(\varphi_i, t)$  представляет собой смесь составляющих с различными  $\Delta p_i$ . Выделение отдельных компонент можно осуществить с помощью дискретного фурье-анализа относительно фазы  $\varphi_i$  [6.10]:

$$s(\Delta p_i, t) = \frac{1}{N_i} \sum_{k_i=0}^{N_i-1} s(\varphi_i, t) \exp\{i\Delta p_i \varphi_i\}. \quad (6.3.13)$$

Эта линейная комбинация сигналов с весами позволяет выделить вклады, обусловленные когерентностью, у которой под действием пропагатора  $U_i$  порядок изменяется на  $\Delta p_i$ . Однако такая процедура не дает однозначно только один путь: серия  $N_i$  экспериментов выделяет целый ряд значений

$$\Delta p_i^{(\text{выдел})} = \Delta p_i^{(\text{желаем})} \pm n N_i, \quad n = 0, 1, 2, \dots \quad (6.3.14)$$

Здесь мы сталкиваемся с эффектом наложения в частотной области при фурье-анализе, который является следствием теоремы о выборке [см. уравнение (4.1.40)]. Очевидно, что для *однозначного* выделения  $\Delta p_i$  из набора возможных значений величина  $N_i$  должна быть достаточно велика, а приращение фазы  $\Delta \varphi = 2\pi / N_i$  должно быть соответственно мало.

Для многих приложений 2М-спектроскопии бывает необходимым выделение двух значений  $\Delta p_i$  одновременно. В разд. 6.5.3 мы увидим, что это является необходимым условием для получения 2М-спектров в моде чистого поглощения. С этой точки зрения от-

меченный выше эффект наложения в  $\Delta p$ -пространстве может сыграть положительную роль [6.9].

Для ясного понимания этого эффекта полезно составить список всех возможных изменений порядка когерентности, отмечая при этом *желаемое* значение  $\Delta p_i$  жирным шрифтом, а те значения  $\Delta p_i$ , которые должны быть «заблокированы», заключать в скобки. Рассмотрим, например, « $\Delta p$ -список», соответствующий выделению пути  $p = 0 \rightarrow +1 \rightarrow -1$  в гомоядерной корреляционной 2М-спектроскопии (см. рис. 6.3.1, а). Чтобы выбрать

$$\Delta p_2 = \cdots -3, -2, (-1), (0), 1, 2, 3, \dots, \quad (6.3.15)$$

достаточно циклически менять фазу смешивающего импульса. Эта запись означает, что значения  $\Delta p_2 = -3, +1, +2, +3, \dots$  несущественны в данном случае: хотя такие процессы переноса когерентности могут иметь место, они не влияют на результат эксперимента. Требованиям, определенным в выражении (6.3.15), удовлетворяет трехфазный цикл с фазами  $\varphi_2 = 0^\circ, 120^\circ, 240^\circ (N_2 = 3, \varphi_2 = k_2 2\pi/3)$ , который в результате дает

$$\Delta p_2 = \cdots (-3), -2, (-1), (0), 1, (2), (3), \dots \quad (6.3.16a)$$

При невозможности использования  $120^\circ$ -ных фазовых сдвигов тем же требованиям отбора можно удовлетворить, если выбрать  $N_2 = 4$ , т. е.  $\varphi_2 = 0^\circ, 90^\circ, 180^\circ, 270^\circ$ ,

$$\Delta p_2 = \cdots (-3), -2, (-1), (0), (1), 2, (3), \dots \quad (6.3.16b)$$

В этом случае можно говорить о «сверхограничении», поскольку подавление  $\Delta p = +1$  не является необходимым для поставленных целей.

Взвешивание сигналов в выражении (6.3.13), что является ключевым моментом в процедуре отбора, может быть реализовано на практике по одной из следующих методик.

1. Умножение записанных комплексных сигналов на комплексные фазовые множители  $\exp\{i\Delta p_i \varphi_i\}$ . Это соответствует фазовой коррекции, осуществляемой в памяти компьютера.

2. Сдвиг фазы у *всех* импульсов в последовательности на величину  $\varphi = \Delta p_i \varphi_i$  с последующим сложением сигналов без умножения на весовой множитель.

3. Сдвиг фазы опорного канала приемника на величину

$$\varphi_{\text{опор}} = -\Delta p_i \varphi_i. \quad (6.3.17)$$

[Если наблюдаемый оператор в выражении (6.3.2) вместо  $F^-$  опре-

делен как  $F^+$ , то необходимо использовать фазовый сдвиг противоположного знака и все пути заканчивать на уровне  $p = +1$ .]

Для определенности рассмотрим вновь выбор пути  $p = 0 \rightarrow +1 \rightarrow -1$  в гомоядерной корреляционной 2М-спектроскопии (см. рис. 6.3.1, а). Требование отбора, содержащееся в (6.3.15), будет выполнено, если циклически менять фазу смешивающего импульса по  $N_2 = 4$  позициям с  $\varphi_2 = k_2\pi/2$ ,  $k_2 = 0, 1, 2, 3$ . Одновременно сдвигается и опорная фаза приемника  $\varphi^{\text{опор}} = -\Delta p_2\varphi_2 = +2\varphi_2 = +k_2\pi$ , что равнозначно чередованию сложения и вычитания, как показано в табл. 6.3.1.

Этот цикл эквивалентен последовательности «Exorcycle» [6.11] и используется в спин-эхо корреляционной спектроскопии [6.12] и гетероядерной корреляционной спектроскопии [6.13, 6.14]. Поскольку при его использовании не сохраняется показанный на рис. 6.3.1, а «зеркальный» путь, он не пригоден для получения правильной формы 2М-пиков чистого поглощения (см. разд. 6.5.3).

### 6.3.2. Многократный перенос

Во многих экспериментах перенос когерентности осуществляется в несколько этапов, как показано на рис. 6.3.2. Очевидно, что сама по себе импульсная последовательность не характеризует полностью эксперимент: важно еще указать, какие именно временные параметры мы изменяем от эксперимента к эксперименту и какие пути переноса фильтруются.

Если эксперимент состоит из серии  $n$  пропагаторов  $U_1, U_2, \dots, U_n$ , которые означают  $n$  импульсов или составных вращений, то каждый путь переноса когерентности можно однозначно определить

Таблица 6.3.1. Фазовый цикл для выбора пути  $p = 0 \rightarrow +1 \rightarrow -1$  («EXORCYCLE»)

| $(\pi/2)_{\varphi_1} - t_1 - (\beta)_{\varphi_2} - t_2$ |                 |                             |
|---------------------------------------------------------|-----------------|-----------------------------|
| $\varphi_1 = 0$                                         | $\varphi_2 = 0$ | $\varphi^{\text{опор}} = 0$ |
| 0                                                       | $\pi/2$         | $\pi$                       |
| 0                                                       | $\pi$           | 0                           |
| 0                                                       | $3\pi/2$        | $\pi$                       |
| $\Delta P_1 = \text{любое} \quad \Delta P_2 = -2$       |                 |                             |

вектором

$$\Delta \mathbf{p} = \{\Delta p_1, \Delta p_2, \dots, \Delta p_n\}. \quad (6.3.18)$$

Поскольку все пути должны начинаться с  $p = 0$  и заканчиваться наблюдаемой величиной с  $p = -1$  [см. уравнение (6.3.2)], сумма компонент этого вектора  $\Delta \mathbf{p}$  фиксированна и равна

$$\sum_{i=1}^n \Delta p_i = -1. \quad (6.3.19)$$

Следовательно, если  $n - 1$  значений  $\Delta p_i$  определяются  $n - 1$  незави-

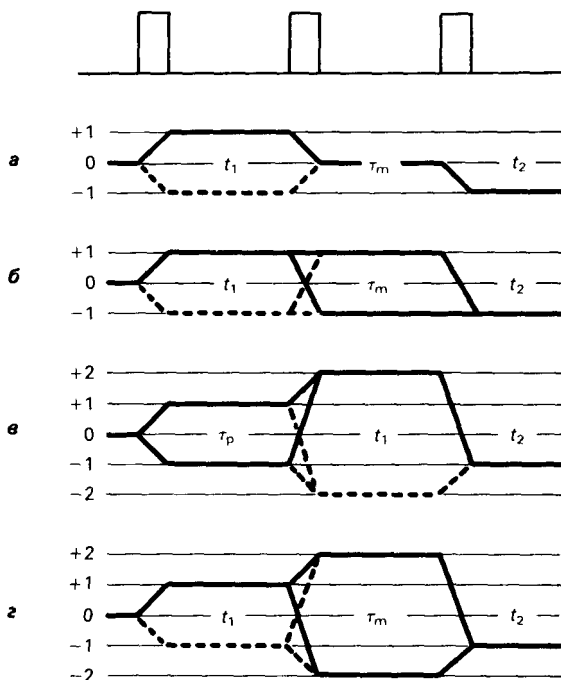


Рис. 6.3.2. Пути переноса когерентности для различных экспериментов с тремя последовательными импульсами. *а* — обменная 2М-спектроскопия (гл. 9); *б* — эстафетная корреляционная 2М-спектроскопия (разд. 8.3.4); *в* — двухквантовая 2М-спектроскопия (разд. 8.4); *г* — корреляционная 2М-спектроскопия с двухквантовой фильтрацией (разд. 8.3.3). Эти эксперименты различаются типом приращения интервалов и выбором путей переноса когерентности. Если допустимо представление пиков в смешанной моде или в моде абсолютного значения (см. разд. 6.5), то достаточно использовать пути, обозначенные сплошными линиями. Для получения спектров в чистой моде (например, в 2М-моде чистого поглощения) необходимым условием является также и сохранение «зеркальных» путей, обозначенных штриховыми линиями (разд. 6.5.3). (Из работы [6.9].)

симыми фазовыми циклами, то полный вектор  $\Delta \mathbf{p}$  и, следовательно, полный путь определяется однозначно. Однако на практике может оказаться целесообразным использование независимых фазовых циклов с целью выделения желаемых значений  $\Delta p_i$  для всех  $n$  этапов переноса когерентности. Это связано с тем, что сдвиги фазы РЧ-поля, необходимые для выбора пути переноса, часто подвержены систематическим ошибкам.

РЧ-фазы  $n$  пропагаторов по аналогии с уравнением (6.3.18) можно также записать в векторной форме

$$\boldsymbol{\varphi} = \{\varphi_1, \varphi_2, \dots, \varphi_n\}. \quad (6.3.20)$$

Обобщив уравнение (6.3.9), получим суммарную фазу компоненты когерентности, которую она приобретает при эволюции по определенному вектором  $\Delta \mathbf{p}$  пути:

$$\begin{aligned} \sigma(\Delta \mathbf{p}, \boldsymbol{\varphi}) &= \sigma(\Delta \mathbf{p}, \boldsymbol{\varphi} = \mathbf{0}) \exp\{-i \Delta \mathbf{p} \cdot \boldsymbol{\varphi}\} = \\ &= \sigma(\Delta \mathbf{p}, \boldsymbol{\varphi} = \mathbf{0}) \exp\{-i(\Delta p_1 \varphi_1 + \Delta p_2 \varphi_2 + \dots + \Delta p_n \varphi_n)\}. \end{aligned} \quad (6.3.21)$$

Этот фазовый сдвиг приобретает когерентность с  $p = -1$ , которая и наблюдается в период регистрации. Следовательно, соответствующий вклад в сигнал во временной области будет являться функцией пути переноса  $\Delta \mathbf{p}$  и вектора фазы  $\boldsymbol{\varphi}$ :

$$s(\Delta \mathbf{p}, \boldsymbol{\varphi}, t) = s(\Delta \mathbf{p}, \boldsymbol{\varphi} = \mathbf{0}, t) \exp\{-i \Delta \mathbf{p} \cdot \boldsymbol{\varphi}\}. \quad (6.3.22)$$

Полный сигнал вновь получается суммированием по всем возможным путям переноса:

$$s(\boldsymbol{\varphi}, t) = \sum_{\Delta \mathbf{p}} s(\Delta \mathbf{p}, \boldsymbol{\varphi}, t). \quad (6.3.23)$$

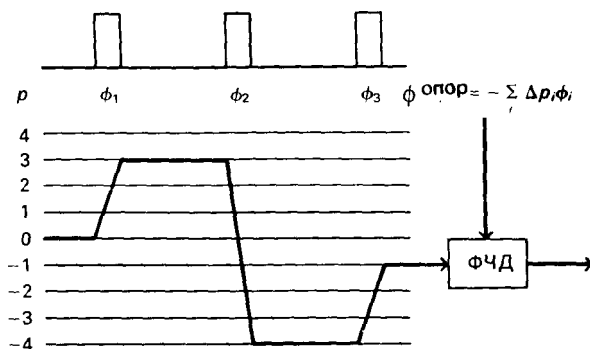
Чтобы разделить эти пути, необходимо независимо циклически менять фазы пропагаторов

$$\varphi_1 = k_1 2\pi / N_1, \dots, \varphi_n = k_n 2\pi / N_n, \quad (6.3.24)$$

где  $k = 0, 1, \dots, N_1 - 1; \dots; k_n = 0, 1, \dots, N_n - 1$ . Общее число необходимых экспериментов равно  $N = N_1 \cdot N_2 \dots N_n$ . Правило суммы, определяемое выражением (6.3.19), позволяет избежать циклического изменения фазы для одного из пропагаторов.

Для выбора желаемого пути, характеризующегося вектором  $\Delta \mathbf{p}$ , нужно сделать дискретное  $n$ -мерное фурье-преобразование сигнала, которое является прямым обобщением формулы (6.3.13):

$$s(\Delta \mathbf{p}, t) = \frac{1}{N} \sum_{k_1=0}^{N_1-1} \sum_{k_2=0}^{N_2-1} \dots \sum_{k_n=0}^{N_n-1} s(\boldsymbol{\varphi}, t) \exp\{i \Delta \mathbf{p} \cdot \boldsymbol{\varphi}\}. \quad (6.3.25)$$



**Рис. 6.3.3.** Схематическое представление параметров, которые существенны в процедурах выбора пути: РЧ-фазы  $\varphi_1, \varphi_2, \dots, \varphi_n$  пропагаторов  $U_1, U_2, \dots, U_n$  и фазы опорного напряжения приемника  $\varphi_{\text{опор}} = -\Delta \mathbf{p} \cdot \boldsymbol{\varphi} = -\sum_i \Delta p_i \varphi_i$ . (Из работы [6.9].)

Взвешенную линейную комбинацию можно получить, воспользовавшись одним из трех методов, описанных в разд. 6.3.1. В данном случае удобно осуществлять сдвиг фазы опорного канала приемника на величину

$$\varphi_{\text{опор}} = -\Delta \mathbf{p} \cdot \boldsymbol{\varphi} = -\sum_i \Delta p_i \varphi_i. \quad (6.3.26)$$

На рис. 6.3.3 для гипотетического эксперимента с путем  $p = 0 \rightarrow +3 \rightarrow -4 \rightarrow -1$  схематически показаны параметры, которые являются существенными при таком подходе.

Правила отбора, обусловленные каждым пропагатором  $U_i$ , определяются числом значений фазы  $N_i$ . Поэтому имеется множество путей переноса, которые удовлетворяют этим требованиям и после фильтрации дают

$$\Delta \mathbf{p} = \{\Delta p_1 \pm n_1 N_1, \Delta p_2 \pm n_2 N_2, \dots, \Delta p_n \pm n_n N_n\}, \quad (6.3.27)$$

где  $n_1 = 0, 1, 2, \dots, n_2 = 0, 1, 2, \dots, n_n = 0, 1, 2, \dots$ . На рис. 6.3.4 показано результирующее ветвление выбранных путей. Максимальный порядок когерентности ограничен ( $|p_{\text{max}}| \leq K$  в системах с  $K$  спинами  $1/2$ ), а эффективность переноса когерентности в высшие порядки часто очень незначительная. Все это приводит к тому, что с помощью фазового цикла с относительно малым числом фаз  $N_i$  путь можно выбрать однозначно.

## 6.4. Двумерное фурье-преобразование

2М-фурье-преобразование, играющее ключевую роль в 2М-спектроскопии, является прямым обобщением одномерного фурье-преобразования, рассматриваемого в разд. 4.1.2 [6.15, 6.16].

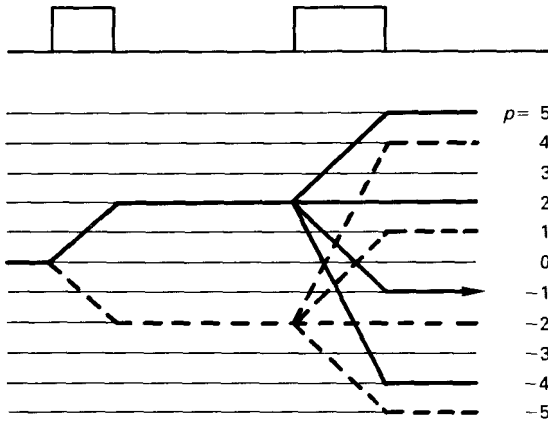


Рис. 6.3.4. Ветвление путей, которые сохраняются после фильтрации в гипотетическом эксперименте с двумя пропагаторами  $U_1$  и  $U_2$  в системе с  $|p_{\max}| = 5$ . Для выбора  $\Delta p_1 = +2$  фазы циклически меняются с параметром  $N_1 = 4(\varphi_1 = k_1\pi/2)$ , а для выбора  $\Delta p_2 = -3$  с параметром  $N_2 = 3(\varphi_2 = k_2 2\pi/3)$ . Заметим, что в наблюдаемую ( $p = -1$ )-квантовую когерентность дает вклад только один путь.

Комплексное 2М-фурье-преобразование сигнала  $s(t_1, t_2)$  определяется выражением

$$\begin{aligned} S(\omega_1, \omega_2) &= \mathcal{F}\{s(t_1, t_2)\} = \mathcal{F}^{(1)}\mathcal{F}^{(2)}\{s(t_1, t_2)\} = \\ &= \int_{-\infty}^{\infty} dt_1 \exp(-i\omega_1 t_1) \int_{-\infty}^{\infty} dt_2 \exp(-i\omega_2 t_2) s(t_1, t_2), \end{aligned} \quad (6.4.1)$$

а обратное преобразование запишется в виде

$$\begin{aligned} s(t_1, t_2) &= \mathcal{F}^{-1}\{S(\omega_1, \omega_2)\} = \mathcal{F}^{(1)-1}\mathcal{F}^{(2)-1}\{S(\omega_1, \omega_2)\} = \\ &= \frac{1}{4\pi^2} \int_{-\infty}^{\infty} d\omega_1 \exp(i\omega_1 t_1) \int_{-\infty}^{\infty} d\omega_2 \exp(i\omega_2 t_2) S(\omega_1, \omega_2). \end{aligned} \quad (6.4.2)$$

Таким образом, 2М-фурье-преобразование можно рассматривать как два последовательных одномерных фурье-преобразования.

Если в период  $t_2$  регистрация осуществлялась с помощью квадратурного детектора, то во временной области сигнал  $s(t_1, t_2)$  будет, вообще говоря, комплексной функцией:

$$\begin{aligned} s(t_1, t_2) &= \text{Re}\{s(t_1, t_2)\} + i \text{Im}\{s(t_1, t_2)\} = \\ &= s_r(t_1, t_2) + i s_i(t_1, t_2). \end{aligned} \quad (6.4.3)$$

А получаемый с помощью комплексного 2М-фурье-преобразования 2М-спектр  $S(\omega_1, \omega_2)$  является комплексной функцией даже в том

случае, когда во временном представлении сигнал вещественный:

$$\begin{aligned} S(\omega_1, \omega_2) &= \operatorname{Re}\{S(\omega_1, \omega_2)\} + i \operatorname{Im}\{S(\omega_1, \omega_2)\} = \\ &= S_r(\omega_1, \omega_2) + i S_i(\omega_1, \omega_2). \end{aligned} \quad (6.4.4)$$

При конкретных расчетах часто удобно записывать комплексные фурье-интегралы как вещественные преобразования вещественных функций, входящих в комплексный сигнал во временной области:

$$S(\omega_1, \omega_2) = (\mathcal{F}_c^{(1)} - i\mathcal{F}_s^{(1)})(\mathcal{F}_c^{(2)} - i\mathcal{F}_s^{(2)})\{s_r(t_1, t_2) + i s_i(t_1, t_2)\}. \quad (6.4.5)$$

Тогда вещественная и мнимая части спектра определяются выражениями

$$S_r(\omega_1, \omega_2) = \mathcal{F}^{cc}\{s_r\} - \mathcal{F}^{ss}\{s_r\} + \mathcal{F}^{cs}\{s_i\} + \mathcal{F}^{sc}\{s_i\}, \quad (6.4.6)$$

$$S_i(\omega_1, \omega_2) = -\mathcal{F}^{cs}\{s_r\} - \mathcal{F}^{sc}\{s_r\} + \mathcal{F}^{cc}\{s_i\} - \mathcal{F}^{ss}\{s_i\}, \quad (6.4.7)$$

где введены следующие обозначения:

$$\begin{aligned} \mathcal{F}^{cc}\{s_r\} &= \mathcal{F}_c^{(1)}\mathcal{F}_c^{(2)}\{s_r(t_1, t_2)\} = \\ &= \int_{-\infty}^{\infty} dt_1 \cos \omega_1 t_1 \int_{-\infty}^{\infty} dt_2 \cos \omega_2 t_2 s_r(t_1, t_2), \end{aligned} \quad (6.4.8)$$

$$\begin{aligned} \mathcal{F}^{cs}\{s_r\} &= \mathcal{F}_c^{(1)}\mathcal{F}_s^{(2)}\{s_r(t_1, t_2)\} = \\ &= \int_{-\infty}^{\infty} dt_1 \cos \omega_1 t_1 \int_{-\infty}^{\infty} dt_2 \sin \omega_2 t_2 s_r(t_1, t_2), \end{aligned} \quad (6.4.9)$$

$$\begin{aligned} \mathcal{F}^{sc}\{s_r\} &= \mathcal{F}_s^{(1)}\mathcal{F}_c^{(2)}\{s_r(t_1, t_2)\} = \\ &= \int_{-\infty}^{\infty} dt_1 \sin \omega_1 t_1 \int_{-\infty}^{\infty} dt_2 \cos \omega_2 t_2 s_r(t_1, t_2), \end{aligned} \quad (6.4.10)$$

$$\begin{aligned} \mathcal{F}^{ss}\{s_r\} &= \mathcal{F}_s^{(1)}\mathcal{F}_s^{(2)}\{s_r(t_1, t_2)\} = \\ &= \int_{-\infty}^{\infty} dt_1 \sin \omega_1 t_1 \int_{-\infty}^{\infty} dt_2 \sin \omega_2 t_2 s_r(t_1, t_2). \end{aligned} \quad (6.4.11)$$

## 6.4.1. Свойства комплексного 2М-фурье-преобразования

### 6.4.1.1. Векторные обозначения

Если применять как во временной, так и в частотной области векторные обозначения и вектор-строку отмечать волнистой линией:

$$\mathbf{t} = \begin{bmatrix} t_1 \\ t_2 \end{bmatrix}, \quad \tilde{\omega} = (\omega_1, \omega_2), \quad (6.4.12)$$

то 2М-фурье-преобразования можно записать в компактном виде

$$S(\tilde{\omega}) = \int_{-\infty}^{\infty} dt \exp(-i\tilde{\omega}t) s(t) \quad (6.4.13)$$

и

$$s(t) = \frac{1}{4\pi^2} \int_{-\infty}^{\infty} d\omega \exp(i\tilde{\omega}t) S(\tilde{\omega}). \quad (6.4.14)$$

Аналогичные выражения можно получить для частотного вектора  $\tilde{\mathbf{f}} = \tilde{\omega}/(2\pi)$ :

$$S(\tilde{\mathbf{f}}) = \int_{-\infty}^{\infty} dt \exp(-i2\pi\tilde{\mathbf{f}}t) s(t) \quad (6.4.15)$$

и

$$s(t) = \int_{-\infty}^{\infty} d\tilde{\mathbf{f}} \exp(i2\pi\tilde{\mathbf{f}}t) S(\tilde{\mathbf{f}}). \quad (6.4.16)$$

Выражения (6.4.15) и (6.4.16) применимы к фурье-преобразованиям произвольных размерностей.

#### 6.4.1.2. Теорема подобия

В данной теореме утверждается, что преобразование переменных в одном представлении будет иметь следствием соответствующее преобразование в другом представлении. Если, например, две функции  $s(t)$  и  $S(\tilde{\omega})$  связаны фурье-преобразованием (что отмечается символом  $\leftrightarrow$ ), а матрица  $\mathbf{A}$  является матрицей преобразования временных переменных, то применение этого преобразования к исходным функциям дает новую пару функций, связанных фурье-преобразованием:

$$s'(t) = s(\mathbf{A}t) \leftrightarrow S'(\tilde{\omega}) = \frac{1}{|\mathbf{A}|} S(\tilde{\omega}\mathbf{A}^{-1}), \quad (6.4.17)$$

где  $|\mathbf{A}|$  является детерминантом матрицы  $\mathbf{A}$ . Эта теорема справедлива для произвольных линейных преобразований и для любых размерностей.

Рассмотрим частный случай ортогонального преобразования  $\mathbf{A}$  во временной области

$$t' = \mathbf{A}t, \text{ причем } |\mathbf{A}| = 1 \quad \text{и} \quad \mathbf{A}^{-1} = \bar{\mathbf{A}}. \quad (6.4.18)$$

Тогда сразу находим, что

$$\tilde{\omega}' = \tilde{\omega}\mathbf{A}^{-1} \quad (6.4.19)$$

или

$$\omega' = \mathbf{A}\omega. \quad (6.4.20)$$

Следовательно, ортогональное преобразование переменных в одном

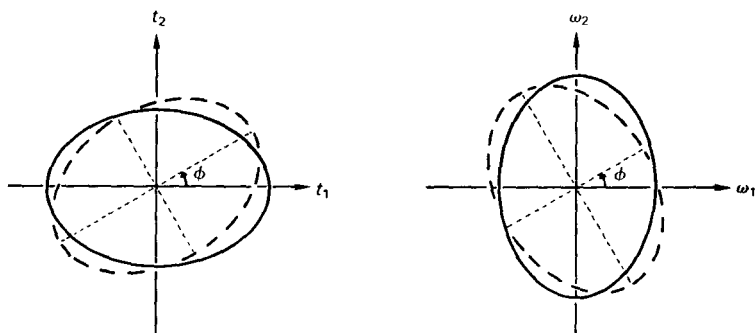


Рис. 6.4.1. Теорема подобия для комплексного 2М фурье-преобразования. Вращение функции в одном представлении эквивалентно такому же вращению ее фурье-образа в другом представлении.

представлении влечет за собой *такое же* ортогональное преобразование переменных в другом представлении, что показано на рис. 6.4.1. Это свойство дает удобный способ вычисления фурье-преобразования функций во вращающихся системах координат. Оно также делает возможным часто используемое в 2М-спектроскопии (см. разд. 6.6.1) вычисление эффектов преобразования сдвига в каком-либо представлении.

#### 6.4.1.3. Теорема о свертке

Одномерная теорема о свертке легко обобщается на два измерения:

$$s_1(\mathbf{t}) ** s_2(\mathbf{t}) \leftrightarrow S_1(\bar{\omega}) \cdot S_2(\bar{\omega}) \quad (6.4.21)$$

и

$$s_1(\mathbf{t}) \cdot s_2(\mathbf{t}) \leftrightarrow \frac{1}{4\pi^2} S_1(\bar{\omega}) ** S_2(\bar{\omega}), \quad (6.4.22)$$

где двумерный интеграл свертки дается выражением

$$s_1(\mathbf{t}) ** s_2(\mathbf{t}) = \int_{-\infty}^{\infty} d\tau_1 \int_{-\infty}^{\infty} d\tau_2 s_1(\tau_1, \tau_2) s_2(t_1 - \tau_1, t_2 - \tau_2). \quad (6.4.23)$$

При записи выражения (6.4.22) для частотного вектора  $\tilde{\mathbf{f}}$  множитель  $4\pi^2$  опускается.

Использование выражения (6.4.22) позволяет путем простого умножения сигнала во временной области осуществлять важную с точки зрения повышения чувствительности и разрешения (разд. 6.8) фильтрацию с применением свертки.

## 6.4.1.4. Теорема мощности

Двумерные интегралы от квадратов абсолютных значений функций во временной и частотной областях связаны соотношением

$$\int_{-\infty}^{\infty} |s(t)|^2 dt = \frac{1}{4\pi^2} \int_{-\infty}^{\infty} |S(\omega)|^2 d\omega. \quad (6.4.24)$$

Эта теорема используется для вычисления энергий шума и сигнала при рассмотрении вопросов чувствительности.

## 6.4.1.5. Теорема о связи сечения и проекции

В некоторых приложениях 2М-спектроскопии (см. разд. 6.5.5) бывает необходимо вычислять косую проекцию спектра  $S(\omega_1, \omega_2)$  на ось, составляющую угол  $\phi$  с осью  $\omega_1$  (рис. 6.4.2, а). Такая косая проекция, обозначаемая как  $P(\omega, \phi)$ , является функцией только одной частотной переменной  $\omega$  и дается выражением

$$P(\omega, \phi) = \int_{-\infty}^{\infty} d\omega' S(\omega \cos \phi - \omega' \sin \phi, \omega \sin \phi + \omega' \cos \phi). \quad (6.4.25)$$

Теорема о связи сечения и проекции [6.17, 6.19, 6.20] утверждает, что  $P(\omega, \phi)$  и сечение сигнала  $s(t_1, t_2)$  во временной области, проходящее через начало координат  $t_1 = t_2 = 0$  и образующее угол  $\phi$  с

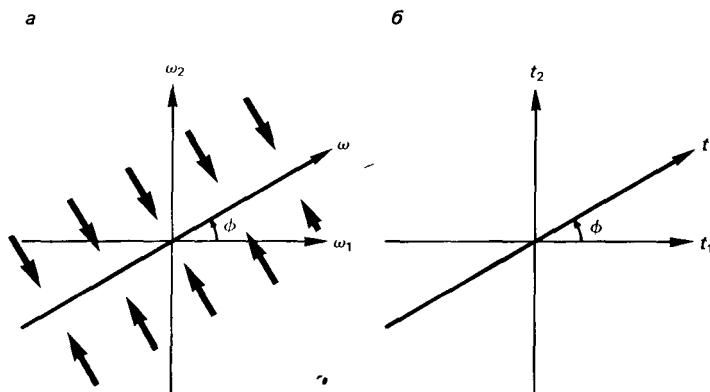


Рис. 6.4.2. а — косая проекция  $P(\omega, \phi)$  двумерной частотной области на ось, составляющую угол  $\phi$  с осью  $\omega_1$  [выражение (6.4.25)], соответствует фурье-преобразованию косого сечения, проходящего через начало координат в двумерной временной области (б) под тем же углом  $\phi$  к оси  $t_1$  [выражение (6.4.30)]. Отметим соответствие предельного значения  $\phi = \pi/2$  (проекция на ось  $\omega_2$ ) выражению (6.4.30), а предельного значения  $\phi = 0$  (проекция на ось  $\omega_1$ ) выражению (6.4.31).

осью  $t_1$  (рис. 6.4.2, б):

$$c(t, \phi) = s(t \cos \phi, t \sin \phi) \quad (6.4.26)$$

связаны между собой фурье-преобразованием

$$P(\omega, \phi) = \mathcal{F}\{c(t, \phi)\}, \quad (6.4.27)$$

$$c(t, \phi) = \mathcal{F}^{-1}\{P(\omega, \phi)\}. \quad (6.4.28)$$

Учтем теперь принцип причинности. В 2М-спектроскопии [6.18] он означает, что сигнал равен нулю для отрицательных времен:

$$s(t_1, t_2) = 0, \text{ для } t_1 < 0 \text{ и } t_2 < 0. \quad (6.4.29)$$

Отсюда следует, что сечение во временной области, определяемое выражением (6.4.26), за исключением точки  $s(0, 0)$ , равно нулю при  $\pi/2 < \phi < \pi$ . Поэтому косая проекция в частотной области, определяемая выражением (6.4.25), также равна нулю для углов  $\pi/2 < \phi < \pi$ . Для 2М-спектроскопии этот факт имеет важные следствия, которые мы рассмотрим в разд. 6.5.5.

При  $\phi = \pi/2$  получаем проекцию спектра  $S(\omega_1, \omega_2)$  на ось  $\omega_2$

$$\begin{aligned} P(\omega, \phi = \pi/2) &= \int_{-\infty}^{+\infty} S(\omega_1, \omega_2) d\omega_1 = \\ &= \mathcal{F}\{s(t_1 = 0, t_2)\} = \\ &= S(t_1 = 0, \omega_2). \end{aligned} \quad (6.4.30)$$

Проекция на ось  $\omega_1$  соответствует углу  $\phi = 0$ :

$$\begin{aligned} P(\omega, \phi = 0) &= \int_{-\infty}^{+\infty} S(\omega_1, \omega_2) d\omega_2 = \\ &= \mathcal{F}\{s(t_1, t_2 = 0)\} = \\ &= S(\omega_1, t_2 = 0). \end{aligned} \quad (6.4.31)$$

Заметим, что проекция, определяемая выражением (6.4.30), эквивалентна одномерному фурье-преобразованию получаемого при  $t_1 = 0$  одиночного сигнала свободной индукции [первая строка матрицы  $S(t_1, \omega_2)$ ] относительно переменной  $t_2$ . В то же время для того, чтобы получить  $\omega_1$ -спектр, определяемый проекцией (6.4.31), необходимо пройти весь диапазон значений переменной  $t_1$ , т. е. проделать всю серию экспериментов с приращением по  $t_1$ . Однако при этом достаточно регистрировать только одну точку по переменной  $t_2$ .

Аналогичным образом проекции во временной области можно связать с сечениями сигнала в частотной области.

## 6.4.1.6. Соотношения Крамерса — Кронига в двух измерениях

Для реального, причинно-обусловленного импульсного отклика  $s(t)$ , причем

$$s(t) = 0 \text{ при } t < 0, \quad (6.4.32)$$

вещественная и мнимая части фурье-преобразования  $S(\omega)$  связаны парой преобразований Гильберта

$$S_i(\omega) = \mathcal{H}\{S_r(\omega)\}, \quad (6.4.33)$$

$$S_r(\omega) = -\mathcal{H}\{S_i(\omega)\}, \quad (6.4.34)$$

где преобразование Гильберта  $\mathcal{H}$  определено выражением (4.1.18). Формулы (6.4.33) и (6.4.34) называются соотношениями Крамерса — Кронига. Две компоненты  $S_r(\omega)$  и  $S_i(\omega)$  являются двумя спектрами, у которых разность фаз составляет  $\phi = -\pi/2$ . Следовательно, преобразование Гильберта можно рассматривать как преобразование, сдвигающее фазу на  $-\pi/2$ . Таким образом, линейная комбинация, составленная из отдельно взятой одной компоненты комплексного спектра и ее преобразования Гильберта, позволяет получить фазовый сдвиг на произвольный угол [6.18].

Двумерная функция  $s(t_1, t_2)$  во временном представлении обычно является причинно обусловленной по обоим временным переменным и поэтому равна нулю при  $t_1 < 0$  и  $t_2 < 0$  [см. выражение (6.4.29)], за исключением случая, когда временная область расширена, чтобы включить область  $t < 0$ . Соотношения Крамерса — Кронига обычно применимы к обоим временным переменным:

$$\mathcal{H}^{(1)}\{S_r(\omega_1, \omega_2)\} = S_i(\omega_1, \omega_2), \quad (6.4.35)$$

$$\mathcal{H}^{(2)}\{S_r(\omega_1, \omega_2)\} = S_i(\omega_1, \omega_2^*), \quad (6.4.36)$$

где преобразования Гильберта  $\mathcal{H}^{(1)}$  и  $\mathcal{H}^{(2)}$  относятся к переменным соответственно  $\omega_1$  и  $\omega_2$ . Следует заметить, что оба преобразования дают одинаковый эффект и, будучи примененными последовательно, приводят, если не учитывать смену знака, к исходному спектру. Имеются лишь две ортогональные компоненты  $S_r(\omega_1, \omega_2)$  и  $S_i(\omega_1, \omega_2)$  и только одна фазовая переменная. Потеря второй фазовой переменной приводит также к тому, что в 2М-спектроскопии часто невозможно полностью разделить сигналы поглощения и дисперсии (см. разд. 6.5).

### 6.4.2. Гиперкомплексное двумерное фурье-преобразование

Рассмотренное выше комплексное 2М-фурье-преобразование имеет один существенный недостаток — его результатом является массив данных только с двумя независимыми компонентами  $S_r(\omega_1, \omega_2)$  и  $S_i(\omega_1, \omega_2)$ . Очевидно, для того чтобы иметь возможность раздельной подстройки фазы по двум частотным переменным, необходимо иметь четыре независимые компоненты сигнала. Это позволит независимо по обоим измерениям вычислять необходимые для подстройки фазы линейные комбинации вещественных и мнимых частей. Этому требованию удовлетворяет введение гиперкомплексного 2М-фурье-преобразования [6.64], основные принципы которого мы кратко изложим в данном разделе. В оставшейся части книги это преобразование нигде не используется.

Гиперкомплексное фурье-преобразование ставит в соответствие четырехкомпонентному сигналу во временной области  ${}^4s(t_1, t_2)$  четырехкомпонентный спектр  ${}^4S(\omega_1, \omega_2)$ . Определим две независимые мнимые единицы  $i$  и  $j$ , соответствующие двум ортогональным осям:

$$i^2 = j^2 = -1. \quad (6.4.37)$$

Тогда гиперкомплексная функция во временном представлении запишется в виде

$${}^4s(t_1, t_2) = s_{rr}(t_1, t_2) + is_{ri}(t_1, t_2) + js_{jr}(t_1, t_2) + ijs_{ji}(t_1, t_2). \quad (6.4.38)$$

Вещественные и мнимые части по переменной  $t_2$  (второй индекс в функции сигнала) измеряются при квадратурной регистрации в период времени  $t_2$ . А выделение вещественной и мнимой частей по  $t_1$  получается в результате двух независимых экспериментов с различающимися по фазе одним и более РЧ-импульсами [как правило, фаза  $\varphi^{\text{приг}}$  всей przygotowительной последовательности сдвигается на величину  $\Delta\varphi = \pi/(2|p|)$ , где  $p$  есть порядок когерентности, которая эволюционирует в период времени  $t_1$ ].

Таким образом, из двух взаимодополняющих экспериментов мы получаем четыре компонента составного сигнала:

$$\begin{aligned} \text{Эксперимент 1} \quad \left( \varphi^{\text{приг}} = 0 \right) & \begin{cases} \text{квадратурная компонента } s_x: s_{rr}(t_1, t_2), \\ \text{квадратурная компонента } s_y: s_{ri}(t_1, t_2), \end{cases} \\ \text{Эксперимент 2} \quad \left( \varphi^{\text{приг}} = \frac{\pi}{2|p|} \right) & \begin{cases} \text{квадратурная компонента } s_x: s_{jr}(t_1, t_2), \\ \text{квадратурная компонента } s_y: s_{ji}(t_1, t_2). \end{cases} \end{aligned}$$

При этом гиперкомплексное фурье-преобразование можно записать

в виде

$$\begin{aligned} {}^4S(\omega_1, \omega_2) &= \mathcal{F}\{s(t_1, t_2)\} = \mathcal{F}_1^{(1)} \mathcal{F}_2^{(2)}\{s(t_1, t_2)\} = \\ &= \int_{-\infty}^{\infty} dt_1 \exp(-j\omega_1 t_1) \int_{-\infty}^{\infty} dt_2 \exp(-i\omega_2 t_2) s(t_1, t_2) \quad (6.4.39) \end{aligned}$$

вместе с соответствующим обратным преобразованием. В частотном представлении сигнал  ${}^4S(\omega_1, \omega_2)$  является также гиперкомплексной функцией с четырьмя компонентами:

$$\begin{aligned} {}^4S(\omega_1, \omega_2) &= S_{rr}(\omega_1, \omega_2) + iS_{ri}(\omega_1, \omega_2) + jS_{jr}(\omega_1, \omega_2) + \\ &+ jiS_{ji}(\omega_1, \omega_2). \end{aligned} \quad (6.4.40)$$

По аналогии с выражениями (6.4.6)–(6.4.11) гиперкомплексное фурье-преобразование в выражении (6.4.39) можно записать как вещественные косинусное и синусное фурье-преобразования вещественных компонент  $S_{rr}$ ,  $S_{ri}$ ,  $S_{jr}$  и  $S_{ji}$ :

$$\begin{aligned} S_{rr}(\omega_1, \omega_2) &= +\mathcal{F}^{cc}\{s_{rr}\} + \mathcal{F}^{cs}\{s_{ri}\} + \mathcal{F}^{sc}\{s_{jr}\} + \mathcal{F}^{ss}\{s_{ji}\}, \\ S_{ri}(\omega_1, \omega_2) &= -\mathcal{F}^{cs}\{s_{rr}\} + \mathcal{F}^{cc}\{s_{ri}\} - \mathcal{F}^{ss}\{s_{jr}\} + \mathcal{F}^{sc}\{s_{ji}\}, \\ S_{jr}(\omega_1, \omega_2) &= -\mathcal{F}^{sc}\{s_{rr}\} - \mathcal{F}^{ss}\{s_{ri}\} + \mathcal{F}^{cc}\{s_{jr}\} + \mathcal{F}^{cs}\{s_{ji}\}, \\ S_{ji}(\omega_1, \omega_2) &= +\mathcal{F}^{ss}\{s_{rr}\} - \mathcal{F}^{sc}\{s_{ri}\} - \mathcal{F}^{cs}\{s_{jr}\} + \mathcal{F}^{cc}\{s_{ji}\}. \end{aligned} \quad (6.4.41)$$

Теперь мы имеем в своем распоряжении две независимые фазовые переменные, соответствующие мнимым единицам  $j$  и  $i$ . Это позволяет осуществлять независимую подстройку фазы по двум частотным осям путем использования линейных комбинаций всех четырех компонент функции  ${}^4S(\omega_1, \omega_2)$ .

Гиперкомплексное фурье-преобразование следует рассматривать как общее математическое понятие, в котором учет независимости двух фурье-преобразований по  $t_1$  и  $t_2$  достигается с помощью компактного, но содержательного математического аппарата. Его применение позволяет избежать присущую комплексному 2М-фурье-преобразованию суперпозицию частей этих двух преобразований: вещественной с вещественной и мнимой с мнимой. Однако можно избежать гиперкомплексного преобразования, если эксперименты со сдвигом фазы, необходимые для получения четырех компонент в выражении (6.4.38), рассматривать как часть фазового цикла и если пути переноса когерентности разделяются относительно фазы посредством дискретного фурье-анализа так, как это показано в выражениях (6.3.13) и (6.3.25).

## 6.5. Формы пиков двумерных спектров

Каждому пути переноса когерентности во временном представлении соответствует сигнал, который в общем виде можно записать как [см. выражение (6.2.106)]

$$s(t_1, t_2) = s_{rs\,tu}(0, 0) \exp\{(-i\omega_{tu}^{(e)} - \lambda_{tu}^{(e)})t_1\} \exp\{(-i\omega_{rs}^{(d)} - \lambda_{rs}^{(d)})t_2\}; \quad (6.5.1)$$

здесь  $t_1, t_2 \geq 0$ , а комплексная амплитуда  $s_{rs\,tu}(0, 0) = Z_{rs\,tu}$  определяется выражением (6.2.11).

Выполнив в соответствии с выражением (6.4.1) комплексное 2М-фурье-преобразование этого сигнала, получаем комплексный 2М-спектр лоренцевой формы:

$$S(\omega_1, \omega_2) = s_{rs\,tu}(0, 0) \frac{1}{i\Delta\omega_{tu}^{(e)} + \lambda_{tu}^{(e)}} \cdot \frac{1}{i\Delta\omega_{rs}^{(d)} + \lambda_{rs}^{(d)}} \quad (6.5.2)$$

с частотными переменными (используя соотношения  $\omega_{ut}^{(e)} = -\omega_{tu}^{(e)}$ ,  $\omega_{sr}^{(d)} = -\omega_{rs}^{(d)}$ )

$$\Delta\omega_{tu}^{(e)} = \omega_1 - \omega_{ut}^{(e)} \quad \text{и} \quad \Delta\omega_{rs}^{(d)} = \omega_2 - \omega_{sr}^{(d)}, \quad (6.5.3)$$

которые соответствуют расстройкам относительно центра резонанса. Это аналогично выражению (4.2.19) для 1М-спектра.

Выделяя в выражении (6.5.2) компоненты, соответствующие поглощению и дисперсии, мы имеем

$$S(\omega_1, \omega_2) = s_{rs\,tu}(0, 0) [a_{tu}(\omega_1) - id_{tu}(\omega_1)] [a_{rs}(\omega_2) - id_{rs}(\omega_2)] = \\ = s_{rs\,tu}(0, 0) \{ [a_{tu}(\omega_1)a_{rs}(\omega_2) - d_{tu}(\omega_1)d_{rs}(\omega_2)] + \quad (6.5.4a)$$

$$+ i[-a_{tu}(\omega_1)d_{rs}(\omega_2) - d_{tu}(\omega_1)a_{rs}(\omega_2)] \}; \quad (6.5.4b)$$

входящие сюда лоренцевы компоненты поглощения и дисперсии даются выражениями

$$a_{tu}(\omega_1) = \frac{\lambda_{tu}^{(e)}}{(\Delta\omega_{tu}^{(e)})^2 + (\lambda_{tu}^{(e)})^2}, \quad a_{rs}(\omega_2) = \frac{\lambda_{rs}^{(d)}}{(\Delta\omega_{rs}^{(d)})^2 + (\lambda_{rs}^{(d)})^2}, \\ d_{tu}(\omega_1) = \frac{\Delta\omega_{tu}^{(e)}}{(\Delta\omega_{tu}^{(e)})^2 + (\lambda_{tu}^{(e)})^2}, \quad d_{rs}(\omega_2) = \frac{\Delta\omega_{rs}^{(d)}}{(\Delta\omega_{rs}^{(d)})^2 + (\lambda_{rs}^{(d)})^2}. \quad (6.5.5)$$

Подстраивая частоту фазочувствительного детектора или вычисляя соответствующую фазовую поправку в выражении (6.4.4), можно выделить либо вещественную, либо мнимую часть. Можно различать два частных случая. Во-первых, когда амплитуда  $s_{rs\,tu}(0, 0)$  вещественна, вещественная часть спектра запишется в виде

$$\text{Re}\{S(\omega_1, \omega_2)\} = s_{rs\,tu}(0, 0) [a_{tu}(\omega_1)a_{rs}(\omega_2) - d_{tu}(\omega_1)d_{rs}(\omega_2)]. \quad (6.5.6)$$

Поскольку эта пиковая форма представляет собой суперпозицию

компонент 2М-пика чистого поглощения и 2М-пика чистой дисперсии, говорят, что это 2М-пик в «смешанной моде».

Если амплитуда  $s_{rs\,tu}(0,0)$  является мнимой, то вещественная часть сигнала имеет вид

$$\operatorname{Re}\{S(\omega_1, \omega_2)\} = -is_{rs\,tu}(0, 0)[a_{tu}(\omega_1)d_{rs}(\omega_2) + d_{tu}(\omega_1)a_{rs}(\omega_2)], \quad (6.5.7)$$

который соответствует суперпозиции двух пиков, форма каждого из которых определяется смесью компонент поглощения и дисперсии.

Тот факт, что каждый взятый в отдельности путь переноса когерентности всегда приводит к пику в смешанной моде, является отличительной чертой 2М-спектроскопии. В разд. 6.5.3 будет показано, как можно разделить компоненты поглощения и дисперсии и получить пики в чистой моде.

### 6.5.1. Основные формы линий

Форма 2М-пика чистого поглощения

$$S(\omega_1, \omega_2) = a_{tu}(\omega_1)a_{rs}(\omega_2), \quad (6.5.8)$$

показанная на рис. 6.5.1, а, имеет следующее свойство: все сечения, параллельные какой-либо оси, дают одномерную линию поглощения лоренцевой формы. Ее амплитуда уменьшается до половины высоты при  $\Delta\omega_{tu}^{(e)} = 0$ ,  $\Delta\omega_{rs}^{(d)} = \lambda_{rs}^{(d)}$  и  $\Delta\omega_{tu}^{(e)} = \lambda_{tu}^{(e)}$ ,  $\Delta\omega_{rs}^{(d)} = 0$ . В диагональных сечениях спад амплитуды более резкий: если по обеим осям ширины линий одинаковы, то сигнал уменьшается до половины высоты при  $\Delta\omega_{tu}^{(e)} = \pm\Delta\omega_{rs}^{(d)} = \pm[(2)^{1/2} - 1]^{1/2}\lambda \approx 0,64\lambda$ , т. е. по радиусу на расстоянии  $0,91\lambda$  от центра пика. В сечениях, параллельных одной из частотных осей, асимптотика спада на крыльях пропорциональна  $(\Delta\omega_{tu}^{(e)})^{-2}$  и  $(\Delta\omega_{rs}^{(d)})^{-2}$ , в то время как в диагональных сечениях она обратно пропорциональна четвертой степени. Такое отсутствие цилиндрической или эллиптической симметрии называется «звездообразным эффектом» [6.22] и хорошо просматривается на рис. 6.5.1, б. Этот эффект можно убрать лоренц-гауссовым 2М-преобразованием (разд. 6.5.6.2).

Форма 2М-пика чистой (отрицательной) дисперсии

$$S(\omega_1, \omega_2) = -d_{tu}(\omega_1)d_{rs}(\omega_2) \quad (6.5.9)$$

показана на рис. 6.5.1, в и г. Из контурного графика на рис. 6.5.1, г видно, что при  $\Delta\omega_{tu}^{(e)} = 0$  или  $\Delta\omega_{rs}^{(d)} = 0$  амплитуда пика чистой дисперсии равна нулю. При этом в четырех квадрантах имеются как положительные, так и отрицательные объемные компоненты

пика. При  $\Delta\omega_{iu}^{(e)} \cdot \Delta\omega_{rs}^{(d)} > 0$  (например, на диагональной линии между осями  $\omega_1$  и  $\omega_2$ ) эти компоненты отрицательны, а при  $\Delta\omega_{iu}^{(e)} \cdot \Delta\omega_{rs}^{(d)} < 0$  положительны. Очевидно, что в полной аналогии с одномерными лоренцевыми формами линий поглощения и дисперсии пики дисперсии спадают значительно медленнее, чем пики поглощения. Поэтому для повышения разрешения желательно подавление дисперсионной компоненты.

Форма пика в смешанной моде, которая дается выражением (6.5.6)

$$S(\omega_1, \omega_2) = a_{iu}(\omega_1)a_{rs}(\omega_2) - d_{iu}(\omega_1)d_{rs}(\omega_2), \quad (6.5.10)$$

в 2М-спектроскопии встречается довольно часто. Такая форма пика показана на рис. 6.5.1, *д* и *е*. Она обусловлена суперпозицией моды чистого поглощения и моды чистой дисперсии данного пика и часто называется «твист-формой». Происхождение этого термина связано с тем, что в сечениях, параллельных оси  $\omega_2$ , ниже резонанса ( $\omega_1 < \omega_{iu}^{(e)}$ ) наблюдается положительная дисперсия, которая по мере приближения к резонансу имеет возрастающий вклад от моды поглощения, а выше резонанса ( $\omega_1 > \omega_{iu}^{(e)}$ ) переходит в отрицательную дисперсию.

Попутно отметим, что формы линий на рис. 6.5.1 показаны в системе координат, в которой частотная ось  $\omega_2$  направлена справа налево, а ось  $\omega_1$  — сверху вниз. Начало координат может находиться в центре или в правом верхнем углу. Такая система координат была выбрана по следующим двум критериям.

1. Обычные спектры, которые расположены по оси  $\omega_2$ , будут отображаться в соответствии с общепринятой в ЯМР высокой раз-

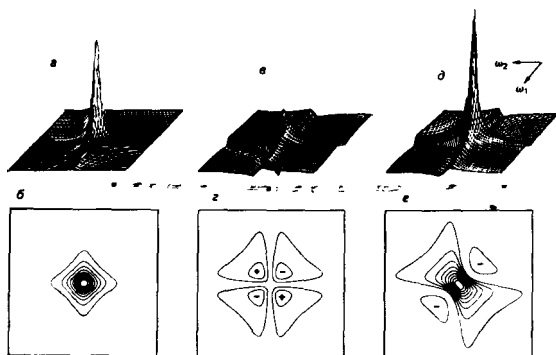


Рис. 6.5.1. Формы пиков в 2М-спектрах: *а* и *б* — форма 2М-пика в моде чистого поглощения  $a_{iu}(\omega_1)a_{rs}(\omega_2)$ ; *в* и *г* — форма пика в моде чистой отрицательной дисперсии —  $d_{iu}(\omega_1)d_{rs}(\omega_2)$ ; *д* и *е* — форма пика в смешанной моде, известная так же, как «твист-форма», и состоящая из суперпозиции  $a_{iu}(\omega_1)a_{rs}(\omega_2) - d_{iu}(\omega_1)d_{rs}(\omega_2)$ .

решения практикой — частоты (в Гц или м.д.) увеличиваются справа налево.

2. Положительная диагональ ( $\Delta\omega_1/\Delta\omega_2 = +1$ ) будет проходить из правого верхнего угла в левый нижний.

В тех случаях, когда хотят в объемных изображениях спектра более наглядно представить форму линий или мультиплетную структуру по переменной  $\omega_1$ , может оказаться целесообразной смена местами осей  $\omega_1$  и  $\omega_2$ . В этом случае критерий 1 выполняется, если рассматривать спектр справа. Различные авторы используют другие определения, которые для их целей могут быть удобными.

### 6.5.2. Неоднородное уширение и интерференция соседних пиков в смешанной моде

Появление пиков в смешанной моде не только мешает разрешению, поскольку крылья дисперсионных компонент спадают как  $\Delta\omega^{-1}$ , а не  $\Delta\omega^{-2}$ , но и приводит к сложным интерференционным эффектам.

Рассмотрим суперпозицию в 2М-спектре двух сигналов, разнесенных по координатам на  $\Delta\Omega_1$  и  $\Delta\Omega_2$  (рис. 6.5.2). Если расстояние между пиками сравнимо с ширинами  $\lambda^{(e)}$  и  $\lambda^{(d)}$ , то дисперсионные части пиков будут интерферировать. Форма этой интерференции зависит от относительного положения этих пиков и определяется отношением  $\Delta\Omega_1/\Delta\Omega_2$ . Если это отношение положительно, то отрицательные объемные компоненты этих двух сигналов частично гасят компоненты поглощения, что ведет к уменьшению амплитуды сигнала (интерференция со взаимным гашением). При отрицательном отношении  $\Delta\Omega_1/\Delta\Omega_2$  положительные компоненты дисперсии усиливают сигналы поглощения (рис. 6.5.2, а). В этом случае, очевидно, получаем асимметричное удлинение гребней, в то время как при положительном  $\Delta\Omega_1/\Delta\Omega_2$  удлинение равномерно по всем направлениям.

Необходимо подчеркнуть, что интерференции со взаимным гашением можно избежать, если получать 2М-пики чистого поглощения одним из методов, описанных в разд. 6.5.3. Отметим, что представление пиков в моде абсолютного значения не гарантирует от эффектов гашения.

Эффекты интерференции могут проявиться в любом сложном спектре. Особенно серьезные следствия они дают в том случае, когда неоднородное уширение приводит к размазыванию сигналов вдоль «гребня» в частотной 2М-области. Такая ситуация встречается в порошковых спектрах твердых тел и при неоднородных стац-

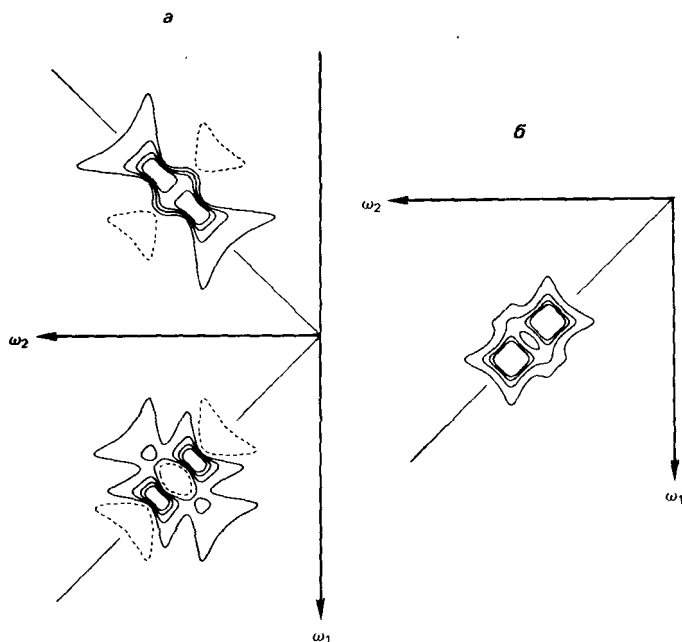
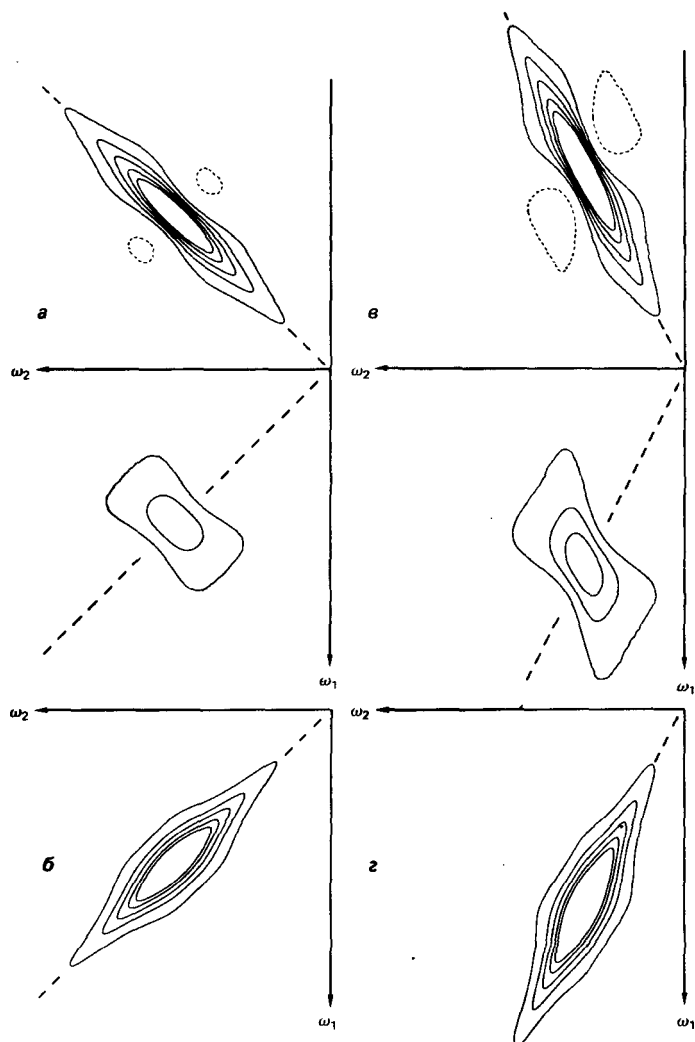


Рис. 6.5.2. *a* — суперпозиция пары пиков, каждый из которых представлен в смешанной моде: на нижнем квадранте координаты резонансных пиков смещены вдоль положительной диагонали  $\Delta\Omega_1 = \Delta\Omega_2 = 4\lambda_1 = 4\lambda_2$  (т. е. смещение равно удвоенной полной ширине линии на половине высоты); из-за наложения отрицательных дисперсионных компонент и положительных компонент поглощения это дает интерференцию с ослаблением. На верхнем квадранте пики смещены вдоль отрицательной диагонали ( $\Delta\Omega_1 = -\Delta\Omega_2 = 4\lambda_1 = 4\lambda_2$ ), что дает интерференцию с взаимным усилением; *б* — суперпозиция двух смещенных на  $\Delta\Omega_1 = \Delta\Omega_2 = 4\lambda_1 = 4\lambda_2$  пиков чистого поглощения. Показаны линии уровня, соответствующие 22, 16, 10, 4 и -4 процентам максимальной высоты изолированного пика. Отрицательные линии обозначены пунктиром.

онарных магнитных полях. Аналогичная ситуация возникает и в гомоядерной  $J$ -спектроскопии, когда плохо разрешенные дальние взаимодействия дают уширение линии с  $\Delta\Omega_1/\Delta\Omega_2 = +1$ , что ведет к чрезмерно большим потерям в амплитуде (см. разд. 7.2).

Параметр  $\Delta\Omega_1/\Delta\Omega_2$ , существенный для формы пика в присутствии неоднородного уширения, зависит от порядка когерентности в периоды эволюции и регистрации [6.23]. Удобно определить от-

Рис. 6.5.3. Неоднородное уширение в 2М-спектрах. *a* — суперпозиция лоренцевых пиков, каждый из которых представлен в смешанной моде, в случае параметра  $\Delta\Omega_1/\Delta\Omega_2 = \kappa \pm 1$ , что соответствует одноквантовой корреляционной 2М-спектроскопии. Неоднородная ширина спроецированной на ось  $\omega_2$  огибающей в 10 раз превы-



шает ширину на половине высоты для однородно уширенного пика. Отметим на верхнем квадранте интерференцию с усилением («*N*-пик» или «эхо-сигнал») и интерференцию с ослаблением на нижнем квадранте («*P*-пик» или «антиэхо-сигнал»). *б* — суперпозиция 2М-пиков чистого поглощения с теми же, как и на рис. *а*, параметрами. Линии уровня на рис. *а* и *б* соответствуют 38, 29, 21, 14, 7 и — 7% максимальной высоты пика на рис. *б*. Отрицательные линии указаны штриховыми контурами; *в* — суперпозиция пиков в смешанной моде при значениях  $\Delta\Omega_1/\Delta\Omega_2 = \kappa = \pm 2$ , которые соответствуют двухквантовой спектроскопии; ширина спроецированной на ось  $\omega_2$  огибающей такая же, как и на рис. *а*; *г* — суперпозиция 2М-пиков, представленных в моде чистого поглощения, с  $\kappa = \pm 2$ , как на рис. *в*. Линии на рис. *в* и *г* соответствуют 29, 22, 16, 10, 5 и — 5% максимальной высоты пика на рис. *г*. На рис. *в* максимум в верхнем квадранте в 3,7 раза выше, чем в нижнем квадранте.

ношение

$$\kappa = \frac{\gamma^{(1)} p^{(1)}}{\gamma^{(2)} p^{(2)}}, \quad (6.5.11)$$

где  $p^{(1)}$  является (взятым со знаком) порядком когерентности в интервале времени  $t_1$  (т. е. плюс или минус  $p$ -квантовая, в том числе плюс или минус одноквантовая),  $p^{(2)} = -1$  характеризует одноквантовую когерентность, которую наблюдают в период регистрации [см. (6.3.2)], а  $\gamma^{(1)}$  и  $\gamma^{(2)}$  — гиромагнитные отношения ядер, которые переносят когерентность в периоды соответственно эволюции и регистрации.

На рис. 6.5.3 представлены примеры неоднородно уширенных 2М-спектров. Очевидно, что при  $\kappa > 0$  пики в смешанной моде будут интерферировать, взаимно ослабляя друг друга, а при  $\kappa < 0$ , т. е. если  $\gamma^{(1)} p^{(1)}$  и  $\gamma^{(2)} p^{(2)}$  имеют противоположные знаки, эффектов гашения можно избежать.

Это иллюстрирует рис. 6.5.4. В изображенном на нем гетероядерном корреляционном 2М-спектре, полученном переносом коге-

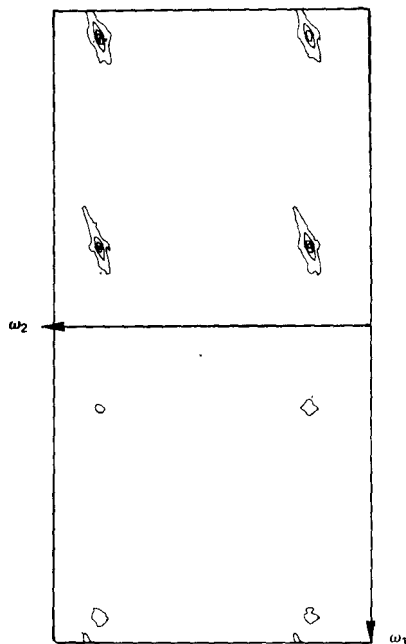


Рис. 6.5.4. Неоднородное уширение в гетероядерных корреляционных 2М-спектрах, полученных переносом когерентности от  $^1\text{H}$  на  $^{31}\text{P}$  (пути  $p_I = \pm 1$ ,  $p_S = 0 \rightarrow p_I = 0$ ,  $p_S = -1$ ) в АХ системе фосфорной кислоты  $\text{D}_2(\text{HPO}_3)$  ( $J_{\text{HP}} \approx 600$  Гц). (Из работы [6.14].)

рентности от  $^1\text{H}$  на  $^{31}\text{P}$  (см. разд. 8.3), имеются два типа сигналов с  $\kappa = \pm \gamma(^1\text{H})/\gamma(^{31}\text{P}) \approx \pm 2,5$ . Двумерный спектр абсолютного значения, приведенный на рис. 6.5.4, содержит две части, каждая из которых состоит из четырех сигналов и занимает в частотной области квадрат со стороной  $2\pi J_{\text{PH}}$ . Для сигналов с  $\kappa = -2,5$ , (верхняя половина рисунка) имеет место интерференция с усилением, в то время как для другого набора сигналов ( $\kappa = +2,5$ , нижняя половина рисунка) происходит интерференция с ослаблением.

Улучшение разрешения при  $\kappa < 0$  можно объяснить сменой направления зеемановской прецессии: расфазировка в период эволюции, вызванная неоднородным уширением, компенсируется рефокусировкой в период регистрации, приводящей к формированию эха переноса когерентности [6.24],

Эхо-эффекты переноса когерентности можно понять, если рассмотреть огибающую сигналов во временной 2М-области. Поскольку неоднородная расфазировка за период эволюции полностью компенсируется в течение периода регистрации рефокусировкой в момент времени [см. также уравнение (5.4.15)]

$$t_2 = -\frac{\gamma^{(1)}p^{(1)}}{\gamma^{(2)}p^{(2)}}t_1 = -\kappa t_1, \quad (6.5.12)$$

огибающая сигнала во временной области будет иметь характерный «гребень» максимума амплитуды, вытянутый вдоль направления, которое имеет относительно координатных осей наклон

$$\frac{\Delta t_2}{\Delta t_1} = -\kappa, \quad (6.5.13)$$

ортогональному направлению огибающей вытянутой формы в частотной области. Гребень во временной 2М-области ( $t_1, t_2 > 0$ ) имеет место только при отрицательном  $\kappa$ , т. е. если  $\gamma^{(1)}p^{(1)}$  и  $\gamma^{(2)}p^{(2)}$  имеют противоположные знаки. В этом случае функция огибающей сигнала принимает вид ( $\kappa < 0$ )

$$s^e(t_1, t_2) = s^e(0, 0)\exp(-\lambda^{(e)}t_1)\exp(-\lambda^{(d)}t_2)\exp\{-\lambda^+|t_2 + \kappa t_1|\}, \quad (6.5.14)$$

где неоднородное уширение частотных компонент записано как дополнительное лоренцево уширение  $\lambda^+ = 1/T_2^+$ . Компоненты с положительным  $\kappa$  не дают рефокусировку во временной области, поэтому для них огибающая функция имеет простую двухэкспоненциальную форму ( $\kappa > 0$ )

$$s^e(t_1, t_2) = s^e(0, 0)\exp\{-(\lambda^{(e)} + \kappa\lambda^+)t_1\}\exp\{-(\lambda^{(d)} + \lambda^+)t_2\}. \quad (6.5.15)$$

На рис. 6.5.5 показаны типичные при неоднородных магнитных по-

лях функции огибающих сигналов. Их форма обуславливает максимальную чувствительность, которую можно получить в 2М-спектрах (см. разд. 6.8).

В гомоядерной одноквантовой корреляционной 2М-спектроскопии компоненты с  $\kappa > 0$ , которые соответствуют пути переноса когерентности  $p = 0 \rightarrow -1 \rightarrow -1$ , называются «антиэхо» [6.25] или «Р-сигналами» из-за положительности  $\kappa$  [6.12]. Компоненты с  $\kappa < 0$ , соответствующие  $p = 0 \rightarrow +1 \rightarrow -1$ , иногда называют «сигналами эхо» или «N-сигналами» из-за отрицательности  $\kappa$ . Для выбора какого-либо одного семейства сигналов можно использовать циклирование фазы. Для получения 2М-пика в режиме чистого поглощения в процессе фильтрации необходимо оставить оба пути, как это показано в разд. 6.5.3.

Неоднородные ширины линий, обусловленные анизотропными взаимодействиями, также ведут к интерференционным явлениям в 2М-спектрах поликристаллических порошков или аморфных материалов (см. разд. 7.3). Этих нежелательных явлений можно избежать, если получить 2М-пики в режиме чистого поглощения.

### 6.5.3. Методы получения двумерных пиков чистого поглощения

В целях повышения разрешения и устранения эффектов гашения желательно подавлять дисперсионные компоненты пиков в смешанной

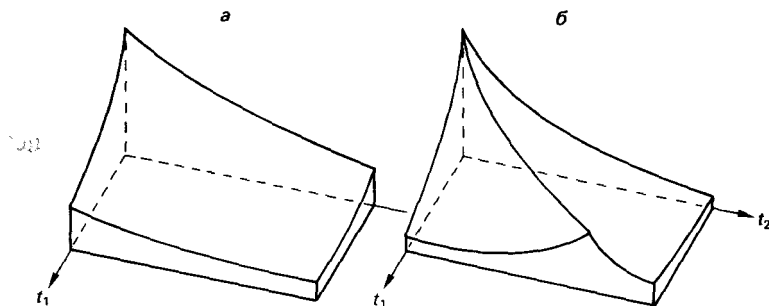


Рис. 6.5.5. Типичные для неоднородных статических полей огибающие сигнала во временной области. *а* — компоненты сигнала без рефокусировки ( $\kappa > 0$ ) с экспоненциально спадающими по обеим временным координатам огибающим [выражение (6.5.15)]; *б* — компоненты сигнала с  $\kappa = -2$  (соответствующие гомоядерной двухквантовой спектроскопии с путем переноса когерентности  $p = 0 \rightarrow +2 \rightarrow -1$ ), которые дают эхо переноса когерентности и, следовательно, гребень во временной области с наклоном  $\Delta t_2 / \Delta t_1 = 2$  относительно осей координат [выражение (6.5.14)].

моде. В данном разделе мы обсудим три различных подхода для получения спектров в чистой моде (т. е. с 2М-пиками чистого поглощения или чистой дисперсии):

- 1) вещественное (косинусное) фурье-преобразование по  $t_1$ ;
- 2) проведение дополнительного эксперимента с обращением времени;
- 3) сочетание двух экспериментов с квадратурной регистрацией.

Три указанных подхода применимы в 2М-экспериментах различных типов. Следует заметить, что в некоторых экспериментах ни один из этих подходов не может быть использован. Это, например, корреляционная 2М- $J$ -спектроскопия (разд. 7.2), а также случай диагональных пиков в корреляционной спектроскопии при РЧ-импульсах с  $\beta \neq \pi/2$ . В таких случаях целесообразно использовать возможности существующих методов обработки сигналов:

- 4) псевдоэхо-фильтрация (разд. 6.5.6.3);
- 5) нахождение местоположения пиков и вычитание дисперсионной компоненты при помощи компьютера [6.32].

#### 6.5.3.1. Вещественное фурье-преобразование по $t_1$

Для определения условий, которые необходимы для получения спектров в чистой моде, полезно различать *амплитудную модуляцию* и *фазовую модуляцию* [6.22]. Эти понятия в данном случае относятся к зависимости сигнала  $s(t_1, t_2)$  от  $t_1$ , которая особенно отчетливо видна после 1М-фурье-преобразования относительно  $t_2$ : в зависимости от типа 2М-эксперимента спектр  $s(t_1, \omega_2)$  может оказаться промодулированным как функция от  $t_1$  либо по амплитуде, либо по фазе. Ниже мы увидим, что спектры в чистой моде могут быть получены только при амплитудной модуляции [6.21, 6.22].

Каждый отдельно взятый путь переноса когерентности всегда дает сигнал вида (6.5.1). Опуская множитель  $s_{rs\,tu}(0,0)$ , получаем

$$s(t_1, t_2) = \exp\{-i(\omega_{uu}^{(e)}t_1 + \omega_{rs}^{(d)}t_2)\} \exp\{-\lambda_{uu}^{(e)}t_1 - \lambda_{rs}^{(d)}t_2\}. \quad (6.5.16)$$

Ясно, что эволюция в период  $t_1$  дает фазовую модуляцию сигнала с фазой  $-\omega_{uu}^{(e)}t_1$ , и если пренебречь ослаблением за счет поперечной релаксации, то амплитуда сигнала не будет зависеть от  $t_1$ . Такой тип сигнала часто встречается в 2М-экспериментах по разделению взаимодействий, которые обсуждаются в гл. 7.

В других типах 2М-экспериментов сигнал модулируется по амплитуде, т. е. пропорционален синусу или косинусу угла прецессии:

$$s(t_1, t_2) = \cos(\omega_{uu}^{(e)}t_1) \exp\{-i\omega_{rs}^{(d)}t_2\} \exp\{-\lambda_{uu}^{(e)}t_1 - \lambda_{rs}^{(d)}t_2\} \quad (6.5.17)$$

или

$$s(t_1, t_2) = \sin(\omega_{iu}^{(e)} t_1) \exp\{-i\omega_{rs}^{(d)} t_2\} \exp\{-\lambda_{iu}^{(e)} t_1 - \lambda_{rs}^{(d)} t_2\}. \quad (6.5.18)$$

Такие сигналы получаются, например, в использующих импульсную последовательность  $(\pi/2) - t_1 - (\pi/2)_x - t_2$  корреляционных 2М-экспериментах (гл. 8). Поскольку в конце периода  $t_1$  у-компонента намагниченности отдельно взятого спина преобразуется в продольную намагниченность, единственной наблюдаемой остается х-компонента, амплитуда которой будет промодулирована как функция времени  $t_1$ . Аналогичные ситуации встречаются в обменных 2М-экспериментах (гл. 9).

Поскольку сумма двух экспоненциальных функций вида (6.5.16) пропорциональна косинусному члену в выражении (6.5.17), амплитудную модуляцию можно представить себе как суперпозицию двух взятых с одинаковым весом путей переноса когерентности с частотами в период эволюции  $\omega_{iu}^{(e)}$  и  $-\omega_{iu}^{(e)}$ . Действительно, комплексное фурье-преобразование выражения (6.5.17) дает симметричную пару пиков в смешанной моде в точках с частотными координатами  $(\omega_1, \omega_2) = (\omega_{iu}^{(e)}, \omega_{sr}^{(d)})$  и  $(-\omega_{iu}^{(e)}, \omega_{sr}^{(d)})$ .

Из амплитудно-модулированного временного сигнала можно получить 2М-спектр в чистой моде, выполнив вещественное по  $t_1$  и комплексное по  $t_2$  фурье-преобразования:

$$S(\omega_1, \omega_2) = \int_0^\infty \int_0^\infty s(t_1, t_2) \cos(\omega_1 t_1) \exp(-i\omega_2 t_2) dt_1 dt_2 \quad (6.5.19)$$

или

$$S(\omega_1, \omega_2) = \int_0^\infty \int_0^\infty s(t_1, t_2) \sin(\omega_1 t_1) \exp(-i\omega_2 t_2) dt_1 dt_2. \quad (6.5.20)$$

Определяемое выражением (6.5.19) косинусное преобразование косинусного амплитудно-модулированного сигнала (6.5.17) дает спектр

$$S(\omega_1, \omega_2) = \frac{1}{2} \{a_{iu}(\omega_1) + a_{iu}(-\omega_1)\} \{a_{rs}(\omega_2) - id_{rs}(\omega_2)\}. \quad (6.5.21)$$

2М-спектр полностью симметричен относительно  $\omega_1 = 0$ , так что далее мы ограничимся только положительными значениями  $\omega_1$ . Вещественная часть сигнала дает 2М-пик чистого поглощения. Уничтожение дисперсионной компоненты пика в смешанной моде можно понять, если рассмотреть суперпозицию двух сигналов, как это объяснено на рис. 6.5.6.

В 2М-спектрах многих типов сигналы появляются парами, симметричными по частоте, но с неравными амплитудами. Такая ситуация является типичной для диагональных мультиплетов в

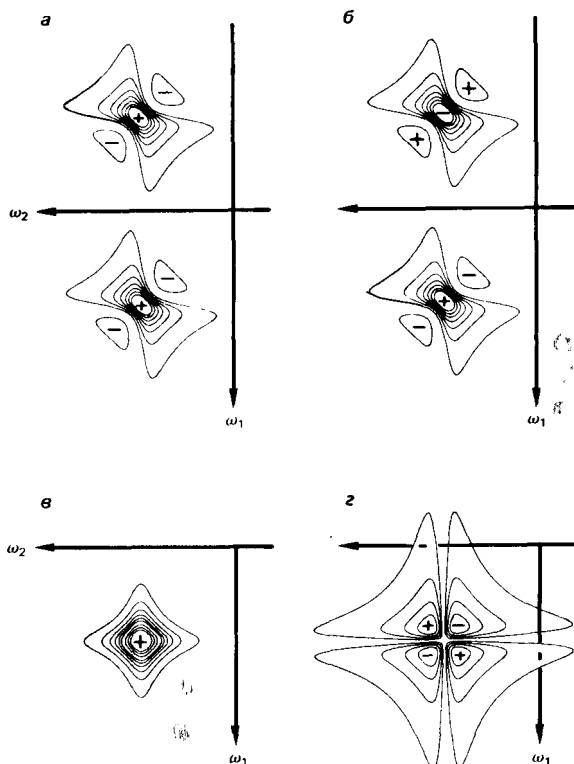


Рис. 6.5.6. Формы пиков, получаемые с помощью комплексного или вещественного фурье-преобразования амплитудно-модулированных сигналов относительно  $t_1$ . *а* — комплексное преобразование косинус-модулированного сигнала [выражение (6.5.17)] дает пару симметрично расположенных на  $\omega_1 = \pm \omega_u^{(e)}$  пиков в смешанной моде с одинаковыми знаками; *б* — косинусное преобразование, описываемое выражением (6.5.19), того же сигнала дает пик чистого поглощения, поскольку из-за «наложения» квадрантов с  $\omega_1 < 0$  на квадранты с  $\omega_1 > 0$  дисперсионные компоненты (антисимметричные относительно  $\omega_1 = 0$ ) взаимно уничтожаются; *в* — комплексное преобразование синус-модулированного сигнала [выражение (6.5.18)] дает пару пиков в смешанной моде с противоположными знаками; *г* — косинусное преобразование синус-модулированного сигнала дает пик чистой дисперсии (синусное преобразование будет давать 2М-пик чистого поглощения).

гомоядерных корреляционных спектрах, полученных при смешивающем импульсе  $\beta \neq \pi/2$ , а также для большинства сигналов в многоквантовых спектрах при смешивающем импульсе  $\beta \neq \pi/2$ . В этом случае после вещественного косинусного преобразования форма 2М-пика все еще будет представлять собой смесь мод поглощения и

дисперсии и может быть записана в виде [6.5]

$$\begin{aligned}
 S(\omega_1, \omega_2) = & +A a_{tu}(\omega_1) a_{rs}(\omega_2) - \\
 & - B d_{tu}(\omega_1) d_{rs}(\omega_2) + \\
 & + C a_{tu}(\omega_1) d_{rs}(\omega_2) + \\
 & + D d_{tu}(\omega_1) a_{rs}(\omega_2),
 \end{aligned} \quad (6.5.22)$$

где коэффициенты отражают наличие суперпозиции двух путей переноса когерентности: один осуществляет перенос когерентности  $|t\rangle\langle u| \rightarrow |r\rangle\langle s|$ , а другой —  $|m\rangle\langle n| \rightarrow |r\rangle\langle s|$ . Когерентностям<sup>1)</sup>  $|m\rangle\langle n|$  и  $|t\rangle\langle u|$  соответствуют частоты противоположного знака  $\omega_{mn}^{(c)} = -\omega_{tu}^{(c)}$ . В выражении (6.5.22) коэффициенты  $A$ ,  $B$ ,  $C$  и  $D$  зависят от комплексных амплитуд двух путей переноса:

$$\begin{aligned}
 A &= \frac{1}{2} \operatorname{Re}\{Z_{rs\,tu} + Z_{rs\,mn}\}, \\
 B &= \frac{1}{2} \operatorname{Re}\{Z_{rs\,tu} - Z_{rs\,mn}\}, \\
 C &= \frac{1}{2} \operatorname{Im}\{Z_{rs\,tu} + Z_{rs\,mn}\}, \\
 D &= \frac{1}{2} \operatorname{Im}\{Z_{rs\,tu} - Z_{rs\,mn}\},
 \end{aligned} \quad (6.5.23)$$

причем комплексные амплитуды определяются выражением (6.2.116):

$$Z_{rs\,tu} = F_{sr}^+ R_{rs\,tu} (\hat{P}\sigma_0)_{tu},$$

где  $(\hat{P}\sigma_0)_{tu}$  представляет собой фазу и амплитуду когерентности  $|t\rangle\langle u|$  в начале периода эволюции,  $R_{rs\,tu}$  описывает комплексную амплитуду переноса когерентности, а  $F_{sr}^+$  является матричным элементом наблюдаемого оператора.

Можно показать [6.26], что при переносе многоквантовой когерентности  $|t\rangle\langle u|$  нечетных порядков  $p$  (включая одноквантовую когерентность) в наблюдаемую намагниченность множитель переноса когерентности  $R_{rs\,tu}$  является вещественной величиной, а при переносе от четных порядков  $p$  множитель  $R_{rs\,tu}$  мнимый. Соответствующим выбором РЧ-фазы preparatoryного пропагатора член  $(\hat{P}\sigma_0)_{tu}$ , который определяет начальную фазу, можно сделать вещественным или мнимым. Таким образом, за исключением случая многоквантовых спектров с сигналами, обусловленными как четны-

<sup>1)</sup> В некоторых применениях 2М-спектроскопии, как, например, гетероядерная J-спектроскопия с развязкой в период регистрации, два сигнала с противоположными частотами обусловлены когерентностями между различными парами состояний  $|t\rangle\langle u|$  и  $|m\rangle\langle n|$ , тогда как в корреляционной и многоквантовой 2М-спектроскопии симметричные сигналы соответствуют развитию когерентностей  $|t\rangle\langle u|$  и  $|u\rangle\langle t|$  в период эволюции.

ми, так и нечетными порядками, все множители  $Z_{rs\,tu}$  можно сделать вещественными (следовательно,  $C = D = 0$ ). Затем при условии, что два множителя переноса имеют одинаковые амплитуды и знаки ( $B = 0$ ), посредством косинусного преобразования можно получить 2М-пики чистого поглощения, как показано на рис. 6.5.6, б.

В гл. 8 мы столкнемся с примерами, когда пики в смешанной моде неизбежны, как, например, в корреляционных 2М-спектрах сильно связанных систем (см. разд. 8.2.4). В смешанной моде также получают диагональные пики в корреляционных 2М-спектрах слабо связанных систем при смешивающем импульсе  $\beta \neq \pi/2$ . Рас-

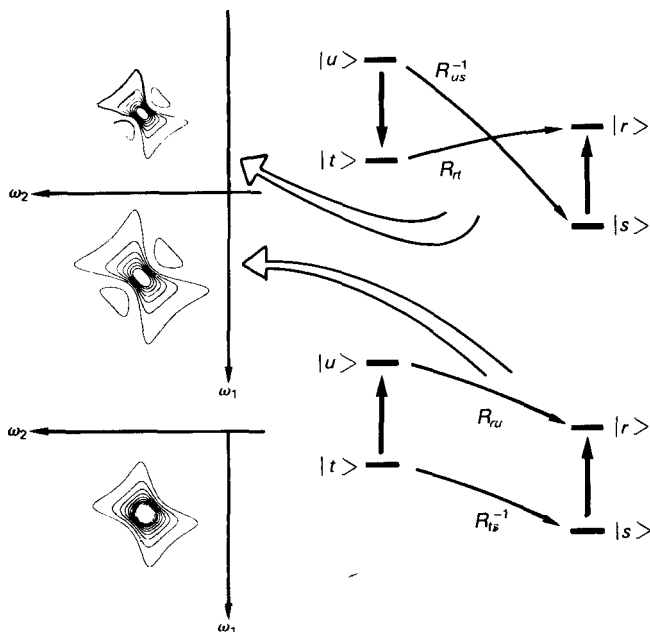


Рис. 6.5.7. Физическое происхождение сигналов, появляющихся симметрично на частотах  $\omega_1 = \omega_{1u}^{(c)}$  и  $\omega_1 = \omega_{1u}^{(c)} = -\omega_{1u}^{(c)}$  в 2М-спектрах, полученных комплексным фурье-преобразованием относительно  $t_1$  (вверху слева). В корреляционных и многоквантовых 2М-спектрах пик в смешанной моде, показанный на верхнем квадранте, обусловлен процессом переноса когерентности  $|t\rangle\langle u| \rightarrow |r\rangle\langle s|$ , интенсивность которого пропорциональна  $R_{rt}R_{us}^{-1}$ , а пик в смешанной моде на нижнем квадранте обусловлен процессом переноса  $|u\rangle\langle t| \rightarrow |r\rangle\langle s|$ , интенсивность которого пропорциональна  $R_{ru}R_{ts}^{-1}$  [выражение (6.5.24)]. В 2М-спектрах, полученных с помощью вещественного (косинусного) преобразования (внизу слева), имеется только один 2М-пик, который в общем случае состоит из смеси мод дисперсии и поглощения, что определяется выражениями (6.5.24) и (6.5.22). Для когерентности  $|t\rangle\langle u|$  стрелки направлены от вектора состояния бра  $\langle u|$  к вектору состояния кет  $|t\rangle$ .

смотрим два процесса, показанные на рис. 6.5.7. Если в (6.5.23) коэффициенты записаны через матричные элементы смешивающего оператора, определенные в (6.2.14), то

$$\begin{aligned} A &= \frac{1}{2} F_{sr}^+ (\hat{P}\sigma_0)_{tu} \{ R_{rt} R_{us}^{-1} + R_{ru} R_{st}^{-1} \}, \\ B &= \frac{1}{2} F_{sr}^+ (\hat{P}\sigma_0)_{tu} \{ R_{rt} R_{us}^{-1} - R_{ru} R_{st}^{-1} \}. \end{aligned} \quad (6.5.24)$$

Смысл отдельных множителей в этом выражении ясен из рис. 6.5.7.

Результирующие формы пиков в смешанной моде можно классифицировать, введя фазу  $\phi$ , определяемую выражением

$$\operatorname{tg} \phi = B/A. \quad (6.5.25)$$

Наиболее часто встречаются следующие ситуации:

- 1)  $\phi = 0$ : 2М-мода чистого положительного поглощения;
- 2)  $\phi = \pi/2$ : 2М-мода чистой отрицательной дисперсии;
- 3)  $\phi = \pi/4$ : смешанная мода, описываемая выражением (6.5.10), называемая также пиком с «твист-формой»;
- 4)  $\phi = 3\pi/4$ : смешанная мода пика с «твист-формой» в противоположной фазе.

Из рис. 6.5.7 видно, что благодаря условию  $p_{ut} = p_{rs} = -1$  для пути  $|u\rangle\langle t| \rightarrow |r\rangle\langle s|$  порядок когерентности сохраняется, тогда как для зеркального пути порядок меняется с  $p_{tu} = +1$  на  $p_{rs} = -1$  (пересекающиеся стрелки). Этот вопрос необходимо тщательно продумать при конструировании фазовых циклов, предназначенных для выбора путей переноса когерентности. При получении пиков в чистой моде существенным в процессе фильтрации является отбор двух «зеркальных» путей с порядками в период эволюции, равными  $p$  и  $p' = -p$  (см. рис. 6.3.2). На практике этого можно добиться, если циклически менять фазу смешивающего пропагатора с шагом  $\Delta\varphi = 2\pi/N$  при  $N = 2p$ . Для случая традиционной (одноквантовой) корреляционной спектроскопии это сводится к простому чередованию фазы смешивающего импульса ( $\varphi_m = 0, \pi$ ) и сложению сигналов [6.9].

Для всех кросс-пиков (т. е. когда когерентности  $|t\rangle\langle u|$  и  $|r\rangle\langle s|$  относятся к разным спинам) в корреляционной 2М-спектроскопии слабо связанных спиновых систем амплитуды зеркальных путей оказываются одинаковыми независимо от угла  $\beta$  смешивающего импульса, тогда как для диагональных мультиплетов (т. е. когда когерентности  $|t\rangle\langle u|$  и  $|r\rangle\langle s|$  соответствуют параллельным переходам) амплитуды одинаковы лишь при  $\beta = \pi/2$  [6.5].

В многоквантовой спектроскопии для сигналов, соответствующих так называемой «удаленной связанности» (не непосредственная связь, т. е. когда  $|r\rangle\langle s|$  и  $|t\rangle\langle u|$  соответствуют различным активным спинам), амплитуды зеркальных путей переноса когерентности одинаковы при любых  $\beta$ , а при «непосредственной связанности» (т. е. когда много- и одноквантовые когерентности имеют общий активный спин) сигналы равны только в случае  $\beta = \pi/2$  [6.26].

Если частота несущей находится в полосе спектра, то вещественное фурье-преобразование по  $t_1$  ведет к нежелательному наложению сигналов. В разд. 6.6.3 будет показано, что эту проблему можно преодолеть, если сместить сигналы вдоль оси  $\omega_1$  с помощью *пропорциональных времени приращений* фазы (TPPI), т. е. когда РЧ-фаза preparatory propagator при последовательных приращениях переменной  $t_1$  сдвигается на величину

$$\varphi_{(\text{приг})} = \frac{\pi}{2|p|} \frac{t_1}{\Delta t_1}, \quad (6.5.26)$$

где  $p$  — порядок когерентности, эволюционирующей в период  $t_1$ . Суммарный эффект этого метода состоит в том, что, в то время как в наблюдаемом одноквантовом спектре сигналы расположены по обе стороны от  $\omega_2 = 0$ , полученные таким образом  $p$ -квантовые пики все будут находиться по одну сторону от  $\omega_1 = 0$ , и поэтому вещественное фурье-преобразование по  $t_1$  не ведет к эффектам наложения. Полезно сравнить этот подход с методом, использующим два взаимодополняющих эксперимента (см. разд. 6.5.3.3).

### 6.5.3.2. Эксперимент с обращением времени

В некоторых 2М-экспериментах имеется возможность записать два различных спектра  $S^A(\omega_1, \omega_2)$  и  $S^B(\omega_1, \omega_2)$  таким образом, что каждой резонансной частоте  $\omega_1^A = \omega_{iu}^{(e)}$  будет соответствовать резонансная частота  $\omega_1^B = -\omega_{iu}^{(e)}$ . Тогда сигналы, полученные в этих двух экспериментах, будут различаться только своими модулированными по фазе частотными множителями  $\exp\{-i(\omega_{iu}^{(e)}t_1 + \omega_{rs}^{(d)}t_2)\}$  и  $\exp\{-i(-\omega_{iu}^{(e)}t_1 + \omega_{rs}^{(d)}t_2)\}$ . После сложения получим амплитудно-модулированный сигнал  $2\cos(\omega_{iu}^{(e)}t_1)\exp(-i\omega_{rs}^{(d)}t_2)$ , т. е. вместо выражения (6.5.16) получаем (6.5.17).

В эксперименте этого можно достигнуть, если обратить знак эффективного гамильтониана  $\mathcal{H}^{(e)}$ , под действием которого происходит эволюция в эксперименте В. Примером может служить гетероядерная  $J$ -спектроскопия, где во время эксперимента развязку можно выключать либо в период расфазировки, либо же в период

рефокусировки [6.27]. В случае систем без гомоядерных взаимодействий можно применять иной способ, который состоит в приложении  $\pi$ -импульса непосредственно перед периодом регистрации, что равносильно обращению направления прецессии в интервале времени  $t_1$  [6.21].

Важно отметить, что эти методы также применимы к спектрам, которым не присуща симметрия относительно  $\omega_1 = 0$ , например к гетероядерным  $J$ -спектрам сильно связанных спиновых систем или к 2М-спектрам поликристаллических порошков, предназначенным для разделения взаимодействий  $\mathcal{H}_{IS}$  и  $\mathcal{H}_{ZS}$  (см. разд. 7.2.3 и 7.3.4).

На рис. 6.5.8 схематически показаны вклады в форму линии от двух взаимно дополняющих друг друга экспериментов. Полученный в эксперименте В спектр зеркально отражается относительно линии  $\omega_1 = 0$ ; при этом получается матрица  $S^B(\omega_1, \omega_2)$ . Линейные комбинации

$$S^C(\omega_1, \omega_2) = S^A(\omega_1, \omega_2) \pm S^B(\omega_1, \omega_2) \quad (6.5.27)$$

дают пики в чистой моде, т. е. в зависимости от знака линейной комбинации 2М-моды чистого поглощения или чистой дисперсии.

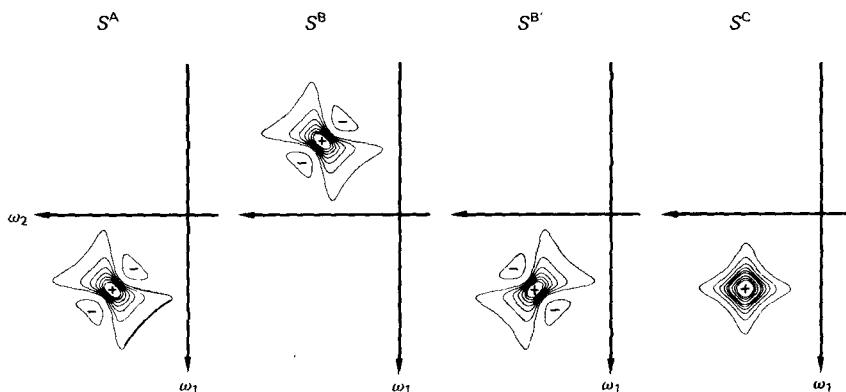


Рис. 6.5.8. Формы пиков в чистой моде, полученные при помощи дополнительного эксперимента с обращением времени и последующей линейной комбинацией основного и дополнительного 2М-спектров. В спектре  $S^A(\omega_1, \omega_2)$  пик в смешанной моде был получен с использованием основной импульсной последовательности. Дополнительный спектр  $S^B(\omega_1, \omega_2)$ , в котором резонансный пик расположен зеркально относительно оси  $\omega_1 = 0$ , был получен или обращением знака эффективного гамильтониана, или же включением в начале периода регистрации  $\pi$ -импульса. Отметим знаки дисперсионных частей. Форма пика в дополнительном спектре имеет относительно  $S^A(\omega_1, \omega_2)$  трансляционную симметрию. Спектр  $S^{B'}(\omega_1, \omega_2)$  получен зеркальным отражением спектра  $S^B(\omega_1, \omega_2)$  относительно оси  $\omega_1 = 0$ . В суммарном спектре  $S^A(\omega_1, \omega_2) + S^{B'}(\omega_1, \omega_2)$  вклады дисперсионных компонент взаимно уничтожаются.

В 2М-экспериментах с переносом когерентности спектры  $S^A(\omega_1, \omega_2)$  и  $S^B(\omega_1, \omega_2)$  можно получить, если разделить два зеркальных пути с порядками в период эволюции  $p$  и  $p' = -p$ . Такие спектры можно также получить за одну серию экспериментов, в которой фаза смешивающего пропагатора циклически изменяется с шагом  $\varphi = 2\pi/N$ , где  $N \geq 2p + 1$  [6.9].

### 6.5.3.3. Сочетание двух экспериментов с квадратурной регистрацией

Чтобы получить спектры в чистой моде и в то же время сохранить различие между отрицательными и положительными частотами  $\omega_1$ , можно также использовать два дополняющих друг друга спектра, которые отличаются фазой когерентности, возбуждаемой в начале периода эволюции. Этого можно достигнуть сдвигом фазы przygotowательной последовательности:

$$\varphi_A^{(\text{приг})} = 0 \text{ и } \varphi_B^{(\text{приг})} = \pi/2|p|, \quad (6.5.28)$$

где  $p$  — порядок когерентности в период эволюции. Здесь просматривается явная аналогия с методом пропорциональных времени приращений фазы [выражение (6.5.26)], используемым совместно с вещественными фурье-преобразованиями. Так же, как и в последнем методе, в квадратурном методе требуется равенство амплитуд переноса когерентности  $R_{rs\,tu} = R_{rs\,ut}$  для двух процессов переноса  $|t\rangle\langle u| \rightarrow |r\rangle\langle s|$  и  $|u\rangle\langle t| \rightarrow |r\rangle\langle s|$  и необходимо, чтобы в процедуре циклического изменения фазы оба этих пути переноса когерентности сохранялись.

Полученные из этих двух взаимодополняющих экспериментов данные могут быть обработаны в соответствии с методом, предложенным Бачманном и др. [6.21], или же с использованием «процедуры извлечения», описанной Стэйтесом и др. [6.28], как показано ниже. Заметим, что оба подхода полностью эквивалентны.

Рассматриваемые два взаимодополняющих эксперимента различаются фазой когерентности в начале периода эволюции. Поскольку сдвиг фазы много- или одноквантовой когерентности порядка  $p_{tu} = M_t - M_u$  (со знаком) равен  $p_{tu}\varphi^{(\text{приг})}$ , то начальные фазы когерентности в двух экспериментах с РЧ-фазами, определяемыми выражениями (6.5.28), связаны соотношением

$$\begin{aligned} (\hat{P}_B \sigma_0)_{tu} &= (\hat{P}_A \sigma_0)_{tu} \exp\{-ip_{tu}(\varphi_B^{(\text{приг})} - \varphi_A^{(\text{приг})})\}, \\ &= -i \frac{p_{tu}}{|p_{tu}|} (\hat{P}_A \sigma_0)_{tu} \end{aligned} \quad (6.5.29)$$

где супероператоры  $\hat{P}_A$  и  $\hat{P}_B$  представляют собой сдвинутые по фазе подготовительные пропагаторы этих двух экспериментов. Таким образом, комплексные амплитуды сигналов, определяемые выражением (6.2.116), также связаны соотношением

$$Z_{rs\,tu}^{(B)} = -i \frac{p_{tu}}{|p_{tu}|} Z_{rs\,tu}^{(A)}. \quad (6.5.30)$$

Суперпозиция двух путей ведет к сумме двух сигналов, аналогичной выражению (6.2.106), причем  $\omega_{ut}^{(e)} = -\omega_{tu}^{(e)}$  и  $p_{ut} = -p_{tu}$ . Тогда при условии, что  $R_{rs\,ut} = R_{rs\,tu}$ , имеем

$$\begin{aligned} S_A(t_1, t_2) &= 2 \cos(\omega_{tu}^{(e)} t_1) \exp(-\lambda_{tu}^{(e)} t_1) \exp\{(-i\omega_{rs}^{(d)} - \lambda_{rs}^{(d)}) t_2\} Z_{rs\,tu}^{(A)}, \\ S_B(t_1, t_2) &= 2 \sin(\omega_{tu}^{(e)} t_1) \exp(-\lambda_{tu}^{(e)} t_1) \exp\{(-i\omega_{rs}^{(d)} - \lambda_{rs}^{(d)}) t_2\} Z_{rs\,tu}^{(A)}. \end{aligned} \quad (6.5.31)$$

Выполняя комплексное фурье-преобразование по  $t_2$  и корректируя соответствующим образом фазу по  $\omega_2$ , получаем [см. выражение (6.5.5)]

$$\begin{aligned} S_A(t_1, \omega_2) &= 2[a_{rs}(\omega_2) - id_{rs}(\omega_2)] \cos(\omega_{tu}^{(e)} t_1) \exp(-\lambda_{tu}^{(e)} t_1) Z_{rs\,tu}^{(A)}, \\ S_B(t_1, \omega_2) &= 2[a_{rs}(\omega_2) - id_{rs}(\omega_2)] \sin(\omega_{tu}^{(e)} t_1) \exp(-\lambda_{tu}^{(e)} t_1) Z_{rs\,tu}^{(A)}. \end{aligned} \quad (6.5.32)$$

Выделяя лишь вещественные части этих двух сигналов, мы можем исключить дисперсионные члены  $d_{rs}(\omega_2)$  следующим образом. Комбинируя эти две вещественные части, определяем новый комплексный сигнал

$$\begin{aligned} S_C(t_1, \omega_2) &= \frac{1}{2} \operatorname{Re}\{S_A(t_1, \omega_2)\} + \frac{i}{2} \operatorname{Re}\{S_B(t_1, \omega_2)\} = \\ &= a_{rs}(\omega_2) \exp\{(-i\omega_{tu}^{(e)} - \lambda_{tu}^{(e)}) t_1\} Z_{rs\,tu}^{(A)}. \end{aligned} \quad (6.5.33)$$

Комплексное преобразование по  $t_1$  и последующая фазовая коррекция относительно  $\omega_1$  приводят к спектру

$$S_C(\omega_1, \omega_2) = a_{rs}(\omega_2) [a_{tu}(\omega_1) - id_{tu}(\omega_1)] Z_{rs\,tu}^{(A)}. \quad (6.5.34)$$

Вещественная компонента этого спектра дает необходимый 2М-пик чистого поглощения. Следует подчеркнуть, что все четыре квадранта частотной 2М-области в этом случае содержат различную информацию, т. е. не являются простым отражением относительно осей координат. На рис. 6.5.9 показано применение данного метода в 2М NOE-спектроскопии [6.28]. При условии что процессы переноса симметричны ( $R_{rs\,ut} = R_{rs\,tu}$ ), описанный метод может быть использован в любых экспериментах с переносом когерентности.

#### 6.5.4. Спектры абсолютных значений

Чтобы избежать необходимости выполнять фазовую коррекцию, можно представлять 2М-спектры в режиме абсолютного значения (это квадратный корень из спектра мощности)

$$|S|(\omega_1, \omega_2) = \{[\operatorname{Re}\{S(\omega_1, \omega_2)\}]^2 + [\operatorname{Im}\{S(\omega_1, \omega_2)\}]^2\}^{\frac{1}{2}}. \quad (6.5.35)$$

Подстановка выражений (6.5.4) и (6.5.5) дает функцию формы пика

$$|S|(\omega_1, \omega_2) = |S_{rs\,tu}(0, 0)| \times \frac{1}{[(\Delta\omega_{tu}^{(e)})^2 + (\lambda_{tu}^{(e)})^2]^{\frac{1}{2}} \cdot [(\Delta\omega_{rs}^{(d)})^2 + (\lambda_{rs}^{(d)})^2]^{\frac{1}{2}}}. \quad (6.5.36)$$

Из рис. 6.5.9 видно, что 2М-спектр в режиме абсолютного значения имеет гораздо худшее разрешение, чем в режиме чистого поглощения. Сигнал в режиме абсолютного значения вдоль гребней уменьшается до половины высоты при  $\Delta\omega_{rs}^{(d)} = \sqrt{3}\lambda_{rs}^{(d)}$  или  $\Delta\omega_{tu}^{(e)} = \sqrt{3}\lambda_{tu}^{(e)}$ . Если ширины линий по обоим направлениям равны, то вдоль диагональных направлений двукратное уменьшение сигнала происходит при  $\Delta\omega_{rs}^{(d)} = \pm\Delta\omega_{tu}^{(e)} = \pm\lambda$ , т. е. по радиусу на расстоянии  $\sqrt{2}\lambda$  от центра пика. Сопоставление этих значений с аналогичными параметрами сигналов в режиме чистого поглощения, представленными в разд. 6.5.1, объясняет различие в разрешении. Наиболее резко уменьшение амплитуды  $|S|(\omega_1, \omega_2)$  происходит вдоль косых сечений, а параллельно обоим частотным осям имеются гребни. Это иллюстрируется рис. 6.5.14 в разд. 6.5.6.2. При интерференции двух близко расположенных резонансов этот «звездообразный эффект» [6.22] может ввести в заблуждение, поскольку суперпозицию двух ортогональных гребней нетрудно принять за имеющий смысл кросс-пик.

Из-за нелинейности, присущей представлению в режиме абсолютного значения, необходимо соблюдать осторожность в случае интерференции близко расположенных резонансов. В частности, если спектры содержат близко расположенные пики с противоположными фазами, что часто бывает в экспериментах с переносом когерентности, то представление в режиме абсолютного значения может ввести в заблуждение. Пример этого приведен на рис. 6.5.10: сечения спектра в фазочувствительной моде образуют шесть фазовых линий (два синфазных триплета с противоположными знаками) поглощения. Четыре внутренние линии образуют направленные вверх и вниз тесно расположенные структуры, напоминающие линии дисперсии. В спектре абсолютных значений (рис. 6.5.10, а) внутренние четыре линии представлены только двумя пиками [6.29].

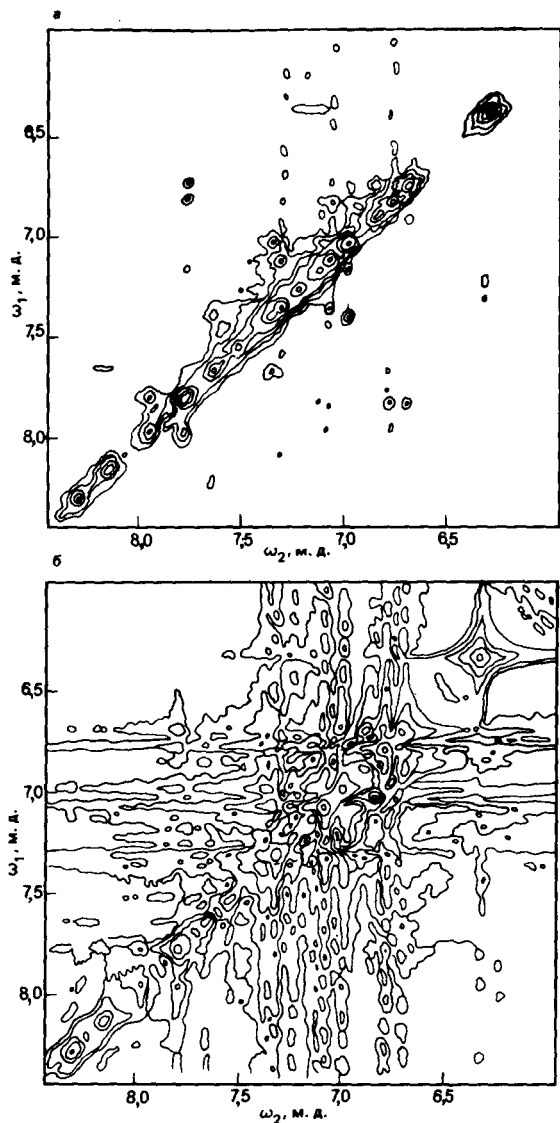


Рис. 6.5.9. Сравнение 2М-спектров в 2М-моде чистого поглощения (а) и в модe абсолютного значения (б). Ясно видны преимущества представления спектров в чистой моде, которое позволяет получить высокое разрешение. В этих 2М NOE-спектрах изображена только «ароматическая» часть спектра основного панкреатического ингибитора трипсина. Оба спектра получены с использованием одних и тех же данных и одинаковой гауссовой фильтрации. Линии уровня соответствуют 0,15; 0,3; 0,6; 1; 2,5; 5 и 10% максимального пика. (Из работы [6.28].)

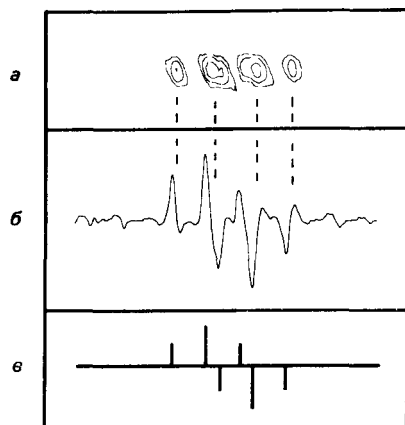


Рис. 6.5.10. Сравнение моды абсолютного значения (а) и сечений моды поглощения (б) гетероядерного нульквантового корреляционного 2М-спектра фосфотриаминина. Ясно видны типичные для моды абсолютного значения искажения плохо разрешенной мультиплетной структуры. (Из работы [6.29].)

### 6.5.5. Проекция 2М-спектров

Одномерные спектры, получаемые проецированием 2М-спектров вдоль какого-либо направления, часто содержат информацию, которую нельзя извлечь из традиционных 1М-спектров. Эти проекции определены выражениями (6.4.25), (6.4.30) и (6.4.31). Типичные примеры такого рода встречаются в следующих приложениях.

1. *Многоквантовая спектроскопия.* Если необходимо определить лишь части многоквантовой прецессии и формы линий, не обращая внимания на корреляцию с одноквантовым спектром, которая имеет место вдоль оси  $\omega_2$ , то проекция 2М-спектра на ось  $\omega_1$  дает многоквантовый 1М-спектр. Такая проекция соответствует углу  $\phi = 0$ , как в выражении (6.4.31). Соответствующие приложения более подробно рассматриваются в разд. 8.4.

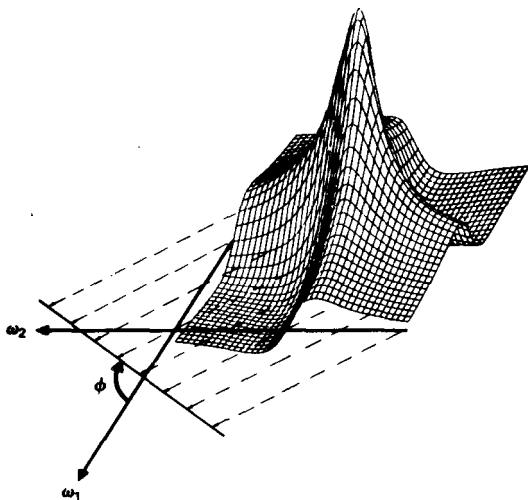
2. *Отфильтрованные одноквантовые спектры.* Проекция (взвешенная) 2М-спектра на ось  $\omega_2$  [ $\phi = \pi/2$ , что соответствует выражению (6.4.30)], может привести к отфильтрованному 1М-спектру. Такая ситуация встречается в 1М-экспериментах с переносом когерентности (разд. 4.5), а также в 1М-экспериментах по многоквантовой фильтрации, например в методе INADEQUATE (разд. 8.4.2).

3. *Гомоядерная J-спектроскопия.* С помощью косой проекции [ $\phi = 3\pi/4$  в выражении (6.4.25)] можно получить 1М-спектр с полной развязкой гомоядерных взаимодействий. Проекции вдоль дру-

гих направлений позволяют построить спектры с масштабированными константами взаимодействия (разд. 7.2.1).

Особое внимание следует уделять возможному эффекту взаимопогашения положительных и отрицательных амплитуд 2М-спектров. Разные пути переноса когерентности могут давать в проекцию вклады различного знака. Например, в многоквантовой спектроскопии полная интегральная интенсивность сигнала 2М-спектра, как правило, равна нулю. Следовательно, проекция на ось  $\omega_1$  дает нулевую интенсивность, если только это не проекция спектра абсолютных значений и в экспериментальной последовательности не используются никакие средства рефокусировки для преобразования противофазных мультиплетов 2М-спектров в синфазные сигналы перед проецированием.

Проекцию нулевой интенсивности может также давать пик в смешанной моде (6.5.10), который получается при комплексном фурье-преобразовании. Это нетрудно объяснить с помощью теоремы о связи сечения и проекции, рассматриваемой в разд. 6.4.1.5. Как показано на рис. 6.5.11, косая проекция, которая была бы полезной в гомоядерной 2М  $J$ -спектроскопии (см. разд. 7.2.1), соответствует углу  $\phi = 3\pi/4$  ( $135^\circ$ ) между осью  $\omega_1$  и направлением, на

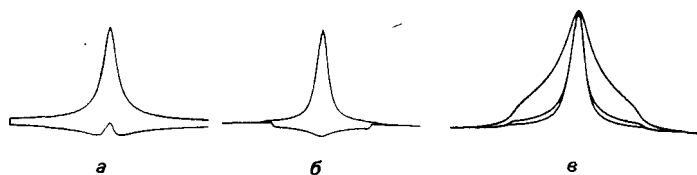


**Рис. 6.5.11.** Косая проекция пика в смешанной моде (с «твист-формой»), который описывается выражением (6.5.10), осуществляемая интегрированием параллельно положительной диагонали [что соответствует углу  $\phi = 3\pi/4$  в (6.4.25)]. В соответствии с теоремой о связи сечения и проекция интеграл от отрицательных дисперсионных компонент в точности компенсируется интегралом от пространственных компонент поглощения. (Из работы [6.17].)

которое необходимо спроецировать спектр. В соответствии с выражением (6.4.27) такая проекция эквивалентна фурье-преобразованию косого сечения временной 2М-области вдоль оси, также составляющей угол  $3\pi/4$  с осью  $t_1$ . Поскольку амплитуда сигнала при  $t_1 < 0$  и  $t_2 < 0$  равна нулю, это косое сечение обращается в нуль всюду, за исключением точки  $s(t_1 = 0, t_2 = 0)$ . В частотном представлении интеграл равен нулю из-за того, что отрицательные компоненты дисперсии и положительные компоненты поглощения полностью гасят друг друга, что можно ясно видеть на рис. 6.5.11.

Для предотвращения эффектов гашения в косых проекциях предложены следующие методы.

1. Проекция спектров в режиме абсолютного значения [6.17, 6.46].
2. Устранение дисперсионной компоненты пика в смешанной моде посредством псевдоэхо-фильтрации [6.30, 6.31] (см. в разд. 6.5.6.3).
3. Вычитание дисперсионной компоненты после определения местоположения пиков с помощью итерационных компьютерных методов [6.32].
4. «Фронтальная проекция» (рис. 6.5.12). Такая проекция соответствует тени, которая получилась бы в результате освещения трехмерной модели спектра удаленным источником света [6.33]. Недостаток этого метода заключается в том, что в такой проекции интенсивности уже не связаны с числом соответствующих спинов. В частности, расщепления на мультиплеты и уширение линии в направлении проекции будут приводить к уменьшению интенсивности проекции.



**Рис. 6.5.12.** Фронтальные (теневые) проекции 2М-пиков в смешанной моде, форма которых дается выражением (6.5.10). *а* — проекция минимумов и максимумов на ось  $\omega_1$  ( $\phi = 0$  на рис. 6.5.11); *б* — проекция минимумов и максимумов при угле  $\phi = 3\pi/4$  (который представляется целесообразным в гомоядерной 2М  $J$ -спектроскопии); *в* — сравнение форм линий различных проекций при  $\phi = 3\pi/4$ : внешняя кривая соответствует интегральной проекции спектра абсолютных значений  $|S|(\omega_1, \omega_2)$ , средняя кривая является фронтальной проекцией  $|S|(\omega_1, \omega_2)$ , а внутренняя кривая — фронтальная проекция абсолютного значения пика (в смешанной моде)  $|\text{Re}\{S(\omega_1, \omega_2)\}|$ . (Из работы [6.33].)

Повысить отношение сигнал/шум в проекции можно, если перед проецированием осуществить соответствующее взвешивание 2М-спектра.

### 6.5.6. Двумерная фильтрация

Из теоремы о свертке [выражение (6.4.22)] следует, что фильтрация в частотной 2М-области, осуществляемая посредством свертки с подходящей функцией фильтрации  $H(\omega_1, \omega_2)$ , эквивалентна умножению сигнала  $s(t_1, t_2)$  во временной области на весовую функцию  $h(t_1, t_2)$ .

В 2М-спектроскопии стало общепринятым использование различных средств для повышения разрешения [6.43]. Повышение разрешения приобретает особую значимость в корреляционной 2М-спектроскопии, где мультиплеты, содержащие кросс-пики, появляются в противофазе по обоим размерностям и обращаются в нуль, если разрешение вдоль какой-либо оси недостаточно высоко. Во временной области соответствующие этим мультиплетам компоненты сигнала пропорциональны  $\sin(\pi J_{kl}t_1)\sin(\pi J_{kl}t_2)$  (см. разд. 8.2.1). Следовательно, их вклад в амплитуду кросс-пики при малых  $t_1$  и  $t_2$  незначителен. Поэтому целесообразно умножать временной сигнал  $s(t_1, t_2)$  на такую весовую функцию  $h(t_1, t_2)$ , которая приводит к уменьшению относительного веса полученного сигнала при малых значениях  $t_1$  и  $t_2$ .

Любую из описанных в разд. 4.1.3.2 функций, служащих для повышения разрешения, можно также применять и в двумерном случае. Наиболее широко используются колокообразные синусные функции [6.40—6.42], а также лоренц-гауссово преобразование [6.34, 6.38]. Иногда может оказаться необходимым использование по двум временным измерениям различных весовых функций. Понятно, что в общем случае весовая функция  $h(t_1, t_2)$  может не факторизоваться в произведение вида  $h(t_1)h(t_2)$ .

В настоящем разделе мы сконцентрируем внимание на трех существенных для дальнейшего изложения аспектах 2М-фильтрации.

1. *Повышение чувствительности.* Для этого отношение сигнал/шум оптимизируется с помощью согласованной фильтрации [6.34—6.38].

2. *Устранение звездообразного эффекта.* Форму 2М-пики чистого поглощения цилиндрической или эллиптической симметрии можно получить посредством лоренц-гауссова преобразования [6.22, 6.34—6.37].

3. *Подавление дисперсионных компонент.* 2М-пик в режиме чистого поглощения можно также получить с помощью псевдоэхо-фильтрации [6.30, 6.31].

### 6.5.6.1. Согласованный фильтр

Для достижения наибольшего отношения сигнал/шум можно поступать точно так же, как это делается для оптимизации чувствительности в 1М-спектроскопии (разд. 4.3.1.4), а именно умножить временной сигнал на согласованную весовую функцию  $h(t_1, t_2)$ , которая пропорциональна огибающей сигнала  $s^{(e)}(t_1, t_2)$  (см. также разд. 6.8). Если пренебречь эхом переноса когерентности, то во многих случаях можно считать, что огибающую сигнала можно записать в виде произведения двух экспонент

$$s^{(e)}(t_1, t_2) = s^{(e)}(0, 0)\exp(-\lambda^{(e)}t_1)\exp(-\lambda^{(d)}t_2). \quad (6.5.37)$$

Следовательно, согласованную весовую функцию можно факторизовать:

$$\begin{aligned} h(t_1, t_2) &= \exp(-\lambda^{(e)}t_1)\exp(-\lambda^{(d)}t_2) = \\ &= h_1(t_1)h_2(t_2). \end{aligned} \quad (6.5.38)$$

Умножение на весовую функцию можно, таким образом, выполнить в два последовательных этапа. Первое умножение делается перед первым фурье-преобразованием, а второе — перед вторым:

$$\begin{aligned} s'(t_1, t_2) &= s(t_1, t_2)h_2(t_2), \\ s'(t_1, \omega_2) &= \mathcal{F}^{(2)}\{s'(t_1, t_2)\}, \\ s''(t_1, \omega_2) &= s'(t_1, \omega_2)h_1(t_1), \\ S(\omega_1, \omega_2) &= \mathcal{F}^{(1)}\{s''(t_1, \omega_2)\}. \end{aligned} \quad (6.5.39)$$

Однако во многих случаях огибающую сигнала и весовую функцию нельзя факторизовать. В этом случае весь временной двумерный сигнал перед 2М-фурье-преобразованием необходимо умножать на двумерную весовую функцию. Такая ситуация возникает, например, когда эхо переноса когерентности приводит к «гребням» в огибающей сигнала [выражение (6.5.14)], как показано на рис. 6.5.5, б.

Во всех случаях согласованная фильтрация приводит к уширению линий по обеим частотным размерностям. Коэффициент уширения равен 2 для линии лоренцевой формы и  $\sqrt{2}$  для гауссовой [6.34].

### 6.5.6.2. Лоренц-гауссово преобразование

Из рис. 6.5.5, *а* видно, что определяемая выражением (6.5.37) огибающая, экспоненциально спадающая по обеим координатам во временной области, не имеет цилиндрической симметрии относительно начала координат  $t_1 = t_2 = 0$ . В частотной области соответствующая ей лоренцева форма 2М-пика чистого поглощения также не имеет цилиндрической симметрии и обнаруживает показанный на рис. 6.5.1, *б* «звездообразный эффект». Устранить это часто нежелательное явление можно преобразованием экспоненциального спада в гауссову огибающую [6.22, 6.34], что достигается посредством весовой функции

$$h(t_1, t_2) = \exp(+\lambda^{(e)}t_1)\exp(+\lambda^{(d)}t_2)\exp(-\sigma_1^2 t_1^2/2)\exp(-\sigma_2^2 t_2^2/2). \quad (6.5.40)$$

Для огибающей, определяемой выражением (6.5.37), это дает

$$s^e(t_1, t_2) = s^e(0, 0)\exp(-\sigma_1^2 t_1^2/2)\exp(-\sigma_2^2 t_2^2/2). \quad (6.5.41)$$

После 2М фурье-преобразования получаем гауссову форму линии

$$s'(\omega_1, \omega_2) = s^e(0, 0)\left(\frac{2\pi}{\sigma_1\sigma_2}\right)\exp\left(\frac{-\Delta\omega_1^2}{2\sigma_1^2}\right)\exp\left(\frac{-\Delta\omega_2^2}{2\sigma_2^2}\right). \quad (6.5.42)$$

При  $\sigma_1 = \sigma_2$  линии уровня являются окружностями, а при неравных ширинах — эллипсами. На рис. 6.5.13 для сравнения показаны 2М-

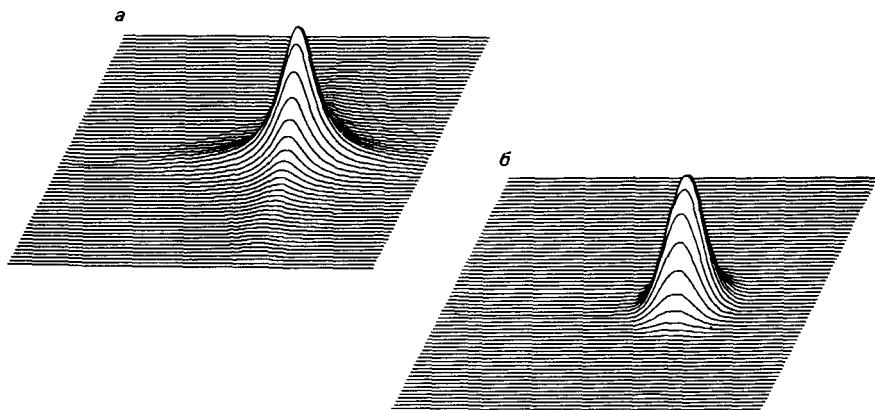


Рис. 6.5.13. Численное моделирование фазочувствительного 2М-пика чистого поглощения, полученного фурье-преобразованием экспоненциально спадающей огибающей (*а*), описываемой выражением (6.5.37), и гауссовой огибающей (*б*), описываемой выражением (6.5.41). Отметим звездообразную форму лоренцева сигнала и цилиндрическую симметрию гауссова сигнала. (Из работы [6.22].)

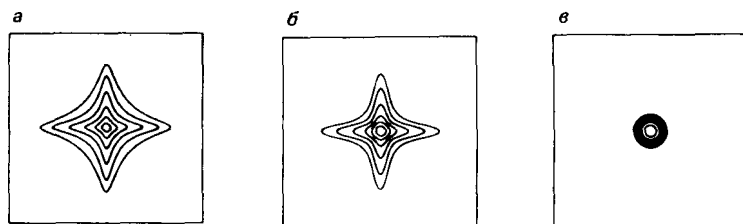


Рис. 6.5.14. Формы пиков в моде абсолютного значения, вычисленные в соответствии с выражением (6.5.35): *а* — огибающая сигнала с экспоненциальным затуханием по обоим измерениям [выражение (6.5.36)]; *б* — огибающая сигнала с гауссовым спадом по обоим измерениям (заметно, что в этом случае отсутствует цилиндрическая симметрия в противоположность представлению соответствующего фазочувствительного пика чистого поглощения, показанного на рис. 6.5.13, *б*); *в* — огибающая сигнала, полученная методом гауссова псевдоэха, описанным в разд. 6.5.6.3. (Из работы [6.39].)

сигнал поглощения лоренцевой формы и соответствующий сигнал гауссовой формы, откуда ясно виден эффект, который дает лоренц-гауссово преобразование. Это преобразование имеет смысл, только если дисперсионные компоненты устранены каким-либо из способов, указанных в разд. 6.5.3.

Следует заметить, что лоренц-гауссово преобразование является в то же время одним из лучших методов повышения чувствительности [6.34—6.38]. Выбирая в выражении (6.5.40)  $\sigma_1$  и  $\sigma_2$  достаточно малыми, 2М-пик при необходимости можно сужать по одной или двум осям. Однако при этом важно помнить, что разрешение может быть повышено лишь ценой потери чувствительности [6.34].

Необходимо подчеркнуть, что гауссовы сигналы имеют эллиптическую симметрию только для фазочувствительного спектра. Если абсолютная величина гауссова сигнала вычисляется в соответствии с выражением (6.5.35), то в форме пика снова возникает звездообразный эффект, как показано на рис. 6.5.14, *б*.

### 6.5.6.3. Преобразование типа псевдоэха

Вклады дисперсионных компонент в пик, представленный в смешанной моде, можно исключить, если сделать огибающую сигнала симметричной относительно центра интервала выборки во временной области, т. е. относительно  $t_1 = t_1^{\max}/2$  и  $t_2 = t_2^{\max}/2$ :

$$\begin{aligned} s_1^c(t_1) &= s_1^c(t_1^{\max} - t_1), \\ s_2^c(t_2) &= s_2^c(t_2^{\max} - t_2). \end{aligned} \quad (6.5.43)$$

Для того чтобы объяснить данный эффект, рассмотрим 1М-сигнал,

который определяется как для положительных, так и для отрицательных времен и имеет симметричную огибающую

$$s^c(t) = s^c(-t). \quad (6.5.44)$$

Такой сигнал в принципе можно получить, записывая возрастающую и спадающую части эха в предположении, что естественным спадом  $\lambda = 1/T_2$  можно пренебречь.

Если огибающая сигнала имеет экспоненциальную форму

$$s^c(t) = s^c(0) \exp\{-\lambda |t|\}, \quad (6.5.45)$$

то комплексное фурье-преобразование дает лоренцеву форму линии чистого поглощения:

$$\begin{aligned} S(\omega) &= \int_{-\infty}^{+\infty} s^c(t) \exp\{-i\omega t\} dt = \\ &= 2s^c(0) \frac{\lambda}{\lambda^2 + \omega^2}. \end{aligned} \quad (6.5.46)$$

Поскольку синусное преобразование симметричной функции равно нулю, мнимая (дисперсионная) компонента обращается в нуль. Это также применимо к неэкспоненциальным огибающим и остается также справедливым для симметричного усечения сигнала во временной области при ограничении области интегрирования для фурье-преобразования интервалом  $-t^{\max}/2 < t < t^{\max}/2$ .

Реальный сигнал характеризуется, кроме огибающей, еще фазой  $\varphi$  и частотой прецессии  $\omega_0$ :

$$s(t) = s^c(0) \exp\{-\lambda |t|\} \exp\{i\omega_0 t\} \exp\{i\varphi\}. \quad (6.5.47)$$

Комплексное фурье-преобразование дает спектр

$$\begin{aligned} S(\omega) &= 2s^c(0) \frac{\lambda}{\lambda^2 + (\Delta\omega)^2} \exp\{i\varphi\} = \\ &= 2s^c(0) a(\omega) \exp\{i\varphi\}, \end{aligned} \quad (6.5.48)$$

где  $a(\omega)$  используется для обозначения компоненты поглощения [выражение (4.2.19)], а  $\Delta\omega = \omega - \omega_0$  является расстройкой относительно центра резонанса.

Таким образом, в частном случае симметричной огибающей мы имеем

$$\begin{aligned} \operatorname{Re}\{S(\omega)\} &= 2s^c(0) \cos \varphi a(\omega), \\ \operatorname{Im}\{S(\omega)\} &= 2s^c(0) \sin \varphi a(\omega). \end{aligned} \quad (6.5.49)$$

Тогда, если исключить из рассмотрения перекрывающиеся линии,

лоренцев сигнал чистого поглощения получается вычислением квадратного корня из спектра мощности (т. е. вычислением абсолютного значения):

$$|S|(\omega) = \{[\operatorname{Re}\{S(\omega)\}]^2 + [\operatorname{Im}\{S(\omega)\}]^2\}^{\frac{1}{2}} = 2s^e(0) a(\omega). \quad (6.5.50)$$

Поскольку обычно эхо не используется, в большинстве приложений сигнал для  $t < 0$  не определен. Однако определенную только для  $t > 0$  огибающую сигнала можно преобразовать в огибающую так называемого «псевдоэха». Если считать, что записанная для интервала времени  $0 < t < t^{\max}$  исходная огибающая сигнала спадает экспоненциально:

$$s^e(t) = s^e(0) \exp\{-\lambda t\}, \quad (6.5.51)$$

то лоренцева огибающая псевдоэха с шириной линии  $2\lambda_f$  получается после умножения сигнала на весовую функцию

$$h(t) = \exp\{+\lambda t\} \exp\{-|t - \frac{1}{2}t^{\max}| \lambda_f\}, \quad (6.5.52)$$

что дает модифицированную огибающую

$$s^{e'}(t) = s^e(0) \exp\{-|t - \frac{1}{2}t^{\max}| \lambda_f\}. \quad (6.5.53)$$

Учитывая частоту прецессии и начальную фазу, после фильтрации получаем

$$s(t) = s^e(0) \exp\{-|t - \frac{1}{2}t^{\max}| \lambda_f\} \exp\{i\omega_0 t\} \exp\{i\varphi\}. \quad (6.5.54)$$

Подстановкой  $t = t' + t^{\max}/2$  можно сдвинуть начало координат во временной области, что дает выражение

$$s(t' + \frac{1}{2}t^{\max}) = s^e(0) \exp\{-|t'| \lambda_f\} \exp\{i\omega_0 t'\} \exp\{i(\varphi + \frac{1}{2}\omega_0 t^{\max})\}, \quad (6.5.55)$$

которое, если не принимать во внимание зависящий от частоты фазовый множитель, совпадает с выражением (6.5.47). Комплексное фурье-преобразование в интервале  $-t^{\max}/2 < t' < t^{\max}/2$  (эквивалентном интервалу  $0 < t < t^{\max}$ ) приводит к спектру

$$S(\omega) = 2s^e(0) a(\omega) \exp\{i(\varphi + \frac{1}{2}\omega_0 t^{\max})\}. \quad (6.5.56)$$

Фазовый множитель можно исключить, если в соответствии с (6.5.50) вычислять абсолютное значение. Заметим, что для непрерывающихся линий такая процедура в отличие от рассмотренных в разд. 6.5.4 спектров абсолютных значений не ведет к ухудшению разрешения. Однако информация о *знаке* сигналов (что важно в 2М-экспериментах по переносу когерентности) теряется, поскольку все сигналы после такой обработки будут представлены только в моде положительного поглощения.

Для 2М-спектроскопии важную роль играет то обстоятельство, что псевдоэхо-фильтрация позволяет получать 2М-пики чистого поглощения даже тогда, когда ни один из описанных в разд. 6.5.3 методов неприменим. Так, например, лоренцев псевдоэхо 2М-фильтр для экспоненциально затухающих сигналов [выражение (6.5.37)] получается обобщением выражения (6.5.52) на два измерения:

$$h(t_1, t_2) = h_1(t_1) \cdot h_2(t_2), \quad (6.5.57)$$

где

$$h_1(t_1) = \exp\{+\lambda^{(e)}t_1\} \exp\{-|t_1 - \frac{1}{2}t_1^{\max}| \lambda^{(e)}\},$$

$$h_2(t_2) = \exp\{+\lambda^{(d)}t_2\} \exp\{-|t_2 - \frac{1}{2}t_2^{\max}| \lambda^{(d)}\}.$$

Недостатком получаемых таким образом 2М-пиков поглощения является то, что они снова не имеют цилиндрической симметрии (рис. 6.5.13, а). Этого недостатка можно избежать, если использовать гауссов псевдоэхо-фильтр

$$h_1(t_1) = \exp\{+\lambda^{(e)}t_1\} \exp\{-(t_1 - \frac{1}{2}t_1^{\max})^2(\sigma^{(e)})^2/2\},$$

$$h_2(t_2) = \exp\{+\lambda^{(d)}t_2\} \exp\{-(t_2 - \frac{1}{2}t_2^{\max})^2(\sigma^{(d)})^2/2\}, \quad (6.5.58)$$

который дает, как показано на рис. 6.5.13, б, формы пиков с цилиндрической или эллиптической симметрией.

Поскольку псевдоэхо-фильтры довольно сильно ослабляют сигнал при малых  $t_1$  и  $t_2$ , чувствительность значительно уменьшается. Поэтому для получения 2М-пиков чистого поглощения в любом случае, когда это возможно, рекомендуется использовать одну из процедур, рассмотренных в разд. 6.5.3.

## 6.6. Способы преобразования 2М-спектров

Для упрощения анализа 2М-спектров иногда приходится изменять их представление либо путем преобразования матрицы данных в памяти компьютера, либо заменой метода получения данных. Некоторые из описанных в этом разделе способов изменения представления спектров используют теорему подобия фурье-преобразований, основанную на соотношении (6.4.17), которая связывает преобразование частотных переменных и соответствующее преобразование временных переменных. Другие методы используют свойства симметрии 2М-спектров. Более перспективные методы основываются на распознавании характерных структур пиков, что в конечном итоге позволит достигнуть полностью автоматизированной интерпретации 2М-спектров.

### 6.6.1. Преобразование типа сдвига

В некоторых 2М-экспериментах получают спектры, пики которых не занимают всю имеющуюся частотную область. Такая ситуация показана на рис. 6.6.1: разность частот  $\omega_{iu}^{(e)} - \omega_{rs}^{(d)}$  ограничена, вследствие чего все сигналы расположены внутри полосы вблизи диагонали, в то время как сами частоты  $\omega_{iu}^{(e)}$  и  $\omega_{rs}^{(d)}$  могут принимать произвольные значения. Такая ситуация является типичной для го-моядерных корреляционных спектров (разд. 8.3.1) при отсутствии взаимодействий между ядрами с большой разностью химических сдвигов. Зонную структуру имеют также 2М  $J$ -спектры, полученные с помощью импульсной последовательности  $\pi/2 - t_1 - \pi - t_2$  (т. е. без периода рефокусировки [6.43]), и двухквантовые спектры двухспиновых систем [6.9, 6.44]. В таких случаях есть способ уменьшения ширины спектра по переменной  $\omega_1$ , который позволяет избежать потери информации из-за эффектов наложения.

Эффекты наложения по переменной  $\omega_1$  в спектре проявляются в тех случаях, когда для временной переменной  $t_1$  нарушается теорема о выборке, т. е. когда резонансная частота  $\omega_{iu}^{(e)}$  больше частоты Найквиста  $\omega_1^N = \pi/\Delta t_1$ , где  $\Delta t_1$  — приращение  $t_1$ . Если осуществить комплексное фурье-преобразование относительно  $t_1$ , то наложение дает кажущуюся частоту

$$\omega_{iu}^{(e)\text{каж}} = (\omega_{iu}^{(e)} + \omega_1^N)_{\text{mod}(2\omega_1^N)} - \omega_1^N. \quad (6.6.1)$$

Таким образом, кажущаяся частота в пределах интервала  $-\omega_1^N < \omega_{iu}^{(e)\text{каж}} < \omega_1^N$  получается вычитанием из  $\omega_{iu}^{(e)}$  величины  $2\omega_1^N = 2\pi/\Delta t_1$  целое число раз. Пример наложения виден на рис. 6.5.4: часть вы-

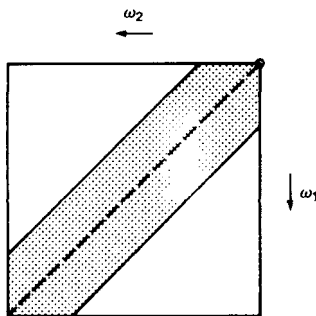


Рис. 6.6.1. Зонная структура, характерная для некоторых типов 2М-спектров: поскольку наибольшая разность резонансных частот  $\omega_{iu}^{(e)} - \omega_{rs}^{(d)}$ , между которыми имеются кросс-пики, ограничена, все сигналы оказываются сгруппированными в заштрихованной области.

тянутой неоднородно уширенной линии срезается на частоте Найквиста  $\omega_1 = -\omega_1^N$  и вновь появляется в нижней части спектра.

Устранение обсуждаемых эффектов методами коррекции наложения [6.12] возможно при условии, что полная ширина спектра по  $\omega_1$  превышает ширину частотной полосы, показанной на рис. 6.6.1. В этом случае для получения скорректированного на наложение спектра  $S'(\omega'_1, \omega_2)$  матрица экспериментальных данных  $S(\omega_1, \omega_2)$ , хранящаяся в памяти компьютера, сдвигается таким образом, что диагональ поворачивается и принимает горизонтальное положение. Скорректированный и исходный спектры связаны соотношением

$$S'(\omega'_1, \omega_2) = S(\omega_1, \omega_2),$$

где

$$\omega'_1 = \frac{1}{1 + |\chi|} [(\omega_1 + \chi\omega_2 + \omega_1^N)_{\text{mod}(2\omega_1^N)} - \omega_1^N]. \quad (6.6.2)$$

Соответствующий параметр сдвига  $\chi = -\kappa$  [см. выражение (6.5.11)]. В гомоядерной одноквантовой спектроскопии в зависимости от выбора  $N$  или  $P$  пиков обычно принимают  $\chi = \pm 1$ . Пример этого преобразования показан на рис. 6.6.2. Если гомоядерный

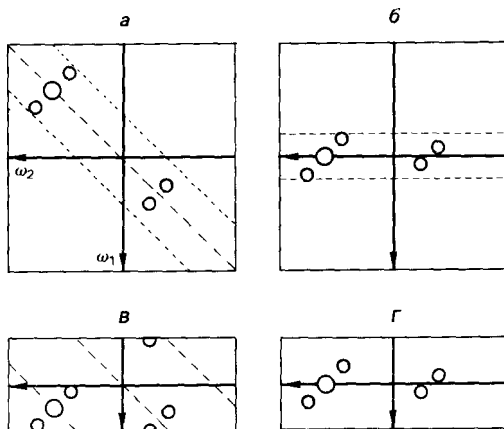


Рис. 6.6.2. Схематическое изображение 2М-спектров до и после коррекции на наложение. а — гомоядерный корреляционный 2М-спектр  $S(\omega_1, \omega_2)$ , полученный с использованием импульсной последовательности  $\pi/2 - t_1 - \pi - t_2$ , которая эквивалентна последовательности, применяемой в  $J$ -спектроскопии, но без фокусирующей задержки; сигналы соответствуют системе  $AX_2$ ; б — спектр  $S'(\omega'_1, \omega_2)$ , полученный из рис. а путем сдвига сигналов в соответствии с выражением (6.6.2) при параметре  $\chi = 1$ ; в — то же, что и на рис. а, но с меньшей частотой Найквиста  $\omega_1^N$ , что ведет к циклическому смещению сигналов из низкочастотной области в высокочастотную из-за эффекта наложения частот; г — спектр с коррекцией на наложение, полученный из рис. в с использованием выражения (6.6.2).

$J$ -спектр (разд. 7.2.1) получается с использованием последовательности  $\pi/2 - t_1 - \pi - t_2$  (т. е. без периода рефокусировки), то сигналы группируются в узкой зоне вдоль отрицательной диагонали (рис. 6.6.2, а). После преобразования сигналов в соответствии с выражением (6.6.2) получим обычное представление 2М  $J$ -спектра, в котором сигналы расположены в полосе по обе стороны от  $\omega_1 = 0$ . Эта процедура применима только при условии, что  $2\omega_1^N$  превышает ширину мультиплета с наибольшим расщеплением [6.43].

В зависимости от особенностей числового представления матрицы данных при выполнении преобразования, определяемого выражением (6.6.2), может понадобиться интерполяция. Этого можно избежать, если перед вычислением фурье-преобразования по  $t_1$  преобразовать частотно-временную область  $s(t_1, \omega_2)$  в модифицированную матрицу  $s'(t_1, \omega_2)$  [6.45]. Для получения пропорционального  $\omega_2$  сдвига частоты по координате  $\omega_1$  необходимо для каждой строки матрицы  $s(t_1, \omega_2)$  сделать линейную фазовую коррекцию вида

$$\varphi^{\text{корр}} = -\chi\omega_2 t_1. \quad (6.6.3)$$

Вообще говоря, различные преобразования фазы в смешанной частотно-временной области представляют собой удобную альтернативу непосредственному сдвигу сигналов в частотной 2М-области.

### 6.6.2. Регистрация с задержкой

В некоторых случаях, используя регистрацию с задержкой, можно осуществить «сдвиг» 2М-матрицы, аналогичный тому, который получается с помощью рассмотренных в разд. 6.6.1 способов.

При этом упоминавшийся выше эксперимент с применением последовательности  $\pi/2 - t_1 - \pi - t_2$  имеет своим аналогом хорошо известный в 2М  $J$ -спектроскопии эксперимент с последовательностью  $\pi/2 - t_1/2 - \pi - t_1/2 - t_2$  [6.46]. Аналогичная модификация гомоядерной корреляционной спектроскопии (COSY) ведет к спин-эхо корреляционной спектроскопии (SECSY) [6.12] с применением последовательности  $\pi/2 - t_1/2 - \beta - t_1/2 - t_2$ . Регистрация с задержкой применима также в многоквантовых экспериментах [6.9] и в гетероядерной корреляционной спектроскопии [6.14].

В общем случае задержку начала периода регистрации на интервал времени  $\chi t_1$  ( $\chi > 0$ ) можно интерпретировать по-другому, если переопределить период эволюции, включив в него часть интервала после периода смешивания

$$t'_1 = (1 + \chi)t_1. \quad (6.6.4)$$

В результирующем спектре пики появятся тогда на частотах  $\omega'_1$ :

$$\omega'_1 = \frac{1}{1 + \chi} (\omega_1 + \chi \omega_2). \quad (6.6.5)$$

Между методами коррекции на наложение и регистрации с задержкой имеется важное отличие, что можно заметить из рис. 6.6.3. Пути  $p = 0 \rightarrow -1 \rightarrow -1$  [«Р-пики» с параметром  $\kappa > 0$  в выражении 6.5.11] и  $p = 0 \rightarrow +1 \rightarrow -1$  [«N-пики»,  $\kappa < 0$ ] в традиционных корреляционных экспериментах без задержки дают симметричные относительно  $\omega_1 = 0$  сигналы. Тогда после вещественного косинусного фурье-преобразования получим пики в чистой моде (разд. 6.5.3.1), а последующая коррекция на наложение дает (сдвинутые) пики в чистой моде.

В противоположность этому в экспериментах с задержкой регистрации пути с  $\kappa = \pm 1$  дают несимметричные сигналы (рис. 6.6.3, б). По этой причине с помощью косинусного фурье-преобра-

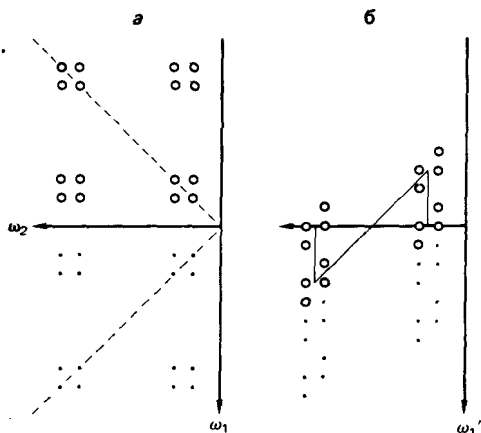


Рис. 6.6.3. Применение регистрации с задержкой в гомоядерной корреляционной спектроскопии. а — для последовательности  $\pi/2 - t_1 - \beta - t_2(\text{COSY})$ . Р- и N-пики, соответствующие путям переноса когерентности  $p = 0 \rightarrow -1 \rightarrow -1$  и  $p = 0 \rightarrow +1 \rightarrow -1$  в слабо связанной двухспиновой системе, обозначены соответственно точками и светлыми кружками. Спектры в чистой моде могут быть получены при помощи косинусного преобразования относительно  $t_1$ ; б — при использовании последовательности  $\pi/2 - t_1/2 - \beta - t_1/2 - t_2$  (SECSY) все сигналы сдвигаются на величину  $\omega'_1 = (\omega_1 + \omega_2)/2$  и более не образуют симметричные пары. Указанные точками сигналы обычно подавляются циклированием фазы и остаются только сигналы, обозначенные светлыми кружками. Отметим, что по  $\omega'_1$  разности между химическими сдвигами уменьшаются в 2 раза, в то время как мультиплетные расщепления остаются теми же.

зования относительно  $t_1$  невозможно устранить дисперсионные компоненты. Нежелательные пики с  $\kappa = +1$  («Р-пики») обычно подавляются циклическим изменением (циклированием) фазы [6.9, 6.12]. Большинство экспериментов с задержкой регистрации не позволяют получать пики в чистой моде, если не выполнить дополнительных преобразований, например с помощью  $z$ -фильтрации [6.62].

### 6.6.3. Приращение фазы, пропорциональное времени

Во многих 2М-экспериментах целесообразно сдвинуть резонансные частоты по переменной  $\omega_1$  таким образом, чтобы можно было выделить (со знаком) порядок  $p$  когерентности, эволюционирующий на интервале  $t_1$ .

Вначале мы опишем способ, который можно использовать в одномерной фурье-спектроскопии и который позволяет, не прибегая к регистрации комплексных данных, различать положительные и отрицательные частоты прецессии [6.47, 6.48]. В этом способе частоту передатчика можно установить в центре спектра и кажущиеся частоты прецессии сдвинуть только в одну сторону от несущей, выбирая компоненты сигнала по осям  $x$ ,  $y$ ,  $-x$  и  $-y$  последовательно. Для данного интервала времени выборки  $\Delta t$  получаем спад одного вещественного сигнала свободной индукции в виде

$$s(t) = \{s_x(0), s_y(\Delta t), -s_x(2\Delta t), -s_y(3\Delta t), \dots\}. \quad (6.6.6)$$

Но это сводится к приращению фазы между последовательными выборками на  $\pi/2$  или частотному сдвигу на  $\Delta\omega = \pi/(2\Delta t)$ , что эквивалентно сдвигу на половину частоты Найквиста для данного процесса выборки.

Этот же способ можно, разумеется, использовать и в случае 2М-спектров для переменной  $\omega_2$ . Применение этой идеи к переменной  $\omega_1$  естественным образом приводит нас к методу, называемому «приращением фазы, пропорциональным времени» (TPPI) [6.49, 6.50]. В этом методе фазу первого импульса (или в общем случае фазу preparatory пропегатора) увеличивают пропорционально  $t_1$ :

$$\varphi^{(\text{приг})} = \frac{\pi}{2N} \frac{t_1}{\Delta t_1}; \quad (6.6.7)$$

здесь параметр  $N$  определяет величину шага по частоте. Этот способ нельзя путать с методом циклирования фазы импульсов, который применяется для фильтрации путей переноса когерентности (разд. 6.3).

Фаза когерентности  $|t\rangle\langle u|$  с коэффициентом  $\sigma_{tu}$  из-за фазового сдвига (6.6.7) будет промодулирована как функция  $t_1$ :

$$\sigma_{tu}(t_1, \varphi^{(\text{приг})}) = \sigma_{tu}(t_1 = 0) \exp\{-i\omega_{tu}^{(e)} t_1 - \lambda_{tu}^{(e)} t_1\} \exp\{-ip_{tu} \varphi^{(\text{приг})}\}. \quad (6.6.8)$$

Определив

$$\omega^{(\text{TPPI})} = \varphi^{(\text{приг})} \frac{1}{t_1} = \frac{\pi}{2N\Delta t_1}, \quad (6.6.9)$$

коэффициент когерентности  $|t\rangle\langle u|$  в конце периода эволюции можно записать в виде

$$\sigma_{tu}(t_1) = \sigma_{tu}(t_1 = 0) \exp\{-i(\omega_{tu}^{(e)} + p_{tu}\omega^{(\text{TPPI})})t_1 - \lambda_{tu}^{(e)} t_1\}. \quad (6.6.10)$$

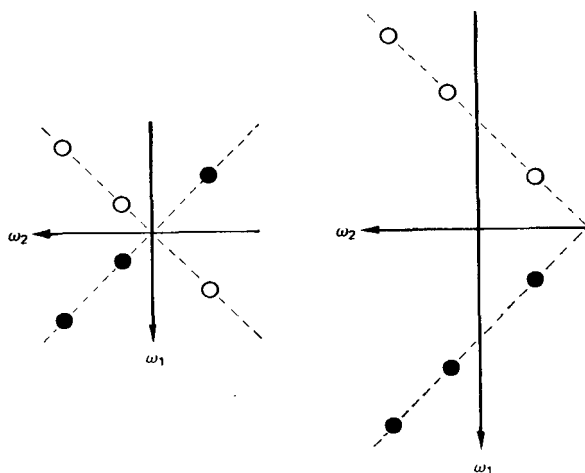
Таким образом, частота сигнала сдвигается:

$$\omega_1 = \omega_{tu}^{(e)} + p_{tu}\omega^{(\text{TPPI})}. \quad (6.6.11)$$

Заметим, что когерентности с противоположными порядками  $p$  и  $p' = -p$  дают сигналы с противоположно направленными сдвигами.

Эта идея нашла широкое распространение в многоквантовом ЯМР [6.49—6.51], где подходящий выбор  $N$  и  $\Delta t_1$  позволяет разделять различные порядки  $p = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$  по переменной  $\omega_1$  даже в тех случаях, когда из-за рефокусировки в середине периода эволюции все порядки имеют пренебрежимо малые эффективные химические сдвиги. Для того чтобы учесть все порядки  $-|p_{\max}| \dots |p_{\max}|$ , спектральный диапазон расширяют путем увеличения скорости выборки  $1/\Delta t_1$  в  $2|p_{\max}|$  число раз.

Этот же способ можно использовать для получения пиков в чистой моде посредством вычисления вещественного косинусного преобразования по  $t_1$  (разд. 6.5.3.1). В этом случае выбирают  $N = |p|$ , где  $p$  является порядком, который необходимо наблюдать (для когерентностей с  $p = \pm 1$  имеем  $\varphi^{(\text{приг})} = \pi(t_1/\Delta t_1)/2$ , что дает сдвиг частоты сигналов на половину частоты Найквиста). Такой сдвиг сигналов целесообразен в том случае, когда несущая частота расположена в пределах спектра, как показано на рис. 6.6.4. Сигналы  $R$ - и  $N$ -пиков сдвигаются в противоположных направлениях, поскольку они соответствуют порядкам  $p$  противоположных знаков. Очевидно, для того чтобы избежать эффекта отражения в ситуации, показанной на рис. 6.6.4, б, скорость выборки и частота Найквиста должны быть увеличены в два раза. Если симметричные сигналы имеют равные амплитуды, то пики в чистой моде (т. е. в  $2M$ -моде чистого поглощения или чистой дисперсии) получаются после вычисления вещественного фурье-преобразования относительно  $t_1$ .



**Рис. 6.6.4.** Применение пропорционального времени приращения фазы для разделения сигналов, обусловленных зеркальными путями переноса когерентности  $0 \rightarrow \pm p \rightarrow -1$ . Указаны диагональные мультиплеты в полученных комплексным фурье-преобразованием по обоим измерениям корреляционных 2М-спектрах трехспинной системы при несущей частоте, расположенной в пределах спектра. Светлые кружки соответствуют путям  $0 \rightarrow +1 \rightarrow -1$  (N-пики), а темные — путям  $0 \rightarrow -1 \rightarrow -1$  (P-пики). Эти два обычно перекрывающихся (слева на рисунке) класса сигналов можно разделить посредством осуществляемого по формуле (6.6.7) приращения фазы приготавительного импульса, т. е. когда  $\varphi^{(\text{приг})} = \pi t_1 / (2\Delta t_1)$  (результат представлен справа). Если амплитуды симметричны, то вещественное фурье-преобразование по  $t_1$  даст пики в чистой моде (разд. 6.5.3.1).

#### 6.6.4. Симметризация

Амплитуды и частотные координаты сигналов в 2М-спектрах подчиняются определенным правилам симметрии. В частности, гомоядерные корреляционные 2М-спектры (разд. 8.2) и обменные 2М-спектры (разд. 9.3 и 9.7) обычно симметричны относительно диагонали, т. е.  $S(\omega_1, \omega_2) = S(\omega_2, \omega_1)$ , что отражает симметрию процесса переноса когерентности на стадии смешивания.

Из общих соображений можно показать, что если применяется одиночный неселективный приготавительный импульс и если смешивающей последовательности соответствует пропагатор  $R$  с симметричным матричным представлением  $R_{\pi} = R_{tr}$  [выражение (6.2.14)], то корреляционные 2М-спектры оказываются симметричными. Из этого следует, что одиночный (возможно, составной) смешивающий импульс произвольной амплитуды и длительности всегда приводит к симметричным 2М-спектрам (неопубликованная работа К. Грайзингера, Г. Гемперла, О. У. Соренсена и Р. Р. Эрнста).

Симметрия может нарушиться в результате применения асимметричных смешивающих последовательностей, которые содержат периоды свободной прецессии с несколькими последовательными переносами, как, например, в «эстафетных» экспериментах (разд. 8.3.4). Симметрия также нарушается, если в подготовительном периоде имеются периоды свободной прецессии или селективные импульсы, что приводит к частотной модуляции начального состояния. Если задержка между последовательными экспериментами слишком мала для полного восстановления намагниченности, то это обуславливает зависимость начальных поляризаций от времени релаксации  $T_1$  различных спинов и может вести к асимметричности спектра. Очевидно, что процессы, которые аналогичны процессам, имеющим место в спектроскопии с фиксированным временем и развязкой по  $\omega_1$  (разд. 8.3.2), также ведут к асимметричным спектрам.

Если система первоначально находилась в состоянии динамического химического равновесия и перед первым неселективным РЧ-импульсом данного эксперимента продольная намагниченность, была в состоянии теплового равновесия, то симметрия кросс-пиков относительно диагонали

$$I_{AB}(\tau_m) = I_{BA}(\tau_m) \quad (6.6.12)$$

наблюдается также в двумерных обменных и NOE-спектрах (разд. 9.3 и 9.7). Выражение (6.6.12) является следствием принципа микроскопической обратимости и означает, что все существенные кросс-пики появляются симметричными парами.

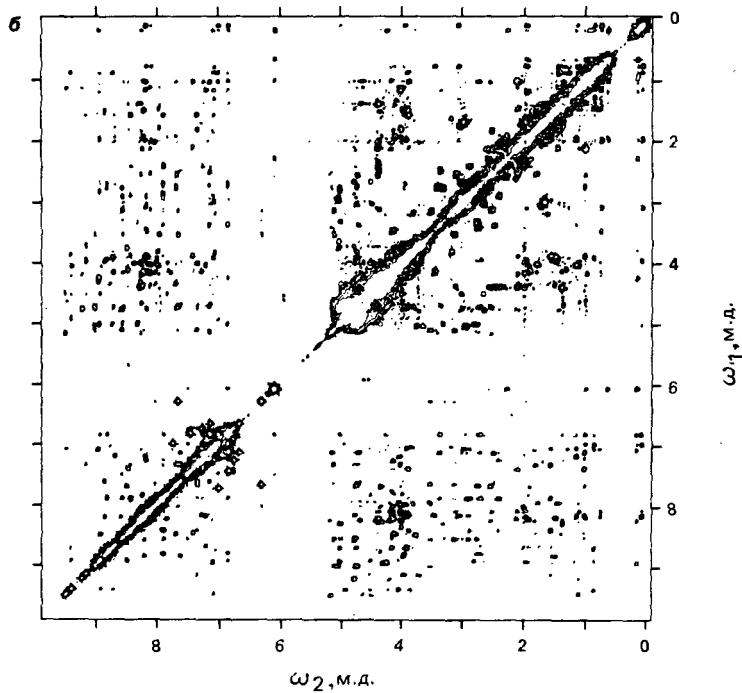
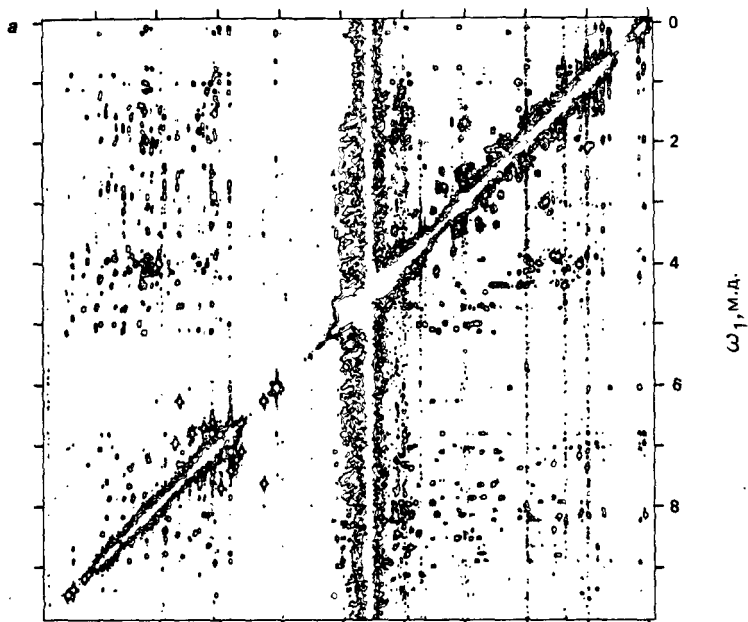
В многоквантовых 2М-спектрах обычно не наблюдается простая симметрия относительно (косой) диагонали (см. разд. 8.4), однако сигналы часто имеют трансляционную симметрию относительно сдвигов, параллельных оси  $\omega_2$ .

Были разработаны разнообразные способы симметризации, позволяющие использовать симметрию сигналов таким образом, что ложные шумовые выбросы устраняются, если они не обладают предполагаемой симметрией [6.52, 6.53].

1. В методе «триангуляционного» умножения каждая пара точек экспериментального спектра, которая расположена симметрично по обе стороны диагонали, заменяется их геометрическим средним:

$$S'(\omega_1, \omega_2) = [S(\omega_1, \omega_2) \cdot S(\omega_2, \omega_1)]^{\frac{1}{2}}. \quad (6.6.13)$$

Рис. 6.6.5. Влияние симметризации, проведенной в соответствии с формулой (6.6.14), на 2М NOE-спектр в моде абсолютного значения, полученного от протеинового семенного ингибитора IIA (молекулярная масса  $\approx 6500$ ) в  $H_2O$  с использованием последовательности  $\pi/2 - t_1 - \pi/2 - \tau_m - \pi/2 - t_2$  с временем смешивания  $\tau_m = 200$  мс. *a* — исходный спектр; *б* — симметризованный спектр. Отметим ярко выраженные на



. а гребни  $t_1$ -шума, в особенности артефакты вблизи  $\omega_2 = 4,6$  м.д., которые обусловлены резонансом  $H_2O$ . (Из работы [6.43].)

Эта схема применима к спектрам в режиме абсолютного значения, а также к 2М-спектрам в режиме чистого поглощения, если известно, что все сигналы положительны (например, чисто химический обмен или кросс-релаксация в пределе медленных движений).

2. Для спектров в фазочувствительной моде с положительными и отрицательными сигналами эффективным методом является сохранение только одной компоненты сигнала с наименьшей абсолютной амплитудой:

$$\begin{aligned} S'(\omega_1, \omega_2) &= S(\omega_1, \omega_2), \text{ если } |S(\omega_1, \omega_2)| \leq |S(\omega_2, \omega_1)|, \\ S'(\omega_1, \omega_2) &= S(\omega_2, \omega_1), \text{ если } |S(\omega_1, \omega_2)| > |S(\omega_2, \omega_1)|. \end{aligned} \quad (6.6.14)$$

Этот метод, который применим также к спектрам абсолютного значения, особенно эффективен при подавлении так называемого « $t_1$ -шума».

Следует иметь в виду, что эти методы являются нелинейными и ведут к возникновению корреляций между сигналом и шумом. Они не годятся для восстановления сильно зашумленных слабых сигналов, однако их полезно применять для подавления ложных шумовых выбросов, которые можно ошибочно принять за сигналы. На рис. 6.6.5 показан пример симметризации 2М NOE-спектра.

### 6.6.5. Распознавание структур

Более сложный подход к обработке 2М-спектров с целью упрощения их расшифровки основан на идентификации мультиплетов с помощью компьютерных процедур *распознавания структур*. Эти процедуры можно рассматривать как первый шаг на пути полной автоматизации анализа 2М-спектров. Распознавание структур может также приводить к лучшему подавлению шумов и артефактов в 2М-спектрах. В 1М-спектрах трудно отличить мультиплеты от случайного сочетания химических сдвигов. В противоположность этому в 2М-спектрах мультиплеты имеют достаточно высокую информативность, и процедуры распознавания структур в этом случае не дают ложную информацию.

Так, например, каждый из двух кросс-пигов, соответствующих двухспиновой системе в гомоядерных корреляционных 2М-спектрах (разд. 8.2), состоит из четырех сигналов, описываемых 16 частотными координатами. В более сложных спиновых системах избыточность информации, заключенной в мультиплетных структурах, еще выше: для  $N$  неэквивалентных спинов  $I = 1/2$  при конечных кон-

стантах взаимодействия необходимо определить только  $N(N+1)/2$  параметров (химические сдвиги и константы взаимодействия), в то время как корреляционный спектр, записанный со смешивающим импульсом  $\beta = \pi/2$ , содержит  $N(N-1)2^{2(N-1)}$  кросс-пиков, каждый с двумя координатами. При малых углах вращения (например,  $\beta = \pi/4$ ) реально наблюдаемое число кросс-пиков уменьшается до  $N(N-1)2^N$ . В этом случае применение процедур распознавания структур представляется перспективным.

В простой процедуре распознавания, описанной в работе [6.54], используется идентификация соответствующего *чередования знака* кросс-пиков в мультиплетных структурах. Алгоритм, лежащий в основе этой процедуры, состоит в следующем. В системах с невырожденными взаимодействиями кросс-пики сгруппированы в противофазные квадратные структуры (рис. 6.6.6, б), а в системах с эквивалентными ядрами появляются прямоугольные структуры. Задавая в разумных пределах диапазон изменения констант  $J$ -взаимодействия, просматриваем 2М-матрицу с целью поиска подходящих структур. При обнаружении надлежащего чередования знаков амплитуда запоминается в ячейке другой 2М-матрицы с уменьшенным количеством данных на месте расположения центра тяжести мультиплета кросс-пиков, а соответствующие константы  $J$ -взаимодейст-

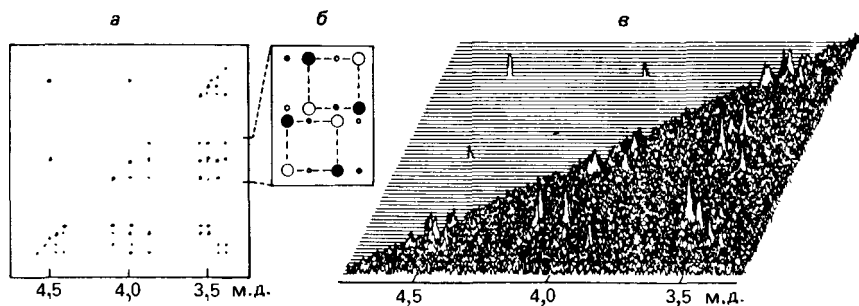


Рис. 6.6.6. Распознавание структур в гомоядерных корреляционных 2М-спектрах. а — нижний треугольник: спектр трехспиновой протонной системы АМХ 2,3-дибромпропеновой кислоты, полученный при использовании импульсной последовательности с двухквантовой фильтрацией  $\pi/2 - t_1 - \pi/4 - \pi/4 - t_2$  (разд. 8.3.3); верхний треугольник: полученный способом распознавания структур сокращенный спектр; б — схематически изображенная структура кросс-пиков, характерная для трехспиновых систем; темные и светлые кружки означают соответственно положительные и отрицательные сигналы; большие кружки соответствуют большим по амплитуде пикам при малых углах вращения РЧ-импульсов; в — распознавание структур в зашумленном спектре, полученном суммированием гауссова шума, генерированного компьютером, и экспериментального спектра на рис. а. Все имеющиеся смысл структуры идентифицированы правильно, в в шуме не было обнаружено каких-либо случайных структур. (Из работы [6.54].)

вия записываются в отдельной таблице. На рис. 6.6.6 показан пример распознавания структур в корреляционном 2М-спектре трехспиновой системы. Процедуры поиска применимы также в корреляционных 2М-спектрах с довольно низкими отношениями сигнал/шум. Эти методы можно усовершенствовать посредством обработки различных 2М-спектров, когда информация в одном спектре дополняет информацию, получаемую из другого спектра [6.54].

### 6.6.6. Одноканальная регистрация

До сих пор в данной главе мы предполагали, что комплексный сигнал  $s^+(t_1, t_2) = s_x(t_1, t_2) + i s_y(t_1, t_2)$  регистрируется за время  $t_2$  с помощью квадратурного фазового детектора. Это позволяет получить информацию о знаке резонансной частоты  $\omega_{rs}^{(d)}$ . Последующее комплексное фурье-преобразование по обоим измерениям дает 2М-спектр с четырьмя различными квадрантами.

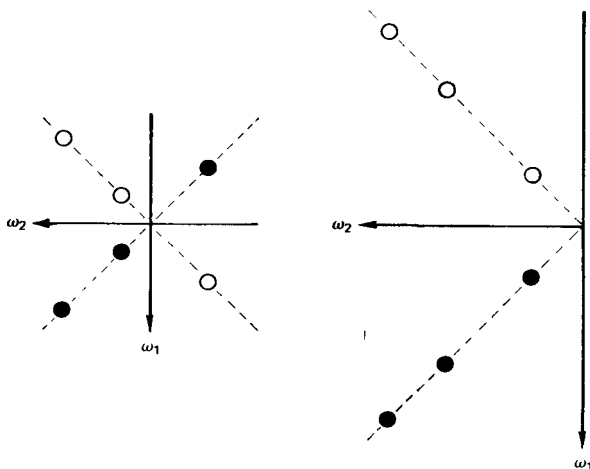
В некоторых случаях может оказаться доступной регистрация только вещественного сигнала  $s_x(t_1, t_2)$  с помощью одноканального фазового детектора. В этом случае несущая частота выбирается обычно такой, чтобы все резонансы  $\omega_{rs}^{(d)}$  были одного знака, и по  $t_2$  вычисляется вещественное преобразование. Одноканальная регистрация не является помехой для определения с помощью комплексного фурье-преобразования по  $t_1$  относительных знаков  $\omega_{ru}^{(e)}$  и  $\omega_{rs}^{(d)}$  (например, в 2М J-спектроскопии) или для получения спектров в чистой моде посредством вещественного фурье-преобразования по  $t_1$  (например, в корреляционной 2М-спектроскопии). На рис. 6.6.7 проиллюстрировано следствие такого подхода для схематически изображенного корреляционного 2М-спектра.

## 6.7. Операторы и виды мультиплетных структур в 2М-спектрах

Соотношение между мультиплетными структурами и произведениями декартовых операторов, содержащихся в разложении оператора плотности, мы рассматривали для 1М-спектроскопии в разд. 4.4.5 (см. рис. 4.4.6).

В случае 2М-спектроскопии рассмотрение можно провести аналогичным образом: комплексный сигнал

$$s^+(t_1, t_2) = \text{Tr} \left\{ \sigma(t_1, t_2) \sum_k I_k^- \right\} \quad (6.7.1)$$



**Рис. 6.6.7.** Квадратурная и одноканальная регистрация за период времени  $t_2$ . Как и на рис. 6.6.4, кружки означают диагональные мультиплеты в корреляционном 2М-спектре трехспиновой системы. Соответствующие зеркальным путям Р- и N-сигналы обозначены темными и светлыми кружками соответственно. *Слева:* несущая частота находится в пределах спектра, комплексный сигнал регистрируется квадратурным детектором и комплексное 2М фурье-преобразование дает четыре различающихся по информативности квадранта; два класса сигналов можно разделить с помощью описанного в разд. 6.6.3 метода пропорционального времени приращения фазы. *Справа:* с помощью одноканального детектора записывается вещественный сигнал, при этом несущая частота находится с одной стороны спектра вдоль  $\omega_2$ , сначала вычисляется вещественное фурье-преобразование относительно  $t_2$  и затем комплексное преобразование по  $t_1$ .

не равен нулю только для  $p$ -квантовой когерентности с  $p = -1$ , которая пропорциональна  $I_k^- = I_{kx} - iI_{ky}$ . Если  $\sigma(t_1, t_2 = 0)$  содержит произведение операторов вида  $2I_{kx}I_{lz}$ , которое, строго говоря, не наблюдаемо, то ко времени регистрации  $t_2$  этот член все же может эволюционировать таким образом, чтобы дать наблюдаемую синфазную когерентность, определяемую выражением (4.4.75) и ведущую к противофазному дублету по переменной  $\omega_2$ .

Мультиплетная структура по переменной  $\omega_1$  определяется гамильтонианом  $\mathcal{H}^{(e)}$  и типом подготовительной процедуры. Вообще говоря, произведениям декартовых операторов и связанной с ними зависимостью от  $t_1$  можно непосредственно поставить в соответствие определенные структуры 2М-сигналов.

Рассмотрим в качестве примера слагаемое оператора плотности  $\sigma(t_1, t_2 = 0) = -2I_{ky}I_{lz} \cos \Omega_k t_1 \sin \pi J_k t_1$ . Если регистрируется комплексный сигнал  $s^+(t_1, t_2)$ , описываемый выражением (6.7.1), то

имеется восемь членов, которые дают наблюдаемую намагниченность в период регистрации

$$\begin{aligned}\sigma^{\text{набл}}(t_1, t_2) &= I_{kx} \exp\{+i\Omega_k t_2\} \sin(\pi J_{kl} t_2) \cos(\Omega_k t_1) \sin(\pi J_{kl} t_1) = \\ &= -\frac{1}{8} I_{kx} \exp\{+i\Omega_k t_2\} [\exp(+i\pi J_{kl} t_2) - \exp(-i\pi J_{kl} t_2)] \times \\ &\quad \times [\exp(+i\Omega_k t_1) + \exp(-i\Omega_k t_1)] \times \\ &\quad \times [\exp(+i\pi J_{kl} t_1) - \exp(-i\pi J_{kl} t_1)].\end{aligned}\quad (6.7.2)$$

После 2М-фурье-преобразования получаем восемь пиков с координатами  $(\omega_1, \omega_2) = (\pm\Omega_k \pm \pi J, \Omega_k \pm \pi J)$  и амплитудами с чередующимися знаками, которые представлены пиками в смешанной моде, определяемыми выражением (6.5.10).

Аналогичным образом любому произведению операторов, содержащемуся в операторе плотности  $\sigma(t_1, t_2 = 0)$ , можно поставить в соответствие двумерный сигнал определенной структуры. Для сигналов, соответствующих некоторым произведениям и которые могут появиться в слабо связанных двухспиновых системах, в дальнейшем мы будем использовать схематические обозначения, показанные на рис. 6.7.1. В процессе получения этих структур была выбрана такая фазовая коррекция, чтобы после одномерного фурье-преобразования член  $I_{ky}$  давал одномерную лоренцеву форму линии чистого поглощения. Для обозначения моды, в которой представлены 2М-сигналы, применяются векторные диаграммы, которые поясняются на рис. 6.7.1.

Заметим, что в  $\sigma(t_1, t_2 = 0)$  операторы ( $I_{kx}$ ,  $2I_{ky}I_{lz}$ , и т. д.) обуславливают фазы по переменной  $\omega_2$ , а фазы по переменной  $\omega_1$  определяются тригонометрическими функциями. Для переменной  $\omega_2$  имеем

- $I_{kx}$ : синфазный дублет дисперсии,
- $I_{ky}$ : синфазный дублет поглощения,
- $I_{kx}I_{lz}$ : противофазный дублет дисперсии,
- $I_{ky}I_{lz}$ : противофазный дублет поглощения.

Для переменной  $\omega_1$  имеем

- $\cos \Omega_k t_1 \cos \pi J_{kl} t_1$ : синфазный дублет поглощения,
- $\sin \Omega_k t_1 \cos \pi J_{kl} t_1$ : синфазный дублет дисперсии,
- $\cos \Omega_k t_1 \sin \pi J_{kl} t_1$ : противофазный дублет дисперсии,
- $\sin \Omega_k t_1 \sin \pi J_{kl} t_1$ : противофазный дублет поглощения.

Координаты центров мультиплетов по оси  $\omega_1$  определяются химическими сдвигами, которые входят в аргумент тригонометрической функции, зависящей от переменной  $t_1$ , а по оси  $\omega_2$  — химическими

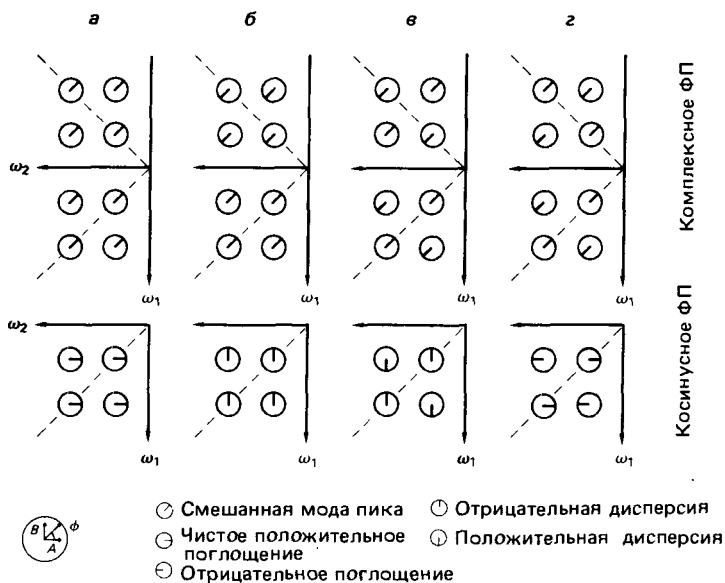


Рис. 6.7.1. Двумерные структуры сигналов, соответствующие типичным декартовым операторам в операторе плотности  $\sigma(t_1, t_2 = 0)$ . а —  $I_{ky} \cos \Omega_k t_1 \cos \pi J_{kl} t_1$ ; б —  $I_{kx} \sin \Omega_k t_1 \cos \pi J_{kl} t_1$ ; в —  $I_{kx} I_{lz} \cos \Omega_k t_1 \sin \pi J_{kl} t_1$ ; з —  $2I_{ky} I_{lz} \sin \Omega_k t_1 \sin \pi J_{kl} t_1$ .

Если относительно  $t_1$  (верхняя часть) вычисляется комплексное фурье-преобразование (ФП), то все пики имеют составные формы вида  $\pm [a(\omega_1)a(\omega_2) - d(\omega_1)d(\omega_2)]$ , соответствующие выражению (6.5.10). Косинусное фурье-преобразование (нижняя часть) дает 2М-моду чистого поглощения, если все сигналы в верхней части симметричны относительно  $\omega_1 = 0$  (т. е. одинаковые символы для обозначения положительных и отрицательных  $\omega_1$ ), а при несимметричных относительно  $\omega_1 = 0$  сигналах — 2М-моду чистой дисперсии.

сдвигами тех спинов, которым соответствуют поперечные компоненты в произведении операторов.

## 6.8. Чувствительность 2М-фурье-спектроскопии

Поскольку сама схема двумерных экспериментов по своему принципу требует значительного времени, особую важность имеют вопросы чувствительности. В данном разделе мы преследуем две цели. С одной стороны, провести сравнение чувствительностей спектроскопии в одном и двух измерениях, а с другой — указать пути оптимизации параметров 2М-экспериментов для достижения наибольшей чувствительности. Вычисления огибающей сигнала и случайного шума выполняются в полной аналогии с 1М-спектроскопией, как рассматривалось в разд. 4.3.

### 6.8.1. Огибающая сигнала

Рассмотрим 2М-пик, центр которого имеет координаты  $(\omega_1, \omega_2) = (\omega_{is}^{(e)}, \omega_{rs}^{(d)})$ . Соответствующий сигнал во временной области запишется в виде

$$s(t_1, t_2) = s^e(t_1, t_2) \exp\{-i\omega_{is}^{(e)}t_1\} \exp\{-i\omega_{rs}^{(d)}t_2\}, \quad (6.8.1)$$

где огибающая  $s^e(t_1, t_2)$  определяет форму пика в 2М-спектре. В простейшем случае сигнал спадает по двум измерениям экспоненциально со скоростями  $\lambda^{(e)} = 1/T_2^{(e)}$  и  $\lambda^{(d)} = 1/T_2^{(d)}$  [выражение (6.5.16)], как показано на рис. 6.5.5, а.

Наличие обусловленного внешним магнитным полем неоднородного уширения или непрерывного распределения химических сдвигов приводит к появлению на сигнале во временной области «ребня», определяемого выражением (6.5.14), что иллюстрируется на рис. 6.5.5, б. Для данного раздела важно то обстоятельство, что огибающая такого типа не может быть представлена как произведение сомножителей  $s^e(t_1) \cdot s^e(t_2)$ .

Поскольку под действием РЧ-импульсов происходит перенос только противофазной когерентности, во многих 2М-экспериментах кросс-пики появляются в виде противофазных мультиплетов [6.5, 6.57]. Если промежуток  $2\pi J$  между этими сигналами больше, чем ширина линии, то каждую компоненту мультиплета можно рассматривать независимо. Если же расщепление слабо выражено, то противофазные сигналы частично гасят друг друга. В таком случае целесообразно рассматривать огибающую сигнала  $s^e(t_1, t_2)$  всего мультиплета. Рассмотрим простейший случай противофазного дублета с  $\omega_1 = \Omega_k \pm \pi J$  и  $\omega_2 = \Omega_l \pm \pi J$ . Его огибающая записывается в виде

$$s^e(t_1, t_2) = s^e(0, 0) \sin \pi J t_1 \sin \pi J t_2 \exp\{-t_1/T_2^{(e)}\} \exp\{-t_2/T_2^{(d)}\} \quad (6.8.2)$$

и имеет нулевую интенсивность вдоль координатных осей  $t_1$  и  $t_2$ , как показано на рис. 6.8.1. На этом рисунке также показано, как местоположение окна зондирования позволяет «задействовать» различные части огибающей сигнала.

Предположим, что для повышения разрешения или чувствительности 2М-спектра функция сигнала  $s(t_1, t_2)$  умножается на соответствующую весовую функцию  $h(t_1, t_2)$ . Если пик поглощения симметричен, то его высота  $S$  в частотном 2М-спектре  $S(\omega_1, \omega_2)$  определяется объемом взвешенной огибающей. Пусть при получении сигнала во временной области было сделано  $M_1$  приращений по временной  $t_1$ , которая менялась от 0 до  $t_1^{\max}$ . Для каждого прираще-

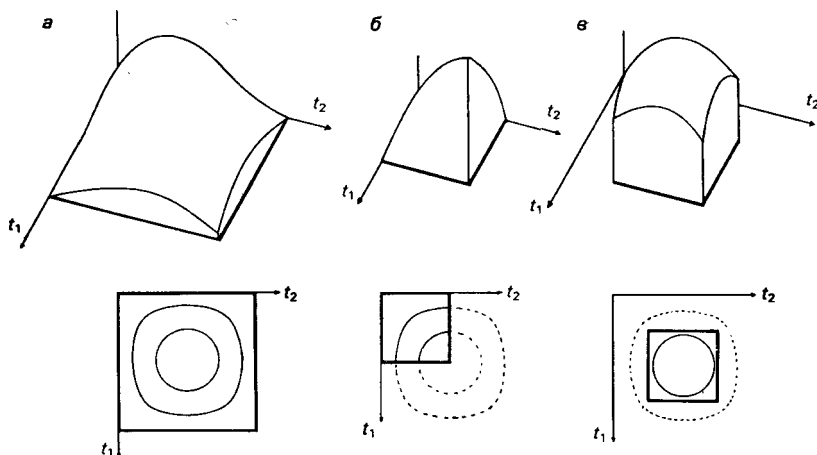


Рис. 6.8.1. *а* — описываемая выражением (6.8.2) функция огибающей сигнала  $s^e(t_1, t_2)$ , типичная для встречающихся в корреляционной 2М-спектроскопии плохо разрешенных противофазных дублетов. Вдоль осей  $t_1 = 0$  и  $t_2 = 0$  огибающая равна нулю. Если  $t_1^{\max}$  и  $t_2^{\max}$  ограничены (*б*), то можно увеличить значение средней огибающей сигнала, если ввести перед  $t_1 = 0$  и  $t_2 = 0$  такие специально подобранные задержки, чтобы «действующий объем» был более или менее симметричным (*в*) относительно максимума во временной области. Для ясности под каждым рисунком с объемным изображением дан схематический контурный чертеж. (Из работы [6.23].)

ния записываются  $n$  спадов свободной индукции, каждый из которых состоит из  $M_2$  выборок, а  $t_2$  меняется от 0 до  $t_2^{\max}$ . Тогда высоту сигнала  $S$  можно представить как сумму значений, умноженной на весовую функцию огибающей во временной области, взятых в точках выборки:

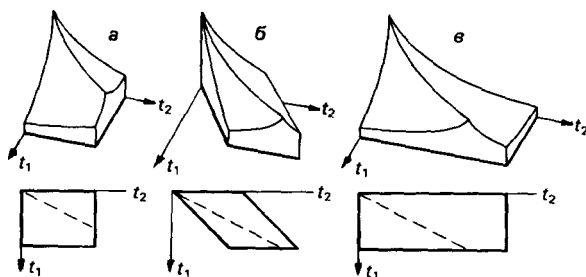
$$S = n \sum_{k=0}^{M_1-1} \sum_{l=0}^{M_2-1} s^e\left(k \frac{t_1^{\max}}{M_1}, l \frac{t_2^{\max}}{M_2}\right) h\left(k \frac{t_1^{\max}}{M_1}, l \frac{t_2^{\max}}{M_2}\right). \quad (6.8.3)$$

Используемые в большинстве практических ситуаций параметры позволяют заменить дискретную сумму интегралом, что дает

$$S = n \frac{M_1}{t_1^{\max}} \frac{M_2}{t_2^{\max}} \int_0^{t_1^{\max}} dt_1 \int_0^{t_2^{\max}} dt_2 s^e(t_1, t_2) h(t_1, t_2). \quad (6.8.4)$$

Самым важным фактором, влияющим на чувствительность 2М-спектра, является средняя амплитуда временного сигнала  $\overline{sh}$ , определяемая по аналогии с (4.3.4) выражением

$$\overline{sh} = \frac{1}{t_1^{\max}} \frac{1}{t_2^{\max}} \int_0^{t_1^{\max}} dt_1 \int_0^{t_2^{\max}} dt_2 s^e(t_1, t_2) h(t_1, t_2). \quad (6.8.5)$$



**Рис. 6.8.2.** Оптимизация описываемого выражением (6.8.5) действующего объема для огибающей сигнала  $s^e(t_1, t_2)$  с гребнем, определяемой выражением (6.5.14). Такая форма огибающей является типичной для компонент сигнала, на которые оказывают влияние эффекты эха переноса когерентности с определяемым выражением (6.5.11) параметром  $\kappa < 0$ . На всех трех диаграммах изображена одна и та же огибающая с  $\kappa = -2$ , соответствующая гомоядерному двухквантовому эксперименту или гипотетическому эксперименту по корреляции гетероядерных сдвигов с  $\gamma^{(1)} = 2\gamma^{(2)}$ . Гребень, соответствующий эху переноса когерентности, на проекциях указан штриховой линией. *а* — действующий объем, получаемый в случае, когда  $t_1^{\max}$  и  $t_2^{\max}$  ограничены вследствие лимитированного объема памяти; *б* — в случае резко выраженного гребня, обусловленного эхом переноса когерентности, действующий объем можно увеличить, если перед моментом  $t_2 = 0$  ввести задержку  $\chi t_1$ ; *в* — при неограниченном объеме памяти для пространства данных действующий объем можно увеличить путем расширения пределов значений  $t_2^{\max}$ . (Из работы [6.23].)

При этом высота пика  $S$  в частотной области дается выражением

$$S = nM_1M_2\overline{sh}, \quad (6.8.6)$$

которое аналогично выражению (4.3.5) для 1М-эксперимента. Таким образом, сигнал  $S$  пропорционален полному числу записанных выборок и средней в пределах  $0 < t_1 < t_1^{\max}$  и  $0 < t_2 < t_2^{\max}$  высоте «действующего объема» временного сигнала, умноженного на весовую функцию. На рис. 6.8.1 и 6.8.2 показано, как для данной функции огибающей посредством соответствующего выбора границ во временной области можно определить различные действующие объемы.

### 6.8.2. Тепловой шум и $t_1$ -шум

В 2М-спектрах хаотичный шум обусловлен главным образом источниками теплового шума в приемных цепях, а также нестабильностями аппаратуры, которые дают так называемый « $t_1$ -шум».

Этот шум возникает из-за изменений экспериментальных условий от эксперимента к эксперименту в данной 2М-серии, что ведет к нерегулярным флуктуациям сигнала как функции  $t_1$ . В 2М-спектре результирующие шумовые полосы появляются параллельно оси  $\omega_1$

и сильно зависят от технических характеристик аппаратуры. Типичный 2М-спектр с ярко выраженным  $t_1$ -шумом показан на рис. 6.6.5. Во многих случаях  $t_1$ -шум для различных резонансов по переменной  $\omega_2$  коррелирован. Тогда при определенных условиях его можно частично подавить, если комбинировать в 2М-спектре сечения, параллельные оси  $\omega_1$  [6.58, 6.59]. В некоторых случаях  $t_1$ -шум можно уменьшить расфокусировкой нежелательных компонент сигнала в градиентах магнитного поля с последующим выбором необходимых путей переноса когерентности посредством импульсов градиента статического или РЧ-поля [6.51, 6.60, 6.63], а не циклированием фазы [6.9, 6.10].

Ниже будем рассматривать только тепловой случайный шум. Среднеквадратичная амплитуда теплового шума во временной области определяется выражением (4.3.7). Так же, как и в выражении (4.3.8), весовая функция  $h(t_1, t_2)$  обуславливает временную зависимость среднеквадратичной амплитуды шума  $\sigma_n$ :

$$\sigma_n(t_1, t_2) = F^{\frac{1}{2}} \rho_n |h(t_1, t_2)|, \quad (6.8.7)$$

где  $F$  — полная полоса пропускания квадратурного приемника, равная удвоенной частоте среза  $f_c$  фильтра низких частот.

Среднеквадратичная амплитуда шума  $\sigma_n$  в частотной области является результатом суммирования вкладов всех  $nM_1M_2$  накопленных в эксперименте точек временной области. С учетом весовой функции  $h(t_1, t_2)$  это дает

$$\sigma_n = (nM_1M_2F)^{\frac{1}{2}} [\overline{h^2}]^{\frac{1}{2}} \rho_n. \quad (6.8.8)$$

Здесь  $[\overline{h^2}]^{1/2}$  — среднеквадратичная амплитуда весовой функции, определяемая выражением

$$\overline{h^2} = \frac{1}{t_1^{\max}} \frac{1}{t_2^{\max}} \int_0^{t_1^{\max}} dt_1 \int_0^{t_2^{\max}} dt_2 h(t_1, t_2)^2. \quad (6.8.9)$$

Чтобы избежать увеличения амплитуды шума из-за наложения высокочастотного шума на низкочастотную область, целесообразно установить частоту среза  $f_c$  фильтра низких частот равной частоте Найквиста процесса выборки, что дает

$$F = 2f_c = 1/\Delta t_2 = M_2/t_2^{\max}, \quad (6.8.10)$$

как и в случае 1М-спектроскопии [выражение (4.3.11)].

### 6.8.3. Чувствительность

Отношение сигнал/шум для 2М-спектра находится из (6.8.6), (6.8.8)

и (6.8.10):

$$S/\sigma_N = (nM_1 t_2^{\max})^{\frac{1}{2}} \frac{\bar{s} \hbar}{[\hbar^2]^{\frac{1}{2}} \rho_n}. \quad (6.8.11)$$

Очевидно, что с увеличением числа экспериментальных сканирований  $nM_1$  отношение сигнал/шум увеличивается. Чтобы получить выражение для стандартной чувствительности, рассмотрим по аналогии с выражением (4.3.17) отношение сигнал/шум в единицу времени. Полное время  $T_{\text{полн}}$  для накопления массива данных 2М-матрицы равно

$$T_{\text{полн}} = nM_1 T; \quad (6.8.12)$$

здесь  $T$  — среднее время каждого сканирования, включающее время ожидания между отдельными экспериментами (см. рис. 4.3.1). Это дает следующее выражение для отношения сигнал/шум в единицу времени (ниже называемого просто «чувствительностью»)

$$\frac{S}{\sigma_N T_{\text{полн}}^{\frac{1}{2}}} = \frac{\bar{s} \hbar}{[\hbar^2]^{\frac{1}{2}}} \left[ \frac{t_2^{\max}}{T} \right]^{\frac{1}{2}} \frac{1}{\rho_n}, \quad (6.8.13)$$

где  $t_2^{\max}$  — коэффициент использования приемника. В случае когда взвешивание не делается, выражение (6.8.13) принимает более простой вид:

$$\frac{S}{\sigma_N T_{\text{полн}}^{\frac{1}{2}}} = \left[ \frac{t_2^{\max}}{T} \right]^{\frac{1}{2}} \frac{\bar{s}}{\rho_n}. \quad (6.8.14)$$

Оптимальная чувствительность достигается, как обычно, при использовании согласованной весовой функции  $h(t_1, t_2) \sim s^e(t_1, t_2)$ , [6.34, 6.35]. В этом случае получаем

$$\left[ \frac{S}{\sigma_N T_{\text{полн}}^{\frac{1}{2}}} \right]_{\text{согл}} = \left[ \frac{t_2^{\max}}{T} \right]^{\frac{1}{2}} \frac{[\overline{s^2}]^{\frac{1}{2}}}{\rho_n}, \quad (6.8.15)$$

причем

$$\overline{s^2} = \frac{1}{t_1^{\max}} \frac{1}{t_2^{\max}} \int_0^{t_1^{\max}} dt_1 \int_0^{t_2^{\max}} dt_2 s^e(t_1, t_2)^2. \quad (6.8.16)$$

#### 6.8.4. Сравнение чувствительности

##### в одно- и двумерных экспериментах

Чтобы сравнить оптимальные чувствительности в 1М-экспериментах [выражение (4.3.20)] и в 2М-экспериментах [выражение (6.8.15)], положим  $t_1^{\max} = t_2^{\max}$ , считая, что по переменной  $\omega_2$  должно быть достигнуто такое же разрешение, как и в 1М-эксперименте. При равенстве полных длительностей обоих экспериментов получаем

следующее отношение чувствительностей:

$$\frac{\text{2М-чувствительность}}{\text{1М-чувствительность}} = \frac{[s^2(2D)]^{\frac{1}{2}}}{[s^2(1D)]^{\frac{1}{2}}}. \quad (6.8.17)$$

Таким образом, отношение чувствительностей полностью определяется средней мощностью сигнала, задаваемой среднеквадратичным значением огибающей сигнала в двух экспериментах [выражения (4.3.21) и (6.8.16)].

Если в 2М-эксперименте огибающую можно записать в виде произведения двух функций

$$s^e(t_1, t_2) = s_1^e(t_1) \cdot s_2^e(t_2), \quad (6.8.18)$$

где функция  $s_2^e(t_2)$ , как правило, тождественна огибающей  $s^e(t)$  в соответствующем 1М-эксперименте, то для сравнения чувствительностей получим более простое выражение

$$\frac{\text{2М-чувствительность}}{\text{1М-чувствительность}} = \left[ \frac{1}{t_1^{\max}} \int_0^{t_1^{\max}} dt_1 s_1^e(t_1)^2 \right]^{\frac{1}{2}}. \quad (6.8.19)$$

Из этого выражения следует, что можно добиться одинаковой чувствительности в 1М- и 2М-экспериментах [6.35] при условии, что выполняются следующие требования:

1)  $s_1^e(t_1)$  равно единице, т. е. в период эволюции  $t_1$  можно пренебречь поперечной релаксацией и неоднородным затуханием;

2) аппаратура достаточно стабильная, чтобы можно было не учитывать  $t_1$ -шум;

из 6.8.19 следует еще одно не совсем очевидное условие, которое требует, чтобы

3) число пиков в двух экспериментах было одинаковым, т. е. чтобы интенсивность линии 1М-спектра не «размывалась» в 2М-спектре по нескольким пикам.

Критерий 1 означает низкое разрешение по  $t_1$ . Необходимо принимать во внимание тот факт, что в 2М-спектроскопии стремление достигнуть высокого разрешения по  $t_1$  ведет к небольшому проигрышу в чувствительности. Критерий 3 выполняется только для 2М  $J$ -спектров слабо связанных систем, тогда как в корреляционных, многоквантовых и обменных 2М-экспериментах необходимо учитывать неизбежную потерю чувствительности. Однако сравнения такого рода не могут учесть значительно более высокую информативность 2М-спектров. Во многих случаях необходимо провести очень большое число 1М-экспериментов, чтобы получить

такую же информацию, т. е. информативность 2М-экспериментов в единицу времени гораздо выше даже при более низкой чувствительности.

### 6.8.5. Оптимизация двумерных экспериментов

Выражения (6.8.11)—(6.8.16) не содержат в явном виде указания на то, что начальная амплитуда сигнала  $s^e(0,0)$  и, следовательно,  $\bar{s}$  являются функциями задержки между последовательными экспериментами, необходимой для восстановления равновесного состояния к началу каждого из них. Чтобы устранить интерференцию между последовательными экспериментами, приводящую к  $t_1$ -шуму в частотной области, следует устанавливать задержку порядка  $3T_1$ . Мы будем считать среднее время  $T$  на один эксперимент как постоянную для данного эксперимента и сосредоточим свое внимание на оптимизации параметров  $M_1$ ,  $M_2$ ,  $t_1^{\max}$  и  $t_2^{\max}$ .

В зависимости от типа метода, применяемого в 2М-экспериментах, можно различать два простых случая: а именно, когда необходимое разрешение по переменной  $\omega_1$  сравнимо с естественной шириной линии, что встречается довольно редко, и значительно более низкое разрешение, вполне достаточное во многих случаях.

#### 6.8.5.1. Низкое разрешение по частоте $\omega_1$

Если по переменной  $\omega_1$  допустимо низкое разрешение, например в гетероядерной корреляционной спектроскопии сдвига (разд. 8.5), в экспериментах по установлению углерод-углеродных связанностей (разд. 8.4.2), а также в обменных 2М-экспериментах (гл. 9), то спад огибающей сигнала в интервале  $0 < t_1 < t_1^{\max}$  незначителен и можно считать, что огибающая сигнала имеет вид

$$s^e(t_1, t_2) = s^e(0, 0) \exp\{-t_2/T_2^{(d)}\}. \quad (6.8.20)$$

Согласованная фильтрация требуется только по переменной  $t_2$ , а по  $t_1$  достаточно применить окно с функцией аподизации (см. разд. 4.1.3.1). В результате получаем следующее выражение для чувствительности:

$$\left(\frac{S}{\sigma_N T_{\text{полн, согл}}^{\frac{1}{2}}}\right) = \frac{\bar{h}_1}{[h_1^2]^{\frac{1}{2}}} \frac{s(0, 0)}{\rho_n} \left[\frac{T_2^{(d)}}{2T}\right]^{\frac{1}{2}} [1 - \exp\{-2t_2^{\max}/T_2^{(d)}\}]^{\frac{1}{2}} \quad (6.8.21)$$

где

$$\bar{h}_1 = \frac{1}{t_1^{\max}} \int_0^{t_1^{\max}} h_1(t_1) dt_1 \quad (6.8.22)$$

и

$$\overline{h_1^2} = \frac{1}{t_1^{\max}} \int_0^{t_1^{\max}} h_1(t_1)^2 dt_1. \quad (6.8.23)$$

Если память системы обработки данных ограничена, целесообразно добиться возможно меньшего числа строк  $M_1$  в матрице данных, минимизируя как  $t_1^{\max}$ , так и скорость выборки (с учетом необходимого частотного диапазона). Высвобожденная таким образом область данных может быть использована для увеличения точек выборки по переменной  $t_2$  [6.55, 6.56].

Из выражения (6.8.21) следует, что аподизация в период эволюции ведет к незначительной потере в чувствительности, которая определяется множителем  $\overline{h_1}/[\overline{h_1^2}]^{1/2}$ . Подходящие функции аподизации рассматриваются в разд. 4.1.3.1. Косинусная аподизация, например, обуславливает понижение чувствительности на 10% и уменьшает вигли до 6,7% максимальной величины пика (см. рис. 4.1.5). Гауссова же аподизация с применением функции  $h_1(x) = \exp\{-3x^2\}$  уменьшает вигли до величины менее 1%, но дает при этом 15%-ную потерю в чувствительности [6.61].

#### 6.8.5.2. Высокое разрешение по частоте $\omega_1$

В некоторых приложениях 2М-спектроскопии, например для точного измерения констант связи, химических сдвигов или ширин линий, имеется необходимость в высоком разрешении по  $\omega_1$ , сравнимом или превышающем собственную ширину линии.

Для огибающей сигнала, экспоненциально спадающей по двум временным координатам с постоянными времени  $T_2^{(e)}$  и  $T_2^{(d)}$ , чувствительность без фильтрации дается выражением

$$\frac{S}{\sigma_N T_{\text{полн}}^{\frac{1}{2}}} = \frac{s(0, 0)}{\rho_N T^{\frac{1}{2}}} \frac{T_2^{(e)}}{t_1^{\max}} \frac{T_2^{(d)}}{(t_2^{\max})^{\frac{1}{2}}} \times \left[ 1 - \exp\left(-\frac{t_1^{\max}}{T_2^{(e)}}\right) \right] \left[ 1 - \exp\left(-\frac{t_2^{\max}}{T_2^{(d)}}\right) \right]. \quad (6.8.24)$$

Чувствительность без фильтрации наибольшая при  $t_2^{\max} = 1,3 T_2^{(d)}$  и  $t_1^{\max} \rightarrow 0$ .

При согласованной фильтрации по обоим частотным координатам чувствительность записывается в виде

$$\left( \frac{S}{\sigma_N T_{\text{полн}}^{\frac{1}{2}}} \right)_{\text{согл}} = \frac{s(0, 0)}{2\rho_N T^{\frac{1}{2}}} \times \left\{ \frac{T_2^{(e)} T_2^{(d)}}{t_1^{\max}} \left[ 1 - \exp\left(-\frac{2t_1^{\max}}{T_2^{(e)}}\right) \right] \left[ 1 - \exp\left(-\frac{2t_2^{\max}}{T_2^{(d)}}\right) \right] \right\}^{\frac{1}{2}}. \quad (6.8.25)$$

В этом случае при увеличении  $t_2^{\max}$  чувствительность неограниченно возрастает, однако условия максимума все еще требуют  $t_1^{\max} \rightarrow 0$ . Ясно, что если мы хотим повысить разрешение по  $\omega_1$  за счет увеличения  $t_1^{\max}$ , то это приведет к уменьшению чувствительности в единицу времени.

В тех случаях, когда огибающая сигнала спадает не монотонно по двум временным переменным, необходимо проявлять осторожность в подходе к вопросу о выборе интервалов  $0 < t_1 < t_1^{\max}$  и  $0 < t_2 < t_2^{\max}$ , которые должны давать наибольший объем функции сигнала. При необходимости в экспериментальные импульсные последовательности вводятся задержки. Если рассматривается эхо переноса когерентности (рис. 6.8.2), то может оказаться целесообразным введение задержки вначале регистрации по переменной  $t_2$  на величину  $\chi t_1$ , так чтобы эхо переноса когерентности оказалось в «действующем» объеме для данного эксперимента. В случае когда главным является получение высокой чувствительности, не рекомендуется устанавливать начало регистрации на вершине гребня, поскольку это влечет за собой уменьшение действующего объема в нарастающей части огибающей. То, насколько оправдывает себя применение схем с задержкой регистрации, зависит от «резкости» эха переноса когерентности, а также от практических ограничений на  $t_2^{\max}$ , налагаемых емкостью памяти используемой системы обработки данных.

Поскольку сам по себе процесс переноса когерентности обуславливает появление кросс-пиков в противофазе, в корреляционной 2М-спектроскопии (гл. 8) существенным является высокое разрешение по обоим измерениям. На рис. 6.8.1 показана соответствующая этим кросс-пикам огибающая во временной области, описываемая выражением (6.8.2). Для получения оптимальной чувствительности необходимо, чтобы расположенные вблизи точки  $t_1 = t_2 \approx (2J)^{-1}$  максимумы этих огибающих попали в действующий объем. Для этого окно регистрации следует расположить так, как показано на рис. 6.8.1, в.

### 6.8.5.3. Практические рекомендации

С точки зрения оптимизации чувствительности важную роль играют только следующие параметры: время спин-решеточной релаксации  $T_1$ , форма огибающей сигнала  $s^e(t_1, t_2)$ , весовая функция  $h(t_1, t_2)$  и требуемое разрешение по двум измерениям, определяемое максимальными значениями  $t_1^{\max}$  и  $t_2^{\max}$ . Для оптимизации чувствительности в 2М-экспериментах могут оказаться полезными следующие рекомендации [6.23].

1. Проведите оценку средних значений времен спин-решеточной релаксации и функций огибающей сигнала  $s^e(t_1, t_2)$ .

2. Выберите соответствующее время задержки между экспериментами. Чтобы избежать проблем, связанных с  $t_1$ -шумом, возникающим из-за эффектов насыщения, время задержки выбирают, как правило, больше времени спин-решеточной релаксации  $T_1$ . Это определяет среднее время  $T$  на один эксперимент.

3. Используйте по возможности минимальное разрешение по переменной  $\omega_1$ , которое удовлетворяет требованиям, предъявляемым к эксперименту. Это позволяет определить значение  $t_1^{\max}$ .

4. При ограниченной памяти для хранения данных важно минимизировать число накапливаемых по переменной  $t_1$  строк  $M_1$  посредством использования наименьшей возможной скорости выборки по  $t_1$ . Однако если массив данных неограничен, то изменение скорости выборки не дает увеличения чувствительности в единицу времени.

5. Число выборок  $M_2$  и интервал  $t_2^{\max}$  должны быть по возможности максимальными в пределах ограничения  $t_2^{\max} < T$ . Если для устранения эффектов наложения на низкочастотную область высокочастотного шума перед аналогово-цифровым преобразованием применяется аналоговая фильтрация сигнала, то скорость выборки по этой переменной не влияет на чувствительность.

6. В тех случаях, когда огибающая исследуемого сигнала спадает не монотонно, для локализации максимума сигнала в пределах интервалов  $0 < t_1 < t_1^{\max}$ ,  $0 < t_2 < t_2^{\max}$  может оказаться целесообразным введение задержки в импульсную последовательность.

7. Оптимальная чувствительность достигается умножением временного сигнала на весовую функцию  $h(t_1, t_2)$ , согласованную по форме с двумерной огибающей  $s^e(t_1, t_2)$  во временной области.

## Двумерное разделение взаимодействий

### 7.1. Основные принципы

Интерпретация ЯМР-спектров жидкостей и твердых тел нередко затрудняется из-за перекрывания резонансных сигналов сложной формы. Если гамильтониан составлен из членов, учитывающих взаимодействия различной физической природы, такие, как химический сдвиг, дипольные или скалярные спин-спиновые взаимодействия, то, рассматривая эти взаимодействия по взаимно-ортогональным частотным осям, можно получить спектр, более удобный для восприятия. При этом в отличие от экспериментов со спиновой развязкой упрощение спектра не приводит к потере информации. Переход к двумерному представлению сохраняет число линий в спектре постоянным. Главное преимущество 2М-спектроскопии заключается в возможности расшифровки перекрывающихся сигналов.

Разделение взаимодействий в 2М-спектроскопии можно сравнить с двумерной хроматографией. В одномерной тонкослойной хроматограмме или хроматограмме на бумаге разделение составных частей смеси при элюировании тем или иным растворителем часто оказывается неполным. Полного разделения компонентов можно достичь при элюировании исследуемого вещества вторым растворителем в направлении, перпендикулярном исходному.

В ЯМР-спектроскопии вместо двух растворителей для периодов эволюции и регистрации подбирают два эффективных гамильтониана  $\mathcal{H}^{(e)}$  и  $\mathcal{H}^{(d)}$  такого вида, который обеспечивает однозначную идентификацию каждой линии.

Простейший пример 2М-спектра приведен на рис. 7.1.1. В нормальном спектре  $^{13}\text{C}$  с подавленными протон-углеродными скалярными взаимодействиями, изображенном в верхней части рисунка вдоль оси  $\omega_2$ , перекрывающиеся мультиплеты можно расшифровать посредством разделения сигналов по их химическому сдвигу в направлении  $\omega_1$ . В этом случае  $\mathcal{H}^{(e)} = \sum_k \Omega_k S_{kz}$  и  $\mathcal{H}^{(d)} = \sum_k \Omega_k S_{kz} + \sum_{kl} 2\pi J_{kl} S_{kz} I_{lz}$  + члены, относящиеся только к протонной спиновой системе. При взаимной перестановке гамильтонианов информация, содержащаяся в  $\omega_1$ - и  $\omega_2$ -областях, просто поменяется местами [7.1].

На рис. 7.1.2 приведен типичный пример гомоядерного двумерного  $J$ -спектра. В случае слабого взаимодействия  $\omega_1$ -область содержит

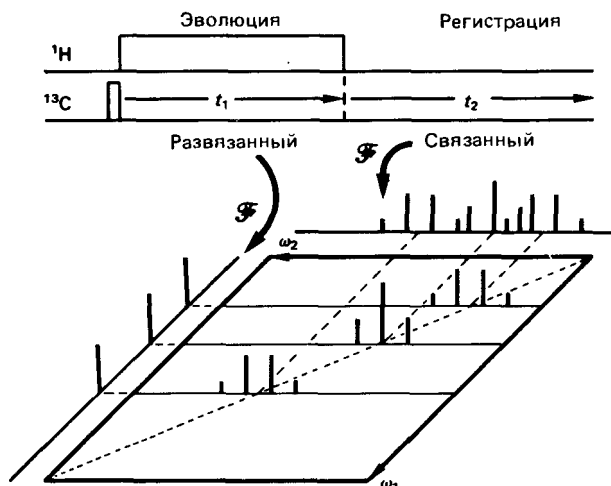


Рис. 7.1.1. Простой пример двумерного разделения: спектр  $^{13}\text{C}$  с неподавленными протон-углеродными взаимодействиями и перекрывающимися мультиплетами можно расшифровать с помощью 2М-спектра, в котором  $\omega_1$ -область содержит информацию только о химических сдвигах, а в  $\omega_2$ -области проявляются как константы взаимодействия, так и химические сдвиги. Этого можно достичь при включении широкополосной развязки в период эволюции  $t_1$ .

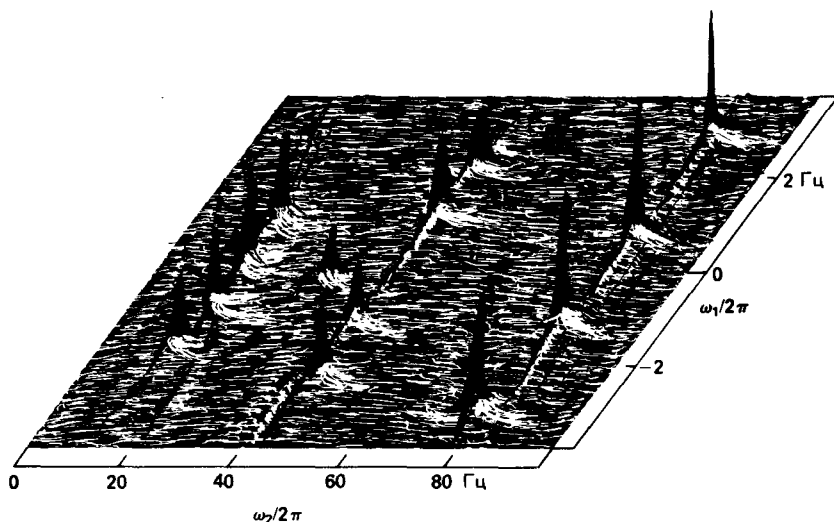


Рис. 7.1.2. Двумерный  $J$ -спектр метилового эфира 2-фурановой кислоты, полученный с помощью схемы, приведенной на рис. 7.2.1, а. Проекция на ось  $\omega_2$  соответствует обычному 1М-спектру с тремя сигналами, определяемыми химическими сдвигами протонов цикла и их взаимодействиями, а по оси  $\omega_1$  наблюдаются только скалярные взаимодействия (дублет дублетов для каждой позиции).

информацию только о константах спин-спинового взаимодействия ( $\mathcal{H}^{(e)} = \sum 2\pi J_{kl} I_{kz} I_{lz}$ ), а вдоль координаты  $\omega_2$  проявляются как константы взаимодействия, так и химические сдвиги ядер ( $\mathcal{H}^{(d)} = \sum \Omega_k I_{kz} + \sum 2\pi J_{kl} I_{kz} I_{lz}$ ). В разд. 7.2.1 мы рассмотрим гомоядерные системы более подробно.

Эксперименты с двумерным (2М) разделением взаимодействий проводятся по общей схеме, обсуждавшейся в разд. 6.1 и 6.2. Однако в данном случае в смешивающих импульсах нет необходимости. Если гамильтонианы  $\mathcal{H}^{(e)}$  и  $\mathcal{H}^{(d)}$  коммутируют, то их переключение не вызывает переноса когерентности и та же самая когерентность  $|t\rangle\langle u|$ , прецессировавшая в период эволюции с частотой  $-\omega_{tu}^{(e)}$ , будет продолжать прецессировать в период регистрации с измененной частотой  $-\omega_{tu}^{(d)}$ . В этом случае в выражениях (6.2.11) и (6.2.12) амплитуду переноса когерентности  $R_{rs\,tu}$  можно положить равной  $R_{rs\,tu} = \delta_{rt} \cdot \delta_{su}$ . Если же оба гамильтониана не коммутируют, то может наблюдаться перенос когерентности  $|t\rangle\langle u| \rightarrow |r\rangle\langle s|$  без изменения порядка когерентности ( $\Delta p = 0$ ). Как показано в разд. 6.5.3, в некоторых экспериментах для получения 2М-спектров чистого поглощения к системе прикладывается фазоразделяющий импульс между периодами эволюции и регистрации.

Эксперименты с 2М-разделением взаимодействий могут проводиться также в сочетании с переносом когерентности. Такой подход может оказаться полезным для косвенного наблюдения в углеродных спектрах мультиплетной структуры, обусловленной протон-протонными скалярными взаимодействиями, за счет переноса намагниченности от протонов к ядрам  $^{13}\text{C}$ . При этом благодаря большому диапазону химических сдвигов ядер  $^{13}\text{C}$  достигается выигрыш в разрешающей способности. Эксперименты такого типа мы рассмотрим в гл. 8.

В последующих разделах данной главы будет показано, как разделять химические сдвиги и скалярные взаимодействия в изотропных средах. Заметим, что такое разделение непосредственно осуществляется лишь для слабо связанных гомо- и гетероядерных систем, а при наличии сильного взаимодействия необходимо проводить более тщательный анализ. Для ориентированных сред, в частности для порошков, неподвижных или вращающихся под магическим углом к внешнему полю, разделение дипольных взаимодействий и химических сдвигов, включая анизотропные, дает такую структурную информацию, которая не может быть получена простым образом из 1М-спектров порошков. И наконец, можно получать спектры твердых тел, в которых изотропные химические сдвиги и компоненты анизотропного химического сдвига откладываются по двум частотным осям.

## 7.2. Разделение химических сдвигов и скалярных взаимодействий в изотропных средах

### 7.2.1. Гомоядерные системы

Разделение химических сдвигов и скалярных спин-спиновых взаимодействий в спектрах гомоядерных систем, таких, как протоны, представляется на первый взгляд трудноразрешимой задачей из-за отсутствия практических способов широкополосной гомоядерной развязки. Полный гамильтониан системы нельзя свести к гамильтониану, который включал бы в себя лишь химические сдвиги, поскольку члены, ответственные за изотропное спин-спиновое взаимодействие, инвариантны по отношению к вращениям, создаваемым неселективными РЧ-импульсами. Как указывалось в гл. 3.3.2, в системах слабо связанных спинов влияние химического сдвига на положение линий вдоль оси  $\omega_1$  может быть устранено подачей рефокусирующего  $\pi$ -импульса в середине периода эволюции. В случае сильных взаимодействий возникают побочные эффекты, которые будут рассмотрены в разд. 7.2.3. В данном разделе мы ограничимся случаем, когда взаимодействия в системах слабые.

Базовая импульсная последовательность для 2М-разделения в гомоядерных системах [7.2], показанная на рис. 7.2.1, а, позволяет получить следующие гамильтонианы [см. выражение (3.3.18)]:

$$\mathcal{H}^{(e)} = \mathcal{H}_{II} = \sum_{k < l} 2\pi J_{kl} I_{kz} I_{lz}, \quad (7.2.1)$$

$$\mathcal{H}^{(d)} = \mathcal{H}_{ZI} + \mathcal{H}_{II} = \sum_k \Omega_k I_{kz} + \sum_{k < l} 2\pi J_{kl} I_{kz} I_{lz}. \quad (7.2.2)$$

В обсуждаемом приближении слабо взаимодействующих систем имеем

$$[\mathcal{H}^{(e)}, \mathcal{H}^{(d)}] = 0. \quad (7.2.3)$$

При этом переноса когерентности не происходит и число линий в 2М-спектре сохраняется таким же, как в 1М-спектре.

Линии мультиплетов 2М-спектра  $S(\omega_1, \omega_2)$  выстраиваются в направлении, параллельном положительной диагонали спектра, как показано схематически на рис. 7.2.1, б. Характерной особенностью такого спектра является «твист-форма» линий, описываемая выражением (6.5.10) при одинаковых 2М-вкладах поглощения и дисперсии. Очевидно, что в 2М-спектре разрешенные мультиплеты наблюдаются в том случае, когда разрешены химические сдвиги  $\Omega_k$ . Преимущество этого метода по сравнению с одномерным случаем очевидно, если сравнить полученную картину с обычным 1М-спектром, который соответствует проекции 2М-спектра на ось  $\omega_2$ .

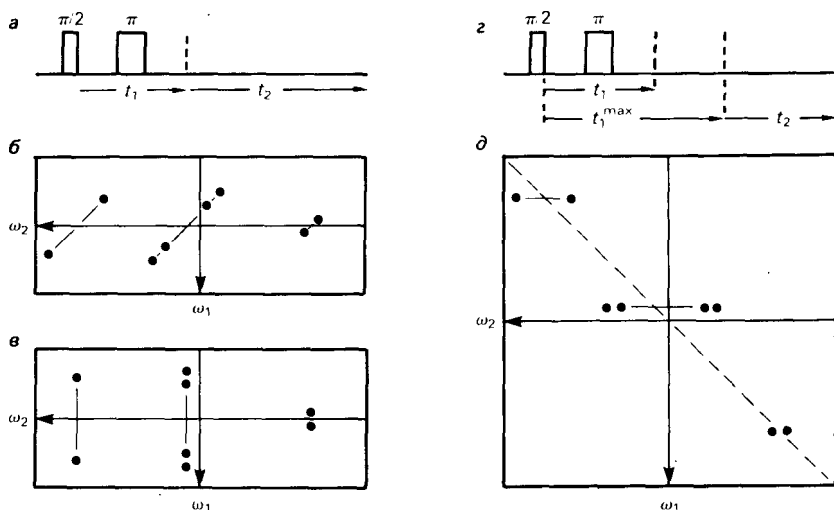


Рис. 7.2.1. а — базовая схема эксперимента для разделения взаимодействий и химических сдвигов в гомоядерных спиновых системах, называемая также «2М  $J$ -спектроскопией», «2М  $J$ -разрешенной спектроскопией» и «спин-эхо спектроскопией»; б — схематическое изображение 2М  $J$ -спектра для слабо взаимодействующей линейной системы типа AMX (с  $J_{AX} = 0$ ); все линии имеют смешанные фазы, определяемые выражением (6.5.10); в — «сдвинутый» 2М  $J$ -спектр, полученный выстраиванием сигналов при перестановке элементов в матрице данных; проекция на ось  $\omega_2$  соответствует спектру с широкополосной развязкой, если при интегрировании приняты меры против взаимной компенсации сигналов с положительной и отрицательной интенсивностью (см. разд. 6.5.5); г — импульсная схема для 2М  $J$ -спектроскопии с «фиксированным временем»; д — схематическое изображение 2М-спектра, полученного в эксперименте с фиксированным временем при  $t_1^{\max} = \text{const}$ . Проекция на ось  $\omega_1$  соответствует спектру с развязкой.

Неоднородность внешнего магнитного поля приводит к уширению линий в направлении  $\omega_2$ , определяемому величиной  $T_2^*$ , но благодаря действию рефокусирующего импульса не проявляется в направлении  $\omega_1$ . При условии что эффект диффузии молекул за время  $t_1$  пренебрежимо мал, вдоль оси  $\omega_1$  будет наблюдаться естественная ширина линий.

Двумерная матрица сигналов  $S(\omega_1, \omega_2)$  может быть преобразована в «сдвинутую» матрицу  $S(\omega_1, \omega_2')$ , для которой  $\omega_2' = \omega_2 - \omega_1$  [7.3]. После преобразования сдвига мультиплеты 2М-спектра выстраиваются параллельно оси  $\omega_1$ , как показано на рис. 7.2.1, в. Следует заметить, что преобразование сдвига выполняется путем математической обработки данных и не может быть заменено действием какой-либо импульсной последовательности во время эксперимента. Процедура

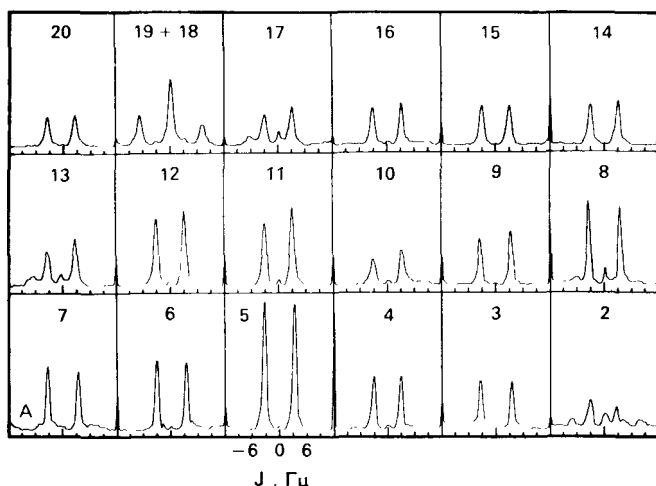


Рис. 7.2.2. Сечения «сдвинутого» 2М спин-эхо спектра основного панкреатического ингибитора трипсина (ОПИТ), параллельные оси  $\omega_1$  (ср. с рис. 7.2.1, в). Наблюдаются сигналы от 19 метильных групп из 20, содержащихся в молекуле белка. Сигналы приведены в представлении абсолютных значений [выражение (6.5.35)]. (Из работы [7.3].)

преобразования, как правило, требует интерполяции данных, так как дискретность спектра может оказаться различной в двух измерениях (см. разд. 6.6.1).

Сечения, параллельные оси  $\omega_1$ , в преобразованном по вышеуказанному правилу спектре дают мультиплетную структуру сигналов с более высоким разрешением. В качестве примера на рис. 7.2.2 приведены спектры метильных протонов основного панкреатического ингибитора трипсина (ОПИТ) [7.3].

Проекция «сдвинутого» спектра (рис. 7.2.1, в) на ось  $\omega_2$  дает 1М-спектр, в котором мультиплетное расщепление полностью устранено и положение линий определяется только частотами химических сдвигов [7.2]. Наблюдаемая картина соответствует 1М-спектру, который в принципе мог бы быть получен при последовательной записи сигналов от каждого ядра и одновременном подавлении взаимодействия со всеми остальными ядрами широкополосной гомоядерной развязкой.

Очевидно, что ортогональная проекция спектра на ось  $\omega_2$  после преобразования сдвига эквивалентна косой проекции исходного 2М-спектра в направлении, параллельном его диагонали. Однако, как уже отмечалось в разд. 6.5.5, интенсивность всех линий в этой косой проекции будет равна нулю из-за сложной формы сигналов, содержащих смесь противофазных компонентов. Ненулевую проекцию можно по-

лучить из спектра абсолютных значений. Поскольку в результате такой процедуры линии спектра существенно уширяются, сигнал предварительно подвергают сложной цифровой фильтрации.

Проецируя исходный 2М-спектр на ось  $\omega_2$  под определенным углом, можно уменьшить величину мультиплетного расщепления любым наперед заданным образом. На рис. 7.2.3 показана связь между углом  $\phi$ , который был введен при формулировании теоремы о связи сечения и проекции, и углом  $\varphi$  между направлением проецирования и осью  $\omega_2$ , с помощью которого обычно характеризуют косые проекции в 2М  $J$ -спектрах. Масштабный множитель, определяющий величину наблюдаемого расщепления в мультиплетах косых проекций, дается выражением

$$f = 1 + \operatorname{ctg} \phi = 1 - \cot \varphi. \quad (7.2.4)$$

Это позволяет получать 1М-спектры, в которых сохраняется информация о мультиплетной структуре и в то же время отсутствуют трудности, связанные с сильным перекрыванием линий (рис. 7.2.4). Для углов  $\varphi = 45^\circ$ ;  $53,1^\circ$ ;  $63,4^\circ$  и  $90^\circ$  масштабные множители принимают значения 0; 0,25; 0,5 и 1,0 соответственно. Рассмотренное выше масштабирование дает уникальную возможность преодолеть трудности, связанные с инвариантностью скалярных гомоядерных взаимодействий по отношению к неселективным импульсам. В системах с гетероядерными взаимодействиями, а также для ситуаций, когда в гомоядерных системах возможно селективное возбуждение, изменение масштаба может быть достигнуто более простыми средствами, без привлечения 2М-спектроскопии [7.4].

Наряду с описанными методами проецирования, позволяющими получать гомоядерные спектры без мультиплетного расщепления,

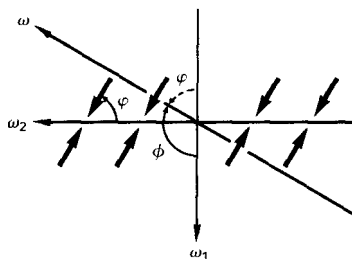


Рис. 7.2.3. Связь между углом  $\phi$ , определяемым в теореме о связи сечения и проекции в разд. 6.4.1.5, и углом  $\varphi$ , с помощью которого характеризуют проекции в 2М  $J$ -спектрах. Угол  $\varphi$  определяет направление косой проекции на ось  $\omega_2$ , в то время как в теореме о связи сечения и проекции рассматривается ортогональная проекция на ось, направленную под углом  $\phi$  к оси  $\omega_1$  (ср. с рис. 6.4.2).

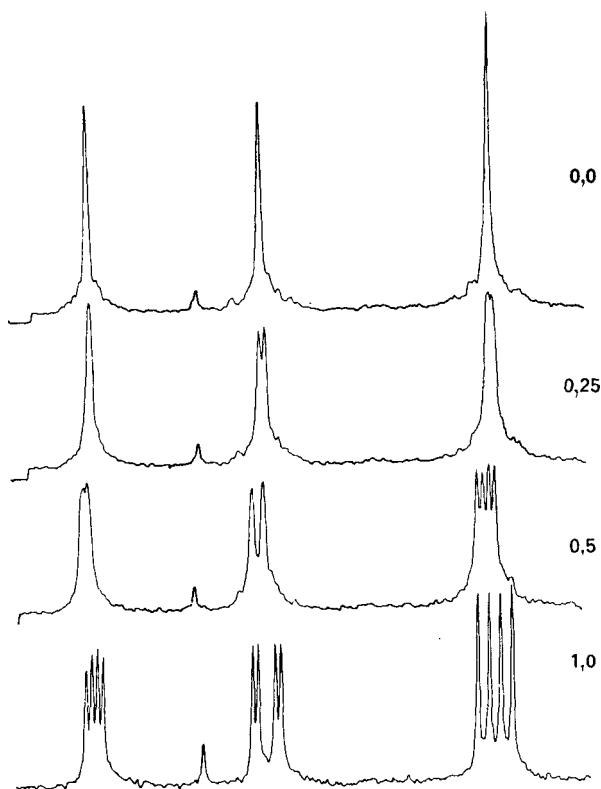


Рис. 7.2.4. Проекция 2М  $J$ -спектра абсолютных значений метилового эфира 2-фурановой кислоты, представленного на рис. 7.2.1 (система тила АМХ). Проецирование ведется под углом  $\varphi = 45^\circ; 53,1^\circ; 63,4^\circ$  и  $90^\circ$  относительно оси  $\omega_1$ ; при этом масштабные множители принимают значения  $f = 0; 0,25; 0,5$  и  $1,0$  соответственно. В спектре наблюдается слабый сигнал от растворителя, заметный также и на рис. 7.1.2. (Из работы [7.3].)

применяют «эксперимент с фиксированным временем» [7.5], схематически показанный на рис. 7.2.1, *з*. В отличие от обычной последовательности, принятой в 2М  $J$ -спектроскопии, регистрация сигнала здесь всегда начинается через фиксированное время  $t_1^{\max}$  после первого импульса, а время подачи  $\pi$ -импульса систематически сдвигают от эксперимента к эксперименту в пределах интервала  $t_1^{\max}$ . Поскольку гомоядерные спин-спиновые взаимодействия от положения  $\pi$ -импульса не зависят, модуляция сигнала по  $t_1$  будет происходить только за счет химических сдвигов. На рис. 7.2.1, *д* показан характерный для трехспиновой системы 2М-спектр, полученный из эксперимента с фикси-

рованным временем. Спектр с развязкой можно получить либо в виде проекции сигналов на ось  $\omega_1$ , либо непосредственно фурье-преобразованием одномерного сигнала  $s(t_1, t_2 = 0)$ , записанного при постоянном  $t_2 = 0$  и варьировании  $t_1$ . Однако следует заметить, что амплитуда сигнала в таком развязанном спектре будет зависеть от величины  $\cos \pi J_{kl} t_1^{\max}$ . Следовательно, выбор максимальной длительности периода эволюции в этом случае является весьма критичным [7.5]. Очевидно также, что за счет поперечной релаксации за время  $t_1^{\max}$  чувствительность уменьшится. Однако при этом линии в  $\omega_1$ -области могут быть очень узкими.

Изображенная на рис. 7.2.1, а базовая импульсная последовательность, применяемая в 2М  $J$ -спектроскопии, может быть усовершенствована за счет подачи серии рефокусирующих импульсов по аналогии с последовательностью Карра — Парселла [7.6]

$$(\pi/2) - [\frac{1}{2}\Delta t_1 - \pi - \frac{1}{2}\Delta t_1]_n - t_2. \quad (7.2.5)$$

Благодаря этому удастся значительно уменьшить влияние трансляционной диффузии молекул во внешнем неоднородном поле на ширину линий в  $\omega_1$ -области. Частота повторения рефокусирующих импульсов должна быть меньше разности частот химических сдвигов взаимодействующих ядер. При этом удастся избежать искажений сигнала из-за эффекта «кажущейся» сильной связи, возникающего под действием эффективного гамильтониана [7.7].

Полную 2М-матрицу сигналов во временной области можно зарегистрировать в одном эксперименте [7.8], если рассматривать каждый эхо-сигнал в последовательности Карра — Парселла в качестве отдельного эксперимента со своим  $t_1$ . Однако, поскольку при этом длительность периода регистрации  $t_2^{\max}$  ограничена интервалом между  $\pi$ -импульсами, в  $\omega_2$ -области нельзя получить хорошее разрешение. Чтобы увеличить время регистрации эхо-сигнала между рефокусирующими импульсами, предлагается модифицированный эксперимент, в котором полную матрицу сигналов  $S(t_1, t_2)$  получают, комбинируя результаты дополняющих друг друга  $M$  экспериментов Карра — Парселла с кратно изменяющимися интервалами  $M\Delta t_1$  между  $\pi$ -импульсами [7.8].

Следует подчеркнуть, что из спектров спинового эха невозможно установить тип ядер, которые связаны спин-спиновым взаимодействием, если для идентификации ядер нельзя использовать сами значения скалярных констант. Хотя для решения таких задач более пригодной является корреляционная 2М-спектроскопия, принципы которой изложены в гл. 8, партнеров по взаимодействию можно

идентифицировать, комбинируя эксперименты по спиновому эху и двойному резонансу [7.9]. При этом в зависимости от типа эксперимента поле селективной развязки действует в течение периодов  $t_1$  и(или)  $t_2$  либо остается включенным постоянно. Из спектра, схематически показанного на рис. 7.2.5, *а*, можно видеть, что включение развязки на время  $t_2$  изменяет наклон мультиплетов, причем угол наклона зависит от смещения частоты селективной развязки относительно частот химических сдвигов взаимодействующих ядер. Если развязывающее поле действует в течение всего эксперимента (рис. 7.2.5, *б*), то сохраняется нормальный наклон мультиплетов параллельно положительной диагонали спектра, однако величина  $J$ -расщеплений при этом уменьшается, как в обычных экспериментах с внерезонансной развязкой (см. разд. 4.7.4.2). Интересно отметить в этой связи, что введение селективного РЧ-поля означает по существу введение еще одного (третьего) частотного параметра. В разд. 9.6 будет показано, каким образом можно осуществить 3М-эксперименты во временной области.

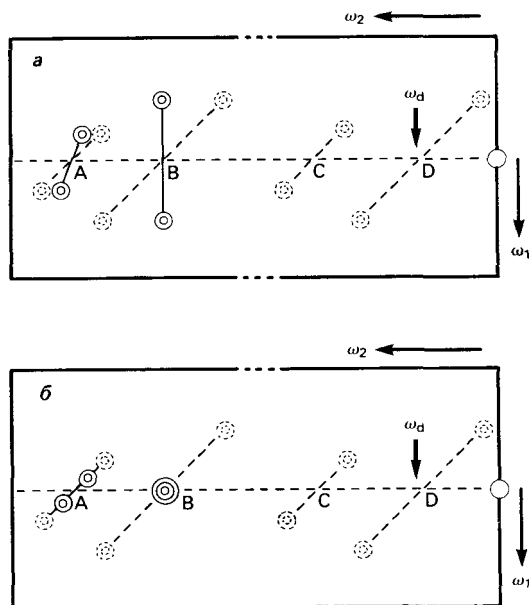


Рис. 7.2.5. Спиновая развязка в спектрах спинового эха смеси двух слабо взаимодействующих систем AC и BD, состоящих из двух спинов. РЧ-поле прикладывается на частоте  $\omega_d$  химических сдвигов ядер D. *а* — включение развязки только в период регистрации  $t_2$  изменяет наклон мультиплетов A и B; *б* — непрерывное действие развязки во время эволюции и регистрации приводит к масштабированию расщеплений в мультиплетах A и B при сохранении угла наклона.

В гомоядерных методах двумерного разделения могут возникать артефакты, если под действием рефокусирующего импульса угол поворота отклоняется от своего номинального значения  $\beta = \pi$  [7.10]. В разд. 8.3.1 показано, что при значительных ошибках в углах поворота 2М-спектр напоминает корреляционный спектр с задержкой регистрации (так называемый спектр корреляций спинового эха). Если ошибки малы, то нежелательные пути переноса когерентности можно устранить с помощью процедуры Echosycle [7.11] или с помощью более простой последовательности с трехступенчатым циклическим изменением фазы [7.12]. Осложнения, возникающие из-за сильного взаимодействия, будут рассмотрены в разд. 7.2.3.

### 7.2.2. Двумерное разделение в гетероядерных системах

Гетероядерные системы, содержащие такие редкие ядра со спином  $S$ , как углерод-13, азот-15, фосфор-31 и т.п., и связанные с ними распространенные спины  $I$ , например протоны, позволяют проводить разнообразные эксперименты с 2М-разделением взаимодействий. Такие системы могут быть описаны гамильтонианом

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_{ZS} + \mathcal{H}_{IS} + \mathcal{H}_{ZI} + \mathcal{H}_{II} \quad , \quad (7.2.6)$$

где  $\mathcal{H}_{ZS}$  и  $\mathcal{H}_{ZI}$  — зеемановские гамильтонианы, определяемые выражениями

$$\mathcal{H}_{ZS} = \sum_k \Omega_k S_{kz}, \quad (7.2.7)$$

$$\mathcal{H}_{ZI} = \sum_I \Omega_I I_{Iz}, \quad (7.2.8)$$

а  $\mathcal{H}_{IS}$  и  $\mathcal{H}_{II}$  — гамильтонианы скалярного взаимодействия:

$$\begin{aligned} \mathcal{H}_{IS} &= \sum_{kl} 2\pi J_{kl} S_{kz} I_{lz}, \\ \mathcal{H}_{II} &= \sum_{I < I'} 2\pi J_{II'} \mathbf{I}_I \cdot \mathbf{I}_{I'}. \end{aligned} \quad (7.2.9)$$

Если спины  $I$  слабо связаны друг с другом, то

$$\mathcal{H}_{II} = \sum_{I < I'} 2\pi J_{II'} I_{Iz} I_{I'z}, \quad (7.2.10)$$

и все члены гамильтониана коммутируют между собой.

В отличие от гомоядерных гетероядерные взаимодействия могут быть подавлены при включении широкополосной развязки на частоте спинов  $I$ . Используя это обстоятельство, можно получить спектры спинов  $S$  с полным разделением химических сдвигов и скалярных  $IS$ -мультиплетов.

### 7.2.2.1. Разделение мультиплетов и химических сдвигов в спектрах спинов

Если химические сдвиги ядер  $S$  различаются, то наблюдаемые в спектрах спинов  $S$  мультиплеты, обусловленные гетероядерным  $IS$ -взаимодействием, можно разделить с помощью простого эксперимента, представленного на рис. 7.2.6 [7.1]. В течение периода эволюции  $t_1$  действует полный гамильтониан вида (7.2.7). В период регистрации  $IS$ -взаимодействия подавляются при помощи гетероядерной широкополосной развязки, и эффективный гамильтониан принимает вид  $\mathcal{H}^{(d)} = \mathcal{H}_{ZS}$  (для выяснения границ применимости такого подхода читатель может обратиться к разд. 4.7.7). На рис. 7.2.7 показан характерный для этого случая 2М-спектр, в котором благодаря разным химическим сдвигам мультиплеты разнесены вдоль оси  $\omega_2$ .

В некоторых ситуациях (рис. 7.1.1) развязку лучше включать во время эволюции, а не регистрации, если по оси химических сдвигов допускается довольно низкое разрешение. В этом случае достаточно провести измерения для ограниченного числа шагов по  $t_1$  и в то же время добиться максимального разрешения мультиплетной структуры вдоль оси  $\omega_2$ . При условии что эффектами сильной связи можно пренебречь, гетероядерные взаимодействия можно подавить также с помощью  $\pi$ -импульса, приложенного к спинам  $I$  в центре временного интервала  $t_1$ .

Последовательность подготовительного периода, относящаяся к рис. 7.2.6, может представлять собой простой РЧ-импульс с углом поворота  $\beta$ , оптимальное значение которого подбирают, как было показано в разд. 4.3.1.5, с учетом скорости спин-решеточной релаксации и времени задержки между экспериментами. В других случаях для

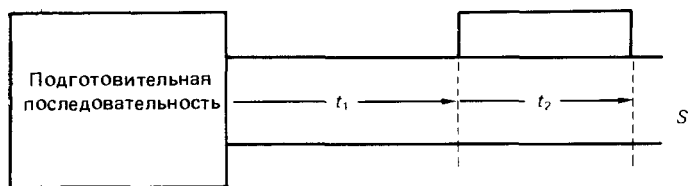


Рис. 7.2.6. Простая схема для разделения взаимодействий  $\mathcal{H}_{ZS} + \mathcal{H}_{IS}$  (вдоль  $\omega_1$  наблюдаются химические сдвиги и константы взаимодействия) и  $\mathcal{H}_{ZS}$  (вдоль  $\omega_2$  наблюдаются только химические сдвиги). Последовательность подготовительного периода может состоять либо из одиночного импульса с углом поворота  $\beta$ , приложенного к ядру  $S$  [условия оптимизации определяются формулой (4.3.23)], либо включать в себя последовательность для усиления поляризации спинов  $S$  за счет гетероядерного переноса поляризации (см. разд. 4.5).

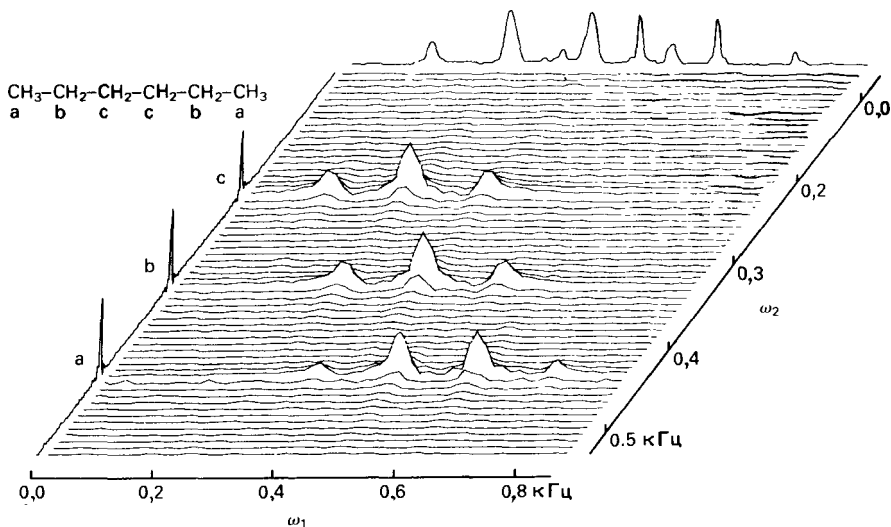


Рис. 7.2.7. Разделение в спектре н-гексана химических сдвигов углерода-13 (вдоль  $\omega_2$ ) и химических сдвигов вместе с константами протон-углеродного взаимодействия (вдоль  $\omega_1$ ). Слева параллельно оси  $\omega_2$  приведен спектр с развязкой, наверху — обычный спектр с протон-углеродными взаимодействиями. Это один из первых опубликованных примеров 2М-спектров. (Из работы [7.1].)

улучшения чувствительности применяют различные методы переноса поляризации, такие, как кросс-поляризация, INEPT или DEPT (разд. 4.5). В отличие от методов с применением рефокусирующих импульсов в период эволюции приведенная на рис. 7.2.6 последовательность позволяет без каких-либо осложнений изучать системы с сильными взаимодействиями  $\mathcal{H}_{II}$ .

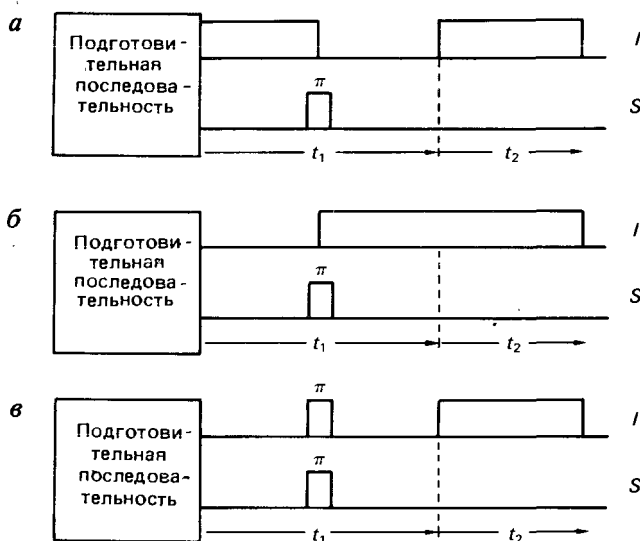
#### 7.2.2.2. Исключение химических сдвигов из $\omega_1$ -области с помощью преобразования 2М-спектра

В спектрах, полученных по приведенной на рис. 7.2.6 схеме, координата  $\omega_1$  может быть сделана независимой от химических сдвигов, если преобразовать находящуюся в памяти компьютера 2М-матрицу сигналов в соответствии с правилом (6.6.2). Эта операция может быть выполнена даже в том случае, когда ширина спектра намеренно выбрана равной лишь диапазону гетероядерных взаимодействий  $\mathcal{H}_{IS}$ , при этом сигналы, сдвинутые взаимодействием  $\mathcal{H}_{ZS}$ , повторно отражаются в  $\omega_1$ -области. В этой ситуации последующее сдвиговое преоб-

разование спектра можно рассматривать как «поправку на отражение» [7.13, 7.14]. Заметим, что число шагов по  $t_1$  при этом будет определяться количеством точек, необходимых для представления мультиплета с достаточным разрешением вдоль оси  $\omega_1$ .

### 7.2.2.3. Разделение мультиплетов и химических сдвигов спинов $S$ в экспериментах с рефокусирующими импульсами и прерыванием развязки

На рис. 7.2.8 показаны другие последовательности, позволяющие разделить в спектрах спинов  $S$  мультиплеты и химические сдвиги, не прибегая к преобразованию сдвига [7.15—7.18]. Общей особенностью этих схем является то, что рефокусирующий импульс исключает хи-



**Рис. 7.2.8.** Схемы для разделения взаимодействий  $\mathcal{H}_{IS}$  и  $\mathcal{H}_{ZS}$ . *a* — импульс, примененный в центре периода эволюции, вызывает рефокусировку сигнала под действием химических сдвигов спинов  $S$ , в то время как включение развязки в период расфокусирования препятствует рефокусировке  $IS$ -взаимодействия (эксперимент с прерыванием развязки); *б* — аналогичная схема с включением развязки в период рефокусировки; мультиплеты, полученные в обоих экспериментах (рис. *a* и *б*) совпадают с мультиплетами обычных спектров без развязки независимо от величины спин-спинового взаимодействия; *в* — схема с одновременной рефокусировкой спинов  $S$  и инверсией спинов  $I$  (метод переворота протонов); для систем с сильным взаимодействием эта последовательность дает симметричные мультиплеты с большим количеством линий, чем в традиционном спектре без развязки.

мические сдвиги спинов  $S$  из  $\omega_1$ -области. Чтобы избежать при этом рефокусировки также  $IS$ -взаимодействий, в приведенных на рис. 7.2.8, *a* и *б* модификациях эксперимента в течение одной из половин периода эволюции к системе прикладывается широкополосная протонная развязка. Эти последовательности приводят к эффективным гамильтонианам

$$\begin{aligned}\mathcal{H}_A^{(e)} &= \frac{1}{2}(\mathcal{H}_{IS} + \mathcal{H}_{ZI} + \mathcal{H}_{II}), \\ \mathcal{H}_B^{(e)} &= -\mathcal{H}_A^{(e)}.\end{aligned}\quad (7.2.11)$$

Комбинируя оба этих эксперимента, можно получить 2М-спектры чистого поглощения для систем с сильным взаимодействием [7.19].

В случае слабо связанных систем схемы на рис. 7.2.8, *a* и *б* эквивалентны и относящийся к системе спинов  $S$  гамильтониан эволюции имеет вид

$$\mathcal{H}_A^{(e)} = \mathcal{H}_B^{(e)} = \frac{1}{2}\mathcal{H}_{IS}. \quad (7.2.12)$$

В экспериментах рассмотренного типа характер мультиплетности сохраняется таким же, как в обычном, «неразвязанном» спектре, но все скалярные расщепления при этом уменьшены вдвое [7.17, 7.18]. Тем не менее достигаемая при этом разрешающая способность может быть выше, чем в обычных 1М-спектрах, если выполняется условие  $T_2 > 2T_2^*$ . В принципе может быть достигнута естественная ширина линий, однако на практике этому препятствует диффузия молекул в неоднородном магнитном поле.

#### 7.2.2.4. Разделение мультиплетов и химических сдвигов спинов $S$ с помощью рефокусировки и инверсии ядер $I$

В системах слабо взаимодействующих спинов изображенная на рис. 7.2.8, *в* импульсная последовательность, применение которой часто называют методом переворота протонов [7.16, 7.17], приводит к эффективному гамильтониану

$$\mathcal{H}_C^{(e)} = \mathcal{H}_{IS}. \quad (7.2.13)$$

В этом случае величина мультиплетного расщепления в 2М-спектрах будет в два раза больше, чем в экспериментах с прерыванием спиновой развязки, при той же ширине линии. В разд. 7.2.3 мы покажем, что в системах с сильным взаимодействием поведение спиновой системы нельзя описать в рамках теории среднего гамильтониана, поскольку приложение  $\pi$ -импульса приводит к переносу когерентности [7.17, 7.20].

### 7.2.2.5. Разделение спинов $S$ в спектрах химических сдвигов скалярных взаимодействий с выбранной группой спинов $I$

Приведенная на рис. 7.2.8, в схема эксперимента легко может быть видоизменена путем подачи слабого селективного  $\pi$ -импульса на частоте протонной группы с химическим сдвигом  $\Omega_I$ . В результате такого вмешательства  $\omega_1$ -область сохранит информацию только о скалярных взаимодействиях  $J_{kl}$  выбранной группы спинов  $I_l$  со всеми ядрами  $S_k$ . Все остальные гетероядерные взаимодействия рефокусируются под действием неселективного  $(\pi)_S$ -импульса. Предлагаемый метод особенно эффективен для изучения дальних спин-спиновых взаимодействий [7.21].

### 7.2.2.6. Разделение химических сдвигов и дальних $IS$ -взаимодействий в спектрах спинов $S$

Изображенная на рис. 7.2.9 схема эксперимента позволяет подавить непосредственные  $IS$ -взаимодействия и сосредоточить внимание на изучении дальних спин-спиновых взаимодействий. Эта схема может быть получена из последовательности, приведенной на рис. 7.2.8, в, заменой пары одновременных  $\pi$ -импульсов набором импульсов, получившим название «сэндвич билинейного вращения» [7.22—7.25]. При  $\varphi = -x$  суммарное воздействие этих импульсов на пары спинов  $I_m$  и  $S_k$  с малой константой взаимодействия  $J_{km} \ll 1/\tau$  будет в точности таким же, как в последовательности, показанной на рис. 7.2.8, в. Величина расщепления в  $\omega_1$ -области будет равна при этом  $2\pi J_{km}$ . Однако если взаимодействие между спинами  $I_l$  и  $S_k$  сильное и выполняется условие  $J_{kl} = 1/\tau$ , то суммарный эффект билинейного враще-

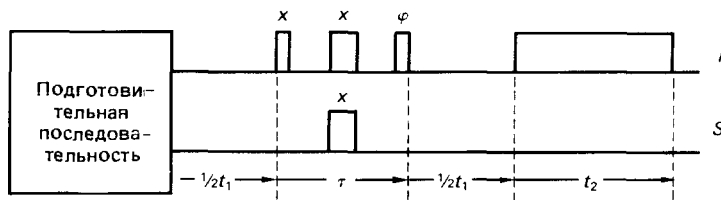


Рис. 7.2.9. Схемы, использующие сэндвичи билинейного вращения [7.22 — 7.24] для наблюдения 2М-спектров, которые в  $\omega_1$ -области включают только дальние взаимодействия  $\mathcal{H}_{IS}$  (если  $\varphi = -x$ ) или только непосредственные взаимодействия (если  $\varphi = x$ ).

ния сводится к рефокусировке действия как химических сдвигов спинов  $S$ , так и гетероядерных взаимодействий.

Нетрудно понять механизм воздействия этой последовательности на систему спинов, если рассмотреть процесс эффективного преобразования при билинейном вращении. Мы будем использовать в своих рассуждениях следующие общие соотношения.

1. Два последовательных вращения на угол  $\pi$  вокруг ортогональных осей эквивалентны одному вращению на угол  $\pi$  относительно оси, перпендикулярной первым двум:

$$\xrightarrow{\pi I_\lambda} \xrightarrow{\pi I_\mu} = \xrightarrow{\pi I_\nu} ; \quad (7.2.14)$$

здесь  $\lambda, \mu, \nu$  представляют собой произвольную перестановку  $x, y$  и  $z$ , а спин  $I_l$  может характеризоваться произвольным спиновым квантовым числом. Для спина  $I_l = 1/2$  это правило выполняется не только для унитарного преобразования, но и для индивидуальных операторов, если  $\lambda, \mu$  и  $\nu$  получены циклической перестановкой  $x, y$  и  $z$ :

$$\exp\{-i\pi I_\lambda\} \exp\{-i\pi I_\mu\} = \exp\{-i\pi I_\nu\}. \quad (7.2.15)$$

2. Билинейное преобразование, записываемое в виде  $\exp\{-i\pi 2S_{ke} I_{l\xi}\} \sigma \exp\{i\pi 2S_{ke} I_{l\xi}\}$ , можно представить как произведение поворотов на угол  $\pi$ , когда импульсы приложены к двум спинам, при условии что  $S_k = I_l = 1/2$ :

$$\xrightarrow{\pi 2S_{ke} I_{l\xi}} = \xrightarrow{\pi S_{ke}} \xrightarrow{\pi I_{l\xi}} ; \quad (7.2.16)$$

здесь  $\epsilon$  и  $\xi$  — произвольные комбинации  $x, y$  и  $z$ . Следует заметить, что данное соотношение в отличие от (7.2.15) применимо только для унитарного преобразования, но не для индивидуальных операторов.

Предположим, что  $n$  спинов  $I_l$  непосредственно связаны со спином  $S_k$ , а для остальных спинов  $I_m$  взаимодействие с  $S_k$  слабое, т.е. выполняется условие  $J_{kl} \gg J_{km} J_{lm}$ . Если  $\varphi = -x$ , то сандвич билинейного вращения приводит к результату, который можно представить в виде следующего преобразования [7.26]:

$$\begin{aligned} \sigma(\tfrac{1}{2}t_1^-) &\xrightarrow{\pi(S_{kx} + \sum I_{lx} + \sum I_{mx})} \xrightarrow{\sum \pi J_{kl} \tau 2S_{kz} I_{ly}} \xrightarrow{\sum \pi J_{km} \tau 2S_{kz} I_{my}} \\ &\xrightarrow{\sum \pi J_{lm} \tau 2I_{ly} I_{my}} \xrightarrow{\sum \pi J_{ll'} \tau 2I_{ly} I_{l'y}} \xrightarrow{\sum \pi J_{mm'} \tau 2I_{my} I_{m'y}} \sigma(\tfrac{1}{2}t_1^+). \end{aligned} \quad (7.2.17)$$

Длительность задержки  $\tau$  выбирается из условия  $\pi J_{kl} \tau = \pi$ , т.е.  $\tau = (J_{kl})^{-1}$ , при этом  $\pi J_{km} \tau \approx 0$  и  $\pi J_{lm} \approx 0$ . Учитывая эти допущения, а также рассмотренные выше соотношения, преобразование можно записать в более простом виде

$$\sigma(\frac{1}{2}t_1^-) \xrightarrow{\pi S_{kv}} \xrightarrow{\pi \Sigma I_{Iz}} \xrightarrow{\pi \Sigma I_{mx}} \sigma(\frac{1}{2}t_1^+) , \quad (7.2.18)$$

где  $\nu = x$  или  $y$  соответственно для четного или нечетного числа  $n_l$  непосредственно взаимодействующих соседних спинов (например, для систем  $\text{CH}_2$  и  $\text{CH}_3$ ).

Если преобразование вида (7.2.18) применить к гамильтониану слабо связанной системы, то сразу получаем

$$\mathcal{H}_k + \mathcal{H}_l + \mathcal{H}_m + \mathcal{H}_{kl} + \mathcal{H}_{km} + \mathcal{H}_{lm} + \mathcal{H}_{ll'} + \mathcal{H}_{mm'} \xrightarrow{\pi S_{kv}} \xrightarrow{\pi \Sigma I_{Iz}} \xrightarrow{\pi \Sigma I_{mx}} \\ -\mathcal{H}_k + \mathcal{H}_l - \mathcal{H}_m - \mathcal{H}_{kl} + \mathcal{H}_{km} - \mathcal{H}_{lm} + \mathcal{H}_{ll'} + \mathcal{H}_{mm'} . \quad (7.2.19)$$

Отсюда находим средний гамильтониан  $\bar{\mathcal{H}}$  для всего периода  $t_1$ :

$$\bar{\mathcal{H}} = \mathcal{H}_l + \mathcal{H}_{km} + \mathcal{H}_{ll'} + \mathcal{H}_{mm'} . \quad (7.2.20)$$

Иными словами, билинейное вращение приводит к рефокусировке гамильтонианов химического сдвига  $\mathcal{H}_k$  и прямого скалярного взаимодействия  $\mathcal{H}_{kl}$ , а гамильтониан дальних взаимодействий  $\mathcal{H}_{km}$  и некоторые члены, относящиеся к взаимодействию между спинами  $I$ , остаются без изменения. Таким образом, к концу периода эволюции сигнал окажется промодулированным только константами дальнего взаимодействия (рис. 7.2.10,  $z$ ).

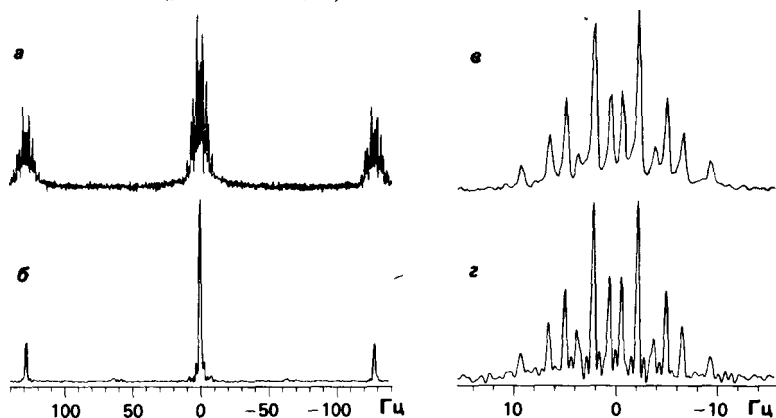


Рис. 7.2.10.  $a$  — мультиплет в обычном спектре углерода-13 молекул  $\text{ClCH}_2^{13}\text{CH}_2\text{CH}_3$  с неподавленными протон-углеродными взаимодействиями;  $б$  — упрощенный триплет в  $\omega_1$ -области 2М-спектра спинного эха при использовании изображенной на рис. 7.2.9 последовательности с  $\varphi = x$ , когда эхо-сигнал модулируется только прямыми протон-углеродными взаимодействиями;  $в$  — растянутая запись центрального мультиплета в спектре на рис.  $a$ ;  $z$  — мультиплет в  $\omega_1$ -области 2М-спектра при использовании изображенной на рис. 7.2.9 последовательности с  $\varphi = -x$ , когда эхо-сигнал  $^{13}\text{C}$  модулируется только взаимодействием с удаленными протонами. (Из работы [7.26].)

Если время задержки  $\tau$  не соответствует в точности обратной величине наибольшей константы спин-спинового взаимодействия, то в спектрах появятся артефакты, устранить которые можно с помощью последовательности билинейного вращения с компенсацией [7.22]. Действие этой последовательности основано на тех же принципах, которые используются в составных импульсах для компенсации ошибки в углах поворота РЧ-импульсов (разд. 4.2.7). К сожалению, возможности перечисленных выше методов ограничены, поскольку импульсный сэндвич должен быть достаточно коротким по сравнению с временными масштабами констант гомоядерного и дальнего гетероядерного взаимодействия. Метод билинейного вращения тоже неприменим к системам с сильным взаимодействием.

### 7.2.2.7. Разделение непосредственных IS-взаимодействий и химических сдвигов в спектрах спинов $S$

Если в изображенной на рис. 7.2.9 схеме принять  $\varphi = +\chi$  (т.е. фаза последнего  $I$ -импульса противоположна той, которая была в последовательности, рассмотренной в предыдущем разделе), то с учетом соотношений (7.2.1) и (7.2.16) результирующее преобразование можно снова записать в простом виде

$$\sigma(\tfrac{1}{2}t_1^-) \xrightarrow{\pi S_{kv}} \xrightarrow{\pi \sum I_y} \sigma(\tfrac{1}{2}t_1^+), \quad (7.2.21)$$

где  $v = x$  и  $y$  соответственно для четного и нечетного числа  $n$  спинов  $I_i$ , непосредственно связанных с данным атомом. Таким образом, средний гамильтониан принимает вид

$$\bar{\mathcal{H}} = \mathcal{H}_m + \mathcal{H}_{kl} + \mathcal{H}_{mm'}. \quad (7.2.22)$$

Следовательно, в течение периода эволюции  $t_1$  система развивается под действием лишь непосредственных взаимодействий  $J_{kl}$ , а дальние взаимодействия  $J_{km}$  не дают вклада. На «удаленные» ядра  $I_m$  фактически действует импульс с углом поворота  $\beta = 2\pi$ . В этом эксперименте мультиплетная структура 2М-спектра, обусловленная дальними IS-взаимодействиями, исчезает из  $\omega_1$ -области, что особенно важно при изучении больших молекул, в которых множество малых неразрешенных констант взаимодействия приводит к сильному уширению линий. Исключив эти взаимодействия, можно измерить константы непосредственного взаимодействия с большой точностью и значительно более высокой чувствительностью. Эффективность данного подхода можно оценить из рис. 7.2.10.

### 7.2.2.8. Артефакты

В гетероядерных 2М-спектрах могут наблюдаться искажения, обусловленные несовершенством импульсов. Ложные сигналы (артефакты), вызванные тем, что угол поворота под действием рефокусирующих импульсов, приложенных к спинам  $S$ , отличается от значения  $\beta = \pi$ , можно устранить циклированием фазы [7.11]. Еще большие осложнения вызывает возникновение дополнительных сигналов, обусловленных неидеальностью инвертирующих  $I$ -импульсов [7.27], однако и они могут быть в значительной степени подавлены с помощью составных импульсов, менее чувствительных к ошибкам [7.28]. При определенных условиях может наблюдаться еще одна разновидность артефактов, связанная с так называемыми иллюзиями развязки (разд. 4.4.7).

### 7.2.2.9. Двумерные спектры в режиме чистого поглощения

В отличие от гомоядерной спектроскопии спинного эха методы гетероядерного разделения допускают модификации, которые позволяют получать 2М-спектры в режиме чистого поглощения.

В спектрах спинов  $S$ , входящих в слабо связанную систему, мультиплеты симметричны относительно  $\omega_1 = 0$ . Следовательно, для тех экспериментов, где химические сдвиги исключаются из  $\omega_1$ -области, можно использовать процедуру, описанную в разд. 6.5.3, а для получения спектра чистого поглощения достаточно выполнить реальное (косинусное) фурье-преобразование по  $t_1$ .

При сильном взаимодействии симметрия мультиплетов вдоль оси  $\omega_1$  нарушается (см. разд. 7.2.3) и возникает необходимость в проведении двух взаимно дополняющих экспериментов. В экспериментах с обращением времени (разд. 6.5.3.2) это может быть реализовано двумя различными способами. В первом случае [7.19] для уничтожения дисперсионного вклада используют очень простой и элегантный прием — проводят два эксперимента с прерыванием развязки (варианты  $a$  и  $b$  на рис. 7.2.8), а затем складывают спектр  $S_A(\omega_1, \omega_2)$  с обращенным спектром  $S_B(-\omega_1, \omega_2)$ . В другом случае [7.29] идея взаимно дополняющих экспериментов состоит в том, что первый спектр  $S_A(\omega_1, \omega_2)$  получают по одной из схем, изображенных на рис. 7.2.6, 7.2.8 или 7.2.9, а второй спектр  $S_B(\omega_1, \omega_2)$  — по *такой же* схеме, но с подачей  $\pi$ -импульса в начале периода регистрации. В результате этой операции направление прецессии во время эволюции меняется на противоположное и сумма спектров  $S_A(\omega_1, \omega_2) + S_B(-\omega_1, \omega_2)$  дает

снова спектр чистого поглощения. Существует еще один способ записи спектров без фазовых искажений. Он основан на подаче  $\pi/2$ -импульса в начале периода регистрации и циклическом изменении фазы на  $90^\circ$  после каждого эксперимента [7.29]. Этот подход более симметричен, чем метод обращения прецессии, и менее подвержен артефактам, однако он приводит к снижению чувствительности в  $\sqrt{2}$  раз.

### 7.2.3. Эффекты сильного взаимодействия в экспериментах с рефокусировкой

Если рассматриваются сильно взаимодействующие системы, то метод рефокусировки не позволяет исключить из спектра химические сдвиги, а эволюция системы в период  $[t_1/2 - \pi - t_1/2]$  уже не может быть описана в рамках эффективного гамильтониана (см. разд. 3.3.2). Это связано с тем, что  $\pi$ -импульс вызывает перенос когерентности между различными состояниями, и в  $\omega_1$ -области может проявиться большое количество новых частот эффективной прецессии. Эти новые линии располагаются в середине между двумя резонансными частотами естественного спектра.

В случае сильного взаимодействия действие  $\pi$ -импульса на спины можно объяснить следующим образом. В сущности по своему воздействию на мультипликативную функцию вида  $|\phi_p\rangle = |\alpha\beta\beta\rangle$  оператор инверсии  $R_{\pi_x}$  является оператором перестановки<sup>1)</sup>, который осуществляет перестановку пары мультипликативных функций  $|\phi_p\rangle$  и  $|\phi_{p'}\rangle$ :

$$|\phi_p\rangle = |\alpha\beta\beta\rangle \xrightarrow{\pi_x} -i|\phi_{p'}\rangle = -i|\beta\alpha\alpha\rangle \quad (7.2.23)$$

В системах со слабым взаимодействием мультипликативные функции являются собственными функциями гамильтониана и, следовательно, оператор инверсии  $R_{\pi_x}$  приводит также к попарной перестановке когерентностей, например

$$|\phi_p\rangle\langle\phi_q| = |\alpha\beta\beta\rangle\langle\alpha\beta\alpha| \xrightarrow{\pi_x} -|\beta\alpha\alpha\rangle\langle\beta\alpha\beta| = -|\phi_{p'}\rangle\langle\phi_{q'}|. \quad (7.2.24)$$

Если же взаимодействия в системе сильные, то собственные функции  $|\psi_r\rangle$  являются линейными комбинациями мультипликативных функций  $|\phi_p\rangle$ :

$$|\psi_r\rangle = \sum_p U_{pr} |\phi_p\rangle \quad (7.2.25)$$

<sup>1)</sup> Заметим, что  $|\alpha\rangle \xrightarrow{\pi_x} i|\beta\rangle$ ,  $|\beta\rangle \xrightarrow{\pi_x} i|\alpha\rangle$ ,  $|\alpha\rangle \xrightarrow{\pi_y} |\beta\rangle$  и  $|\beta\rangle \xrightarrow{\pi_y} -|\alpha\rangle$ . Поэтому важно учитывать число спинов в мультипликативных функциях и различать  $x$ - и  $y$ -импульсы.

[см. выражение (2.1.139)]. Полученные в результате перестановки выражения уже не являются, как правило, собственными функциями. Иными словами,

$$R_{\pi} |\psi_r\rangle = \sum_p U_{pr} R_{\pi} |\phi_p\rangle \quad (7.2.26)$$

уже не является собственной функцией, а представляет собой линейную комбинацию собственных функций. Следовательно,  $\pi$ -импульс приводит к переносу когерентности, который можно записать следующим образом:

$$|t\rangle\langle u| \xrightarrow{R_{\pi}} \sum_{r,s} R_{rs} |r\rangle\langle s|, \quad (7.2.27)$$

причем коэффициенты переноса даются выражением

$$R_{rs} = (R_{\pi}^{(c)})_{rl} (R_{\pi}^{(c)})_{su}^*. \quad (7.2.28)$$

Элементы операторов вращения необходимо вычислять в собственном базисе, т.е.

$$\mathbf{R}_{\pi}^{(c)} = \mathbf{U}^{-1} \mathbf{R}_{\pi}^{(p)} \mathbf{U}, \quad (7.2.29)$$

где  $\mathbf{R}_{\pi}^{(p)}$  — матрица парных перестановок в базисе мультипликативных функций, а матрица  $\mathbf{U}$  осуществляет преобразование от базиса мультипликативных функций  $\{|\phi_p\rangle\}$  к базису собственных функций  $\{|\psi_r\rangle\}$  [см. выражение (7.2.25)].

Рассмотрим гомоядерную систему из двух спинов  $k$  и  $l$  с сильным взаимодействием (система типа АВ). Матрица преобразования  $\mathbf{U}$ , определяемая формулой (2.1.143), смешивает только функции  $\phi_2 = |\alpha\beta\rangle$  и  $\phi_3 = |\beta\alpha\rangle$  и под действием  $\pi$ -импульса приводит к следующему результату:

$$\begin{aligned} |1\rangle\langle 2| &\xrightarrow{\pi_x} |4\rangle\langle 3| \cos 2\theta + |4\rangle\langle 2| \sin 2\theta, \\ |3\rangle\langle 4| &\xrightarrow{\pi_x} |2\rangle\langle 1| \cos 2\theta - |3\rangle\langle 1| \sin 2\theta, \\ |1\rangle\langle 3| &\xrightarrow{\pi_x} |4\rangle\langle 2| \cos 2\theta - |4\rangle\langle 3| \sin 2\theta, \\ |2\rangle\langle 4| &\xrightarrow{\pi_x} |3\rangle\langle 1| \cos 2\theta + |2\rangle\langle 1| \sin 2\theta, \end{aligned} \quad (7.2.30)$$

где  $\tan 2\theta = 2\pi J_{kl}/(\Omega_k - \Omega_l)$ .

Таким образом, осуществляется перенос когерентности не только в параллельные переходы, как при слабом взаимодействии ( $\theta = 0$ ), но и в прогрессивно связанные переходы. Из приведенных выражений непосредственно следует, что в корреляционном 2М-спектре системы АВ, полученном с помощью последовательности  $\pi/2 - t_1 - \pi -$

—  $t_2$  (см. разд. 8.2), будет наблюдаться восемь линий (рис. 7.2.11, а), а не четыре, как в случае слабого взаимодействия. Амплитуда сигналов при этом будет определяться коэффициентами  $Z_{rs\,tu}$ , определяемыми выражением (6.2.11).

Если ввести задержку регистрации, как, например, в последовательности  $\pi/2 - t_1/2 - \pi - t_1/2 - t_2$ , то мы получим  $2M\,J$ -спектр. Из спектра на рис. 7.2.11, б можно сделать вывод, что сигналы сдвигаются в соответствии с выражением (6.6.5), а это характерно для спектров спинового эха. В предельном случае слабого взаимодействия ( $\theta = 0$ ) мы имеем простой вид спектра, как на рис. 7.2.1, б. Дополнительные сигналы, обусловленные сильным взаимодействием, наблюдаются на частотах  $\omega_1$ , соответствующих разности частот химических сдвигов, так же, как в корреляционной спектроскопии с задержкой регистрации («SECSY»; см. разд. 8.3.1). Если двумерную матрицу данных подвергнуть преобразованию сдвига, как показано на рис. 7.2.11, в, то в проекции спектра появляется сигнал посередине между двумя химическими сдвигами, что характерно для сильного взаимодействия. Поскольку проекции обычно находят из спектров абсолютных значений, все четыре сигнала, наблюдаемые на частоте  $\omega_2 = (1/2)(\Omega_k + \Omega_l)$ , складываются друг с другом независимо от их чередующихся знаков. Хотя на первый взгляд появление дополнительных сигналов должно затруднить интерпретацию спектра, в действительности идентификацию линий провести несложно, поскольку дополнительные линии являются прямым доказательством наличия спин-спинового взаимодействия между ядрами.

Если перейти от системы АВ к более сложной системе с сильным взаимодействием типа АВХ, то в спектрах проявляются дополнительные особенности, главным образом в подспектре Х [7.30 — 7.34]. Эти особенности могут встречаться как в гомо-, так и в гетероядерных системах (в последнем случае ядра А и В, как правило, протоны, а Х — ядро углерода-13).

В пределе слабого взаимодействия пронумеруем собственные состояния системы АВХ в соответствии с правилом, принятым на рис. 4.4.2, б. Хорошо известно, что в части АВ системы можно выделить две подсистемы спиновых функций, относящиеся к двум возможным ориентациям спина Х. При сильном взаимодействии эти состояния смешиваются:

$$\begin{aligned}(\psi_3, \psi_4) &= (\phi_3, \phi_4) \begin{pmatrix} c^+ & -s^+ \\ s^+ & c^+ \end{pmatrix}, \\ (\psi_5, \psi_6) &= (\phi_5, \phi_6) \begin{pmatrix} c^- & -s^- \\ s^- & c^- \end{pmatrix},\end{aligned}\quad (7.2.31)$$

здесь  $c^\pm = \cos \theta^\pm$ ,  $s^\pm = \sin \theta^\pm$ ,  $\tan 2\theta^\pm = 2\pi J_{kl}/D^\pm$ ,  $D^\pm = \Omega_k - \Omega_l \pm \pi(J_{km} - J_{lm})$ , а  $I_k$ ,  $I_l$  и  $S_m$  обозначают спины ядер А, В и Х соответ-

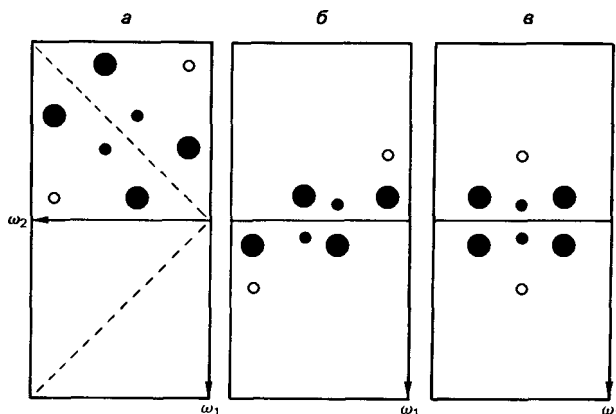


Рис. 7.2.11. Эффекты сильного взаимодействия в двумерных корреляционном и  $J$ -спектрах.  $a$  — корреляционный 2М-спектр системы АВ с сильным взаимодействием для последовательности  $\pi/2 - t_1 - \pi - t_2$  (COSY с  $\beta = \pi$ , см. разд. 8.2); большие темные кружки представляют амплитуды  $Z = (1 - \sin^2 \theta) \cos 2\theta$ , а малые темные кружки — амплитуды  $Z = (1 + \sin 2\theta) \sin 2\theta$ , маленькие же светлые кружки обозначают отрицательные сигналы с амплитудами  $Z = -(1 - \sin 2\theta) \sin 2\theta$ ; 2М-спектр построили для  $2\pi J/(\Omega_k - \Omega_l) = 0,75$ ;  $b$  — 2М  $J$ -спектр той же системы АВ для импульсной последовательности  $\pi/2 - t_1/2 - \pi - t_1/2 - t_2$ , эквивалентной последовательности COSY, используемой на рис.  $a$ , в сочетании с задержкой регистрации (SECSY, см. разд. 8.3.1). Сигналы сдвинуты в  $\omega_1$ -области в соответствии с выражением (6.6.5), однако амплитуды сохраняются такими же, как и в спектре на рис.  $a$ ; на рис.  $a$  и  $b$  все сигналы имеют смешанные фазы, определяемые выражением (6.5.10);  $c$  — «сдвинутый» 2М-спектр, полученный перестановкой элементов матрицы данных в памяти компьютера; в проекции на ось  $\omega_2$  появляется характерный для сильного взаимодействия сигнал на средней частоте между химическими сдвигами взаимодействующих ядер.

ственно. Состояния, представленные мультипликативными функциями  $\phi_1, \phi_2, \phi_7$  и  $\phi_8$ , остаются при этом неизменными.

Если шесть составляющих когерентности, относящейся к спину X, выразить через операторы сдвига  $I^\pm$  и операторы поляризации  $I^\alpha, I^\beta$ , определяемые выражением (2.1.114), то мы получим шесть одноэлементных операторов  $|r\rangle\langle s|$ , которые соответствуют шести переходам в X-части системы:

$$\begin{aligned}
 |1\rangle\langle 2| &= I_k^\alpha I_l^\alpha S_m^+, \\
 |7\rangle\langle 8| &= I_k^\beta I_l^\beta S_m^+, \\
 |3\rangle\langle 5| &= [c^+ c^- I_k^\alpha I_l^\beta + s^+ s^- I_k^\beta I_l^\alpha + c^+ s^- I_k^+ I_l^- + s^+ c^- I_k^- I_l^+] S_m^+, \\
 |4\rangle\langle 6| &= [s^+ s^- I_k^\alpha I_l^\beta + c^+ c^- I_k^\beta I_l^\alpha - s^+ c^- I_k^+ I_l^- - c^+ s^- I_k^- I_l^+] S_m^+, \\
 |3\rangle\langle 6| &= [-c^+ s^- I_k^\alpha I_l^\beta + s^+ c^- I_k^\beta I_l^\alpha + c^+ c^- I_k^+ I_l^- - s^+ s^- I_k^- I_l^+] S_m^+, \\
 |4\rangle\langle 5| &= [-s^+ c^- I_k^\alpha I_l^\beta + c^+ s^- I_k^\beta I_l^\alpha - s^+ s^- I_k^+ I_l^- + c^+ c^- I_k^- I_l^+] S_m^+.
 \end{aligned}$$

(7.2.32)

Действие неселективного  $\pi$ -импульса приводит во всех операторах к перестановке индексов  $(+, -)$  и  $(\alpha, \beta)$ , а в случае  $\pi_y$ -импульса — еще и к изменению знака операторов:

$$\begin{aligned} I^{\alpha, \beta} &\xrightarrow{\pi_x} I^{\beta, \alpha}, & I^{\alpha, \beta} &\xrightarrow{\pi_y} -I^{\beta, \alpha}, \\ I^{\pm} &\xrightarrow{\pi_x} I^{\mp}, & I^{\pm} &\xrightarrow{\pi_y} -I^{\mp}. \end{aligned} \quad (7.2.33)$$

В случае

$$|1\rangle\langle 2| = I_k^{\alpha} I_l^{\alpha} S_m^{+} \xrightarrow{\pi_x} I_k^{\beta} I_l^{\beta} S_m^{-} = |8\rangle\langle 7| \quad (7.2.34a)$$

наблюдается полный перенос когерентности от одного перехода к другому. В другом случае имеем

$$\begin{aligned} |3\rangle\langle 5| &\xrightarrow{\pi_x} |6\rangle\langle 4| \cos^2(\theta^{+} + \theta^{-}) + \\ &+ |5\rangle\langle 3| \sin^2(\theta^{+} + \theta^{-}) + \\ &+ \{|5\rangle\langle 4| + |6\rangle\langle 3|\} \cos(\theta^{+} + \theta^{-}) \sin(\theta^{+} + \theta^{-}). \end{aligned} \quad (7.2.34b)$$

При этом когерентность  $|3\rangle\langle 5|$  преобразуется в суперпозицию четырех когерентностей и в 2М-спектре спинового эха будут наблюдаться дополнительные пики.

На рис. 7.2.12 схематически изображен спектр, в котором один из подспектров АВ практически вырожден. Поскольку на расщепления, обусловленные  $J_{AX}$  и  $J_{BX}$ , рефокусировка не действует, АВ-подспектр располагается в стороне от оси  $\omega_1 = 0$ . В Х-области спектра кроме четырех пиков, характерных для трехспиновой системы при слабом взаимодействии, наблюдается 14 дополнительных пиков, обусловленных сильным взаимодействием, причем четыре из них имеют отрицательную амплитуду. Включение развязки во время регистрации приводит к слиянию всех сигналов в  $\omega_2$ -области на частоте  $\omega_2 = \Omega_m$ ; при этом число дополнительных пиков, обусловленных сильным взаимодействием, уменьшается до семи.

На рис. 7.2.13 в качестве примера приведен экспериментальный 2М J-спектр системы АВХ с характерными признаками сильного взаимодействия, которые отчетливо видны в центре АВ-части спектра. Эти особенности наблюдаются также и в проекции спектра (рис. 7.2.13, б). Появление полосы слабых пиков в области, расположенной посередине между АВ- и Х-частями спектра, свидетельствует о том, что приближение слабого взаимодействия не вполне применимо для ядра Х.

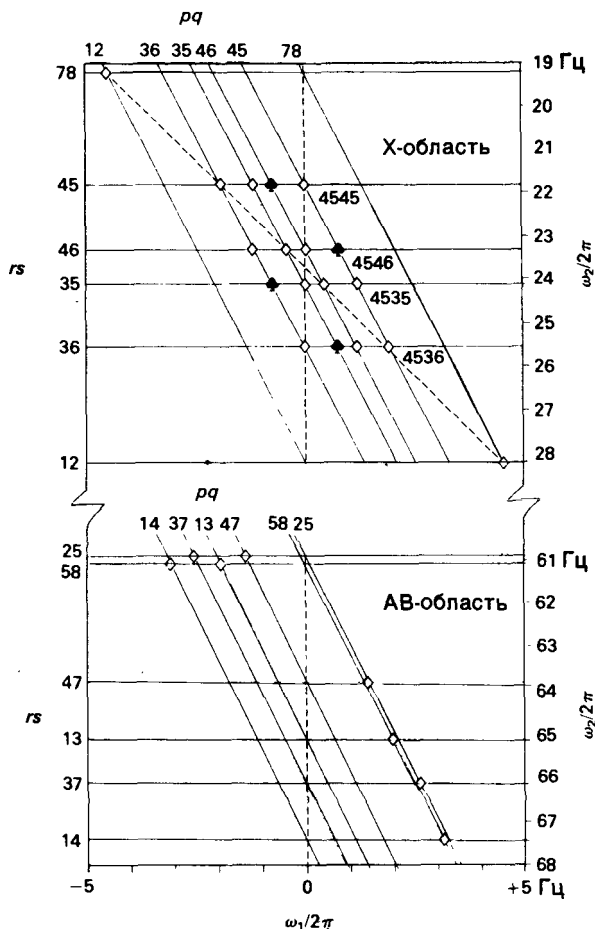
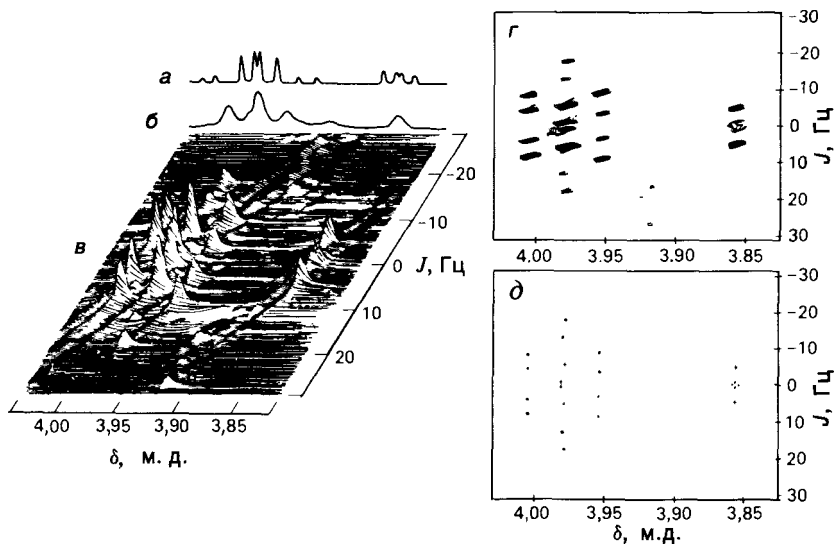


Рис. 7.2.12. Схематическое изображение 2М-спектра спиновой эха гомоядерной системы АВХ. Сигналы с амплитудами  $Z_{rs\ pq}$  находятся на пересечении наклонных линий с индексами  $pq$  и горизонтальных линий с индексами  $rs$ . Значками в форме бубен и тренов обозначены соответственно положительные и отрицательные сигналы. Общепринятая нумерация собственных состояний показана на рис. 4.4.2,б, а аналитические выражения для интенсивностей можно найти в работе [7.30]. Переходы  $|2\rangle \leftrightarrow |6\rangle$  и  $|6\rangle \leftrightarrow |8\rangle$  имеют пренебрежимо малую интенсивность, поскольку один из АВ-подспектров практически вырожден. По этой же причине очень малую интенсивность имеют восемь сигналов в АВ-части 2М-спектра, не отмеченные на этом рисунке. Следует заметить, что обозначение частотных осей отличается от принятых на других рисунках. (Из работы [7.30].)

Вследствие того что в этом случае спектр имеет сложный характер, моделирование спектра удастся лишь с помощью численных расчетов на компьютере. На рис. 7.2.13, *д* и 7.2.14 представлены примеры теоретических спектров, вычисленных с помощью программы «Son of Laocoon» [7.30]. На рис. 7.2.14 для сравнения приведены экспериментальный и теоретический спектры системы типа ABC с сильным взаимодействием.

В 2М  $J$ -спектрах гетероядерных систем дополнительные кросс-пики, обусловленные сильным взаимодействием, появляются лишь для некоторых типов импульсных последовательностей. Использование простой последовательности, приведенной на рис. 7.2.6, и обоих вариантов эксперимента с прерыванием развязки (рис. 7.2.8, *а* и *б*) в  $\omega_1$ -области приводит к естественному спектру разбавленных спинов  $S$ . Однако в экспериментах, использующих  $\pi$ -импульсы, прикладываемые одновременно к спинам  $I$  и  $S$ , сильные взаимодействия приводят к сложной картине.

Естественный спектр спинов  $S$  в гетероядерных системах, состоящих из трех или более сильно взаимодействующих спинов  $I$ , в общем



**Рис. 7.2.13.** Двумерный  $J$ -спектр абсолютных значений системы из трех сильно взаимодействующих спинов, полученный для 0,1 М раствора L-сирин (ND<sub>2</sub>CHCOODCH<sub>2</sub>OD) в D<sub>2</sub>O на частоте 360 МГц при  $pD = 6,5$  и температуре 25 °С. *а* — обычный 1М-спектр; *б* — проекция «сдвинутого» 2М-спектра на ось химического сдвига; *в* — объемное изображение «сдвинутого» спектра; *г* — контурная запись «сдвинутого» спектра; *д* — моделирование «сдвинутого» спектра, вычисленного с помощью программы «Son of Laocoon» [7.30]. Следует заметить появление слабых пиков посередине между частотами химических сдвигов (ср. с рис. 7.2.11, *в*). Размер меток в спектре на рис. *д* соответствует амплитуде сигналов. (Из работы [7.31].)

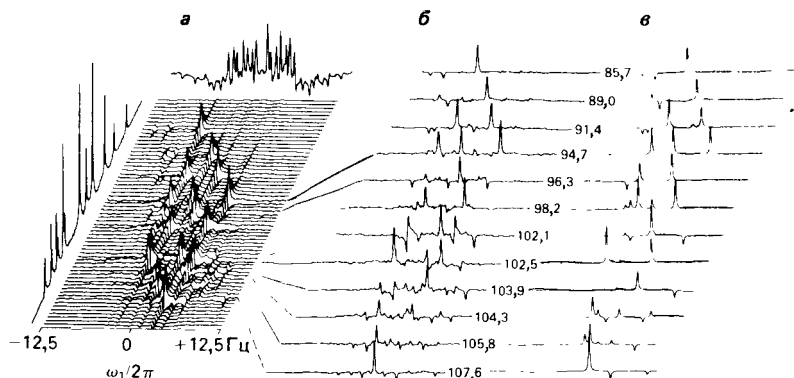


Рис. 7.2.14. Двумерный  $J$ -спектр системы сильно взаимодействующих спинов ABC 2-хлортиофена. *а* — фазочувствительный экспериментальный спектр на частоте 80 МГц с фазочувствительной проекцией на ось  $\omega_1$  (вверху) и обычным спектром (слева); *б* — сечения экспериментального фазочувствительного 2М-спектра; *в* — сечения теоретического фазочувствительного спектра. При сравнении спектров на рис. *б* и *в* не следует учитывать дисперсионные пики в спектре на рис. *б*, поскольку они являются результатом интерференции линий, расположенных на соседних сечениях. Все сигналы имеют смешанные фазы, определяемые выражением (6.5.10). (Из работы [7.30].)

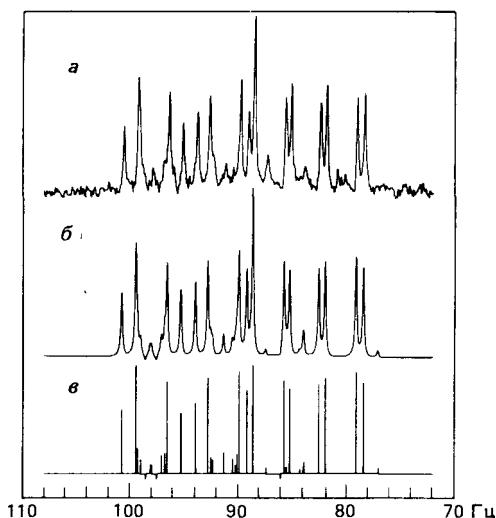


Рис. 7.2.15. Двумерные спектры спинного эха для гетероядерной системы с сильным взаимодействием. *а* — параллельное оси  $\omega_1$  сечение фазочувствительного 2М-спектра пиридина (система типа ABCDEX), соответствующее резонансу атома углерода  $C_2$  и полученное с помощью последовательности, приведенной на рис. 7.2.8, *в*, с  $\pi$ -импульсами, одновременно приложенными к ядрам  $I$  и  $S$ ; показана лишь одна половина симметричного спектра; *б* — теоретический спектр при ширине линии 0,18 Гц; *в* — соответствующий линейчатый спектр, в котором наблюдается ряд слабых линий, причем некоторые из них имеют отрицательные амплитуды. (Из работы [7.20].)

случае является асимметричным относительно частот химических сдвигов  $\Omega_S$ . Можно показать [7.20], что 2М-спектр спинного эха, полученный из эксперимента с  $\pi$ -импульсами, прикладываемыми одновременно к спинам  $I$  и  $S$  (рис. 7.2.8, в), и развязкой во время регистрации, дает мультиплеты, симметричные относительно  $\omega_1 = 0$ .

На рис. 7.2.15, а показано сечение 2М  $J$ -спектра пиридина, которое соответствует резонансу атома углерода  $C_2$  (система из пяти протонов с сильным взаимодействием). В теоретических спектрах, представленных на рис. 7.2.15, б и в, наблюдается большое число слабых линий, в том числе и отрицательных. Положение всех этих линий определяется разностью частот переходов в обычном углеродном спектре без протонной развязки [7.20].

Поскольку для таких спектров выполняются условия симметрии, сформулированные в разд. 6.5.3.1, спектр в моде чистого поглощения можно получить с помощью вещественного (косинусного) фурье-преобразования по  $t_1$ .

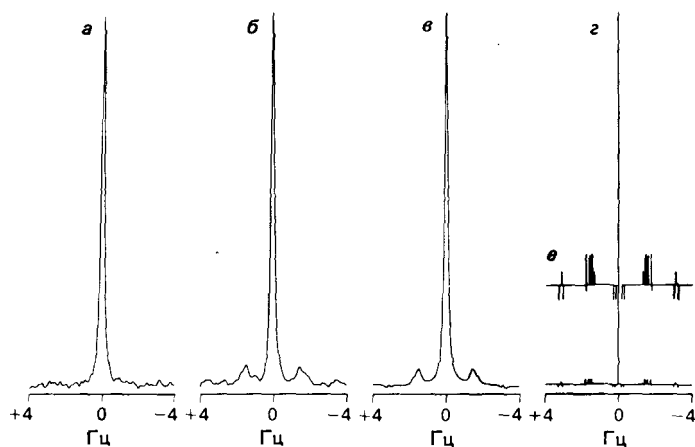


Рис. 7.2.16. Модуляция эхо-сигнала сильно взаимодействующими нерезонансными спинами. Все спектры взяты из сечений фазочувствительного 2М-спектра спинного эха пиридина (система типа ABCDEX), параллельных оси  $\omega_1$  и относящихся к резонансу атома углерода  $C_2$ . а — для сравнения к спинам  $S$  был применен рефокусирующий  $\pi$ -импульс, протонная развязка действовала в течение всего эксперимента (следует заметить, что боковые полосы отсутствуют); б — с рефокусировкой спинов  $S$ , но без облучения протонов в период эволюции [как на схеме из рис. 7.2.8, в, но без  $(\pi)^I$ -импульса]. Перенос когерентности за счет  $(\pi)^S$ -импульса в системе с сильным  $I$  взаимодействием приводит к появлению сателлитов по обе стороны от основного немодулированного пика; в — теоретический спектр, соответствующий рис. б; г — теоретический линейчатый спектр; д — запись с пятикратным усилением. (Из работы [7.20].)

### 7.2.4. Модуляция эха взаимодействием нерезонансных ядер

Если взаимодействие между распространенными спинами  $I$ , входящими в гетероядерную систему, сильное, то эхо-сигнал от спинов  $S$  будет промодулирован даже в том случае, когда  $\pi$ -импульс прикладывается только к разбавленным спинам  $S$ , как в импульсной последовательности на рис. 7.2.8, *в* без  $(\pi)^I$ -импульса. Этот эффект, известный как «модуляция эха взаимодействием нерезонансных спинов» [7.20, 7.35—7.37], может быть в принципе использован для получения информации, содержащейся в спектрах спинов  $I$ . Однако на практике, за исключением благоприятных случаев [7.35], амплитуда модуляции оказывается малой. Так в приведенном на рис. 7.2.16 сечении 2М-спектра спинового эха, относящемся к  $C_2$ -резонансу в пиридине, эффект сильного взаимодействия между протонами проявляется в виде большого числа слабых линий, которые образуют пару широких сателлитов. Теоретическое рассмотрение этого эффекта представлено в разд. 3.3.2.

## 7.3. Разделение химических сдвигов и дипольных взаимодействий в ориентированных средах

При изучении веществ в твердом и жидкокристаллическом состоянии 2М-спектроскопия может быть применена для разделения химических сдвигов (анизотропных) и дипольных взаимодействий, при этом принципы разделения остаются теми же, что и в 2М-спектроскопии жидкостей. Такие спектры с раздельной записью дипольных мультиплетов и химических сдвигов, называемые «спектрами раздельных локальных полей» [7.38—7.40], могут дать информацию о структуре молекул, а также о взаимной ориентации тензоров химического экранирования и дипольного взаимодействия.

### 7.3.1. Гомоядерные спектры раздельных локальных полей

Гамильтониан, описывающий систему спинов с  $I = 1/2$  в твердых телах или анизотропных жидкостях, определяется выражениями (2.2.2) и (2.2.18):

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_{ZI} + \mathcal{H}_{II} \quad , \quad (7.3.1a)$$

где

$$\mathcal{H}_{ZI} = \sum_k \Omega_k I_{kz}, \quad (7.3.16)$$

причем  $\Omega_k(\theta, \phi)$  зависит от ориентации [см. выражение (2.2.2)]. Второе слагаемое в (7.3.1а) имеет вид

$$\mathcal{H}_{II} = \sum_{k < l} b_{kl} (1 - 3 \cos^2 \theta_{kl}) \{ I_{kz} I_{lz} - \frac{1}{2} (I_{kx} I_{lx} + I_{ky} I_{ly}) \} \quad (7.3.1b)$$

где

$$b_{kl} = \frac{\mu_0 \gamma_k \gamma_l \hbar}{4\pi r_{kl}^3}.$$

Заметим, что дипольные взаимодействия в отличие от скалярных можно подавить, используя в экспериментах особые свойства преобразования тензоров второго порядка. Было предложено (разд. 3.2.3) много вариантов многоимпульсных последовательностей, которые представляются наиболее важными с точки зрения управления дипольными взаимодействиями. При этом достаточно отметить, что такие последовательности, как WHN-4, MREV-8 и BR-24 [7.41, 7.42], позволяют уменьшить дипольные взаимодействия до любой степени и приводят к среднему гамильтониану вида

$$\bar{\mathcal{H}} = \sum_k \kappa \Omega_k I_{kz}, \quad (7.3.2)$$

где масштабный множитель  $\kappa$  определяется типом импульсной последовательности.

В представленной на рис. 7.3.1, а схеме в период эволюции на систему действует полный гамильтониан с выключенным РЧ-полем, в то время как в период регистрации прикладывается многоимпульсная дипольная развязка [7.43]. Выборка сигнала при этом должна быть синхронизована с циклической импульсной последовательностью. Чтобы избежать насыщения приемника, в импульсной последовательности необходимо предусмотреть наличие окон для наблюдения сигнала. В другой схеме, приведенной на рис. 7.3.1, б, дипольная развязка включается в период эволюции; в этом случае может применяться импульсная последовательность без «окон» (рис. 7.3.1, в) [7.44].

Поскольку в многоимпульсных экспериментах эффективная ось прецессии, как правило, наклонена относительно оси  $z$ , для наблюдения максимально возможной амплитуды сигнала в последовательность следует ввести специальные «наклонные» импульсы [7.45, 7.46]. Эти импульсы (заштрихованы на рис. 7.3.1) обеспечива-

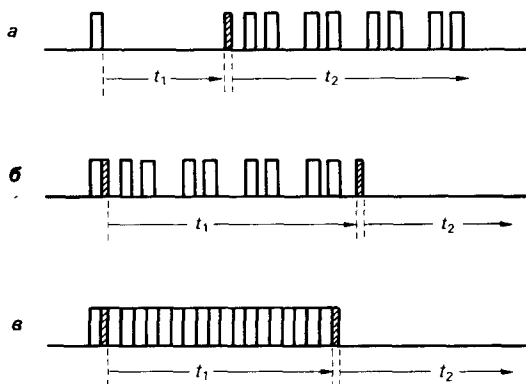


Рис. 7.3.1. Три схемы для получения спектров отдельных локальных полей в твердых телах с гомоядерными дипольными взаимодействиями. *а* — в  $\omega_1$ -области наблюдается обычный спектр (с анизотропными сдвигами и дипольными взаимодействиями), а в  $\omega_2$ -области положение линий определяется химическими сдвигами в уменьшенном масштабе; *б* — обратная ситуация; *в* — то же, что и в случае рис. *б*, но с использованием многоимпульсной последовательности без «окон» для дипольной развязки в период эволюции.

ют установку начальной намагниченности в направлении, перпендикулярном эффективной оси прецессии.

Импульсная последовательность, изображенная на рис. 7.3.1, *а*, была применена для изучения монокристалла малоновой кислоты [7.43]. На рис. 7.3.2 приведены сечения спектра, параллельные оси  $\omega_1$ , для четырех значений химических сдвигов и соответствующие им теоретические спектры. В сечениях на частотах химических сдвигов  $\omega_2 = \kappa \Omega_k$  наблюдаются дипольные расщепления сигналов. Анализ 2М-спектра в данном случае позволяет установить, какому из атомов в кристаллической решетке соответствует тот или иной сигнал.

### 7.3.2. Гетероядерные спектры отдельных локальных полей

Для гетероядерных систем, содержащих редкие спины  $S$  (такие, как углерод-13, фосфор-31 и др.) и распространенные спины  $I$  (протоны или фтор-19), естественный спектр спинов  $S$  определяется гамильтонианом

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_{ZS} + \mathcal{H}_{IS} + \mathcal{H}_{ZI} + \mathcal{H}_{II}. \quad (7.3.3a)$$

Здесь

$$\mathcal{H}_{ZS} = \sum_I \Omega_I S_{Iz}, \quad (7.3.36)$$

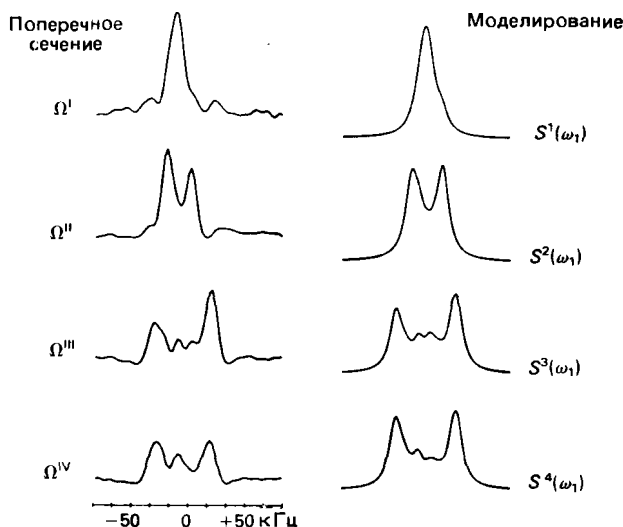


Рис. 7.3.2. Спектры отдельных локальных полей протонов в монокристалле малоновой кислоты  $\text{CH}_2(\text{COOH})_2$ . Слева: сечения, параллельные оси  $\omega_1$ , из экспериментального спектра, полученного с импульсной последовательностью, изображенной на рис. 7.3.1, а. Сечения взяты на частотах четырех разрешенных химических сдвигов  $\omega_2$ , которые соответствуют четырем магнитно-неэквивалентным положениям протонов в кристалле. Справа: теоретические спектры с учетом дипольного взаимодействия каждого из четырех неэквивалентных протонов с соседними протонами в решетке. Из совпадения спектров следует, что сигналы с  $\omega_2 = \Omega^I$  и  $\Omega^{II}$  относятся к протонам карбоксильной группы, а  $\Omega^{III}$  и  $\Omega^{IV}$  характеризуют метиленовые протоны. (Из работы [7.43].)

$$\mathcal{H}_{IS} = \sum_{k,l} b_{kl}(1 - 3 \cos^2 \theta_{kl}) I_{kz} S_{lz}, \quad (7.3.3в)$$

а  $b_{kl}$ ,  $\mathcal{H}_{ZI}$  и  $\mathcal{H}_{II}$  даются выражениями (7.3.1б) и (7.3.1в). Из гетероядерных спектров отдельных локальных полей можно определить величину гетероядерного диполь-дипольного взаимодействия.

Разделение взаимодействий может быть достигнуто при помощи схемы, изображенной на рис. 7.3.3. Многоимпульсная последовательность, приложенная в период эволюции  $t_1$  к спидам  $I$ , подавляет взаимодействия  $\mathcal{H}_{II}$  и изменяет гамильтониан взаимодействия  $\mathcal{H}_{IS}$  на масштабный множитель  $\kappa$ , который характеризует конкретную последовательность. Гетероядерная развязка в период регистрации оставляет в гамильтониане только зеемановское взаимодействие спина  $S$ . Поэтому прецессия спина  $S$  будет определяться гамильтонианами

$$\mathcal{H}^{(e)} = \mathcal{H}_{ZS} + \kappa \mathcal{H}_{IS}$$

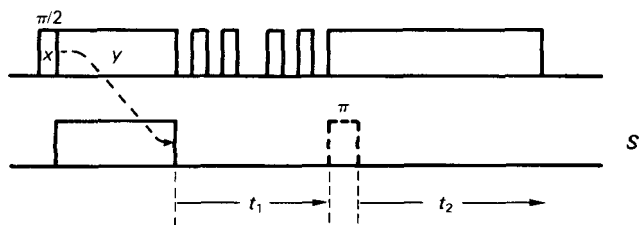


Рис. 7.3.3. Простая схема эксперимента для разделения локальных полей  $\mathcal{H}_{ZS} + \kappa \mathcal{H}_{IS}$  и  $\mathcal{H}_{ZS}$  в гетероядерных системах. Масштабный множитель  $\kappa$  зависит от типа многоимпульсной последовательности, использованной для подавления взаимодействий  $\mathcal{H}_{II}$  в период эволюции.  $S$ -намагниченность создается за счет кросс-поляризации и наблюдается обычным способом при включенной развязке на резонансной частоте спинов  $I$  в течение времени  $t_2$ . Для получения 2М-спектров чистого поглощения может быть применено обращение фазы прецессии во время  $t_1$  в чередующихся экспериментах за счет введения  $(\pi)^S$ -импульса (указан штриховой линией), как было показано в разд. 6.5.3.2 и 7.2.2.9.

$$\mathcal{H}^{(d)} = \mathcal{H}_{ZS}. \quad (7.3.4)$$

Проявление зеемановского члена  $\mathcal{H}_{ZS}$  в  $\omega_1$ -области можно устранить либо рефокусировкой отдельных составляющих, прецессирующих на частотах химических сдвигов, с помощью  $(\pi)^S$ -импульса [7.40, 7.47], либо простым преобразованием сдвига двумерной матрицы данных в полной аналогии с описанным в разд. 7.2.2.2 способом.

Как отмечалось в разд. 6.5.3.2 и 7.2.2.9, 2М-спектр в режиме чистого поглощения можно получить, чередуя направление прецессии в дополняющих экспериментах с помощью  $(\pi)^S$ -импульсов, подаваемых перед началом регистрации.

Следует указать на то, что эксперименты с подавлением гетероядерных взаимодействий менее критичны к действию многоимпульсной дипольной развязки, чем аналогичные эксперименты для гомоядерных систем (рис. 7.3.1). Причина кроется в том, что гомоядерные взаимодействия  $\mathcal{H}_{II}$  проявляются в спектре спинов  $S$  лишь в виде эффектов второго порядка. Следовательно, в большинстве случаев достаточно использовать монохроматическую внерезонансную развязку на частоте спинов  $I$ , включая ее в период эволюции. Если эффективное поле при этом направлено под магическим углом  $54,7^\circ$  к оси  $z$ , то взаимодействия  $\mathcal{H}_{II}$  исчезают полностью, а  $\mathcal{H}_{IS}$  изменяется в  $\kappa = (1/\sqrt{3})$  раз [7.48, 7.49].

Во многих случаях можно вообще обойтись без развязки от спинов  $I$  в период эволюции. Такой упрощенный эксперимент можно проводить для систем с большими расстояниями между протонами, а также в тех случаях, когда взаимодействия  $\mathcal{H}_{II}$  уменьшаются за счет

усреднения молекулярным движением. Например, можно показать [7.39], что в случае свободного вращения метильных групп

$$[\mathcal{H}_{II}^{\text{внутр}}, \mathcal{H}_{ZS} + \mathcal{H}_{IS}] = 0; \quad (7.3.5)$$

следовательно, вид спектра  $S$  не зависит от гамильтониана взаимодействия между протонами метильной группы  $\mathcal{H}_{II}^{\text{внутр}}$  и в спектре будет наблюдаться кватер с биномиальным распределением интенсивностей. Однако в случае жестко закрепленной  $\text{CH}_2$ -группы диагонализация полного гамильтониана (т.е. при выключенной многоимпульсной развязке) предсказывает для спина  $S$  пять разрешенных переходов [7.39]. В качестве примера на рис. 7.3.4 приведен спектр раздельных локальных полей монокристалла малоната аммония. Следует заметить, что сигнал от  $\text{CH}_2$ -группы наблюдается здесь не в виде дублета дублетов, а в виде мультиплета из пяти линий, причем в этой ориентации кристалла центральная линия имеет очень слабую интенсивность.

### 7.3.3. Корреляция тензоров химического экранирования и дипольного взаимодействия в неподвижных порошкообразных образцах

Использование в качестве объекта исследования микрокристаллических порошков является одним из привлекательных качеств 2М-спектроскопии раздельных локальных полей, позволяющих обойтись без выращивания больших монокристаллов. В благоприятных случаях с помощью этого метода можно определять ориентацию тензора химического экранирования относительно осей молекулы, не прибегая к трудоемкой процедуре вращения кристалла. Поскольку в отсутствие усреднения, обусловленного молекулярным движением, оси тензора дипольного взаимодействия всегда совпадают с соответствующими межъядерными векторами, для «привязки» тензора экранирования к молекулярным осям достаточно определить относительную ориентацию тензоров экранирования и дипольного взаимодействия. В принципе относительная ориентация тензоров может быть установлена и из 1М-спектра, однако в 2М-спектроскопии точность измерений значительно выше [7.49].

Если выполнить эксперимент с порошком по схеме, представленной на рис. 7.3.3, то мы получим 2М-спектр, в котором распределение амплитуд сигнала в  $\omega_2$ -области определяется величиной химического экранирования  $\mathcal{H}_{ZS}$ , а в  $\omega_1$ -области — главным образом гетероядерными дипольными взаимодействиями  $\mathcal{H}_{IS}$ , поскольку взаимодейст-

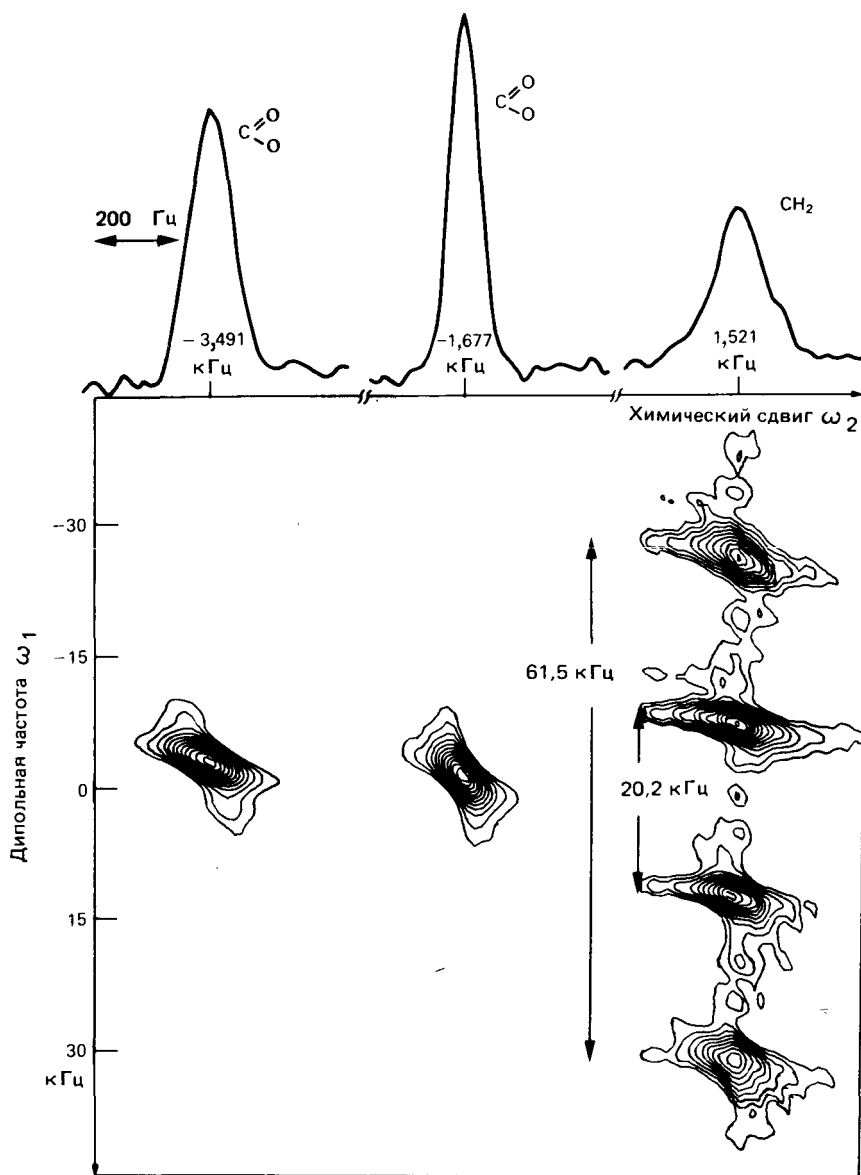


Рис. 7.3.4. Спектр раздельных локальных полей для монокристалла малоната аммония  $\text{NH}_4\text{OOCCH}_2\text{COOH}$ , полученный с помощью последовательности, изображенной на рис. 7.3.3, но без многоимпульсной развязки в период эволюции. Сигнал от  $\text{CH}_2$ -группы наблюдается в виде мультиплета из пяти линий со слабой центральной компонентой. Два вектора  $r_{\text{IS}}$  в  $\text{CH}_2$ -группе направлены под углом  $78^\circ$  и  $164^\circ$  относительно статического поля. (Из работы [7.39].)

вия  $\mathcal{H}_{ZS}$  значительно слабее. Чтобы исключить из  $\omega_1$ -области вклад от тензора экранирования, можно провести эксперимент с рефокусировкой или подвергнуть 2М-матрицу в памяти компьютера преобразованию сдвига. При этом в  $\omega_1$ -области будет наблюдаться чисто дипольный спектр порошка.

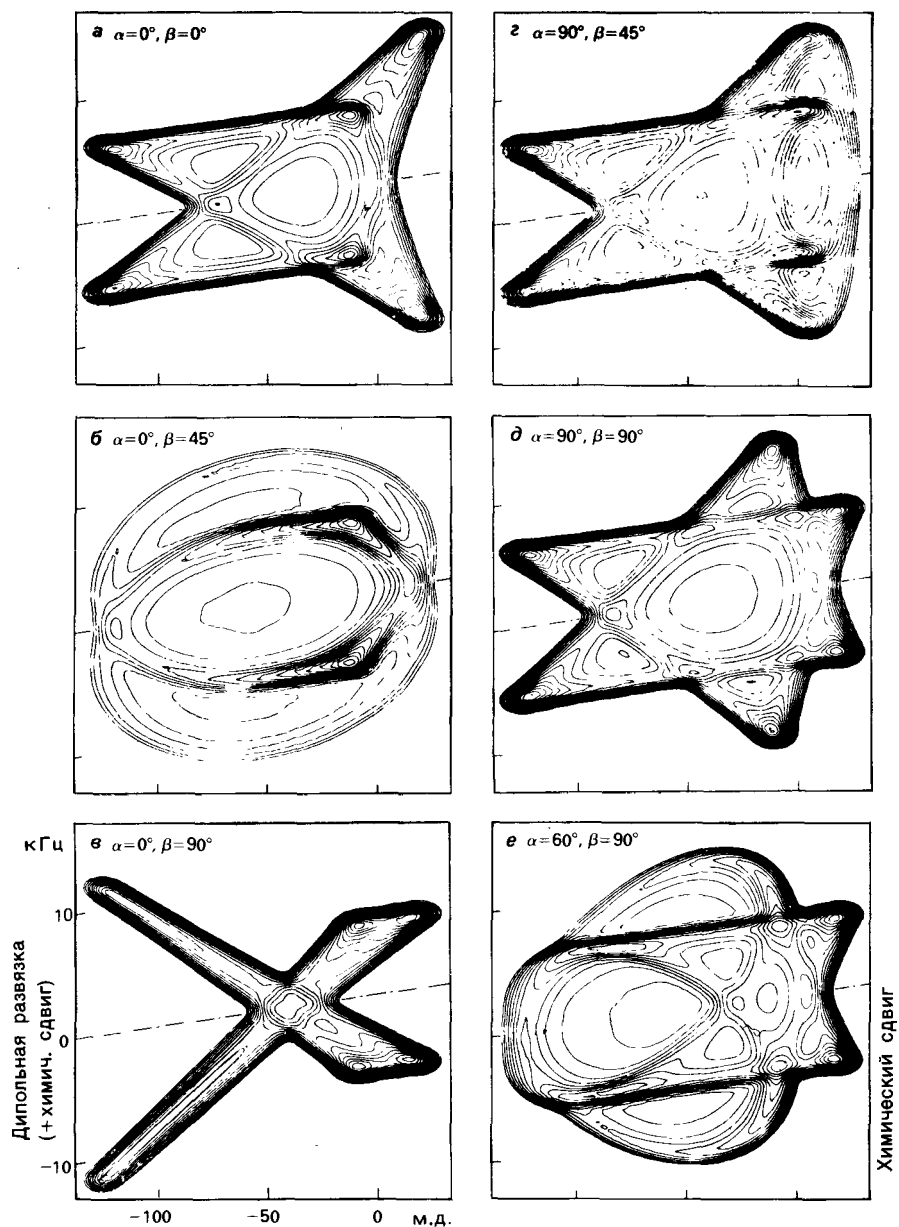
Характерная форма таких двумерных спектров порошка для двухспиновой системы  $^{13}\text{C} - ^1\text{H}$  представлена на рис. 7.3.5. Очевидно, что спектры сильно зависят от взаимной ориентации тензора дипольного взаимодействия  $^{13}\text{C} - ^1\text{H}$  и тензора химического экранирования ядер  $^{13}\text{C}$ . При моделировании спектра на компьютере тензор химического экранирования предполагался асимметричным (см. подпись к рис. 7.3.5), соответствующим карбоксильному атому углерода в молекуле метилформиата  $\text{H}^{13}\text{COOCH}_3$ .

Спектры на рис. 7.3.5 можно проинтерпретировать непосредственно. Дипольное взаимодействие в направлении (вертикальном) оси  $\omega_1$  дает максимальное расщепление  $\Delta\omega_1 = b_{kl}$ , если межъядерный вектор  $\mathbf{r}_{kl}$  параллелен  $\mathbf{B}_0$ , и резко выраженные гребни с расщеплением  $\Delta\omega_1 = -b_{kl}/2$ , когда межъядерный вектор  $\mathbf{r}_{kl}$  перпендикулярен  $\mathbf{B}_0$ . Все три главных значения тензора химического сдвига нетрудно отличить по трем ярко выраженным пикам вдоль горизонтальной оси  $\omega_2$ . Особенно наглядная картина наблюдается при сочетаниях  $\alpha = 0^\circ$ ,  $\beta = 0^\circ$ ;  $\alpha = 90^\circ$ ,  $\beta = 90^\circ$  и  $\alpha = 0^\circ$ ,  $\beta = 90^\circ$ .

Хорошее совпадение теоретического спектра с экспериментальным для рассмотренной молекулы  $\text{H}^{13}\text{COOCH}_3$  (рис. 7.3.6) наблюдается для ориентации вектора связи  $\text{CH}$  относительно главной оси тензора экранирования с  $\beta = 85^\circ$  (полярный угол относительно  $\sigma_{33}$ ) и  $\alpha = 33^\circ$  (азимутальный угол относительно  $\sigma_{11}$  в плоскости  $\sigma_{11}$  и  $\sigma_{22}$ ).

Единственным способом анализа таких экспериментальных 2М-спектров порошков является их сравнение с теоретическими спектрами, такими, как на рис. 7.3.5, полученными моделированием на компьютере. Это моделирование спектров порошков можно выполнить, используя следующие два подхода.

**Рис. 7.3.5.** Моделирование на компьютере 2М-спектров отдельных локальных полей для поликристаллического образца, содержащего изолированные пары спинов  $IS$ , с  $\mathcal{H}^{(e)} = \mathcal{H}_{ZS} + \kappa \mathcal{H}_S$  и  $\mathcal{H}^{(d)} = \mathcal{H}_{ZS}$ . В расчетах использовались компоненты тензора экранирования, характерные для карбоксильного атома углерода-13 в метилформиате ( $\sigma_{11} = -126,6$  м.д.,  $\sigma_{22} = -7,0$  м.д.,  $\sigma_{33} = 25,4$  м.д.), и множитель  $\kappa = 1/\sqrt{3}$ , присущий экспериментам с вращением под магическим углом и внерезонансной развязкой. Максимальное дипольное расщепление равно  $D_1 = 22,63$  кГц. Предполагалось,



что форма линий гауссова с шириной на полувысоте  $\Delta\omega_1 = 1000$  Гц и  $\Delta\omega_2 = 250$  Гц. Представленные спектры порошков соответствуют шести различным взаимным ориентациям двух тензоров взаимодействия, выраженным через полярные углы  $\beta$  между  $D_I$  и  $\sigma_{33}$  и азимутальные углы  $\alpha$ , образованные проекцией  $D_I$  на  $(\sigma_{11}, \sigma_{22})$ -плоскость и  $\sigma_{11}$ -компонентой. (Из работы [7.49].)

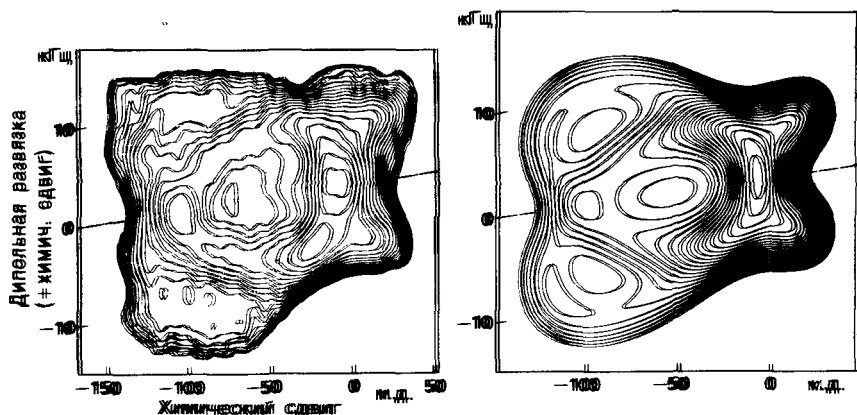


Рис. 7.3.6. Двумерные спектры раздельных локальных полей поликристаллических порошков. Сравнение экспериментального спектра обогащенного  $^{13}\text{C}$  метилформата  $\text{H}^{13}\text{COOCH}_3$  (слева) с теоретическим спектром (справа), рассчитанным для относительной ориентации тензоров экранирования и дипольного взаимодействия с  $\alpha = 33^\circ$  и  $\beta = 85^\circ$  (см. рис. 7.3.5). (Из работы [7.49].)

### 7.3.3.1. Моделирование полной формы спектров порошка

Выполним сначала расчет 1М-спектра порошка. Если предположить, что гамильтониан в общем виде  $\mathcal{H}(\theta, \phi)$  зависит от двух полярных углов  $\theta$  и  $\phi$ , определяющих ориентацию магнитного поля  $\mathbf{B}_0$  относительно осей координат одного из микрокристаллов, то 1М-спектр порошка можно записать в виде

$$S(\omega) = \sum_i \int a_i(\theta, \phi) g_i[\omega - \omega_i(\theta, \phi)] d\Omega, \quad (7.3.6)$$

где  $d\Omega = (4\pi)^{-1} \sin \theta d\theta d\phi$ . Суммирование здесь ведется по всем частотам переходов  $\omega_i(\theta, \phi)$  гамильтониана  $\mathcal{H}(\theta, \phi)$ , а коэффициенты  $a_i(\theta, \phi)$  выражают интенсивность сигналов от этих переходов. Функции формы линии  $g_i(\omega)$  чаще всего выбирают одинаковыми для любых переходов и ориентаций. Интегрирование ведется по всем ориентациям поля относительно микрокристаллов.

Обобщение на 2М-спектр порошка даст непосредственно

$$S(\omega_1, \omega_2) = \sum_i \sum_j \int a_{ij}(\theta, \phi) g_i^{(c)}[\omega_1 - \omega_i^{(c)}(\theta, \phi)] \times \\ \times g_j^{(d)}[\omega_2 - \omega_j^{(d)}(\theta, \phi)] d\Omega; \quad (7.3.7)$$

здесь  $\omega_i^{(c)}(\theta, \phi)$  и  $\omega_j^{(d)}(\theta, \phi)$  — частоты переходов для эффективных га-

миллионнаво  $\mathcal{H}^{(e)}$  и  $\mathcal{H}^{(d)}$ , действующих в периоды соответственно эволюции и регистрации. Показанный на рис. 7.3.5 спектр был вычислен именно с помощью формулы (7.3.7).

### 7.3.3.2. Спектры особых точек

Из рис. 7.3.5 можно видеть, что в 2М-спектрах порошка преобладают ярко выраженные гребни. Если форму линии выбирать в виде бесконечно узкой функции, то гребни перерастают в особые точки с бесконечной интенсивностью. Гребни нетрудно вычислить и объединить в «спектр особых точек», как показано на рис. 7.3.7.

Интенсивность сигнала  $S(\omega_1, \omega_2)$  в 2М-спектре определяется площадью элементов единичной сферы, заданных координатами пары частот  $(\omega_1, \omega_2)$ . Интенсивность может быть выражена в виде

$$S(\omega_1, \omega_2) = \sum_k \|\text{grad}[\omega_1(\theta_k, \phi_k)] \times \text{grad}[\omega_2(\theta_k, \phi_k)]\|^{-1} \quad (7.3.8)$$

Здесь суммирование ведется по всем точкам единичной сферы, которым соответствуют частоты  $\omega_1$  и  $\omega_2$ . Векторное произведение градиентов связано с площадью элементов поверхности, которые вносят основной вклад в сумму (7.3.8). Интенсивность  $S(\omega_1, \omega_2)$  может стремиться к бесконечности в двух случаях: 1) когда один из градиентов равен нулю; 2) когда векторы обоих градиентов параллельны. Выбирая точки, в которых интенсивность при этих условиях равна бесконечности, легко построить спектр особых точек. В благоприятном случае можно установить взаимную ориентацию двух тензоров прямым сравнением экспериментального 2М-спектра порошка со спектром особых точек.

Следует заметить, что 2М-спектры порошков должны быть представлены в режиме чистого поглощения, поскольку в других режимах появятся сильные искажения из-за наложения линий с различной фазировкой (см. разд. 6.5.2). Дисперсионную часть сигнала, содержащего различные фазовые составляющие, можно исключить, подавая  $(\pi)^S$ -импульс в чередующихся экспериментах, как показано на рис. 7.3.3, и затем складывая спектры так, как предлагается в разд. 6.5.3.2. Интенсивность может изменяться также при возбуждении  $S$ -намагниченности за счет кросс-поляризации, поскольку эффективность переноса поляризации зависит от ориентации вектора  $I_D$  относительно направления постоянного поля. Существенным условием для получения качественного 2М-спектра порошка является однородное возбуждение всех микрокристаллов, поэтому в подготовительном периоде, несмотря на неизбежное снижение чувствительности, желательно применять  $(\pi/2)^S$ -импульсы.

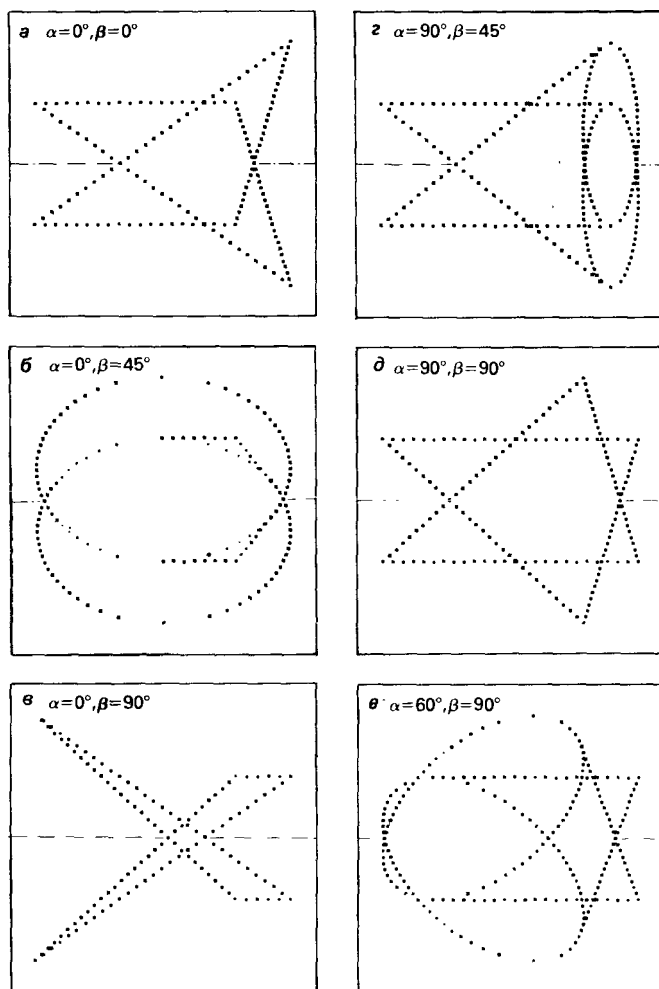


Рис. 7.3.7. Вычисленные с помощью компьютера спектры особых точек в 2М-спектрах раздельных локальных полей, соответствующие параметрам на рис. 7.3.5 без учета вклада от химического экранирования по вертикальной оси  $\omega_1$ . (Из работы [7.49].)

### 7.3.4. Разделение $\mathcal{H}_{IS}$ и $\mathcal{H}_{ZS}$ в экспериментах с вращением образца под магическим углом

Неоднородные анизотропные взаимодействия могут быть усреднены посредством макроскопического вращения образца вокруг оси, образующей с направлением статического поля «магический» угол

$\theta = \arccos(1/\sqrt{3}) = 54,7^\circ$ . Если при этом величина взаимодействий превышает скорость вращения образца  $\omega_r$ , то временная эволюция намагниченности будет характеризоваться появлением эхо-сигналов, связанных с вращением, которые дают в частотном спектре боковые сигналы от вращения.

В случае двумерного разделения взаимодействий  $\mathcal{H}_{IS}$  и  $\mathcal{H}_{ZS}$  возможны четыре различные ситуации.

1.  $\omega_r > \|\mathcal{H}_{ZS}\|, \|\mathcal{H}_{IS}\|$ . Вся информация об анизотропии теряется, кроме тех случаев, когда эффект вращения образца компенсируется соответствующими РЧ-импульсами (см. разд. 7.4.1).

2.  $\|\mathcal{H}_{IS}\| > \omega_r > \|\mathcal{H}_{ZS}\|$ . Анизотропия химического экранирования усредняется полностью, но величину дипольного взаимодействия можно определить из спектра боковых сигналов.

3.  $\|\mathcal{H}_{IS}\|, \|\mathcal{H}_{ZS}\| > \omega_r$ . Оба типа взаимодействий проявляются в виде эхо-сигналов от вращения и боковых сигналов. Из соответствующих экспериментов [7.50—7.53] можно определить не только главные значения двух тензоров, но и их взаимную ориентацию.

4.  $\|\mathcal{H}_{IS}\|, \|\mathcal{H}_{ZS}^{\text{аниз}}\| > \omega_r > \|\mathcal{H}_{ZS}^{\text{изо}}\|$ . Как и в предыдущем случае, оба типа взаимодействий наблюдаются в виде боковых сигналов, однако боковые сигналы и обусловленные химическим экранированием, можно подавить синхронной выборкой в области  $t_2$ . В результате спектр становится таким же, как в случае 2. Условие  $\omega_r > \|\mathcal{H}_{ZS}^{\text{изо}}\|$ , при котором удастся избежать отражения сигналов из-за разницы в изотропных химических сдвигах, может быть выполнено путем масштабирования взаимодействий  $\mathcal{H}_{ZS}^{\text{изо}}$  соответствующими многоимпульсными последовательностями [7.54, 7.55].

Разделение взаимодействий  $\mathcal{H}_{IS}$  и  $\mathcal{H}_{ZS}$  может быть достигнуто с помощью изображенных на рис. 7.3.8 импульсных последовательностей, аналогичных последовательности для неподвижных образцов (рис. 7.3.3). Начальная намагниченность спинов создается под действием кросс-поляризации. Здесь, как и в эксперименте с прерыванием развязки для изотропных систем (разд. 7.2.2.3), гамильтониан  $\mathcal{H}_{IS}$  действует в течение времени  $t_1$ , но для подавления взаимодействий  $\mathcal{H}_{II}$  должна быть использована многоимпульсная последовательность (на схеме не показана). В отличие от большинства существующих 2М-экспериментов регистрация сигнала начинается всегда в один и тот же момент времени  $t = 2N\tau_r = 2N/\nu_r$  после первоначального возбуждения, причем этот момент должен совпадать с появлением четного эхо-сигнала от вращения, т. е. тогда, когда размытые анизотропией химического сдвига сигналы рефокусируются. Период эво-



**Рис. 7.3.8.** Импульсные последовательности, применяемые в спектроскопии раздельных показываемых полос с вращением под магнитическим углом. *а* — простая схема, когда  $(\pi)^S$ -импульс синхронизируется с эхо-сигналом от вращения; регистрация сигнала начинается в момент возникновения чистого эхо-сигнала ( $t = 2N\tau_{\pi} = 2N/\omega_1$ ,  $N = 1, 2, 3, \dots$ ); многотимпульсная последовательность, необходимая для подвысечения взаимодействий  $\mathcal{H}_0$  в период  $t_1$ , для ясности не показана; синхронные импульсы (указанные штриховыми линиями) в периоде регистрации позволяют, при желании, изменить масштаб изотропных химических сдвигов по  $\omega_2$  для выполнения условия  $\omega_1 > \|\mathcal{H}_{\text{анх}}^{\text{анх}}\|$ ; *б* — аналогичный эксперимент с обрываемым временем, который с целью получения 2М-спектров чистого поглощения можно использовать в сочетании с последовательностью на рис. *а*; *в* — «двухстороннее» эволюция, которая дает симметричное распределение боковых полос в области дипольных взаимодействий, с расстоянием между сигналами  $\Delta\omega_1 = \omega_1/2$  [7.53].

люции  $t_1$  определяется как интервал времени, в течение которого прервана гетеродерная развязка. Что касается изотропного химического сдвига синнов  $S$ , то его влияние в период эволюции исключают с помощью  $(\pi)^S$ -импульса, подаваемого в момент возникновения эхо-сигнала от вращения.

Импульсные последовательности, изображенные на рис. 7.3.8, *а* и *б*, взаимно дополняют друг друга, поскольку характеризуются противоположным направлением прецессии в  $\omega_1$ . Следовательно, комбинируя результаты экспериментов в соответствии с процедурой, рассмотренной в разд. 6.5.3.2, можно получить 2М-спектр чистого поглощения. В связи с тем что приведенная на рис. 7.3.8, *в* схема даст

резонансные частоты, симметричные относительно  $\omega_1 = 0$ , в данном случае для получения 2М-спектров чистого поглощения следует применять метод, предложенный в разд. 6.5.3.1.

Если пренебречь эффектом релаксации, то во всех трех схемах, приведенных на рис. 7.3.8, можно воспользоваться свойством периодичности гамильтониана по  $1/\nu_T$ . Поэтому при пошаговом изменении  $t_1$  достаточно измерить сигнал в ограниченном числе  $M$  точек и начать регистрацию с момента появления второго вращательного эхо-сигнала при  $t = 2\tau_T = 2/\nu_T$  [7.56].

На рис. 7.3.9 в качестве примера показан экспериментальный спектр для случая 3, когда  $\parallel \mathcal{H}_{IS} \parallel, \parallel \mathcal{H}_{ZS} \parallel > \omega_I$ . Отдельные сечения этого спектра чистого поглощения воспроизводятся на рис. 7.3.10 и показывают, что спектры не симметричны относительно  $\omega_1 = 0$  и что некоторые линии могут иметь отрицательные амплитуды. Сравнивая экспериментальный спектр с теоретическим, можно, как и для неподвижного образца, определить взаимную ориентацию двух тензоров. Величину (с измененным масштабом) дипольного взаимодействия можно найти из проекции спектра на ось  $\omega_1$ , а главные значения тензора экранирования — из распределения интенсивностей боковых сигналов в обычном 1М-спектре с развязкой [7.57, 7.58]. В этом случае из полного 2М-спектра с боковыми сигналами остается определить лишь взаимную ориентацию тензоров.

Картина боковых сигналов за счет химического экранирования и дипольного взаимодействия позволяет получить информацию о характере движения молекул, которое частично усредняет анизотро-

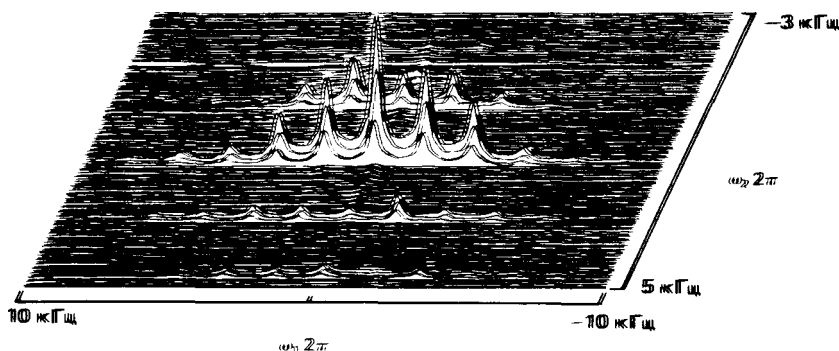
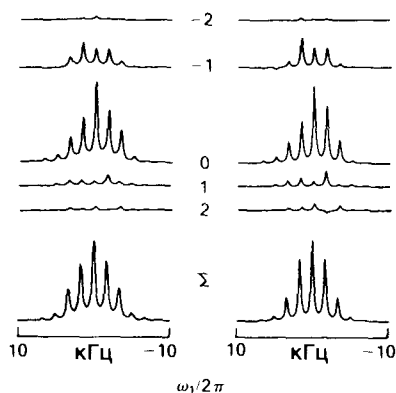


Рис. 7.3.9. Спектр расщепленных локальных полей  $^{15}\text{N}$  асимметричной в дипольном гидрохлориде, полученный комбинацией импульсных последовательностей, представленных на рис. 7.3.8, а и б, для получения линий чистого поглощения. Боковые полосы в  $\omega_2$ -области обусловлены анизотропией тензора экранирования азота-15, а в  $\omega_1$ -области — дипольным взаимодействием  $^{15}\text{N}$  —  $^1\text{H}$ . (Из работы [7.54].)



**Рис. 7.3.10.** Сечения 2М-спектра из рис. 7.3.9, параллельные оси  $\omega_1$ , при частотах  $\omega_2$ , соответствующих центральному и боковым сигналам порядка 0,  $\pm 1$  и  $\pm 2$ , обусловленным анизотропией экранирования  $^{15}\text{N}$ . Сечения экспериментального спектра (слева) согласуются с теоретическими спектрами (справа), рассчитанными в предположении, что NH-связь направлена под углом  $25^\circ$  к главной оси тензора экранирования  $^{15}\text{N}$ , имеющего симметрию, близкую к аксиальной. Из проекций, приведенных в нижней части спектра, следует, что константа дипольного взаимодействия равна  $D_1 = 4,9$  КГц. (Из работы [7.54].)

пию. Хорошо известно, что вследствие движения молекул аксиальная симметрия тензора дипольного взаимодействия может быть нарушена [7.41, 7.68], и это должно отразиться на спектре боковых сигналов. Сравнивая величину дипольного взаимодействия в системах с внутренним движением, в частности в полимерах с соответствующими значениями для жестких молекул (например, кристаллических мономеров), можно определить степень усреднения, обусловленного молекулярным движением [7.56].

Для систем со слабыми дипольными взаимодействиями из эксперимента с разделением локальных полей, представленного на рис. 7.3.8, а, можно определить величину скалярных взаимодействий в твердых телах. В благоприятных случаях из наблюдений дублетов, триплетов или квартетов вдоль  $\omega_1$  это позволяет сделать вывод о числе протонов, непосредственно связанные с данным атомом углерода 13 [7.59—7.61].

#### 7.4. Разделение изотропных и анизотропных химических сдвигов

Чтобы определить анизотропию тензора химического экранирования из спектров неподвижного порошка, приходится, как правило, разделять пе-

рекрывающиеся сигналы. Вращение образца под магическим углом позволяет разделять сигналы по изотропным химическим сдвигам, но, чтобы вернуть утраченную при этом информацию об анизотропии тензора экранирования, необходимо каким-либо способом подавить эффект, возникающий от вращения.

В экспериментах с вращением под магическим углом можно различать следующие две ситуации.

1.  $\omega_r > \| \mathcal{H}_{ZS}^{\text{анизо}} \|$ ,  $\| \mathcal{H}_{ZS}^{\text{нзо}} \|$ . Вся информация об анизотропии в обычном спектре с вращением под магическим углом теряется, но может быть восстановлена при помощи РЧ-импульсов, которые частично компенсируют усредняющее действие вращения [7.62—7.64].

2.  $\| \mathcal{H}_{ZS}^{\text{анизо}} \| > \omega_r > \| \mathcal{H}_{ZS}^{\text{нзо}} \|$ . Анизотропия проявляется в виде боковых сигналов, которые можно подавить в одном измерении 2М-спектра, если применить синхронную выборку. Для выполнения условия  $\omega_r > \| \mathcal{H}_{ZS}^{\text{нзо}} \|$  и подавления отраженных сигналов из-за изотропных химических сдвигов можно применять масштабирование взаимодействий [7.55, 7.65].

Усредняющий эффект механического вращения образца можно устранить также быстрым уводом оси вращения в сторону от «магической» оси в одном из интервалов 2М-эксперимента (например, в период эволюции) [7.66].

Наконец, можно достичь эффекта разделения изотропного и анизотропного экранирования и без непрерывного вращения образца, если для подавления анизотропных взаимодействий использовать дискретные повороты, имитирующие эффект вращения [7.67].

#### 7.4.1. Синхронизация импульсов с вращением образца

В идеальном эксперименте с мгновенным включением вращения образца в конце периода эволюции анизотропия могла бы быть определена в течение времени  $t_1$ , а изотропные сдвиги могли бы наблюдаться на интервале  $t_2$ . На практике аналогичного эффекта можно добиться и при непрерывном вращении образца, если во время эволюции периодически инвертировать намагниченность в спиновом пространстве, компенсируя таким образом усредняющее действие макроскопического вращения.

Для восстановления анизотропных взаимодействий к системе через каждые пол-оборота можно прикладывать  $\pi$ -импульс [7.62] или в течение полного оборота турбинки подавать последовательность из шести  $\pi$ -импульсов [7.63]. Если при этом выполняется условие  $\omega_r > \| \mathcal{H}_{ZS}^{\text{анизо}} \|$ , то  $\omega_2$ -область будет содержать информацию толь-

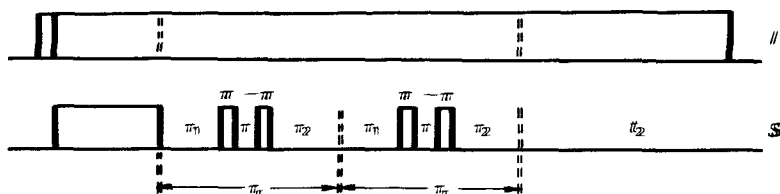


Рис. 7.4.1. Разделение  $\mathcal{H}_{ZS}^{\text{аннот}} \parallel$  и  $\mathcal{H}_{ZS}^{\text{изо}}$  в порошках при вращении образца под магнитным углом. Восстановление влияния анизотропии на  $\omega_1$ -область при воздействии синхронизированных с вращением пар импульсов в последовательности  $(\pi)_x - \pi - (\pi)_x$  [7.64]. Длительность периода эволюции определяется числом  $T$ -интервалов (на данном рисунке  $t_1 = \pi T$ ,  $n = 2$ ).

ко об изотропных химических сдвигах, а  $\omega_1$ -область можно использовать для определения анизотропии. К сожалению, полученные в таких экспериментах спектры порошков отличаются от соответствующих спектров, записанных без вращения, поэтому главные значения тензоров экранирования можно определить только из сравнения полученной картины со спектрами, смоделированными на компьютере.

Эту трудность можно в значительной степени преодолеть с помощью схемы, изображенной на рис. 7.4.1. В этом случае направление прецессии поперечной  $S$ -намагниченности изменяется дважды под действием двух  $\pi$ -импульсов, разделенных коротким интервалом  $\tau \ll 1/\nu_r$ . Поскольку импульсы подаются синхронно с вращением образца, этот интервал всегда будет соответствовать одному и тому же положению ротора. Эксперимент позволяет наблюдать поведение намагниченности за столь короткий интервал времени, что ротор при этом можно считать неподвижным. В принципе в  $\omega_1$ -области будет наблюдаться такой же спектр, как для действительно неподвижного образца, а в  $\omega_2$ -области — изотропный спектр высокого разрешения [7.64].

## 7.4.2. Синхронная выборка с изменением масштаба химических сдвигов

Если частота вращения мала, т.е. если  $\omega_r < \parallel \mathcal{H}_{ZS}^{\text{аннот}} \parallel$ , то в обеих частотных областях наблюдаются боковые сигналы, которые содержат информацию об анизотропии экранирования. Для упрощения спектра необходимо в одной области подавить боковые сигналы и сохранить в ней таким образом только изотропные химические сдвиги. Этого можно добиться с помощью стробоскопического детектирования, при котором выборка сигнала по  $t_2$  синхронизуется с вращательными эхо-сигналами. В результате этого боковые полосы



эволюции [7.66]. Если в течение интервала  $t_1$  ось вращения будет перпендикулярна статическому полю, то спектр порошка сузится вдвое по сравнению со спектром неподвижного образца и все частоты переходов поменяют знак [7.42]. В эксперименте, представленном на рис. 7.4.2, эволюция поперечной  $S$ -намагниченности осуществляется, когда ось вращения направлена под углом  $\theta = 90^\circ$  (т.е. перпендикулярно внешнему полю). Затем  $S_x$ -компонента переводится ( $\pi/2$ )-импульсом в продольную поляризацию и хранится в этом состоянии до тех пор, пока угол наклона  $\theta$  изменяют от  $90$  до  $54,7^\circ$  (примерно в течение  $1$  с). После этого намагниченность вновь переводят в поперечную плоскость и наблюдают сигнал свободной индукции в режиме высокого разрешения с вращением под магическим углом.

#### 7.4.4. Скачки вокруг магической оси

Еще один способ исключения  $\mathcal{H}_{ZS}^{\text{аниз}}$  состоит в том, что ось неподвижного образца последовательно наклоняют по трем ортогональным ориентациям  $x$ ,  $y$  и  $z$  относительно статического поля. Поскольку для таких движений требуется определенное время, поперечная намагниченность при этом хранится временно в виде продольной зеемановской поляризации. Время реориентации образца должно быть короче, чем  $T_1$ . Схема эксперимента, представленная на рис. 7.4.2, б, позволяет получить 2М-спектр, содержащий информацию об изотропных химических сдвигах по оси  $\omega_1$ , и обычный спектр неподвижного порошкового образца вдоль  $\omega_2$  [7.67].

## Двумерные корреляционные методы, основанные на переносе когерентности

Для интерпретации спектров ЯМР системы взаимодействующих спинов необходимо иметь какой-либо способ, чтобы установить наличие связей между ядерными спинами. Мощным методом исследования таких систем является перенос когерентности, который представляет собой альтернативу по отношению к более традиционным методам двойного резонанса при решении разнообразных задач, таких, как:

- 1) корреляция химических сдвигов ядер, которые связаны непосредственно через скалярные или диполь-дипольные взаимодействия;
- 2) идентификация топологии гомо- и гетероядерных взаимодействующих систем;
- 3) установление связанности переходов на диаграмме энергетических уровней;
- 4) определение величин и относительных знаков констант скалярных и диполь-дипольных взаимодействий.

Метод двойного резонанса позволяет получать информацию такого рода путем селективного возмущения гамильтониана, в результате чего спектр изменяется характерным образом, или с помощью селективного насыщения, которое видоизменяет интенсивности сигналов таким образом, что они отражают связанность возмущенных и наблюдаемых переходов. Однако корреляционная 2М-спектроскопия основана на переносе когерентности с одного перехода на другой и позволяет наиболее прямым и информативным образом представить структуру спиновой системы.

Простейший эксперимент, впервые предложенный Джинером [8.1], а затем детально проанализированный и введенный в практику Аве и др. [8.2], основан на последовательности  $\pi/2 - t_1 - \beta - t_2$ . В дальнейшем такой эксперимент будем называть «гомоядерной корреляционной 2М-спектроскопией» или COSY, хотя он известен также под акронимом HOMOСOR, или как «эксперимент Джинера». В этом базовом эксперименте перенос когерентности между одноквантовыми переходами вызывается одиночным неселективным РЧ-импульсом с углом поворота  $\beta$ . Необходимым условием переноса

когерентности в слабо связанных системах является не обращающиеся в нуль взаимодействия между двумя спинами. Таким образом, появление кросс-пиков в корреляционных 2М-спектрах доказывает наличие разрешенных констант скалярных и диполь-дипольных взаимодействий и позволяет идентифицировать (или «коррелировать») химические сдвиги связанных спинов. Другими словами, 2М-спектр представляет «карту», на которой прослеживается перенос когерентности в процессе смешивания.

Хотя базовый эксперимент корреляционной 2М-спектроскопии весьма эффективен в отношении интерпретации сложных спектров [8.3—8.5], все-таки могут остаться некоторые неясности в их соотношении. Во многих случаях эти сомнения можно устранить, используя несколько последовательных процессов переноса когерентности, как это имеет место в опытах с эстафетным переносом намагниченности [8.6, 8.7] или в многоквантовом ЯМР [8.2, 8.8]. Одно- и многоквантовые корреляционные методы могут быть эффективно использованы и в гетероядерных системах, содержащих распространенные ядра со спином  $I$ , такие, как протоны, и редкие со спином  $S$ , например углерод-13, азот-15 и т. д. [8.9—8.11]. В гетероядерных системах методы переноса когерентности позволяют повысить чувствительность измерений путем косвенной регистрации сигнала ЯМР [8.9, 8.12, 8.13].

Учитывая, что многие современные эксперименты включают периоды как одно-, так и многоквантовой прецессии и что не существует принципиального различия между одно- и многоквантовой когерентностью, представим корреляционную 2М-спектроскопию в некоторой унифицированной форме независимо от порядка когерентности в конкретном эксперименте.

Согласно обсуждению в разд. 6.3, многие важные особенности корреляционных 2М-экспериментов могут быть представлены с помощью диаграмм, которые описывают пути переноса когерентности через различные порядки многоквантовой когерентности. Такая интерпретация создаст единую картину широкого разнообразия экспериментов, а также даст практические рецепты для выбора нужных порядков, используя процедуры циклирования фазы.

Однако пути переноса когерентности не дают возможность установить факторы, определяющие амплитуду переноса когерентности. В разд. 6.2.1 было показано, каким образом явные представления матрицы плотности могут быть использованы для предсказания амплитуд переноса когерентности [выражение (6.2.11)]. Этот вопрос будет рассмотрен в разд. 8.1 более подробно.

Во многих системах схема связей может быть неполной, связи между определенными спинами могут быть пренебрежимо малыми.

В результате некоторые процессы переноса когерентности имеют исчезающе малые амплитуды, и говорят, что они запрещены. Это явление можно объяснить с помощью правил отбора переноса когерентности, рассматриваемых в разд. 8.1.

Основные особенности гомоядерной корреляционной спектроскопии мы обсудим в разд. 8.2. Различные модификации и тонкости, такие, как методы регистрации с задержкой, эксперименты с фиксированным временем, многоквантовые фильтры, эстафетный перенос намагниченности и полная корреляционная спектроскопия описываются в разд. 8.3. В разд. 8.4 представлены практические аспекты многоквантовой спектроскопии гомоядерных систем, и этот раздел является дополнением к гл. 5. Гетероядерные системы, состоящие из распространенных и редких спинов  $I$  и  $S$ , приводят к различного рода операциям, которые мы рассмотрим в разд. 8.5.

## 8.1. Перенос когерентности в корреляционной 2М-спектроскопии: амплитуды и правила отбора

Явление переноса когерентности, которое лежит в основе корреляционной 2М-спектроскопии, рассматривается в разд. 2.1.11. Кросс-пики в корреляционных 2М-спектрах обусловлены переносом когерентности с перехода между двумя состояниями  $|r\rangle$  и  $|u\rangle$  к переходу между двумя другими состояниями  $|r\rangle$  и  $|s\rangle$ :

$$|r\rangle\langle u| \rightarrow |r\rangle\langle s|.$$

Интенсивности пиков определяются амплитудами переноса когерентности с учетом ограничений, накладываемых правилами отбора для переноса когерентности.

Перенос когерентности может быть вызван одним РЧ-импульсом или их последовательностью. Согласно разд. 6.2, их суммарное действие можно описать унитарным преобразованием  $R$  (при пренебрежении релаксационными эффектами). Амплитуда переноса когерентности  $|r\rangle\langle u| \rightarrow |r\rangle\langle s|$  определяется комплексным множителем  $Z_{rs, tu}$ , который с помощью формул (6.2.11) и [6.2.14] может быть выражен через матричные элементы матрицы  $R$ . В некоторых случаях удобнее вычислять амплитуды с помощью однопереходных операторов. Таким образом, в двухспиновых системах перенос когерентности

$$|\beta\beta\rangle\langle\alpha\beta| = I_k^- I_l^\beta \rightarrow |\alpha\beta\rangle\langle\alpha\alpha| = I_k^\alpha I_l^-$$

включает в себя преобразование операторов  $I_k^- \rightarrow I_k^\alpha$  и  $I_l^\beta \rightarrow I_l^-$ . Амплитуда переноса может быть рассчитана с помощью выражений (2.1.109), (2.1.118) и (2.1.119).

Для того чтобы понять особенности, присущие переносу когерентности, во многих случаях полезно рассматривать поведение не индивидуальных переходов, а группы когерентностей, связанных со всем спиновым мультиплетом. Как показано в разд. 4.4.5 и 6.7, спиновый мультиплет можно представить в виде произведения декартовых операторов. В дальнейшем такая процедура будет широко использоваться.

Перенос когерентности неселективным импульсом тесно связан с существованием противофазной когерентности до и после импульса. Например, в двухспиновой системе соответствующее преобразование  $(\pi/2)_x$ -импульсом записывается в виде

$$2I_{ky}I_{lz} \xrightarrow{(\pi/2)(I_{kx}+I_{lx})} -2I_{kz}I_{ly},$$

где противофазная когерентность спина  $I_k$  преобразуется в противофазную когерентность спина  $I_l$ . В этом заключается также и основной процесс в методах гетероядерного переноса поляризации типа INEPT, который можно рассматривать как некоторое ответвление 2М-спектроскопических методов (см. разд. 4.5.5). Для большей наглядности удобно такие преобразования представлять как результат действия «каскада импульсов» [8.14], в котором каждый импульс действует на один отдельный спин.

Перенос когерентности под действием протяженной смешивающей последовательности во многих случаях можно представить при помощи одного оператора эволюции (пропагатора). Так, комбинированное вращение, получаемое при применении сандвич-последовательности  $[(\pi/2)_x - \tau/2 - (\pi)_x - \tau/2 - (\pi/2)_x]$  (разд. 4.4.6), которая широко используется для эстафетного переноса когерентности (разд. 8.3.4), а также для многоквантового возбуждения и детектирования (разд. 8.4.1), в слабо связанных системах может быть представлено одним преобразованием с пропагатором  $\exp \{ -i \sum \pi J_{kl} \tau 2I_{ky} I_{ly} \}$ , приводящим к вращению в подпространствах операторов, определяемых выражением (2.1.100) и иллюстрируемых на рис. 2.1.5.

Сформулируем правила отбора, которые налагают ограничения на перенос когерентности.

1. Независимо от силы взаимодействия перенос когерентности  $|t\rangle\langle u| \rightarrow |r\rangle\langle s|$  запрещен, если все четыре состояния не принадлежат одному и тому же неприводимому представлению группы симметрии ядерного спинового гамильтониана.

2. Перенос когерентности возможен между любой парой перехо-

дов спиновой системы, принадлежащих одному и тому же неприводимому представлению. В самом деле, как будет показано ниже, в случае слабой связи все амплитуды переноса когерентности под действием одиночного  $\pi/2$ -смешивающего импульса имеют одинаковую абсолютную величину.

Когда два или более переходов являются вырожденными, т. е. когда некоторые константы спин-спинового взаимодействия одинаковы или пренебрежимо малы, возможны взаимные сокращения противофазных интенсивностей, что ведет к кажущимся ограничениям разрешенных процессов переноса когерентностей.

3. Неселективный импульс, приложенный к слабо связанным спиновым системам, может только перевести одноквантовую когерентность спина  $k$  в наблюдаемую одноквантовую когерентность спина  $l$ , если  $J_{kl} \neq 0$ .

В случае сильно связанных систем ограничений для переноса когерентности меньше.

4. В сильно связанных системах одиночный неселективный импульс может вызвать перенос когерентности, если все спины, участвующие в двух переходах, принадлежат связанной схеме спин-спиновых взаимодействий.

Для возбуждения и обнаружения многоквантовой когерентности выполняются следующие правила:

5. Приложение неселективного импульса к слабо связанной спиновой системе может возбудить  $q$ -спин —  $p$ -квантовую когерентность, включающую набор  $q$  активных спинов  $k, l, m, \dots$ , из одноквантовой когерентности одного из этих спинов (например, спина  $k$ ) или перевести ее в наблюдаемую одноквантовую когерентность  $k$ -го спина, только если каждая из  $q - 1$  констант спин-спинового взаимодействия  $J_{kl}, J_{km}, \dots$  отлична от нуля.

6. В случае приложения неселективного импульса к слабо связанной спиновой системе  $q$ -спин —  $p$ -квантовая когерентность, включающая набор  $q$  активных спинов  $k, l, m, \dots$ , может быть возбуждена из одноквантовой когерентности *пассивного* спина  $n$ , не включенного в  $q$ -спин —  $p$ -квантовую когерентность, или переведена в наблюдаемую одноквантовую когерентность спина  $n$ , только если каждая из  $q$  констант спин-спинового взаимодействия  $J_{kn}, J_{ln}, J_{mn}, \dots$  отлична от нуля.

В слабо связанных системах с магнитно-эквивалентными ядрами перенос когерентности обычно описывают в представлении произведения функций отдельных спинов, а не в базисе должным образом симметризованных функций [8.15]. Симметрия учитывается с помощью соображения, что в изотропных растворах константа спин-спинового взаимодействия  $J_{kk'}$  между двумя эквивалентными ядрами не проявляется. Таким образом, правила отбора можно применить, если считать, что  $J_{kk'} = 0$  для всех пар эквивалентных ядер. При этом из правила 5 следует, что с помощью одиночного неселективного импульса многоквантовая когерентность системы двух и более эквивалентных ядер не может быть переведена в наблюдаемую одноквантовую когерентность одного из этих эквивалентных спинов. В случае многоэкспоненциальной релаксации в системе эквивалентных спинов этот вывод может быть неверным, тогда перенос когерентности следует описать с помощью симметричных базисных функций.

Отсутствие кросс-пиков в 2М-спектрах при малых значениях констант спин-спинового взаимодействия  $J_{kl}$  можно объяснить, если учесть, что скорость образования противофазной когерентности за время эволюции  $t_1$ , начиная от исходной синфазной когерентности  $\sigma(t_1 = 0) = I_{xx}$ , пропорциональна  $\sin \pi J_{kl} t_1$ . В то же время поперечная релаксация приводит к спаду когерентности

$$\sigma(t_1) = [I_{xx} \cos \pi J_{kl} t_1 + 2I_{ky} I_{lz} \sin \pi J_{kl} t_1] \exp(-t_1/T_2). \quad (8.1.1)$$

Если  $J_{kl} \ll 1/T_2$ , то амплитуда противофазной когерентности  $2I_{ky} I_{lz}$  будет малой и соответственно уменьшатся кросс-пики. Однако следует заметить, что даже для малых констант спин-спинового взаимодействия  $J_{kl} \lesssim (5T_2)^{-1}$ , когда мультиплетная структура не проявляется в 1М-спектре, в корреляционных 2М-спектрах можно все-таки обнаружить маленькие кросс-пики. Если можно пренебречь диффузией молекул в градиенте статического магнитного поля, то определяющим фактором является естественная ширина линий  $T_2^{-1}$ , а не неоднородный спад  $T_2^*$ . В этом можно убедиться при рассмотрении рефокусировки неоднородного уширения под действием смешивающего импульса (см. разд. 6.5.2).

То, что в слабо связанных системах одиночный импульс с углом поворота  $\beta$  при  $t = t_1$  может вызвать все процессы переноса когерентности между невырожденными переходами, становится очевидным из преобразования

$$\sigma(t_1^+) = \exp(-i\beta F_x) \sigma(t_1^-) \exp(i\beta F_x) \quad (8.1.2)$$

Для слабо связанных спинов  $I = 1/2$  пропагатор можно вычислить

в явной форме [8.16]:

$$\begin{aligned}\exp(-i\beta F_x) &= \prod_{k=1}^N \exp(-i\beta I_{kx}) = \\ &= \prod_{k=1}^N \{1_k \cos \beta/2 - 2iI_{kx} \sin \beta/2\},\end{aligned}\quad (8.1.3)$$

где  $1_k$  — единичный оператор в пространстве спина  $I_k = 1/2$ .

Матричное представление оператора вращения для одного спина  $I_k = 1/2$  записывается в виде

$$(\exp(-i\beta I_{kx})) = \begin{pmatrix} \cos \beta/2 & -i \sin \beta/2 \\ -i \sin \beta/2 & \cos \beta/2 \end{pmatrix}. \quad (8.1.4)$$

Оператор вращения системы  $N$  спинов с  $I_k = 1/2$  можно записать в виде прямого произведения матриц

$$\left( \prod_{k=1}^N \exp(-i\beta I_{kx}) \right) = (\exp(-i\beta I_{1x})) \otimes (\exp(-i\beta I_{2x})) \otimes \dots \quad (8.1.5)$$

В случае  $\beta = \pi/2$  все матричные элементы в (8.1.4) имеют одну и ту же абсолютную величину  $(2)^{-1/2}$ ; следовательно, все процессы переноса когерентности происходят с одинаковой амплитудой. Для спинов с  $I_k \geq 1$  амплитуды переноса уже не одинаковы, но все процессы переноса когерентности возможны, за исключением особых значений  $\beta$ , для которых некоторые матричные элементы обращаются в нуль.

Отсюда следует, что правила отбора переноса когерентности обусловлены наложением пиков с противоположными амплитудами, которые появляются при недостаточной разрешенности констант спин-спинового взаимодействия, а не равенством нулю матричных элементов. Для расчета общего вида 2М-спектра удобно принять следующую стратегию.

1. Следует предположить, что все константы спин-спинового взаимодействия разрешены и все переходы являются невырожденными. Любой процесс переноса когерентности приводит к разрешенному пику в 2М-спектре.

2. Пренебрежимо малые и вырожденные константы спин-спинового взаимодействия учитываются затем соответствующими сдвигами положений пиков в 2М-спектрах. Результирующие амплитуды пиков в 2М-спектре определяются суммированием амплитуд переноса когерентности, которые дают совпадающие сигналы.

Этот подход полезен для того, чтобы можно было определить влияние вырожденных констант спин-спинового взаимодействия, в част-

ности на амплитуды в триплетях, квартетах и т. д. Таким образом, эффекты взаимной компенсации, иллюстрируемые на рис. 4.4.6 для 1М-спектров, нетрудно обобщить и на 2М-спектры.

Характерной чертой одиночного смешивающего импульса является то, что кросс-пики находятся в противофазе. Однако применение протяженных периодов смешивания, включающих в себя несколько смешивающих импульсов, могут приводить к переносу когерентности, для которого не соблюдаются правила отбора, выполняемые в случае одиночного импульса. Типичными примерами подобного рода являются эстафетный перенос намагниченности (разд. 8.3.4) и полная корреляционная спектроскопия (разд. 8.3.5).

## 8.2. Гомоядерная корреляционная 2М-спектроскопия

Для переноса когерентности в базовом эксперименте корреляционной 2М-спектроскопии используется одиночный смешивающий импульс с углом поворота  $\beta$  (рис. 8.2.1). Этот простой эксперимент оказался эффективным инструментом для анализа перекрывающихся спектров гомоядерных систем и особенно полезен для расшифровки протонных спектров макромолекул. Эксперимент может быть применен также для анализа спектров других ядер с гомоядерным спин-спиновым взаимодействием, таких, как фосфор-31, бор-11, вольфрам-183 и т.д.

### 8.2.1. Слабо связанные двухспиновые системы

Многие особенности корреляционной 2М-спектроскопии отчетливо проявляются на примере простейшей системы двух слабо взаимодействующих спинов с  $I_k = I_l = 1/2$  и  $|\Omega_k - \Omega_l| \gg |2\pi J_{kl}|$ . Эволюция этой системы под действием импульсной последовательности с  $\varphi_1 = \varphi_2 = 0$  (х-импульсы), представленной на рис. 8.2.1, может быть описана каскадом преобразований

$$\sigma_0 \xrightarrow{(\pi/2)(I_{kx} + I_{lx})} \sigma_1 \xrightarrow{\Omega_k I_{lz}} \xrightarrow{\Omega_l I_{lz}} \xrightarrow{\pi J_{kl} 2I_{kz} I_{lz}} \sigma_2 \xrightarrow{\beta(I_{kx} + I_{lx})} \sigma_3. \quad (8.2.1)$$

Нижние индексы у оператора плотности  $\sigma$  представляют собой числа, нумерующие интервалы времени, указанные на рис. 8.2.1. Равновесное состояние  $\sigma_0 = I_{kz} + I_{lz}$  (как обычно, здесь опущены несущественные слагаемые и множители) преобразуется подготовительным импульсом в поперечную когерентность, которая описывается оператором  $\sigma_1 = -I_{ky} - I_{ly}$ . Прецессия намагниченности в течение време-

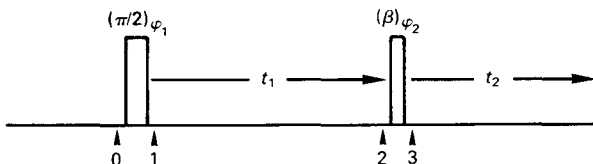


Рис. 8.2.1. Последовательность РЧ-импульсов для гомоядерной корреляционной 2М-спектроскопии (COSY) с подготовительным  $\pi/2$ -импульсом и смешивающим импульсом, имеющим угол поворота  $\beta$ . Выбор путей переноса когерентности осуществляется циклированием РЧ-фаз  $\varphi_1$  и  $\varphi_2$ . Операторы плотности  $\sigma_i$  в (8.2.1) — (8.2.3) соответствуют точкам, отмеченным на оси времени цифрами  $i = 0, 1, 2, 3$ .

ни эволюции  $t_1$  создает синфазные ( $I_{kx}$ ,  $I_{ky}$  и т. д.) или противофазные ( $2I_{kx}I_{lz}$  и т. д.) компоненты когерентности

$$\begin{aligned} \sigma_2 = & -[I_{ky} \cos \Omega_k t_1 + I_{ly} \cos \Omega_l t_1] \cos \pi J_{kl} t_1 + \\ & + [I_{kx} \sin \Omega_k t_1 + I_{lx} \sin \Omega_l t_1] \cos \pi J_{kl} t_1 + \\ & + [2I_{kx}I_{lz} \cos \Omega_k t_1 + 2I_{kz}I_{lx} \cos \Omega_l t_1] \sin \pi J_{kl} t_1 + \\ & + [2I_{ky}I_{lz} \sin \Omega_k t_1 + 2I_{kz}I_{ly} \sin \Omega_l t_1] \sin \pi J_{kl} t_1. \end{aligned} \quad (8.2.2)$$

Смешивающий импульс с углом поворота  $\beta$  создает к началу периода регистрации следующее состояние:

$$\begin{aligned} \sigma_3 = & \sigma(t_1, t_2 = 0) = \\ = & \overset{\textcircled{1}}{-[I_{kz} \cos \Omega_k t_1 + I_{lz} \cos \Omega_l t_1]} \overset{\textcircled{2}}{\cos \pi J_{kl} t_1} \sin \beta + \\ & \overset{\textcircled{3}}{+ [I_{kx} \sin \Omega_k t_1 + I_{lx} \sin \Omega_l t_1]} \overset{\textcircled{4}}{\cos \pi J_{kl} t_1} - \\ & \overset{\textcircled{5}}{- [I_{ky} \cos \Omega_k t_1 + I_{ly} \cos \Omega_l t_1]} \overset{\textcircled{6}}{\cos \pi J_{kl} t_1} \cos \beta + \\ & \overset{\textcircled{7}}{+ [2I_{kz}I_{lz} \sin \Omega_k t_1 + 2I_{kz}I_{ly} \sin \Omega_l t_1]} \overset{\textcircled{8}}{\sin \pi J_{kl} t_1} \sin \beta \cos \beta + \\ & \overset{\textcircled{9}}{+ [2I_{kx}I_{lz} \cos \Omega_k t_1 + 2I_{kz}I_{lx} \cos \Omega_l t_1]} \overset{\textcircled{10}}{\sin \pi J_{kl} t_1} \cos \beta + \\ & \overset{\textcircled{11}}{+ [2I_{ky}I_{lz} \sin \Omega_k t_1 + 2I_{kz}I_{ly} \sin \Omega_l t_1]} \overset{\textcircled{12}}{\sin \pi J_{kl} t_1} \cos^2 \beta - \\ & \overset{\textcircled{13}}{- [2I_{kz}I_{ly} \sin \Omega_k t_1 + 2I_{ky}I_{lz} \sin \Omega_l t_1]} \overset{\textcircled{14}}{\sin \pi J_{kl} t_1} \sin^2 \beta - \\ & \overset{\textcircled{15}}{- [2I_{kx}I_{ly} \cos \Omega_k t_1 + 2I_{ky}I_{lx} \cos \Omega_l t_1]} \overset{\textcircled{16}}{\sin \pi J_{kl} t_1} \sin \beta - \\ & \overset{\textcircled{17}}{- [2I_{ky}I_{ly} \sin \Omega_k t_1 + 2I_{ky}I_{ly} \sin \Omega_l t_1]} \overset{\textcircled{18}}{\sin \pi J_{kl} t_1} \sin \beta \cos \beta. \end{aligned} \quad (8.2.3)$$

Нечетные слагаемые приводят к сигналам с  $\omega_1 = \pm \Omega_k \pm \pi J_{kl}$ , в то время как четные слагаемые соответствуют пикам с  $\omega_1 = \pm \Omega_l \pm \pi J_{kl}$ .

Представляет интерес подробнее рассмотреть преобразование выражения (8.2.2) в (8.2.3) под действием импульса  $\beta$ .

1. Синфазные слагаемые, ортогональные фазе смешивающего импульса, такие, как  $I_{ky}$  и  $I_{ly}$ , частично преобразуются в ненаблюдаемую  $z$ -намагниченность [слагаемые (1) и (2) в выражении (8.2.3)]. Слагаемые (5) и (6) дают вклад в диагональные мультиплеты, т. е. прецессируют с одинаковой зеемановской частотой в течение времени эволюции и регистрации.

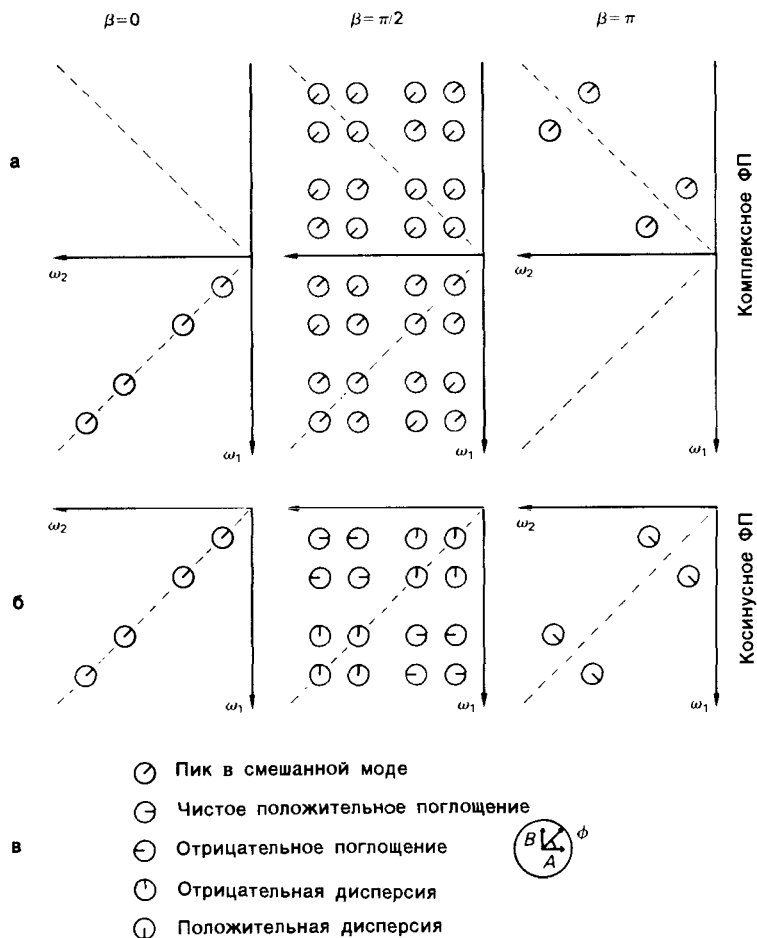
2. Синфазные слагаемые, параллельные фазе смешивающего импульса, такие, как  $I_{kx}$  и  $I_{lx}$  (слагаемые (3) и (4)), сохраняются неизменными и дают вклад в диагональные мультиплеты.

3. Противофазные слагаемые, параллельные фазе смешивающего импульса ( $2I_{kx}I_{lz}$ ,  $2I_{kz}I_{lx}$ ), частично преобразуются в ненаблюдаемые нуль- или двухквантовую когерентности (слагаемые (15) и (16)). Оставшиеся слагаемые (9) и (10) снова дают вклад в диагональные мультиплеты.

4. Противофазные слагаемые, ортогональные фазе смешивающего импульса ( $2I_{ky}I_{lz}$ ,  $2I_{kz}I_{ly}$ ), частично остаются неизменными (слагаемые (11) и (12), которые дают вклад в диагональные мультиплеты). Эти же слагаемые преобразуются в ненаблюдаемый продольный двухспиновый порядок (слагаемые (7) и (8)) и в ненаблюдаемые нуль- и двухквантовую когерентности (слагаемые (17) и (18)). Наибольший интерес представляют слагаемые (13) и (14), они обусловлены переносом когерентности между двумя спинами ( $2I_{ky}I_{lz} \rightarrow 2I_{kz}I_{ly}$ ) и ответственны за мультиплеты кросс-пиков. Очевидно, что кросс-пики появляются только тогда, когда в течение периода эволюции под влиянием разрешенных спин-спиновых взаимодействий формируется противофазная когерентность.

Влияние угла поворота  $\beta$  РЧ-импульса на корреляционный 2М-спектр показано схематически на рис. 8.2.2, а. При этом предполагается, что выполнено комплексное фурье-преобразование относительно  $t_1$ . Формы мультиплетов, соответствующих различным типам операторов в (8.2.3), приведены на рис. 6.7.1.

Для значений  $\beta = 0$  в выражении (8.2.3) остаются лишь слагаемые (3)—(6), (11) и (12), каждое из которых дает вклад в диагональные мультиплеты. Их суперпозиция приводит только к таким компонентам мультиплета, которые совпадают с диагональю  $\omega_1 = \omega_2$ , как показано слева на рис. 8.2.2, а.



**Рис. 8.2.2.** *а* — схематическое представление корреляционных 2М-спектров слабо связанных двухспиновых систем для значений  $\beta = 0, \pi/2$  и  $\pi$  в предположении комплексного фурье-преобразования относительно  $t_1$ ; поскольку несущая расположена за пределами спектра, все сигналы в нижних квадрантах связаны с путями переноса когерентности  $p = 0 \rightarrow -1 \rightarrow -1$  [ $\kappa = +1$  в выражении (6.5.11), так изываемые Р-пики], в то время как сигналы в верхних квадрантах обусловлены путями  $p = 0 \rightarrow +1 = -1$  ( $\kappa = -1$ , так изываемые N-пики); *б* — схематическое представление 2М-спектров, полученных после вещественного косинусного фурье-преобразования относительно  $t_1$ ; *в* — пики в смешанной моде  $S(\omega_1, \omega_2) = Aa(\omega_1)a(\omega_2) - Bd(\omega_1)d(\omega_2)$  указаны поляриыми диаграммами, представляющими коэффициенты  $A$  и  $B$ , которые приводят к результирующему вектору, характеризующим фазовым углом  $\phi = \arctg(B/A)$ . Например, для  $A = 0$  и  $B = 1$  мы имеем отрицательные сигналы 2М-дисперсии, иллюстрируемые на рис. 6.5.1, *д* и *е*.

При  $\beta = \pi$  остаются такие же слагаемые, как и для значений  $\beta = 0$ , однако с другими коэффициентами. В результате, как показано справа на рис. 8.2.2, *а*, суперпозиция мультиплетов приводит к появлению только внедиагональных пиков, которые принадлежат мультиплетам, центрированным на диагонали  $\omega_1 = -\omega_2$ . Эти пики тесно связаны с рассматриваемыми в разд. 7.2.1 сигналами в 2М-спектрах спинового эха.

Для  $\beta = \pi/2$  в выражении (8.2.3) вклад в 2М-спектр дают только слагаемые (3), (4), (13) и (14). Слагаемые (3) и (4) определяют синфазные мультиплеты на диагоналях  $\omega_1 = \pm\omega_2$ , в то время как слагаемые (13) и (14) дают противофазные мультиплеты кросс-пиков, как показано в средней части рис. 8.2.2, *а*.

Если комплексное фурье-преобразование вычисляется по  $t_1$  (см. рис. 8.2.2, *а*), то все сигналы имеют смешанные фазы  $\pm[a(\omega_1)a(\omega_2) - d(\omega_1)d(\omega_2)]$  независимо от угла поворота  $\beta$  импульса. Знаки сигналов в мультиплетах диагональных и кросс-пиков имеют различные соотношения симметрии. Рассмотрим знаки пар компонент мультиплетов внутри диагональных и кросс-пиков, которые появляются симметрично относительно  $\omega_1 = 0$ . В мультиплетах кросс-пиков эти пары имеют одинаковые знаки, в то время как в мультиплетах диагональных пиков знаки противоположные.

2М-спектры на рис. 8.2.2, *б*, получаемые с помощью вещественного косинусного фурье-преобразования относительно  $t_1$ , нетрудно получить из комплексных фурье-преобразованных спектров, представленных на рис. 8.2.2, *а*, складывая вклады от положительных и отрицательных  $\omega_1$ -частот. Фазы сигналов, полученных при вещественном косинусном фурье-преобразовании, могут быть также определены посредством идентификации не обращающихся в нуль наблюдаемых членов в выражении (8.2.3) и суперпозицией соответствующих мультиплетных картин, показанных в нижней части рис. 6.7.1.

В случае когда  $\beta = \pi/2$ , вещественное косинусное фурье-преобразование приводит к неискаженным двумерным противофазным кросс-пикам поглощения и неискаженным двумерным синфазным диагональным пикам дисперсии. На рис. 8.2.3 показан экспериментальный 2М-спектр, соответствующий рис. 8.2.2, *б* с  $\beta = \pi/2$ .

Для промежуточных значений угла поворота РЧ-импульса  $0 < \beta < \pi/2$  и  $\pi/2 < \beta < \pi$  вклады в кросс-пики [слагаемые (13) и (14) в выражении (8.2.3)] взвешены функцией  $\sin^2 \beta$ , но при этом они сохраняют свою симметрию относительно  $\omega_1 = 0$ . Следовательно, если по  $t_1$  осуществляется косинусное фурье-преобразование и спины слабо связаны, то кросс-пики всегда появляются в виде чистого двумерного

сигнала поглощения. Диагональные пики, однако, представляют собой смесь 2М-сигналов дисперсии и поглощения, как видно из рис. 8.2.2, б.

Интенсивности и фазы отдельных пиков можно определить, записывая оператор плотности через операторы сдвига и поляризации. Такой подход дает возможность различать процессы переноса, происходящие в противоположных порядках когерентности  $p$  и  $p' = -p$ , т.е. между путями переноса когерентности, которые приводят к сигналам в верхнем и нижнем квадрантах рис. 8.2.2, а. В данном контексте представляет интерес рассмотреть амплитуду переноса когерентности между параллельными переходами. Например, перенос с  $|\beta\beta\rangle\langle\beta\alpha| = I_k^\beta I_l^-$  на  $|\alpha\beta\rangle\langle\alpha\alpha| = I_k^\alpha I_l^-$  в соответствии с (2.1.109) и (2.1.119) описывается выражением

$$I_k^\beta I_l^- \xrightarrow{\beta(I_k + I_l)} \sin^2(\beta/2) \cos^2(\beta/2) I_k^\alpha I_l^- + \text{Другие члены.} \quad (8.2.4)$$

В данном переносе порядок когерентности сохраняется [путь  $p = 0 \rightarrow -1 \rightarrow -1$ ;  $\kappa = +1$  в выражении (6.5.11)]. Соответствующий сигнал появляется вблизи диагонали  $\omega_1 = \omega_2$  (нижняя половина рис. 8.2.2, а) и может быть интерпретирована как «Р»-пик или «анти-

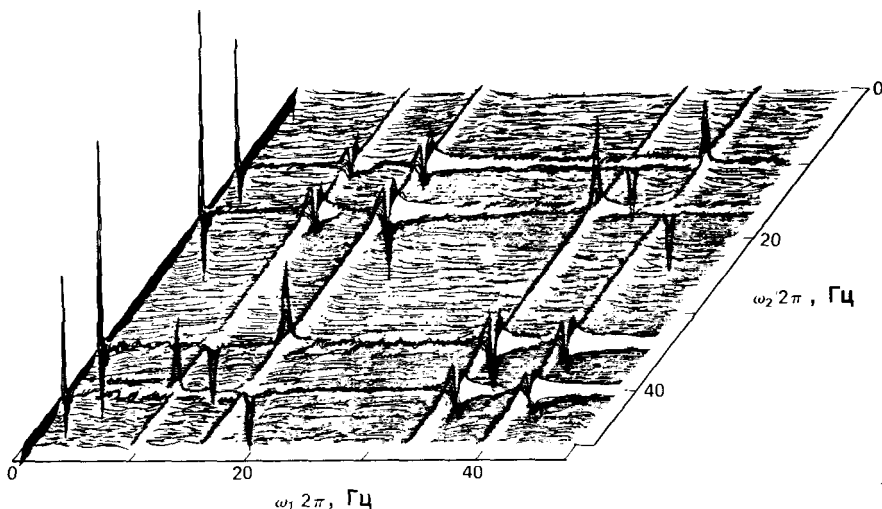


Рис. 8.2.3. Экспериментальный корреляционный 2М-спектр системы протонов АВ в 2,3-дибромтиофене при частоте РЧ-сигнала 60 МГц, полученный с помощью косинусного фурье-преобразования относительно  $t_1$  при  $\beta = \pi/2$ . Крест-пики появляются главным образом в режиме чистого 2М-поглощения, в то время как диагональные пики имеют форму почти чистой 2М-дисперсии (малые отклонения обусловлены влиянием сильной связи, как обсуждалось в разд. 8.2.4.). (Из работы [8.123].)

эхо»-сигнал. В то же время перенос с  $|\beta\alpha\rangle\langle\beta\beta| = I_k^\beta I_l^+$  на  $|\alpha\beta\rangle\langle\alpha\alpha| = I_k^\alpha I_l^-$  определяется по схеме

$$I_k^\beta I_l^+ \xrightarrow{\beta(I_{kz} + I_{lz})} \sin^4(\beta/2) I_k^\alpha I_l^- + \text{Другие члены.} \quad (8.2.5)$$

Результирующий пик появляется вблизи диагонали  $\omega_1 = -\omega_2$  (верхняя половина рис. 8.2.2, а; путь  $p = 0 \rightarrow +1 \rightarrow -1$ ,  $k = -1$ , так называемый «N»-пик или «эхо»-сигнал). Эти два сигнала, определяемые уравнениями (8.2.4) и (8.2.5), симметрично расположены относительно  $\omega_1 = 0$ . В соответствии с (6.5.22) и (6.5.23) вещественное фурье-преобразование относительно  $t_1$  приводит к форме пиков с примесью чистого двумерного поглощения [коэффициент  $A = (1/2) \{ \sin^2(\beta/2) \cos^2(\beta/2) + \sin^4(\beta/2) \} = (1/2) \sin^2(\beta/2)$ ] и чистой двумерной дисперсии [коэффициент  $B = (1/2) \{ \sin^2(\beta/2) \cos^2(\beta/2) - \sin^4(\beta/2) \} = 1/2 \sin^2(\beta/2) \cos \beta$ ]. Вообще говоря, фазы и формы пиков нетрудно определить этим способом.

## 8.2.2. Применения к сложным спектрам

Подробно обсуждая слабо связанные двухспиновые системы, нельзя забывать о практической значимости корреляционной 2М-спектроскопии для изучения сложных спектров. Экспериментальный пример, приведенный на рис. 8.2.4, иллюстрирует ее применение к изучению макромолекул. В корреляционном 2М-спектре основного панкреатического ингибитора трипсина (ОПИТ) проявляется множество кросс-пиков, указывающих на скалярные взаимодействия между парами протонов внутри каждого из аминокислотных остатков [8.17]. В этом случае цифровое разрешение оказалось недостаточным для разрешения мультиплетной структуры кросс-пиков и спектр абсолютных значений приводит к неразрешенным резонансам, центрированным на координатах химических сдвигов взаимодействующих партнеров  $(\omega_1, \omega_2) = (\Omega_k, \Omega_l)$ . Несмотря на ограниченное разрешение, информация, содержащаяся в таких корреляционных 2М-спектрах, очень полезна для расшифровки (отнесения линий) спектра. На рис. 8.2.5 горизонтальными показана стратегически важная область спектра, в которой проявляются скалярные взаимодействия между протонами NH и C<sup>α</sup>H почти для всех аминокислотных остатков ОПИТ. Как показано в гл. 9, отнесение сигналов основано на сравнении корреляционных 2М-спектров и обменных 2М-спектров (NOESY).

Информативность корреляционных 2М-спектров с точки зрения разрешения мультиплетной структуры кросс-пиков можно существенно увеличить, если выполнить фазочувствительную запись спектров. При этом появляется возможность обнаружения взаимодействия

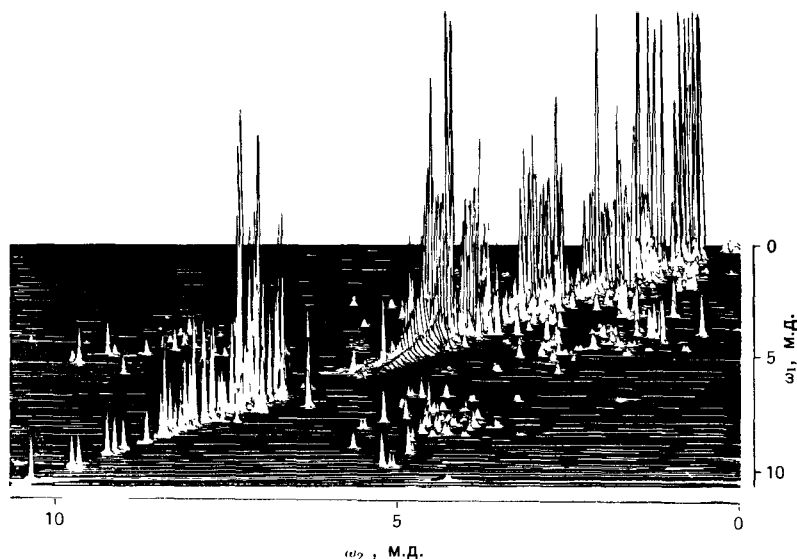


Рис. 8.2.4. Гомоядерный корреляционный 2М-спектр основного панкреатического ингибитора трипсина (ОПИТ с 58 аминокислотными остатками), полученный при частоте РЧ-сигнала 500 МГц в 0,02 М растворе в смеси 90%  $\text{H}_2\text{O}$  и 10%  $\text{D}_2\text{O}$  при  $+80^\circ\text{C}$ . Спектр, который был симметризован (разд. 6.6.4), представлен для абсолютных значений (разд. 6.5.4). Сигналы на диагонали соответствуют обычному 1М-спектру, в то время как кросс-пики указывают на пары скалярно связанных протонов. Заметим, что в этом случае мультиплетная структура кросс-пигов не разрешена (цифровое разрешение составляет 5,3 Гц/точка). (Из работы [8.17].)

между «активными» ядрами и «пассивными» спинами, которые не вовлечены в перенос когерентности. На рис. 8.2.6 представлена подробная карта мультиплета кросс-пигов, принадлежащих цистеину C57 в бычьем семенном ингибиторе (БСИ ПА) [8.18]. Это мультиплет кросс-пигов появляется вследствие переноса когерентности с  $I_l$  (протон  $\text{C}^\alpha\text{H}$ ) на  $I_k$  (протон  $\text{NH}$ ), и поэтому его форма определяется тем, что сигнал находится в противофазе по отношению к  $J_{kl}$  по обеим частотным координатам, но он дополнительно расщеплен взаимодействием  $J_{lm}$  между ядром  $l$  и «пассивным» ядром  $m$  (протон  $\beta$ ; взаимодействие с протоном  $\beta'$  не разрешено). Следует заметить, что вследствие сильных перекрытий линий в областях около  $\Omega_l$  и  $\Omega_k$  столь подробная информация о взаимодействиях не может быть получена из обычных 1М-спектров.

В гомоядерной корреляционной 2М-спектроскопии используются не только ЯМР протонов. Например, есть ряд интересных ядер с  $I = 1/2$ , таких, как фосфор-31 (например, в биологических ди- и три-

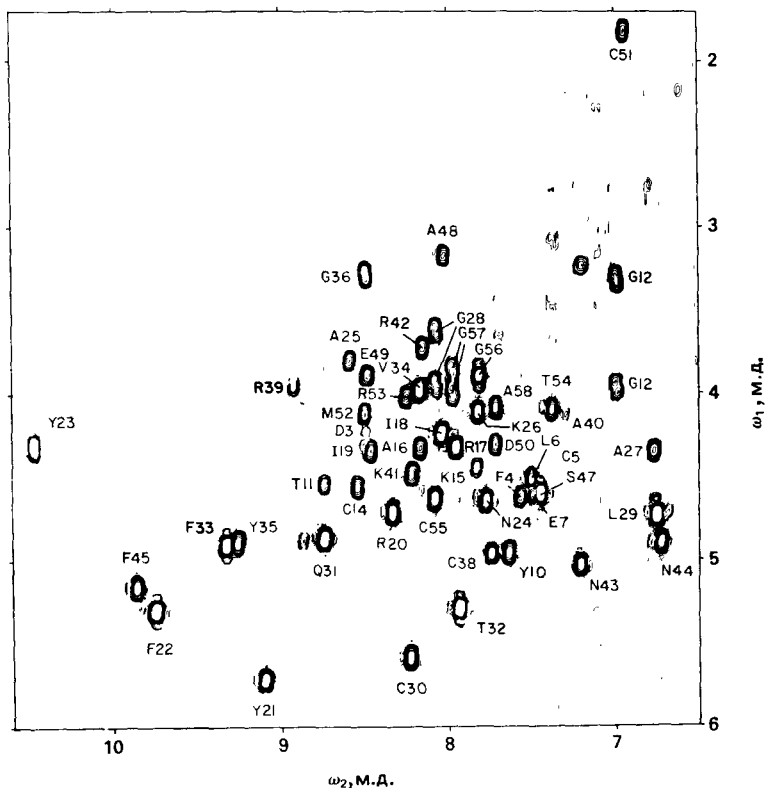


Рис. 8.2.5. Фрагмент корреляционного 2М-спектра основного панкреатического ингибитора трипсина (ОПИТ), полученного при частоте РЧ-сигнала 500 МГц в  $\text{H}_2\text{O}$  при температуре 68 °С, иллюстрирующий кросс-пики, которые обнаруживают скалярные взаимодействия между протонами NH (химические сдвиги между 6,6 и 10,6 м.д. по горизонтальной  $\omega_2$ -оси) и протонами  $\text{C}^{\alpha}\text{H}$  (между 1,7 и 6,0 м.д. по вертикальной  $\omega_1$ -оси). Обозначения даны в соответствии с рекомендациями IUPAC — IUB. При данном цифровом разрешении (5,3 Гц/точка) мультиплетные структуры кросс-пигов не могут быть разрешены. (Из работы [8.17].)

фосфатах), кремний-29, кадмий-113, ртуть-199 и вольфрам-183. В последнем случае корреляционные 2М-спектры оказались полезными в установлении структуры кластеров [8.19].

Корреляционная спектроскопия не ограничивается только изучением ядер с  $I = 1/2$ . На рис. 8.2.7 приведены спектры гомоядерных взаимодействий между ядрами  $^{11}\text{B}$  ( $I = 3/2$ ) в карборане  $1,2\text{-C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{12}$  [8.20]. В спектре проявляются все скалярные взаимодействия. Из спектра видно, что перенос когерентности может происходить вполне эффективно, даже если скалярное взаимодействие не

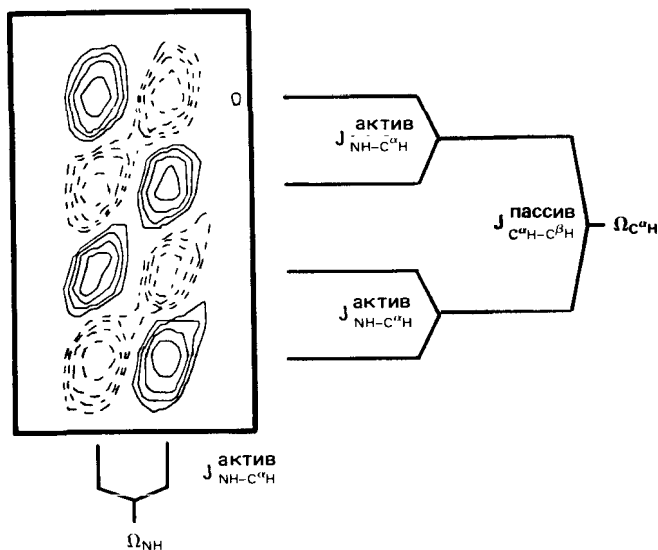


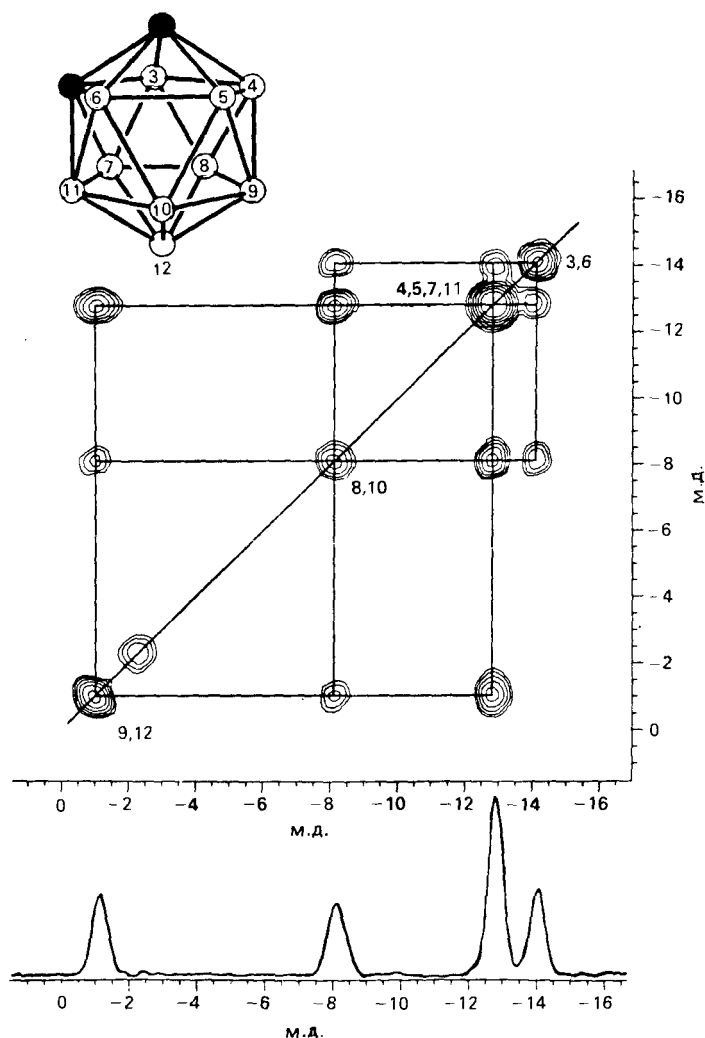
Рис. 8.2.6. Фрагмент корреляционного 2М-спектра высокого разрешения протеина БСИ — ПА, полученного на частоте 360 МГц с матрицей данных, состоящей из  $1024 \times 4096$  точек, которая заполнена нулями до  $2048 \times 16384$  точек. В спектре проявляется кросс-пик NH —  $C^\alpha H$  цистеина-57 [ $HSC^\beta NH' C^\alpha H(NH_2)COOH$ ] в виде фазочувствительного чистого 2М-поглощения (отрицательные пики представлены штриховыми контурами). Спин-спиновое взаимодействие между протоном  $C^\alpha H$  и (пассивным) протоном  $C^\beta H$  приводит к дублетному расщеплению основного квартета сигналов с чередующимися знаками. Константа спин-спинового взаимодействия между  $C^\alpha H$  и  $C^\beta H'$  протонами не разрешена. (Из работы [8.18].)

разрешено в 1М-спектре (показан в нижней части рисунка). Перенос когерентности между ядрами с  $I = 3/2$  может быть описан с помощью набора операторов в уравнении (2.1.103).

### 8.2.3. Связанность и мультиплетные эффекты в слабо связанных системах

Амплитуды пиков и их знаки в корреляционной 2М-спектроскопии определяются топологией диаграмм энергетических уровней. Прогрессивные и регрессивные картины связей приводят соответственно к положительным и отрицательным кросс-пикам. Амплитуды сигналов нетрудно предсказать, если распространить концепцию связанности на переходы, которые непосредственно не связаны [8.2]:

1. Два перехода являются *параллельными* до  $q$ -го порядка, если



**Рис. 8.2.7.** Гомоядерный корреляционный 2М-спектр резонансов  $^{11}\text{B}$  ( $I = 3/2$ , естественное содержание 80%) в *o*-карборане  $1,2\text{-C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{12}$  в изотропном растворе. Показанный внизу 1М-спектр содержит 4 сигнала с относительными интенсивностями 2:2:4:2, в котором лишь наибольший пик можно идентифицировать из соображений симметрии. Он соответствует положениям 4, 5, 7 и 11. Отметим, что константы спин-спинового взаимодействия, которые должны привести к 1:1:1:1 кваттетам, не разрешены в 1М-спектре, поскольку квадрупольная релаксация приводит к коротким  $T_2$ . Из 2М-спектра видно, что только атомы бора в положениях 8 и 10 связаны со всеми другими ядрами. Полностью все линии можно отнести, если предположить, что ядра в положениях 3 и 6 более экранированы, чем в положениях 9 и 12, поскольку первые находятся в непосредственном соседстве с атомами углерода. (Из работы [8.20].)

они принадлежат одному и тому же активному спину и отличаются поляризацией  $q$  пассивных спинов.

2. Для двух разных спинов  $I_k$  и  $I_l$  два перехода  $|r\rangle\langle s| = I_k^\dagger I_l^\dagger \Gamma_m' \dots$  и  $|t\rangle\langle u| = \Gamma_k'' I_l^\dagger \Gamma_m'' \dots$ , причем  $\gamma, \gamma', \gamma''$  и  $\gamma''' = \alpha$  или  $\beta$ , являются *регрессивными*, если поляризации  $\Gamma_l'$  и  $\Gamma_k''$  одинаковы, и *прогрессивными*, если поляризации  $\Gamma_l'$  и  $\Gamma_k''$  противоположны. Связанность будет  $q$ -го порядка, если два перехода различаются поляризациями  $\Gamma_m', \Gamma_m'', \dots$  остальных  $q$  спинов, которые пассивны в обоих переходах.

Эти определения могут быть переформулированы также следующим образом:

1. Два перехода, принадлежащие одному и тому же спину  $k$ , являются *параллельными* и имеют  $q$ -й порядок, если их можно совместить с изменением знака поляризации  $q$  пассивных ядер  $l, m, \dots$ .

2. Два перехода, принадлежащие ядрам  $k$  и  $l$ , являются непосредственно не связанными (косвенными) *прогрессивными* (или *регрессивными*)  $q$ -го порядка, если они могут быть приведены в общее собственное состояние в прогрессивном (или регрессивном) расположении инверсией поляризации  $q$  пассивных ядер  $m, n, \dots$ .

На рис. 8.2.8 представлены примеры прямой и косвенной связей в трехспиновой системе. Тип связанности двух переходов нетрудно определить при записи соответствующих однопереходных операторов через операторы сдвига и поляризации. Например, на рис. 8.2.8, б приведены два перехода, принадлежащие соответственно спинам 2 и 3, которые могут быть представлены произведением операторов

$$\begin{pmatrix} I_1^\alpha \cdot I_2^+ \cdot I_3^\beta \\ I_1^\beta \cdot I_2^\alpha \cdot I_3^+ \end{pmatrix}.$$

Поскольку активные спины участвуют в переходе другого спина с противоположными поляризациями ( $I_2^\alpha$  и  $I_3^\beta$ ), это соответствует прогрессивной связанности. Пассивный спин оказывается инвертированным ( $I_1^\alpha$  и  $I_1^\beta$ ); следовательно, связанность является прогрессивной первого порядка ( $q = 1$ ). В случае, показанном на рис. 8.2.8, г:

$$\begin{pmatrix} I_1^\alpha \cdot I_2^+ \cdot I_3^\beta \\ I_1^\beta \cdot I_2^\beta \cdot I_3^+ \end{pmatrix},$$

реализуется регрессивная связанность (одинаковые поляризации активных спинов  $I_2$  и  $I_3$ ) первого порядка (противоположная поляризация пассивного спина  $I_1$ ), в то время как случай, изображенный на рис. 8.2.8, е:

$$\begin{pmatrix} I_1^\alpha \cdot I_2^+ \cdot I_3^\beta \\ I_1^\beta \cdot I_2^+ \cdot I_3^\alpha \end{pmatrix}$$

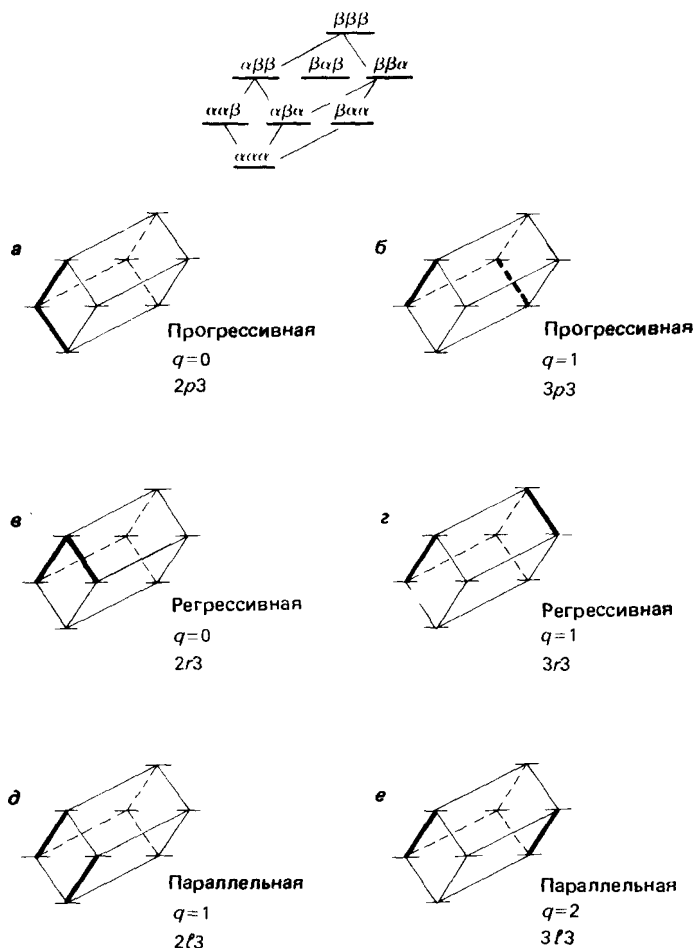


Рис. 8.2.8. Непосредственные и удаленные (непосредственно не связанные) связанные в трехспиновой системе. Прогрессивные и регрессивные связанные могут быть квалифицированы в соответствии с числом  $q = 0, 1, \dots, (N - 2)$  пассивных спинов, которые должны быть перевернуты для того, чтобы получить конфигурацию с одним общим собственным состоянием. Параллельные переходы появляются с  $q = 1, 2, \dots, (N - 1)$ . Связанности мы обозначаем согласно работе [8.2]: символы  $p, r$  и  $l$  означают соответственно прогрессивные, регрессивные и параллельные связанные. Этим символам предшествует число спинов, которые активны или изменяют поляризацию в процессе переноса когерентности, и в конце указывается общее число спинов  $N = 3$ . *a* — непосредственная прогрессивная связанность,  $q = 0$  ( $2p3$ ); *б* — удаленная прогрессивная связанность первого порядка,  $q = 1$  ( $3p3$ ); *в* — непосредственная регрессивная связанность,  $q = 0$  ( $2r3$ ); *г* — удаленная регрессивная связанность первого порядка,  $q = 1$  ( $3r3$ ); *д* — параллельная связанность первого порядка,  $q = 1$  ( $2l3$ ); *е* — параллельная связанность второго порядка,  $q = 2$  ( $3l3$ ).

соответствует параллельной паре второго порядка (противоположная поляризация двух пассивных спинов  $I_1$  и  $I_3$ ).

Амплитуды переноса когерентности  $R_{rs\,tu}$  для данной связанности нетрудно получить из выражения (6.2.14), представляя оператор преобразования  $R$  как каскад вращений  $R_1 R_2 R_3 \dots R_N$ , действующих на отдельные спины, и используя выражения (2.1.109), (2.1.118) и (2.1.119). Если вещественное косинусное фурье-преобразование выполняется относительно  $t_1$ , то мы имеем пики с фазами, определяемыми выражением (6.5.22):

$$S(\omega_1, \omega_2) = A a(\omega_1)a(\omega_2) - B d(\omega_1)d(\omega_2).$$

Из выражения (6.5.23) можно получить следующие коэффициенты [8.2]:

*Прогрессивная и регрессивная связанности  $q$ -го порядка:*

$$\begin{aligned} A &= \pm \frac{1}{16} \sin^2 \beta (\sin \beta/2)^{2q} (\cos \beta/2)^{2(N-2-q)}, \\ B &= 0, \end{aligned} \quad (8.2.6)$$

где положительный знак относится к прогрессивным переходам.

*Параллельная связанность порядка  $q$ :*

$$\begin{aligned} A &= \frac{1}{8} \cos \beta (\sin \beta/2)^{2q} (\cos \beta/2)^{2(N-1-q)}, \\ B &= -\frac{1}{8} (\sin \beta/2)^{2q} \cos(\beta/2)^{2(N-1-q)}. \end{aligned} \quad (8.2.7)$$

Таким образом, фаза  $\phi$  прогрессивной и регрессивной связанностей, определяемая выражением (6.5.25):

$$\operatorname{tg} \phi = B/A,$$

соответствует положительному или отрицательному двумерному чистому поглощению ( $\phi = 0, \pi$ ) для прогрессивной и регрессивной связанностей независимо от  $\beta$ , в то время как фаза пиков, связанных параллельными переходами, зависит от угла поворота импульса  $\beta$ .

На рис. 8.2.9 представлены амплитуды и фазы пиков, обусловленные разными типами связанностей в системе с  $N = 4$  неэквивалентными слабо связанными спинами с  $I = 1/2$ . Буквами  $l$ ,  $p$  и  $r$  обозначены параллельные, прогрессивные и регрессивные связанности. Этим символам предшествует число спинов, которые активны или имеют различные поляризации в двух переходах, и в конце указывается общее число спинов  $N$ . Следует обратить внимание на то, что выражения (8.2.6) и (8.2.7) относятся к системе  $N$  спинов, где все константы спин-спинового взаимодействия разрешены. Если некоторые

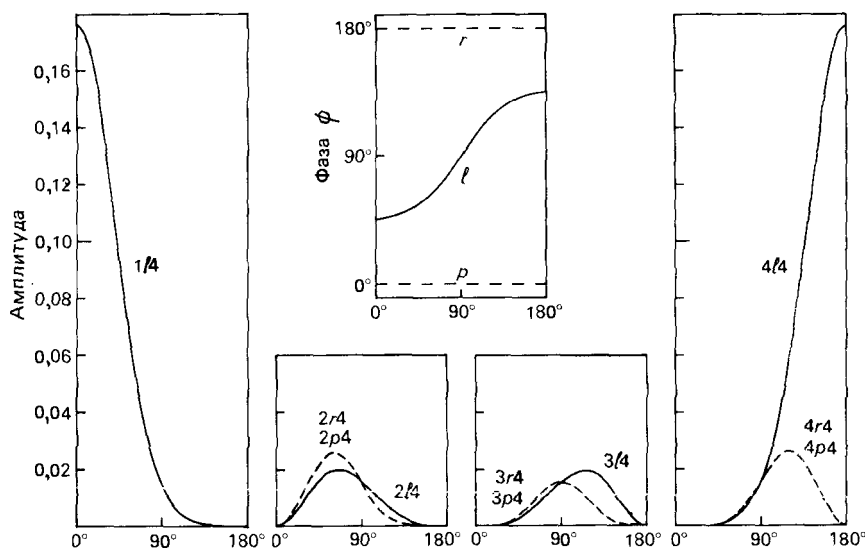


Рис. 8.2.9. Амплитуды и фазы кросс- и диагональных пиков как функция угла поворота  $\beta$  смешивающего импульса в корреляционном 2М-спектре слабо связанной четырехспиновой системы в случае косинусного фурье-преобразования относительно  $t_1$  (ср. с рис. 8.2.2,б). Связанности, обозначенные 1/4, 2/4, 3/4, 4/4, относятся к параллельным переходам порядка соответственно  $q = 0, 1, 2$  и  $3$  (1/4 соответствует отсутствию переноса когерентности). Символы  $2p4$ ,  $3p4$  и  $4p4$  представляют прогрессивные связанности порядка  $q = 0, 1$  и  $2$ , в то время как  $2r4$ ,  $3r4$  и  $4r4$  обозначают регрессивные связанности порядка  $q = 0, 1$  и  $2$ . Фазы сигналов  $\phi$ , определяемые выражением (6.5.25), а именно как  $\lg \phi = B/A$ , соответствуют положительному чистому поглощению ( $\phi = 0^\circ$ ) и отрицательному чистому поглощению ( $\phi = 180^\circ$ ) для прогрессивных и регрессивных связанностей независимо от  $\beta$ . Параллельные пики, которые появляются вблизи диагонали 2М-спектра, представляют собой равную смесь поглощения и дисперсии для  $\beta = 0$  ( $\phi = 45^\circ$ ) и  $\beta = 180^\circ$  ( $\phi = 135^\circ$ ), а для  $\beta = 90^\circ$  ( $\phi = 90^\circ$ ) — чистую дисперсию. (Из работы [8.2].)

константы пренебрежимо малы, то две или более линий будут накладываться и соответствующие интенсивности складываются.

Часто удобнее анализировать не отдельные линии мультиплетов, а рассматривать их вклады в весь мультиплет кросс-пиков, как показано в разд. 8.2.1 для двухспиновых систем (см. рис. 8.2.2). Рассмотрим систему с тремя слабо связанными ядрами  $k$ ,  $l$  и  $m$  и сосредоточим внимание на мультиплете двумерных кросс-пиков с центром на  $(\omega_1, \omega_2) = (\Omega_k, \Omega_l)$ . Такой мультиплет обусловлен переносом когерентности с  $k$  на  $l$ , причем третье ядро  $m$  выступает в роли пассивного партнера во взаимодействии. В корреляционном 2М-эксперименте лишь два слагаемых в  $\sigma(t_1, t_2 = 0)$  дают вклад в этот

мультиплет :

$$\begin{aligned} \sigma(t_1, t_2 = 0) = & -2I_{kz}I_{ly} \sin \Omega_k t_1 \sin \pi J_{kl} t_1 \cos \pi J_{km} t_1 \sin^2 \beta - \\ & - 4I_{kz}I_{ly}I_{mz} \cos \Omega_k t_1 \sin \pi J_{kl} t_1 \sin \pi J_{km} t_1 \cos \beta \sin^2 \beta + \\ & + \text{Другие члены.} \end{aligned} \quad (8.2.8)$$

Вклады, обусловленные этими двумя слагаемыми, показаны на схематически представленных на рис. 8.2.10, а и б 2М-спектрах. Истинный мультиплет кросс-пиков с центром при  $(\omega_1, \omega_2) = (\Omega_k, \Omega_l)$  возникает в результате взвешенной суперпозиции. При  $0 < \beta < \pi/2$  большие кружки на рис. 8.2.10, в соответствуют наибольшим амплитудам, которые обусловлены непосредственно связанными прогрессивными и регрессивными переходами  $[q = 0]$ . Более слабые сигналы возникают из-за наличия непосредственно не связанных переходов с  $q = 1$ .

В невырожденных системах мультиплетные эффекты, показанные схематически на рис. 8.2.10, в, можно объяснить, анализируя под-

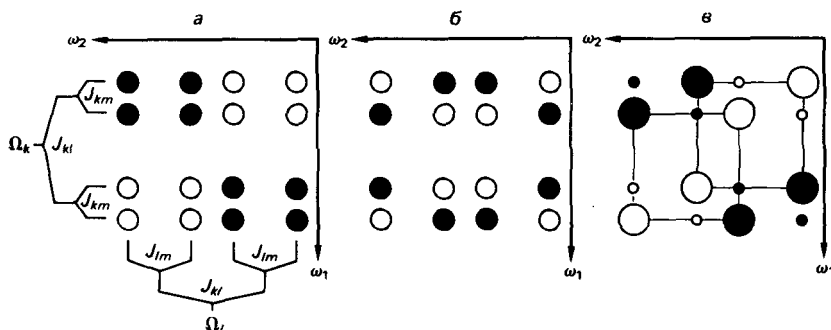


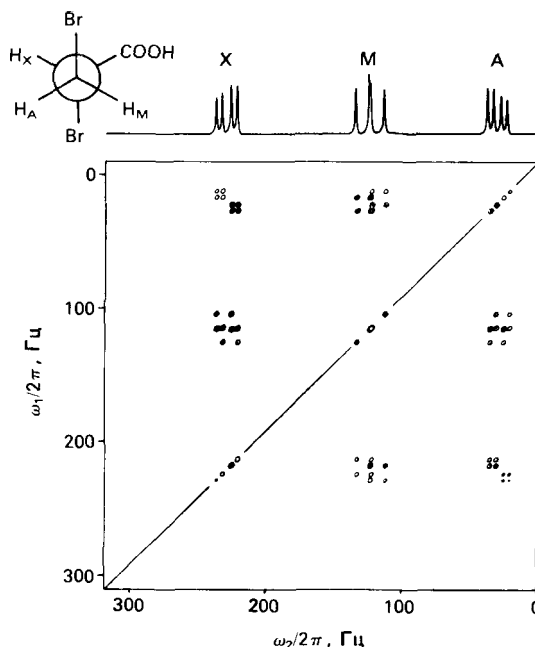
Рис. 8.2.10. Влияние угла поворота РЧ-импульса  $\beta$  на мультиплет кросс-пика с центром при  $(\omega_1, \omega_2) = (\Omega_k, \Omega_l)$  в системе трех слабо связанных спинов в случае вещественного косинусного фурье-преобразования относительно  $t_1$  (аналогично рис. 8.2.2,б). Все пики независимо от  $\beta$  проявляются в режиме чистого 2М-поглощения; положительные и отрицательные пики представлены соответственно темными и светлыми кружками. Распределение сигналов соответствует членам в выражении (8.2.8) и построено согласно рис. 6.7.1. а — член  $-2I_{kz}I_{ly} \sin(\Omega_k t_1) \sin(\pi J_{kl} t_1) \cos(\pi J_{km} t_1)$  (умноженный на весовую функцию  $\sin^2 \beta$ ); б — член  $-4I_{kz}I_{ly}I_{mz} \cos(\Omega_k t_1) \sin(\pi J_{kl} t_1) \sin(\pi J_{km} t_1)$  (умноженный на весовую функцию  $\cos \beta \sin^2 \beta$ ); в — взвешенная суперпозиция, соответствующая выражению (8.2.8): большие кружки указывают амплитуды  $\pm 2 \sin^2 \beta \cos^2(\beta/2) = \pm \sin^2 \beta (1 + \cos \beta)$ , маленькие кружки соответствуют  $\pm 2 \sin^2 \beta \sin^2(\beta/2) = \pm \sin^2 \beta (1 - \cos \beta)$ . Заметим, что для малых  $\beta$  перенос когерентности происходит внутри подспектров, соответствующих квантовым числам  $M_m = \pm 1/2$  пассивного спина  $m$ . Следовательно, кросс-пик состоит из восьми больших сигналов, охватывающих два квадрата, определяемых активной константой взаимодействия  $2\pi J_{kl}$ , смещенных взаимодействиями с пассивным спином  $2\pi J_{km}$  по оси  $\omega_1$  и  $2\pi J_{lm}$  по оси  $\omega_2$ .

*спектры*. В случае  $0 < \beta < \pi/2$  большие сигналы охватывают два перекрывающихся квадрата в частотной области. Каждый квадрат соответствует одной из поляризаций  $M_m = \pm 1/2$  пассивного ядра и представляет двумерный *подспектр*. Для небольших углов поворота  $\beta$  лишь небольшая часть  $\sin^2 \beta/2 \ll 1$  поляризации  $I_{mz}$  меняет направление на противоположное; следовательно, перенос когерентности между  $k$  и  $l$  происходит практически только внутри подспектров  $M_m = +1/2$  или  $M_m = -1/2$ . Заметим, что для углов поворота  $\pi/2 < \beta < \pi$  ситуация обратная, поскольку перенос когерентности между  $k$  и  $l$  в этом случае, по-видимому, связан с инверсией пассивного партнера  $m$  по взаимодействию.

Если одна из констант спин-спинового взаимодействия  $J_{km}$  или  $J_{lm}$  пренебрежимо мала, то в интенсивность кросс-пика, расположенного на  $(\omega_1, \omega_2) = (\Omega_k, \Omega_l)$ , дает вклад только первый член выражения (8.2.8). В этом случае независимо от  $\beta$  все интенсивности в мультиплете имеют равные по абсолютной величине значения и структуру мультиплета можно получить из рис. 8.2.10, *a*, путем сложения строк или столбцов, чтобы учесть пренебрежимо малые спин-спиновые взаимодействия.

В системах с  $N$  слабо взаимодействующими ядрами кросс-пики, соответствующие двум активным ядрам  $k$  и  $l$ , расщепляются за счет взаимодействия с  $N - 2$  пассивными спинами. Поэтому в случае  $0 < \beta \ll \pi/2$  мультиплеты кросс-пиков содержат наложение  $N - 2$  квадратных подспектров, которые обусловлены переносом когерентности между непосредственно связанными прогрессивными и регрессивными переходами ( $q = 0$ ). Если  $\beta = \pi/2$ , то непосредственно не связанные переходы ( $1 \leq q \leq N - 2$ ) приводят к дополнительным кросс-пикам.

Спектры, представленные на рис. 8.2.10, относятся к ситуации, когда константы взаимодействия с пассивными спинами  $J_{km}$  и  $J_{lm}$  имеют одинаковые знаки. Если знаки у них противоположные, то относительные положения квадратных подспектров, полученных в случае  $0 < \beta < \pi/2$ , меняются местами. Для случая  $J_{km} \cdot J_{lm} > 0$  угол между диагональю и линией, соединяющей центры тяжести двух квадратов, лежит в пределах  $0 < |\phi| < \pi/4$ . Если же  $J_{km} \cdot J_{lm} < 0$ , то угол меняется в пределах  $\pi/4 < |\phi| < 3\pi/4$ . Величины  $\phi$  могут быть легко определены, даже если их алгебраические знаки замаскированы в спектрах абсолютных значений [8.5]. Таким образом, все относительные знаки в сложной системе взаимодействий могут быть выяснены простым осмотром корреляционного 2М-спектра, полученного для углов поворота  $\beta \neq \pi/2$ . Пример экспериментальных результатов на рис. 8.2.11 показывает, что знак геминальной константы спин-



**Рис. 8.2.11.** Определение относительных знаков пассивных констант взаимодействия из мультиплетной структуры в корреляционном 2М-спектре, полученном при  $\beta = \pi/4$ . Из спектра 2,3-дибромпропионовой кислоты видно, что знак геминальной константы  $J_{AM}$  противоположен знаку вицинальных констант  $J_{AX}$  и  $J_{MX}$ . Таким образом, кросс-пик с центром при  $(\omega_1, \omega_2) = (\Omega_A, \Omega_M)$  (в середине верхнего ряда) состоит из двух квадратных подспектров, смещенных двумя пассивными константами  $J_{AX}$  и  $J_{MX}$  одного и того же знака ( $0 < |\phi| < \pi/4$ ), как на рис. 8.2.10, в. Кросс-пик в точке  $(\omega_1, \omega_2) = (\Omega_A, \Omega_X)$  расщеплен двумя пассивными константами  $J_{AM}$  и  $J_{AX}$  с противоположными знаками, что приводит к перестановке относительных положений двух квадратных подспектров ( $\pi/4 < |\phi| < 3\pi/4$ ). Такой же вывод можно сделать относительно кросс-пика с центром в точке  $(\Omega_M, \Omega_X)$ . (Из работы [8.5].)

спинового взаимодействия в дибромпропионовой кислоте противоположен знаку вицинальных констант.

Хотя во многих случаях при идентификации сигналов корреляционные 2М-спектры упрощают подходящим выбором значения  $\beta$  в интервале  $0 < \beta < \pi/2$ , существуют ситуации, когда зависимость интенсивностей от  $\beta$  нежелательна. Было показано, что путем вычисления правильных сумм и разностей отдельных частей 2М-спектров, можно получить равные интенсивности для всех компонент мультиплета независимо от величины  $\beta$  [8.21]. В этом легко убедиться, рассмотрев суммы и разности компонент сигнала, схематически показанных на рис. 8.2.10.

### 8.2.4. Сильная связь в корреляционной 2М-спектроскопии

Хотя многие качественные особенности слабо связанных систем сохраняются, в случае сильной связи картина усложняется так, что уже нельзя применять правила отбора, рассмотренные в разд. 8.1. Кроме того, амплитуды и фазы сигналов больше не удовлетворяют соотношениям (8.2.6) и (8.2.7).

Для вычисления амплитуд переноса когерентности в случае сильной связи по формуле (6.2.14) необходимо определить матричные элементы оператора вращения  $\exp \{ -i\beta F_x \}$  в представлении собственных функций  $\{ \psi_k \}$  гамильтониана

$$R_{rr} = \langle \psi_r | \exp \{ -i\beta F_x \} | \psi_r \rangle. \quad (8.2.9)$$

Можно также применить альтернативный подход и в конце периода эволюции преобразовать когерентности  $|\psi_r\rangle\langle\psi_u|$  из базиса собственных функций  $\{ \psi \}$  к базису произведений  $\{ \phi \}$  в соответствии с выражениями (2.1.141) и (2.1.142):

$$\begin{aligned} |\psi_r\rangle\langle\psi_u| &= \sum_{iu} U_{r'u'u} |\phi_r\rangle\langle\phi_u| = \\ &= \sum_{iu} U_{r'i} U_{u'u}^* |\phi_r\rangle\langle\phi_u|. \end{aligned}$$

Матричные элементы  $U_{r'i}$  определяются соотношением  $|\psi_r\rangle = \sum_{i'} |\phi_{i'}\rangle U_{r'i'}$ . Когерентности  $|\phi_{i'}\rangle\langle\phi_{u'}|$  в базисе произведений можно записать в виде произведений типа  $I_k^\alpha I_m^\beta \dots$ , которые под воздействием РЧ-импульсов преобразуются в соответствии с выражениями (2.1.111), (2.1.118) и (2.1.119). Полученные таким образом когерентности  $|\phi_{i'}\rangle\langle\phi_{s'}|$  могут быть далее превращены в когерентности в собственном базисе  $|\psi_r\rangle\langle\psi_s|$ .

Характерные особенности амплитуд и фаз в обсуждаемой ситуации сильной связи можно проиллюстрировать на примере простейшей двухспиновой системы. С помощью собственных функций, определяемых выражением (2.1.143), можно найти матричное представление оператора импульса  $R = \exp \{ -i\beta F_x \}$  (см. формулу (60) в работе [8.2]). В случае  $\beta = \pi/2$  имеем

$$R(\beta = \pi/2) = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 1 & -iu & -iv & -1 \\ -iu & v^2 & -uv & -iu \\ -iv & -uv & u^2 & -iv \\ -1 & -iu & -iv & 1 \end{pmatrix}, \quad (8.2.10)$$

где

$$\begin{aligned}
 u &= \cos \theta + \sin \theta, & v &= \cos \theta - \sin \theta, \\
 uv &= \cos 2\theta, & u^2 &= 1 + \sin 2\theta, & v^2 &= 1 - \sin 2\theta, \\
 \operatorname{tg} 2\theta &= 2\pi J / (\Omega_A - \Omega_B).
 \end{aligned}$$

Комплексные амплитуды переноса когерентности мы получаем из выражений (6.2.11) и (6.2.14):

$$\begin{aligned}
 Z_{rs\,tu} &= F_{sr}^+ R_{rs\,tu} \sigma(t_1=0)_{tu} = \\
 &= -F_{sr}^+ R_{rt} R_{su}^* F_{ytu}, \quad (8.2.11)
 \end{aligned}$$

где  $F_{sr}^+$  — матричные элементы оператора  $F^+$ , записываемого в виде

$$F^+ = \begin{pmatrix} 0 & u & v & 0 \\ 0 & 0 & 0 & u \\ 0 & 0 & 0 & v \\ 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}. \quad (8.2.12)$$

Если выполнить комплексное фурье-преобразование относительно  $t_1$ , то мы получим 32 пика, которые задают 32 соответствующих элемента матрицы  $\mathbf{Z}$ . В корреляционном 2М-спектре двухспиновой системы при  $\beta = \pi/2$  получаются только 4 различные вещественные амплитуды, что схематически показано на рис. 8.2.12. По сравнению с обычным 1М-спектром, в котором амплитуды внутренних и внешних линий равны соответственно  $u^2 = (1 + \sin 2\theta)$  и  $v^2 = (1 - \sin 2\theta)$ , 2М-спектр на рис. 8.2.12 обнаруживает три класса сигналов с амплитудами  $u^4$ ,  $u^2v^2$  и  $v^4$ .

Как и в случае слабой связи, прогрессивные и регрессивные связанности приводят соответственно к положительным и отрицательным сигналам. Все сигналы в нижнем квадранте (положительном) соответствуют траекториям переноса когерентности  $p = 0 \rightarrow -1 \rightarrow -1$  [ $\kappa = +1$  в выражении (6.5.11)]; так называемые «Р»-пики, в то время как сигналы в верхнем (отрицательном) квадранте обусловлены переходами  $p = 0 \rightarrow +1 \rightarrow -1$  ( $\kappa = -1$  или «N»-пики). Регрессивные и параллельные пики (отмеченные соответственно как  $r$  и  $l$ ) имеют амплитуды  $\pm u^2v^2$  в обоих квадрантах. Прогрессивные и диагональные пики (отмеченные соответственно как  $p$  и  $d$ ) появляются с не симметричными по отношению к  $\omega_1 = 0$  амплитудами.

В слабо связанных системах вещественное косинусное фурье-преобразование приводит к неискаженным по фазе сигналам, т. е. к чистому 2М-поглощению или к чистой 2М-дисперсии соответственно для кросс- и диагональных пиков (рис. 8.2.2, б). В сильно связанных системах, даже если  $\beta = \pi/2$ , сигналы оказываются смешанными по фазе, поскольку амплитуды  $Z_{rs\,tu}$  и  $Z_{rs\,ut}$ , представленные на рис.

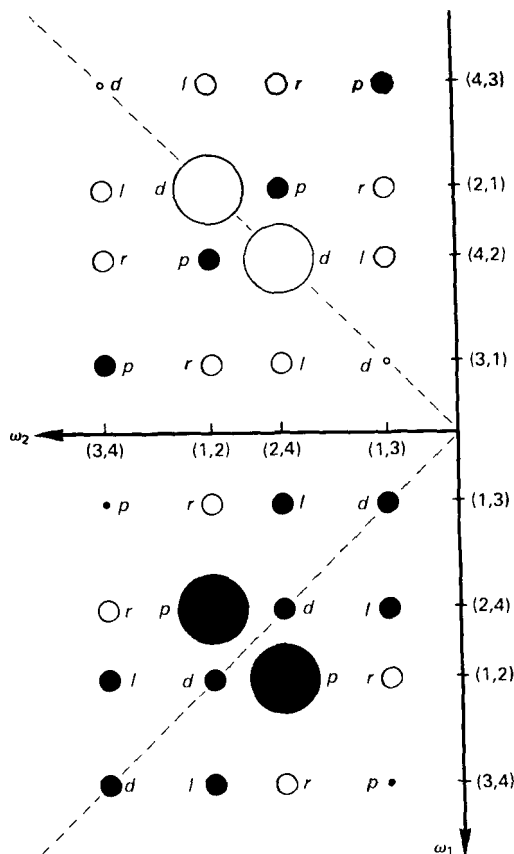


Рис. 8.2.12. Схематическое представление корреляционного 2М-спектра сильно связанной двухспиновой системы для  $\beta = \pi/2$  в предположении комплексного фурье-преобразования, так что амплитуды отдельных пиков описываются соответствующими множителями  $Z_{rstu}$ . Темные и светлые кружки соответствуют положительным и отрицательным пикам в смешанной моде  $\pm [a(\omega_1)a(\omega_2) - d(\omega_1)d(\omega_2)]$ , т.е. фаза  $\phi$ , определяемая выражением  $\tan \phi = B/A$ , равна  $\pi/4$ , как на рис. 8.2.2,а. Большие, средние и маленькие кружки представляют амплитуды  $Z_{rstu}$ , пропорциональные соответственно  $u^4 = (1 + \sin 2\theta)^2$ ,  $u^2 v^2 = (1 - \sin^2 2\theta)$  и  $v^4 = (1 - \sin 2\theta)^2$ . Частотные координаты масштабированы величиной  $2\pi J/(\Omega_A - \Omega_B) = 0,75$ . В этом случае амплитуды в обычном 1М-спектре соотносятся как 1:4:4:1. В 2М-спектре амплитуды трех классов пиков относятся в пропорции 16:4:1. Знаки этих пиков согласуются со спектрами, полученными в пределе слабой связи на рис. 8.2.2,а.

8.2.12, не обязательно симметричны. Из выражений (6.5.22) и (6.5.23) мы получаем следующий спектр:

$$S(\omega_1, \omega_2) = A a(\omega_1)a(\omega_2) - B d(\omega_1)d(\omega_2),$$

где

$$A = \frac{1}{2} \operatorname{Re}\{Z_{rs\,tu} + Z_{rs\,ut}\},$$

$$B = \frac{1}{2} \operatorname{Re}\{Z_{rs\,tu} - Z_{rs\,ut}\},$$

а пики имеют лоренцеву форму как в режиме 2М-поглощения, так и в режиме 2М-дисперсии, что иллюстрируется на рис. 8.5.1. Фазы пиков, полученные в сильно связанной двухспиновой системе, схематически показаны на рис. 8.2.13. Для сильно связанных систем характерны следующие свойства:

1. Независимо от силы взаимодействия кросс-пики, связанные с регрессивной связанностью, появляются в режиме чистого отрицательного поглощения.

2. Пики, соответствующие прогрессивной связанности, имеют форму положительного поглощения с примесью положительной дисперсии.

3. Пики, соответствующие параллельной связанности, появляются в режиме чистой дисперсии.

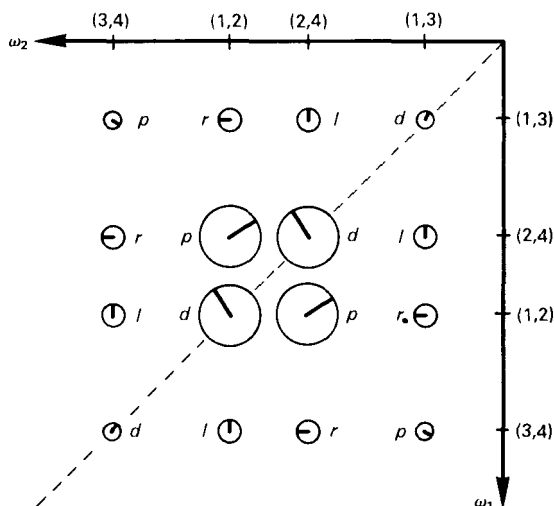


Рис. 8.2.13. Формы пиков в корреляционном 2М-спектре сильно связанной двухспиновой системы, полученном при  $\beta = \pi/2$  и масштабированном соотношением  $2\pi J/(\Omega_A - \Omega_B) = 0,75$ , как на рис. 8.2.12, за исключением того, что здесь было выполнено вещественное косинусное фурье-преобразование по  $t_1$ . Коэффициенты  $A$  и  $B$  вкладов 2М-поглощения и 2М-дисперсии представлены полярными диаграммами с вектором, характеризующим фазовым углом  $\phi = \arctg(B/A)$ , как показано на рис. 8.2.2,в. Заметим, что вне зависимости от величины взаимодействия регрессивные и параллельные пики (обозначенные  $r$  и  $l$ ) появляются в виде соответственно чистого отрицательного поглощения и чистой отрицательной дисперсии.

4. Все сигналы на диагонали имеют форму пиков в смешанной моде.

Если выполнено комплексное фурье-преобразование относительно  $t_1$ , как показано схематически на рис. 8.2.12, то амплитуды пропорциональны квадратам соответствующих интенсивностей в 1М-спектрах, так что слабые сигналы трудно заметить. При вычислении вещественного косинусного фурье-преобразования (рис. 8.2.13) динамический диапазон амплитуд сигнала уменьшается. Это представляет собой другую причину для предпочтения вещественного фурье-преобразования.

В системах с большим числом спинов с сильно связанными подсистемами могут появляться кросс-пики, которые не подчиняются описанным в разд. 8.1 правилам отбора переноса когерентности. Так, в системе АВХ даже при  $J_{AX} = 0$  может происходить перенос когерентности между А- и Х-переходами. Нарушение правил отбора в сильно связанных системах объясняется двумя следующими обстоятельствами:

1. В отличие от ситуации, которая возникает в слабо связанных системах, в сильно связанных системах сигналы с противоположными фазами, которые появляются на одних и тех же частотных координатах, полностью не компенсируют друг друга, поскольку амплитуды переноса когерентности не являются уже строго противоположными.

2. Благодаря так называемым «виртуальным взаимодействиям» снимается вырождение пар переходов. Например, в системе АВХ с  $J_{AX} = 0$  два А-перехода, соответствующие  $M_X = \pm 1/2$ , не являются вырожденными, поскольку два подспектра АВ характеризуются разными параметрами.

Вообще говоря, появление кросс-пиков при  $(\omega_1, \omega_2) = (\Omega_A, \Omega_X)$  в корреляционных 2М-спектрах сильно связанных спиновых систем нельзя рассматривать как доказательство существования конечной константы спин-спинового взаимодействия  $J_{AX}$ .

### 8.2.5. Магнитная эквивалентность

Известно, что введение симметризованных волновых функций может значительно облегчить квантовомеханические расчеты. В применении к 2М-спектроскопии симметризованные функции полезны именно в случае сильной связи, так как благодаря им необходимые вычисления на компьютере могут быть значительно уменьшены. В слабо связанных системах применение симметризованных волновых функций и

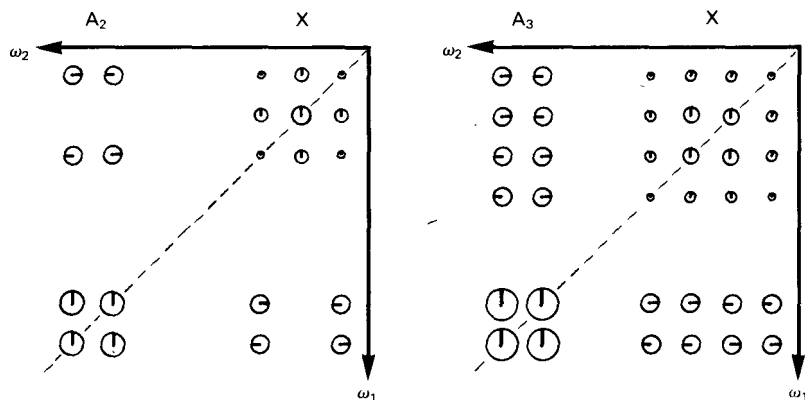
групп спинов дает незначительное преимущество при описании переноса когерентности, поскольку эффекты многоэкспоненциальной релаксации среди эквивалентных спинов могут быть исключены. Следовательно, систему  $A_nX$  можно рассматривать как систему  $AA' \dots A''X$ , в которой все константы взаимодействия  $J_{AX} = J_{A'X} = \dots = J_{A''X}$  равны друг другу, а всеми  $J_{AA'} = \dots = J_{AA''}$  можно пренебречь. Нетрудно предсказать мультиплеты, получаемые в корреляционных 2М-спектрах.

1. Сначала предполагают, что все константы спин-спинового взаимодействия являются невырожденными и приводят к мультиплетам, показанным на рис. 8.2.10.

2. Затем соответствующим сдвигом положений пиков учитывают пренебрежимо малые и вырожденные константы взаимодействия.

На рис. 8.2.14 показаны схематически корреляционные 2М-спектры систем  $A_2X$  и  $A_3X$ .

Недавно при исследовании магнитно-эквивалентных ядер в макромолекулах [Müller N., Bodenhausen G., Wüthrich K., Ernst R.R., J. Magn. Reson., 65, 531 (1985)] было показано, что использование симметризованных базисных функций обязательно для понимания нарушений правил отбора переноса когерентности, установленных в разд.



**Рис. 8.2.14.** Кросс- и диагональные мультиплеты в корреляционных 2М-спектрах слабо связанных систем с магнитной эквивалентностью. Фазы сигналов показаны по аналогии с рис. 8.2.2, в случае вещественного косинусного фурье-преобразования по  $t_1$  и смешивающего импульса с  $\beta = \pi/2$ . Кросс-пики имеют форму чистого 2М-поглощения с чередующимися знаками, в то время как мультиплеты с центром на диагонали появляются в виде чистой отрицательной дисперсии (см. обозначения на рис 8.2.2). Амплитуды, представленные кружками различных диаметров, соотносятся как 1:2:4:8 для системы  $A_2X$  и 1:3:9:12:48 для системы  $A_3X$ .

8.1. Эти нарушения проявляются в виде запрещенных кросс-пиков в корреляционных 2М-спектрах с многоквантовой фильтрацией (разд. 8.3.3.1) и обусловлены неэкспоненциальной релаксацией.

### 8.3. Модифицированные эксперименты в корреляционной 2М-спектроскопии

Различные модифицированные схемы могут увеличить практическую значимость основного двухимпульсного эксперимента в корреляционной спектроскопии. Модификации, рассматриваемые в данном разделе, позволяют получить следующие преимущества.

1. Уменьшение времени выполнения эксперимента и требований к хранению данных путем уменьшения ширины спектра по  $\omega_1$  (регистрация с задержкой, корреляционная 2М-спектроскопия спинового эха, разд. 8.3.1).

2. Упрощение корреляционных 2М-спектров с помощью спиновой развязки по  $\omega_1$  в экспериментах с фиксированным временем (разд. 8.3.2).

3. Редактирование корреляционных 2М-спектров с помощью многоквантовой фильтрации (разд. 8.3.3).

4. Увеличение информативности индуцированием эстафетного переноса когерентности между непосредственно не связанными спинами (разд. 8.3.4 и 8.3.5).

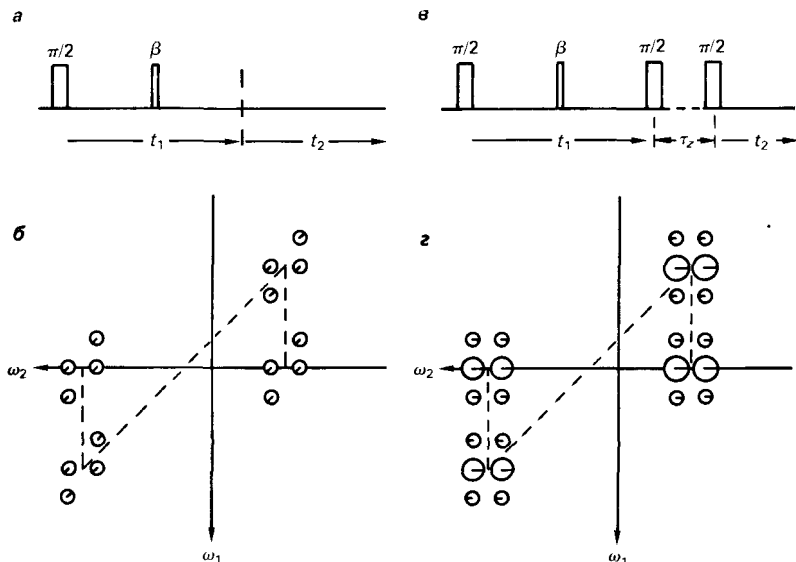
В первых двух модификациях применяют одиночные импульсы переноса когерентности в сочетании с различным разбиением оси времени, а в последних двух случаях — модифицированные смешивающие операторы, которые либо сводят перенос когерентности к ограниченному набору путей, либо разрешают дополнительные пути переноса когерентности.

#### 8.3.1. Регистрация с задержкой: корреляционная спектроскопия спинового эха

Во многих представляющих практический интерес системах пары ядер с большими разницами химических сдвигов (например, ароматические и алифатические протоны) не взаимодействуют друг с другом. В таких случаях обычная корреляционная последовательность приводит к 2М-спектру, в котором кросс-пики располагаются внутри узкой полосы вдоль диагонали, как показано на рис. 6.6.1, и можно уменьшить размеры матрицы данных без потери информации. В разд. 6.6

показано, что этого можно достичь либо уменьшением выборки и, таким образом, спектральной ширины по  $\omega_1$  в обычном эксперименте COSY с соответствующей коррекцией на отражение (FOCSY) [8.22], либо регистрацией с задержкой, как на рис. 8.3.1, *а*. Поскольку наблюдение начинается на вершине сигнала эха переноса когерентности, этот эксперимент называют «корреляционной спектроскопией спинного эха» (SECSY) [8.23]. В частотной области влияние регистрации с задержкой приводит к зависящему от  $\omega_2$  сдвигу сигналов параллельно оси  $\omega_1$ , описываемому выражением (6.6.5) при  $\chi = 1$ :

$$\omega'_1 = \frac{1}{2}(\omega_1 + \omega_2). \quad (8.3.1)$$



**Рис. 8.3.1.** *а* — последовательность для корреляционной спектроскопии спинного эха (SECSY), эквивалентная последовательности в обычной корреляционной спектроскопии (COSY) при регистрации с задержкой  $\chi = 1$  в выражении (6.6.4); *б* — схематическое представление спектра слабо связанной двухспинной системы, полученного с помощью последовательности, приведенной на рис. *а*. Заметим, что все сигналы имеют смешанные фазы: кросс-пики имеют чередующиеся знаки  $A = B = \pm 1$ , в то время как все мультиплеты с центром на  $\omega_2$ -оси синфазны ( $A = B = -1$ ). Фазы этих сигналов показаны с помощью полярных диаграмм, определенных на рис. 8.2.2; *в* — модифицированная последовательность SECSY с  $z$ -фильтром, введенным между периодами эволюции и регистрации, когда одна из синфазных компонент намагниченности временно хранится как продольная поляризация  $I_{kz}$ , а противофазные члены исключаются циклированием фазы и изменением  $\tau_z$ ; *г* — схематическое представление спектра двухспинной системы, полученного с помощью последовательности, представленной на рис. *в*. Все пики находятся в режиме чистого поглощения, но структура мультиплетов является более сложной.

Расстояние между кросс-пиками и диагональными пиками по оси  $\omega'_1$  уменьшено вдвое по сравнению с обычным спектром COSY, но масштаб  $J$ -расщеплений и, следовательно, расстояний между противофазными пиками внутри мультиплета не меняются. Однородная ширина линий  $1/T_2$  сохраняется по оси  $\omega'_1$ , в то время как неоднородный вклад  $1/T_2^+$  исключается, если можно пренебречь трансляционной диффузией.

Фазовые циклы [8.23, 8.24] используются для выделения «N»-пиков, которые соответствуют пути переноса когерентности  $p = 0 \rightarrow +1 \rightarrow -1$  (разд. 6.3). Сужению спектральной ширины по  $\omega'_1$  должны были бы мешать «Р»-пики, и их следует исключить из спектра. Поэтому пики, полученные в базовом эксперименте SECSY, соответствуют суперпозиции компонент 2М-поглощения и 2М-дисперсии с одинаковыми весами [выражение (6.5.10)]. Так же как в спектроскопии спинowego эха (разд. 7.2), в конце периода эволюции не подается никакого импульса, который позволял бы выделять отдельную фазу.

Эта проблема может быть преодолена включением в последовательность «z-фильтра», как показано на рис. 8.3.1, в. z-фильтр состоит из двух  $\pi/2$ -импульсов, разделенных переменным интервалом  $\tau_z$ . Первый  $\pi/2$ -импульс переводит одну из двух компонент синфазной когерентности, например  $I_{ky}$ , в поляризацию  $I_{kz}$ . Все когерентные компоненты, остающиеся в интервале  $\tau_z$ , уничтожаются подходящим циклированием фазы и изменением  $\tau_z$  [8.25]. Оставшийся член  $I_{kz}$  затем переводится в  $-I_{ky}$  последним импульсом в последовательности. Теперь все когерентности синфазны и можно получить спектр в режиме чистого поглощения. Однако все это достигается ценой потери чувствительности в  $\sqrt{2}$  раз наличием более длинного фазового цикла, и, как показано на рис. 8.3.1, г, мы имеем теперь более сложную структуру мультиплетов, обусловленную исключением противофазных компонент z-фильтром. Эти недостатки частично компенсируются тем, что мы получаем синфазные пики в режиме чистого поглощения.

### 8.3.2. Корреляционная спектроскопия с фиксированным временем: $\omega_1$ -развязка

Иногда, чтобы избежать перекрываний мультиплетов кросс-пиков, желательно сжать мультиплетную структуру по  $\omega_1$ . Достичь этого можно при помощи схемы, изображенной на рис. 8.3.2, а, известной как корреляционная спектроскопия с фиксированным временем или корреляционная спектроскопия с  $\omega_1$ -развязкой [8.26, 8.27]. Фиксированный интервал  $\tau_c \geq t_1^{\max}$  отделяет подготовительный и смешиваю-

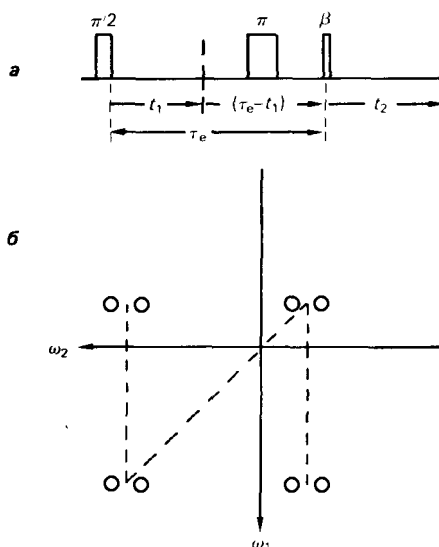


Рис. 8.3.2. *a* — последовательность импульсов для корреляционной спектроскопии с фиксированным временем, когда начальный и смешивающий импульсы разделены постоянным интервалом  $\tau_e \geq t_1^{\max}$ , в то время как  $t_1$ -модуляция химическими сдвигами осуществляется изменением положения  $\pi$ -импульса; *б* — схема спектра слабо связанной двухспиновой системы, полученного с помощью последовательности на рис. *a*. Отметим отсутствие скалярных расщеплений в  $\omega_1$ -области, которое объясняет происхождение термина «корреляционная спектроскопия» с  $\omega_1$ -развязкой».

ший импульсы. Этот интервал должен быть порядка  $\tau_e \approx (2J)^{-1}$  (или в любое нечетное число раз больше), где  $J$  — предполагаемая активная константа спин-спинового взаимодействия между ядрами, которые должны быть скоррелированы. Рефокусирующий импульс прикладывается, как показано на рис. 8.3.2, *a*, в интервале  $\tau_e$  таким образом, что прецессия намагниченности, обусловленная химическими сдвигами, оказывается эффективной лишь в течение времени  $t_1$ , в то время как рефокусировка компенсирует эту прецессию в течение двух интервалов  $(\tau_e - t_1)/2$ . Поскольку  $\pi$ -импульс не влияет на прецессию, обусловленную скалярными связями, не существует  $J$ -модуляция, зависящая от  $t_1$ , и  $\omega_1$ -область не содержит мультиплетной структуры.

Основные особенности эксперимента могут быть проиллюстрированы на примере слабо связанных систем с тремя спинами  $k$ ,  $l$  и  $m$ . Рассмотрим перенос когерентности  $I_k \rightarrow I_l$ , который приводит к мультиплету кросс-пиков с центром в точке  $(\omega_1, \omega_2) = (\Omega_k, \Omega_l)$ . В начале периода регистрации вклад в этот кросс-пик дают только два сла-

гаемых:

$$\begin{aligned}\sigma(t_1, \tau_e, t_2 = 0) = & -2I_{kz}I_{ly} \sin \Omega_k t_1 \sin \pi J_{kl} \tau_e \cos \pi J_{km} \tau_e \sin^2 \beta - \\ & - 8I_{kz}I_{ly}I_{mz} \cos \Omega_k t_1 \sin \pi J_{kl} \tau_e \sin \pi J_{km} \tau_e \times \\ & \times \sin^2 \beta \cos \beta + \\ & + \text{Другие члены.}\end{aligned}\quad (8.3.2)$$

Заметим, что только химический сдвиг  $\Omega_k$  вызывает  $t_1$ -модуляцию сигнала. Зависимость от  $J_{kl} \tau_e$  и  $J_{km} \tau_e$  приводит не к мультиплетной структуре в  $\omega_1$ -области, а к уменьшению амплитуд кросс-пиков, которое зависит от того, каким выбран интервал  $\tau_e$ .

Можно показать [8.27], что мультиплет с центром на диагонали  $(\omega_1, \omega_2) = (\Omega_k, \Omega_k)$  определяется в общем случае восемью различными операторными слагаемыми. Однако для угла поворота  $\beta = \pi/2$  вклад в этот диагональный пик имеет вид

$$\begin{aligned}\sigma(t_1, \tau_e, t_2 = 0, \beta = \pi/2) = & I_{kx} \sin \Omega_k t_1 \cos \pi J_{kl} \tau_e \cos \pi J_{km} \tau_e + \\ & + \text{Другие члены.}\end{aligned}\quad (8.3.3)$$

Чтобы выбрать оптимальный угол поворота  $\beta$  смешивающего импульса, необходимо рассмотреть следующие свойства.

1. Для  $\beta = \pi/2$  в выражении (8.3.2) остается только первое слагаемое, и амплитуда кросс-пика с центром при  $(\omega_1, \omega_2) = (\Omega_k, \Omega_l)$  оказывается наибольшей, когда  $\tau_e = (2J_{kl})^{-1}$ , если можно пренебречь константами спин-спинового взаимодействия  $J_{km}$  с пассивными спинами. Однако если  $J_{km}$  также удовлетворяет условию  $\tau_e \approx (2J_{km})^{-1}$ , то амплитуда сильно уменьшается. Могут быть получены кросс-пики в моде чистого 2М-поглощения, а диагональные пики имеют минимальную амплитуду, поскольку вклад дает только один из восьми слагаемых.

2. В случае  $\beta \approx \pi/3$  амплитуда кросс-пика между  $k$  и  $l$  слабо зависит от  $J_{km}$ , поскольку вклад дают оба слагаемых уравнения (8.3.2). Все пики находятся в смешанной моде, причем пики, расположенные на диагонали, имеют большие амплитуды, чем в случае  $\beta = \pi/2$ .

Преимущество корреляционной спектроскопии с фиксированным временем и  $\omega_1$ -развязкой можно увидеть из рис. 8.3.3, на котором показан фрагмент 2М-спектра протеинового основного панкреатического ингибитора трипсина (ОПИТ). Слияние мультиплетной структуры в  $\omega_1$ -области на рис. 8.3.3, б, полученное с помощью последовательности на рис. 8.3.2, а с  $\beta = \pi/2$  и  $\tau_e = 92$  мс, позволяет разделить перекрывающиеся кросс-пики.

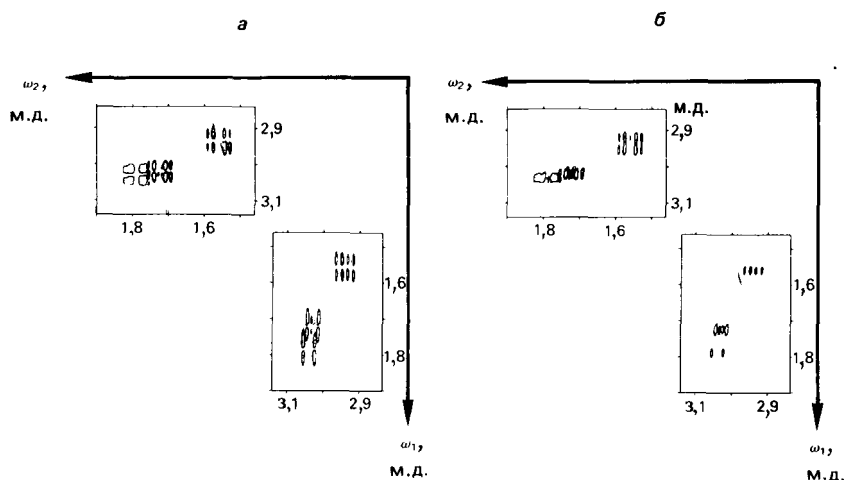


Рис: 8.3.3. *а* — фрагменты обычного корреляционного 2М-спектра основного панкреатического ингибитора трипсина (ОПИТ), показанного в фазочувствительной моде с формами пиков в виде чистого 2М-поглощения (показаны как положительные, так и отрицательные контуриные срезы). Выделенные области расположены симметрично относительно диагонали и содержат кросс-пики, которые обусловлены  $\delta$  —  $\epsilon$ -взаимодействиями трех лизиновых остатков ( $\delta$ -резонаисы в пределах 1,6 — 1,8 м.д.,  $\epsilon$ -резонаисы в пределах 2,9 — 3,1 м.д.); *б* — соответствующие фрагменты корреляционного спектра с  $\omega_1$ -развязкой, полученного в эксперименте с фиксированным временем (рис. 8.3.2,*а*) при  $\tau_c = 92$  мс. Отметим слияние дублетной структуры в  $\omega_1$ -области, что позволяет расшифровать перекрывающиеся кросс-пики, в частности в нижней части рисунка. Сильная связь между двумя неэквивалентными  $\epsilon$ -протонами затрудняет  $\omega_1$ -развязку в верхнем кросс-пике (другие  $\epsilon$ - и  $\delta$ -протонные пары оказываются эквивалентными в пределах разрешения эксперимента). (Из работы [8.27].)

### 8.3.3. Фильтрация и редактирование

Во многих случаях непосредственный анализ корреляционных 2М-спектров является сложной задачей, и поэтому для уменьшения числа пиков прибегают к методам фильтрации. Основные идеи фильтрации являются общими и могут быть применены к любому виду 1М- или 2М-спектров (рис. 8.3.4). Многоквантовые фильтры порядка  $p$  [8.28 — 8.30] исключают отклики всех спиновых систем с  $N < p$  связанными ядрами, и их можно рассматривать как фильтры высоких частот по количеству спинов (рис. 8.3.4, *а*). В благоприятных условиях можно выделить отклик спиновой системы с  $N = p$ , что аналогично узкополосному фильтру [8.32] (рис. 8.3.4, *б*). Наконец, возможно также создать фильтры, которые реагируют только на определенную топологию схемы спин-спиновых взаимодействий [8.36, 8.37] (рис. 8.3.4, *в*).

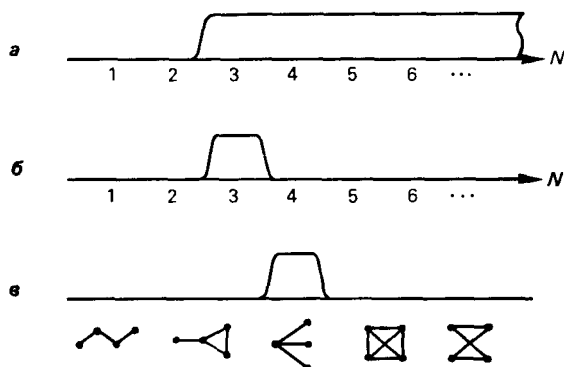
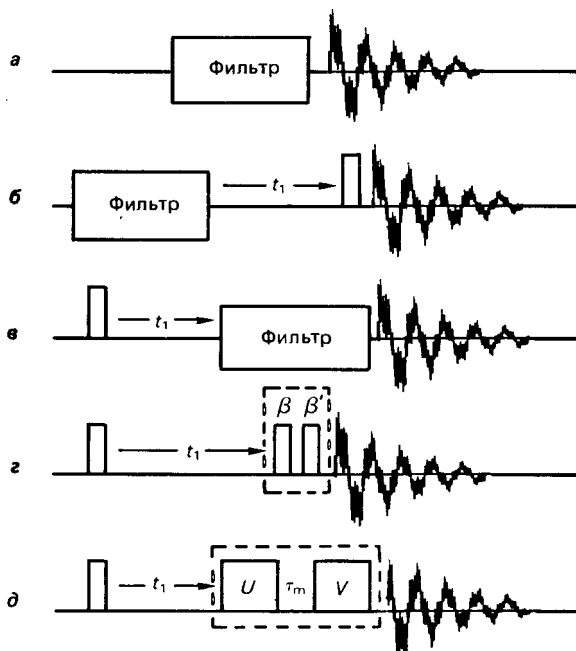


Рис. 8.3.4. Фильтрация и редактирование. *а* — в системах с  $N$  спинами  $p$ -квантовые фильтры действуют как фильтры высоких частот по количеству спинов, т.е. они выделяют только сигналы систем с  $N \geq p$ ; *б* — для выделения отклика только системы с  $N = p$  спинами можно создать полосовые фильтры; *в* — селективные по спиновой конфигурации пропагаторы  $U$  и  $V$  позволяют выделить отклики, скажем, от систем  $A_3X$  при подавлении сигналов других систем с таким же числом спинов.

Фильтрация во многих случаях состоит из трех этапов: *а*) преобразования с помощью одиночного импульса или последовательностью импульсов к соответствующей форме многоквантовой когерентности; *б*) выбора определенного порядка многоквантовой когерентности с помощью циклирования фазы или эффектов неоднородности статического или радиочастотного магнитного поля и *в*) преобразования в желаемую форму когерентности (обычно в одноквантовую когерентность) другим импульсом или последовательностью импульсов. Вместо временного переноса в  $p$ -квантовую когерентность [8.28—8.30, 8.36, 8.37] в некоторых методах используется перенос в  $z$ -намагниченность, например в так называемом  $z$ -фильтре [8.25].

Как показано на рис. 8.3.5, фильтрующие «строительные блоки» можно ввести в импульсные последовательности, применяемые в 1М- и 2М-спектроскопии, различными способами. В 1М-экспериментах спиновый фильтр заменяет возбуждающий РЧ-импульс (рис. 8.3.5, *а*). В 2М-экспериментах фильтр можно вставить в подготовительный или смешивающий периоды. Типичная схема реализации этой идеи изображена на рис. 8.3.5, *г*: в корреляционной спектроскопии с многоквантовой фильтрацией период смешивания состоит из пары импульсов  $[(\beta)_\varphi (\beta')_\varphi]$ , фазы которых должны циклически меняться, чтобы выделить  $p$ -квантовую когерентность в коротком интервале между двумя импульсами. В более изощренных экспериментах период смешивания может включать две последовательности  $U$  и  $V$ , которые обычно содержат два или более импульсов, разделенных, по всей возможности, периодами свободной прецессии (рис. 8.3.5, *д*).



**Рис. 8.3.5.** Введение «строительных блоков» для выполнения фильтрации: *а* — в 1М-спектроскопии; *б* — в подготовительный период 2М-последовательности; *в* — в период смешивания в 2М-методе; *г* — последовательность для 2М-спектроскопии с многоквантовой фильтрацией; *д* — схема для многоквантовых фильтров, селективных по спиновой конфигурации, включающих две импульсные последовательности  $U$  и  $V$ , составленных для переноса когерентности в спиновых системах с конкретной конфигурацией.

### 8.3.3.1. Многоквантовая фильтрация

Процесс смешивания в многоквантовой фильтрации проще всего осуществить с помощью двух близко расположенных РЧ-импульсов, которые передают когерентность в две стадии: сначала из одно- в  $p$ -квантовую когерентность, а затем обратно в наблюдаемую намагниченность (рис. 8.3.5, *г*).

Этот метод имеет следующие три преимущества.

1. С помощью  $p$ -квантового фильтра можно подавить резонансы спиновых систем с меньшими, чем  $p$ , связанными спинами, особенно сигналов от растворителей, поскольку их намагниченность не может привести к  $p$ -квантовой когерентности.

2. Поскольку перенос когерентности подчиняется правилам отбора (см. разд. 8.1), это позволяет получить информацию о взаимо-

действующих партнерах: появление кросс-пиков с центром при  $(\omega_1, \omega_2) = (\Omega_k, \Omega_l)$  в спектре с  $p$ -квантовой фильтрацией указывает на то, что два активных ядра  $k$  и  $l$  должны быть связаны по крайней мере с  $p - 2$  общими пассивными ядрами  $m, n, \dots$ . Появление диагональных сигналов в спектре с  $p$ -квантовой фильтрацией указывает на наличие по крайней мере  $p - 1$  взаимодействующих партнеров. Иллюстрации к этим правилам показаны на рис. 8.3.6.

3. В противоположность обычной корреляционной 2М-спектроскопии все диагональные пики и кросс-пики, полученные с помощью многоквантовой фильтрации, представляют собой противофазные мультиплеты, пики которых находятся в моде почти чистого 2М-поглощения. Таким образом, частичная взаимная компенсация сигналов, обусловленная широкими линиями, уменьшает амплитуды всех мультиплетов в равной степени. Это значительно облегчает проблему, связанную с тем, что обычные корреляционные спектры маскируются доминирующими диагональными пиками. Некоторый остаточный дисперсионный характер диагональных пиков может быть обусловлен процессами переноса типа

$$I_{kx}I_{ly}I_{mz} \xrightarrow{(\pi/2)_y} I_{kz}I_l^+I_m^+ \xrightarrow{(\pi/2)_y} I_{kx}I_{ly}I_{mz},$$

в то время как доминирующие вклады в диагональные пики связаны с процессами

$$I_{ky}I_{lz} \xrightarrow{(\pi/2)_y} I_k^+I_l^+ \xrightarrow{(\pi/2)_y} I_{ky}I_{lz},$$

которые приводят к сигналам поглощения. Заметим, что в первом случае в двухквантовой когерентности не участвует спин  $I_k$ , который активен в течение периодов эволюции и регистрации.

При использовании для смешивания  $(\pi/2)$ -импульсов двухквантовая фильтрация не меняет интенсивности кросс-пиков, за исключением масштабирования всех сигналов на  $1/2$ . Этот факт можно объяснить следующим образом: в обычном эксперименте COSY с одиночным смешивающим  $(\pi/2)_x$ -импульсом единственным слагаемым в конце периода эволюции, которое способно привести к кросс-пикам между спинами  $k$  и  $l$ , является  $2I_{ky}I_{lz}$  [четвертый член в выражении (8.2.2)]. Это слагаемое под действием смешивающего импульса преобразуется в  $-2I_{kz}I_{ly}$  без изменения амплитуды. Для сравнения с корреляционной спектроскопией в случае двухквантовой фильтрации удобно предположить, что первый из двух смешивающих  $(\pi/2)$ -импульсов приложен вдоль оси  $y$ . Слагаемое  $2I_{ky}I_{lz}$  преобразуется в суперпозицию нульквантовой и  $p = \pm 2$  квантовых когерентностей [8.15]:

$$2I_{ky}I_{lz} \xrightarrow{\pi/2(I_{ky}+I_{ly})} 2I_{ky}I_{lx} = \frac{1}{2i} (I_k^+ I_l^+ - I_k^- I_l^- + I_k^+ I_l^- - I_k^- I_l^+). \quad (8.3.4)$$

Нульквантовые члены устраняются циклированием фазы, и остаются только члены с  $p = \pm 2$ :

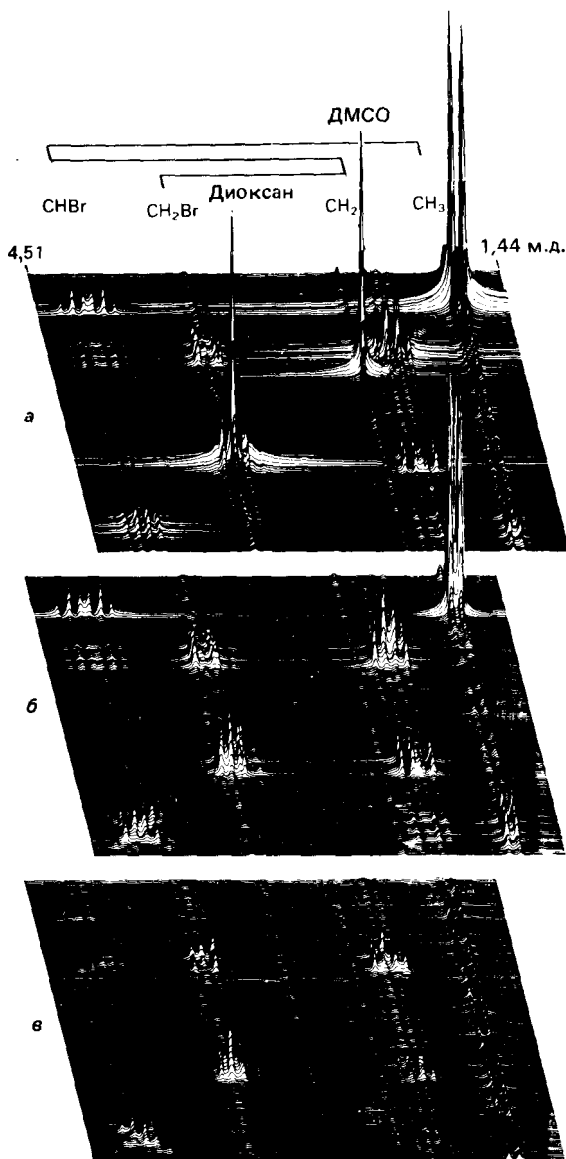
$$\frac{1}{2i} (I_k^+ I_l^+ - I_k^- I_l^-) = \frac{1}{2} (2I_{kx}I_{ly} + 2I_{ky}I_{lx}). \quad (8.3.5)$$

Второй смешивающий  $(\pi/2)_y$ -импульс преобразует это выражение в  $-(1/2) (2I_{kx}I_{ly} + 2I_{ky}I_{lx})$ . Первый из этих членов ответствен за кросс-пики между  $k$  и  $l$ , в то время как второй дает вклад в диагональный пик. Заметим, что благодаря уничтожению нульквантовой когерентности амплитуда составляет половину той, которая получается с помощью обычной последовательности COSY. На практике эта потеря компенсируется устранением дисперсионных компонент диагональных пиков [8.30] и частичным подавлением  $t_1$ -шума.

Если углы поворота *обоих* импульсов в смешивающей паре отличаются от  $\pi/2$ , то в системах с  $N > 2$  спинами мы имеем кросс-пики, аналогичные показанным на рис. 8.2.10. Таким образом, для  $\beta \ll \pi/2$  перенос когерентности между двумя спинами  $k$  и  $l$  заключен внутри подспектра, который соответствует поляризациям  $M_m = \pm 1/2$  пассивного спина  $m$  [8.31]. В противоположность обычным спектрам COSY, полученным для значений  $\beta \neq \pi/2$ , в спектрах COSY с двухквантовой фильтрацией невозможно при  $\beta \neq \pi/2$  получить кросс-пики в моде чистого 2М-поглощения.

На рис. 8.3.6 представлены примеры экспериментальных результатов. В обычном корреляционном спектре 1, 3-дибромбутана проявляются большие диагональные синглетные пики от ДМСО (2,5 м.д.) и диоксана (3,5 м.д.) (рис. 8.3.6, а). В спектре с двухквантовой фильтрацией (рис. 8.3.6, б) пики растворителей были удалены без значительного влияния на отношение интенсивностей кросс-пиков. В спектре с трехквантовой фильтрацией (рис. 8.3.6, в) правила отбора переноса когерентности приводят к уменьшению числа сигналов. Отметим, в частности, отсутствие как кросс-пиков, так и диагональных пиков, связанных с группой  $\text{CH}_3$ .

Упрощения, которые появляются в корреляционных спектрах с трехквантовой фильтрацией, могут быть поняты с помощью правил отбора переноса когерентности, рассмотренных в разд. 8.1. Для переноса когерентности от  $\text{CH}$  на  $\text{CH}_3$  в 1, 3-дибромбутане необходимо пройти через трехквантовую когерентность, которая включает либо все три протона группы  $\text{CH}_3$ , либо протон группы  $\text{CH}$  и два протона группы  $\text{CH}_3$ . Эти две когерентности могут быть возбуждены перене-



**Рис. 8.3.6.** Приведение корреляционных 2М-спектров с помощью многоквантовой фильтрации к более простому виду. *a* — обычный COSY-спектр 1,3-дибромбутана с синглетом от ДМСО и диоксана; *б* — COSY-спектр с двухквантовой фильтрацией, полученный с помощью последовательности  $\pi/2 - t_1 - (\pi/2)(\pi/2) - t_2$ ; видно, что структура кросс-пиков сохраняется, в то время как часть диагональных пиков исчезла; *в* — корреляционный спектр с трехквантовой фильтрацией, полученный с той же импульсной последовательностью, что и на рис. *б*, но с циклированием фазы для

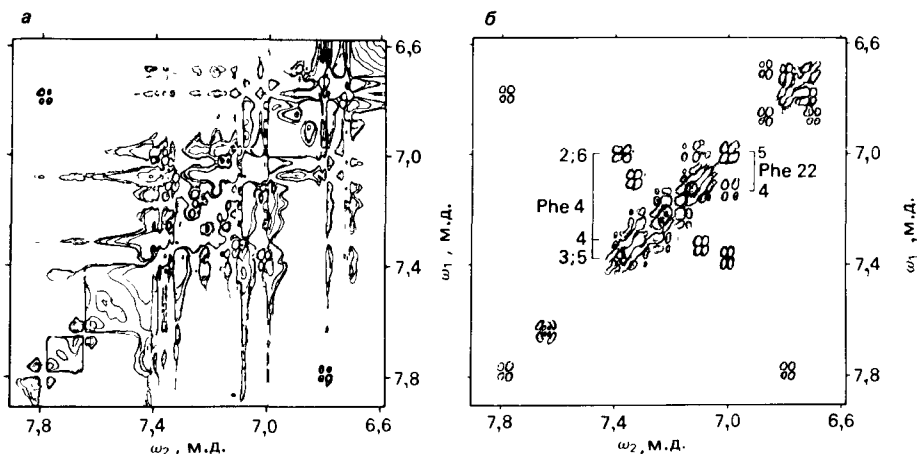


Рис. 8.3.7. Ароматические области в фазочувствительных корреляционных спектрах основного панкреатического ингибитора трипсина. *а* — обычный эксперимент COSY; *б* — COSY-спектр с двухквантовой фильтрацией. Оба спектра обработаны с одинаковыми функциями увеличения разрешения. Следует обратить внимание на дисперсионные компоненты на рис. *а*, которые на рис. *б* в значительной степени подавлены, что позволяет однозначно определить число кросс-пиков вблизи диагонали. (Из работы [8.30].)

сом когерентности от СН. Однако преобразовать их в одноквантовую когерентность протонов  $\text{CH}_3$  невозможно, поскольку константы взаимодействия протонов в группе  $\text{CH}_3$  из-за их магнитной эквивалентности не эффективны. По этой же причине невозможно возбудить трехквантовую когерентность с одноквантовой когерентностью протонов  $\text{CH}_3$ . Данным обстоятельством объясняется отсутствие всех сигналов, связанных с метильной группой в 2М-спектрах с трехквантовой фильтрацией на рис. 8.3.6, *в*. Эти правила отбора, относящиеся к эквивалентным ядрам, могут нарушаться, если поперечная релаксация является многоэкспоненциальной, как в макромолекулах в условиях медленного движения.

Нельзя сказать, что мы упростили таким образом корреляционный 2М-спектр, но мы его «отредактировали» в том смысле, что исключение выбранных сигналов позволяет делать выводы о топологии схем взаимодействия.

выбора путей  $p = 0 \rightarrow \pm 1 \rightarrow \pm 3 \rightarrow -1$  (разд. 6.3). Заметим, что сигналы, обусловленные метильной группой, на рис. *в* отсутствуют в соответствии с правилами отбора переноса когерентности. Все спектры приведены в представлении абсолютных значений. (Из работы [8.28].)

Преимущества корреляционной спектроскопии с двухквантовой фильтрацией в разрешении кросс-пиков и диагональных пиков особенно хорошо проявляются, если применять фазочувствительную регистрацию. На рис. 8.3.7 приведены два фрагмента спектра основного панкреатического ингибитора трипсина. Видно, что в обычном спектре COSY диагональные пики 2М-дисперсионной формы сильно перекрываются с кросс-пиками 2М-поглощения. Практически полное устранение дисперсионной компоненты в спектрах с фильтрацией позволяет выявить кросс-пики, которые лежат близко к диагонали.

### 8.3.3.2. *p*-спиновые фильтры

Во многих случаях возникает необходимость упростить корреляционные 2М-спектры путем подавления всех откликов, за исключением сигналов от систем с *p*-связанными спинами. Эту задачу можно решить с помощью полосового фильтра, схематически показанного на рис. 8.3.4, б. Один из возможных методов [8.32] конструирования такого фильтра использует тот факт, что *p*-квантовая когерентность в системе с *p*-спинами (так называемая «полная спиновая когерентность» [8.33—8.35]) развивается под влиянием суммы всех химических сдвигов и не зависит от констант спин-спинового взаимодействия, в то время как *p*-квантовая когерентность в системе с  $N > p$  спинами модулируется константами взаимодействия с  $N - p$  пассивными спинами. Например, в схеме на рис. 8.3.5, б можно варьировать интервал  $\tau_m$  между импульсами (или последовательностью импульсов)  $U$  и  $V$ , включая в момент времени  $\tau_m/2$   $\pi$ -импульс для рефокусировки химических сдвигов. В системах с  $N > p$  спинами усреднение сигнала  $s(t_1, \tau_m, t_2)$  по разным значениям  $\tau_m$  в благоприятных случаях приводит к гасящей интерференции *J*-модулированной *p*-квантовой когерентности.

Этот метод не гарантирует того, что мы получим идеальный полосовой фильтр. Во-первых, все *q*-спин — *p*-квантовые когерентности также проходят фазовое циклирование, применяемое для выбора *p*-квантовой когерентности. Если  $q = N$ , то эти когерентности (называемые «спин-инвертирующими когерентностями» [8.35]) не модулируются константами спин-спинового взаимодействия и поэтому сохраняются после усреднения по  $\tau_m$ . Во-вторых, мультиплетная структура *p*-квантовой когерентности [8.8] может иметь компоненту, которая не модулирована либо из-за наличия симметрии, либо из-за случайных вырождений *J*-взаимодействий. Несмотря на эти недо-

статки, эффективность  $p$ -квантовых фильтров достаточно хорошая, поскольку вклады от больших спиновых систем обычно невелики [8.32].

### 8.3.3.3. Фильтрация согласно схеме связанности

В разд. 5.3.1.4 подробно показано, что можно составить импульсную последовательность  $U$ , которая эффективно возбуждает многоквантовую когерентность в системе с выбранной связанностью взаимодействий [8.36, 8.37]. Таким образом, возможно не только выбрать отклик систем с точно заданным числом  $p$  связанных спинов, но и можно различать системы, которые содержат одинаковое количество спинов и которые отличаются типами схемы взаимодействий. Так, могут быть распознаны разные четырехспиновые системы; например  $AMKX$ ,  $AMX_2$ ,  $A_2X_2$ ,  $A_3X$ .

Если селективные по связанности спинов последовательности  $U$  и  $V$  включены в последовательность для фильтрации корреляционных 2М-спектров, то остаются сигналы только от выбранных схем взаимодействий. Из рис. 8.3.8 видно, как можно упростить обычный спектр COSY основного панкреатического ингибитора трипсина путем подавления откликов аланиновых остатков, которые отличаются от других аминокислот тем, что они содержат спиновые системы типа  $A_3X$  [8.37]. Слабые ложные отклики треонина и лизина могут быть объяснены подобием их схем взаимодействий.

### 8.3.4. Эстафетный перенос когерентности

Обычная корреляционная 2М-спектроскопия, которая основана на одиночном переносе когерентности, может лишь служить доказательством существования непосредственно связанных партнеров. В больших системах эта информация не всегда достаточна для однозначной идентификации сигналов.

Рассмотрим корреляционный 2М-спектр с тремя химическими сдвигами  $\Omega_k$ ,  $\Omega_l$ ,  $\Omega_m$  и двумя парами кросс-пиков, как показано на рис. 8.3.9, а. Информативность этого спектра недостаточна, чтобы установить принадлежность всех трех резонансов к одной и той же линейной спиновой системе  $I_k - I_l - I_m$ . Действительно, спектр можно было бы объяснить, предполагая, что имеет место суперпозиция двух разных двухспиновых систем  $I_k - I_l$  и  $I_l' - I_m$  со случайным совпадением химических сдвигов  $\Omega_l$  и  $\Omega_{l'}$ .

Такая двусмысленность может быть устранена, если когерентность передается в два этапа, а именно от  $k$  на  $l$  и от  $l$  на  $m$ . Экспери-

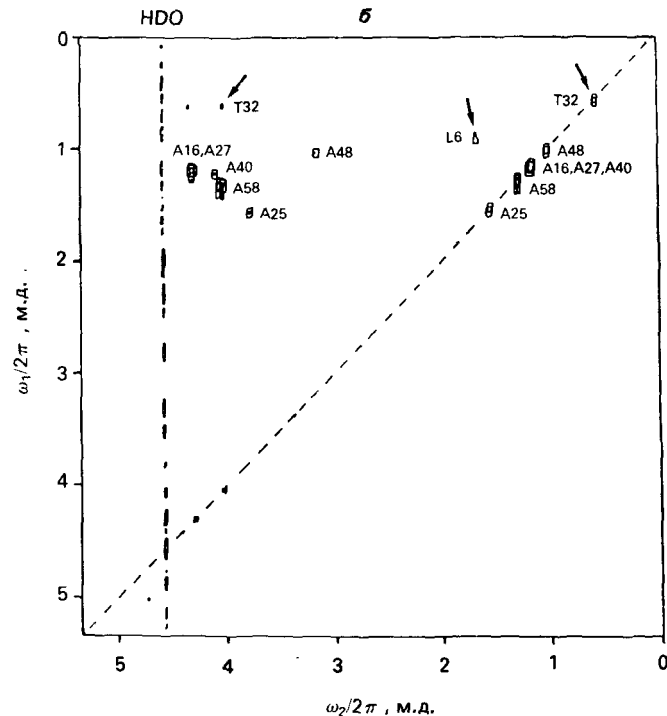
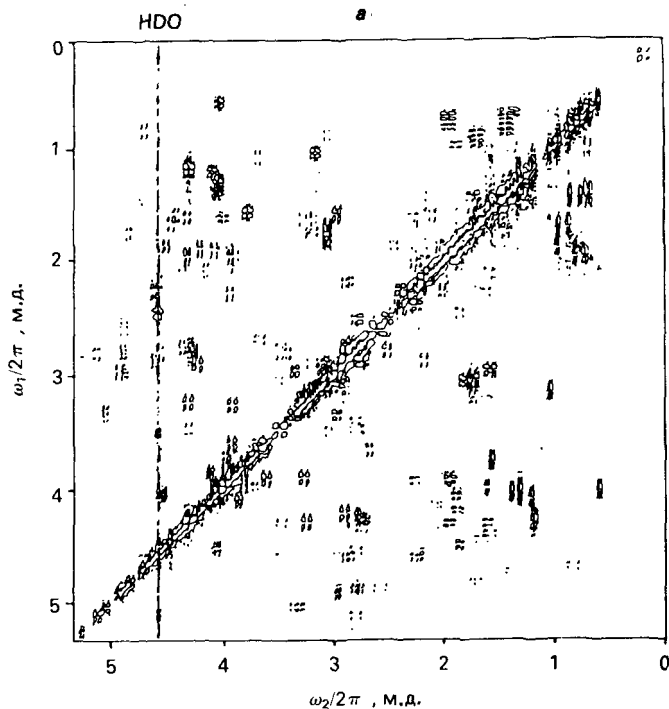


Рис. 8.3.8. *а* — корреляционный спектр с двухквантовой фильтрацией основного панкреатического ингибитора трипсина (ОПИТ); *б* — упрощенный спектр, полученный с помощью последовательности, которая избирательно возбуждает четырехквантовую когерентность в системах  $A_3X$  и, следовательно, устраняет почти все сигналы, за исключением сигналов шести аланиновых остатков. Видны также несколько слабых откликов от треонина и лизина (обозначены стрелками). Асимметрия спектра обусловлена подготовительной последовательностью с селекцией, используемой в комбинации с постоянным временем эволюции. (Из работы [8.37].)

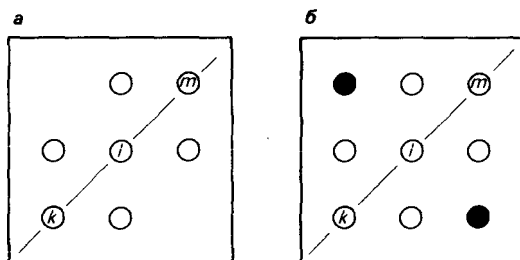


Рис. 8.3.9. *a* — обычный корреляционный спектр линейной трехспиновой системы  $I_k - I_l - I_m$  с  $J_{km} = 0$  и, следовательно, исчезающие малыми кросс-пиками между  $\Omega_k$  и  $\Omega_m$ ; *б* — схематическое изображение спектра эстафетной корреляции той же системы с кросс-пиками, центры которых расположены при  $(\omega_1, \omega_2) = (\Omega_k, \Omega_m)$  и  $(\Omega_m, \Omega_k)$ . Из спектра видно, что  $I_k$  и  $I_m$  имеют общего партнера взаимодействия и, следовательно, принадлежат одной и той же схеме взаимодействия.

менты такого типа называют эстафетным переносом намагниченности [8.6, 8.7]. Эстафетный перенос может быть осуществлен с помощью последовательности импульсов, изображенной на рис. 8.3.10, *a*, где смешивающий импульс в обычном двумерном корреляционном эксперименте заменен последовательностью  $\pi/2 - \tau/2 - \pi - \tau/2 - \pi/2$ .

Особенности эстафетного переноса когерентности нетрудно понять, если рассмотреть линейную систему  $k, l, m$  с  $J_{km} = 0$  и уделить особое внимание когерентности, которая переносится от спина  $k$  в интервале  $t_1$  к спину  $m$  в интервале  $t_2$ . Суммарное действие смешива-

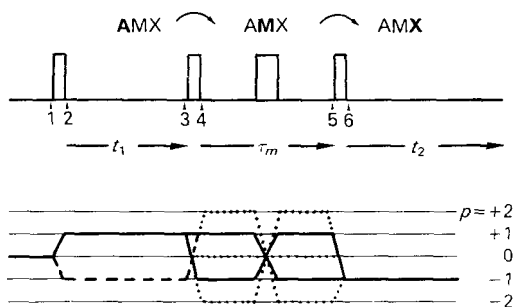


Рис. 8.3.10. *a* — последовательность для эстафетной корреляционной 2М-спектроскопии, где смешивающий импульс основного COSY-эксперимента заменен последовательностью  $(\pi/2)_x - \tau_m/2 - (\pi)_x - \tau_m/2 - (\pi/2)_x$ . В системе AMX с  $J_{AX} = 0$  одно-квантовая когерентность (отмеченная на рисунке жирным шрифтом) переносится сначала от А на М, а затем от М на Х; *б* — пути переноса когерентности в эстафетном переносе: реализуются только  $p = \pm 1$  квантовые когерентности, в то время как вклады в  $\tau_m$  от продольной намагниченности ( $p = 0$ ) должны быть устранены циклированием фазы.

ющей последовательности  $(\pi/2)_x - \tau_m/2 - (\pi)_x - \tau_m/2 - (\pi/2)_x$  описывается выражением (4.4.82). Вклад в эстафетный перенос когерентности от спина  $k$  на спин  $m$  может дать только противофазная когерентность спина  $k$  в конце периода эволюции:

$$\sigma_3 = I_{ky} I_{lz} \sin(\Omega_k t_1) \sin(\pi J_{kl} t_1).$$

С помощью преобразований, показанных на рис. 2.1.5, мы имеем

$$\begin{aligned} 2I_{ky} I_{lz} &\xrightarrow{\pi J_{kl} \tau_m 2I_{ky} I_{ly}} \xrightarrow{\pi J_{lm} \tau_m 2I_{ly} I_{my}} - \\ &- I_{lz} I_{my} \sin(\pi J_{kl} \tau_m) \sin(\pi J_{lm} \tau_m) \\ &+ \text{Остальные члены.} \end{aligned} \quad (8.3.6)$$

Следовательно, соответствующее слагаемое в начале периода регистрации запишется в виде

$$\sigma_6 = -I_{lz} I_{my} \sin(\Omega_k t_1) \sin(\pi J_{kl} t_1) \sin(\pi J_{kl} \tau_m) \sin(\pi J_{lm} \tau_m). \quad (8.3.7)$$

Ни один из многочисленных остальных слагаемых не дает вклада в кросс-пики между  $k$  и  $m$ . Выражение (8.3.7) описывает кросс-пики с противофазной дублетной структурой в обеих областях. При учете релаксационных эффектов амплитуда кросс-пика определяется передаточной функцией

$$f(\tau_m) = -\sin(\pi J_{kl} \tau_m) \sin(\pi J_{lm} \tau_m) \exp\{-\tau_m/T_2\}. \quad (8.3.8)$$

В системах с большим числом спинов дополнительные взаимодействия спинов  $l$  и  $m$  с пассивными ядрами соответственно  $l'$  и  $m'$  уменьшают перенос согласно передаточной функции

$$\begin{aligned} f(\tau_m) = & -\sin(\pi J_{kl} \tau_m) \sin(\pi J_{lm} \tau_m) \prod_{l'} \cos(\pi J_{ll'} \tau_m) \times \\ & \times \prod_{m'} \cos(\pi J_{mm'} \tau_m) \exp\{-\tau_m/T_2\}. \end{aligned} \quad (8.3.9)$$

Пути переноса когерентности, реализуемые в эстафетном переносе когерентности (разд. 6.3), показаны на рис. 8.3.10, б. Для того чтобы подавить вклады от сигналов, связанных с продольной намагниченностью в течение времени  $\tau_m$  (которая может мигрировать из-за кросс-релаксации; см. гл. 9), пути с  $p = 0$  в течение времени  $\tau_m$  должны быть исключены [8.38]. В практических приложениях эксперименты, как правило, проводят при постоянном значении  $\tau_m$ , которое дает наибольшую амплитуду эстафетных кросс-пигов. В этом случае можно выбрать зеркально отраженные пути  $p = 0 \rightarrow +1 \rightarrow \rightarrow \pm 1 \rightarrow -1$  и  $p = 0 \rightarrow \div 1 \rightarrow \pm 1 \rightarrow -1$ .

На рис. 8.3.11 приведен пример экспериментального эстафетного корреляционного спектра. Показаны четыре сечения 2М-спектра протеинового основного панкреатического ингибитора трипсина (ОПИТ): диагональные пики, связанные с протонами NH, область кросс-пиков, обусловленных одноступенчатым  $C^\alpha H \rightarrow NH$ -переносом, область эстафетных сигналов, возникающих из-за двойного переноса  $C^\beta H \rightarrow C^\alpha H \rightarrow NH$ . Эти дополнительные сигналы могут быть полезными при идентификации сигналов аминокислот с почти вырожденными резонансами  $C^\alpha H$ , а в более широком смысле для последовательной идентификации резонансов, когда две линейные спиновые системы  $k - l - m$  и  $k' - l' - m'$  имеют вырожденные сдвиги  $\Omega_l \approx \Omega_{l'}$  [8.38—8.40].

Спектр, представленный на рис. 8.3.11, получен с помощью фазочувствительного детектора. Из рисунка можно видеть, что эстафетные кросс-пики появляются в виде чистого 2М-поглощения, в то время как кросс-пики, связанные с одноступенчатым переносом когерентности, и диагональные пики появляются в смешанной моде.

Основная идея эстафетного переноса может быть распространена на случай серии  $n$  последовательных  $\pi/2$ -импульсов, разделенных соответствующими интервалами, чтобы передать когерентность через  $n$  взаимодействий в линейной системе. Эти интервалы должны быть приблизительно согласованы с соответствующими  $J$ -константами. Однако эффективность многоступенчатого переноса сильно зависит от многочисленных конкурирующих переносов и от релаксации в течение продолжительного смешивающего периода.

Чтобы избежать неоднозначностей при идентификации сигналов, в случае молекул ОПИТ был проведен эксперимент с трехступенчатым эстафетным переносом намагниченности  $C^\gamma H \rightarrow C^\beta H \rightarrow C^\alpha H \rightarrow NH$  [8.38].

Если смешивающий период  $\tau_m$  является постоянным, то эффективность эстафетного переноса когерентности зависит от констант взаимодействия. Эту трудность можно преодолеть, опустив  $\pi$ -импульс из интервала  $\tau_m$  и изменяя синхронно  $\tau_m$  и  $t_1$ , т. е. полагая  $\tau_m = \chi t_1$  [8.7]. В этом случае важно ограничить число путей переноса когерентности. Если выделить и рассмотреть два пути  $p = 0 \rightarrow +1 \rightarrow +1 \rightarrow -1$  и  $p = 0 \rightarrow -1 \rightarrow -1 \rightarrow -1$ , то эффективной  $\omega_1$ -частотой, связанной с переносом  $k \rightarrow l \rightarrow m$ , является

$$\omega_1^{\text{эфф}} = \pm(\Omega_k + \chi\Omega_l). \quad (8.3.10)$$

Однако если выбрать два других пути  $p = 0 \rightarrow +1 \rightarrow -1 \rightarrow -1$  и  $p = 0 \rightarrow -1 \rightarrow +1 \rightarrow -1$ , то эффективная частота прецессии запишется в виде

$$\omega_1^{\text{эфф}} = \pm(\Omega_k - \chi\Omega_l). \quad (8.3.11)$$

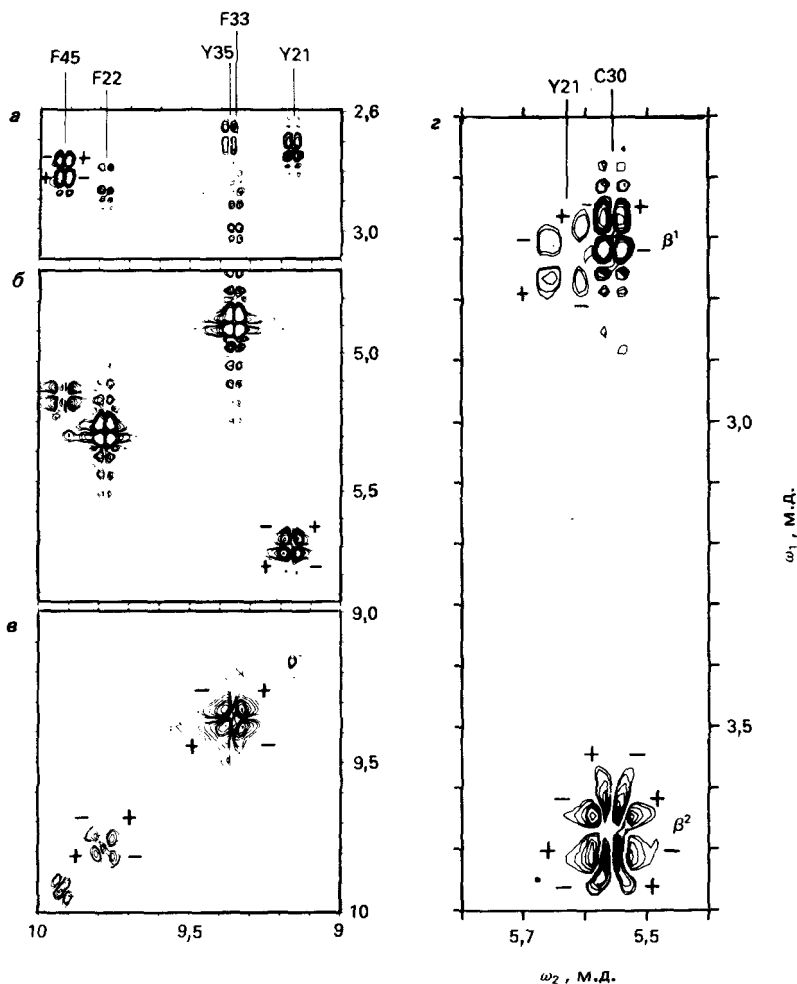


Рис. 8.3.11. Фрагменты эстафетных корреляционных спектров ОПИТ. *а* — эстафетные пики, связанные с переносом  $C^{\beta}H \rightarrow C^{\alpha}H \rightarrow NH$  в трех фенилаланиновых и в двух тирозиновых остатках (отметим противофазные пики в режиме чистого 2М-поглощения); *б* — сигналы «непосредственной связанности», являющиеся результатом одноступенчатого переноса когерентности  $C^{\alpha}H \rightarrow NH$  в том же эксперименте; *в* — диагональные пики NH-области. Пики на рис. *б* и *в* появляются в смешанной моде. Заметим, что спинные системы F33 и Y35 имеют сильно перекрывающиеся химические сдвиги протонов NH и  $C^{\alpha}H$  групп и могут различаться только сдвигами протонов  $C^{\beta}H$ ; *г* — непосредственная  $\alpha$ - $\beta$  связанность для Y21 и C30 и эстафетная связанность между  $\beta^1$ - и  $\alpha$ -протонами C30 через  $\beta^2$ . (Из работы [8.38].)

Для  $\chi = 1$  (т. е.  $\tau_m = t_1$ ) получается сумма или разность химических сдвигов, и можно говорить о псевдо двух- или нульквантовых спектрах [8.41]. Аналогичные эксперименты с гетероядерным переносом (например,  $^1\text{H} \rightarrow ^1\text{H} \rightarrow ^{13}\text{C}$ ) могут быть использованы для идентификации сигналов в гетероядерных спиновых системах. Возбуждая независимо распространенные и редкие спины, можно конструировать различные варианты экспериментов, такие, как подавление сигналов, не участвующих в эстафетном переносе [8.42] (см. разд. 8.5.4).

Представляет интерес сравнить эстафетный перенос с экспериментами с тройным резонансом [8.43, 8.44]. Рассмотрим линейную систему  $I_k - I_l - I_m$  в случае  $J_{km} = 0$ . Для того чтобы проверить обычным множественным резонансом, что спины  $k$  и  $m$  относятся к одной и той же схеме взаимодействия, можно рассмотреть следующий мысленный эксперимент:

1. Для смешивания состояний прикладывается РЧ-поле  $B_l$ , величина которого сравнима с амплитудой взаимодействия  $J_{kl}$ , а частота совпадает с частотой  $\Omega_l$  «центрального» ядра  $l$ .

2. Частота сильного РЧ-поля  $B_k$  проходит через резонансную область спина  $k$ .

3. В то же время с помощью обычного стационарного метода или фурье-преобразования наблюдается отклик спинов  $m$ .

В случае когда три спина относятся к одной и той же схеме взаимодействия, отклик спина  $m$  зависит (весьма сложным образом) от положения РЧ-поля  $B_k$ . Это показывает, что многосупенчатый перенос тесно связан с множественным резонансом, и базовый эксперимент эстафетного переноса можно рассматривать как псевдо-3М-эксперимент

### 8.3.5. Перенос когерентности в полной корреляционной спектроскопии, описываемый средним гамильтонианом

В обсужденных до сих пор методах перенос когерентности между двумя переходами вызывается одним или более смешивающими импульсами. Создание противофазной когерентности является необходимой предпосылкой для переноса когерентности под действием импульса.

В альтернативном подходе используется продолжительный смешивающий период длительностью  $\tau_m$  с соответствующим средним смешивающим гамильтонианом  $\bar{\mathcal{H}}^{(m)}$ . Чтобы получить перенос когерентности, этот гамильтониан должен быть приспособлен для смешивания различных когерентностей. При соответствующем выборе  $\bar{\mathcal{H}}^{(m)}$  можно перенести все компоненты, в том числе как синфазную когерентность, так и продольную поляризацию.

Если бы из  $\overline{\mathcal{H}}^{(m)}$  можно было исключить все химические сдвиги с сохранением взаимных спин-спиновых взаимодействий, то когерентности могли бы мигрировать осциллирующим образом по всей спиновой системе. В корреляционных 2М-спектрах это означает, что кросс-пики получились бы между всеми переходами, принадлежащими одной и той же системе взаимодействующих спинов. Это можно рассматривать как предельное расширение эстафетной корреляционной спектроскопии, приводящее к «полной корреляционной спектроскопии» (TOCSY) [8.45].

Необходимый нам смешивающий гамильтониан имеет простой вид

$$\overline{\mathcal{H}}^{(m)} = \sum_{k < l} 2\pi J_{kl} \mathbf{I}_k \mathbf{I}_l \quad (8.3.12)$$

и может быть назван «изотропным смешивающим» гамильтонианом. Собственные функции  $\overline{\mathcal{H}}^{(m)}$  содержат линейные комбинации спиновых функций всех спинов. Эволюцию в ходе процесса смешивания можно объяснить с помощью так называемых «коллективных спиновых мод» [8.45]. Коллективные моды ответственны за перенос когерентности. Это отличается от гамильтониана в сильных полях, когда отдельные спины движутся независимо в «односпиновых модах», при условии что взаимодействия слабые.

Для получения изотропного смешивающего гамильтониана, определяемого выражением (8.3.12), были предложены различные импульсные последовательности [8.45]. Самый простой способ сводится к серии  $\pi$ -импульсов, частота повторения которых больше по сравнению с самой большой разницей химических сдвигов [8.45]. Для эффективного охвата широкой области частот Бакс [8.46] предложил более сложные последовательности.

Особенности переноса когерентности, обусловленные изотропным смешиванием, нетрудно объяснить на примере двухспиновых систем с  $I = 1/2$  и  $\overline{\mathcal{H}}^{(m)} = 2\pi J_{kl} \mathbf{I}_k \mathbf{I}_l$ . В этом простом случае коллективные спиновые моды соответствуют сумме и разности спиновых операторов, а также сумме и разности произведений спиновых операторов:

$$\begin{aligned} \Sigma_{\alpha} &= \frac{1}{2} \{ I_{k\alpha} + I_{l\alpha} \}, \\ \Delta_{\alpha} &= \frac{1}{2} \{ I_{k\alpha} - I_{l\alpha} \}, \\ \Sigma_{\alpha\beta} &= \{ I_{k\alpha} I_{l\beta} + I_{k\beta} I_{l\alpha} \}, \\ \Delta_{\alpha\beta} &= \{ I_{k\alpha} I_{l\beta} - I_{k\beta} I_{l\alpha} \}, \quad \alpha, \beta = x, y, z \end{aligned} \quad (8.3.13)$$

причем соотношения коммутации записываются в виде

$$\begin{aligned}
[\bar{\mathcal{H}}^{(m)}, \Sigma_\alpha] &= 0, \\
[\bar{\mathcal{H}}^{(m)}, \Sigma_{\alpha\beta}] &= 0, \\
[\bar{\mathcal{H}}^{(m)}, \Delta_\alpha] &= i\Delta_{\beta\gamma}, \\
[\bar{\mathcal{H}}^{(m)}, \Delta_{\beta\gamma}] &= -i\Delta_\alpha,
\end{aligned} \tag{8.3.14}$$

где  $(\alpha, \beta, \gamma)$  — циклические перестановки  $(x, y, z)$ . Это непосредственно приводит к следующей эволюции разностных компонент:

$$\Delta_\alpha \xrightarrow{\bar{\mathcal{H}}^{(m)}\tau_m} \Delta_\alpha \cos(2\pi J_{kl}\tau_m) + \Delta_{\beta\gamma} \sin(2\pi J_{kl}\tau_m)$$

и

$$\Delta_{\beta\gamma} \xrightarrow{\bar{\mathcal{H}}^{(m)}\tau_m} \Delta_{\beta\gamma} \cos(2\pi J_{kl}\tau_m) - \Delta_\alpha \sin(2\pi J_{kl}\tau_m), \tag{8.3.15}$$

в то время как суммы остаются неизменными.

Поскольку гамильтониан  $\bar{\mathcal{H}}^{(m)}$  является изотропным, все три компонентны  $x, y, z$  ведут себя одинаково. Для эволюции  $x$ -компоненты спина  $k$  получаем следующее явное выражение:

$$\begin{aligned}
I_{kx} \xrightarrow{\bar{\mathcal{H}}^{(m)}\tau_m} & \frac{1}{2}I_{kx}\{1 + \cos(2\pi J_{kl}\tau_m)\} + \frac{1}{2}I_{lx}\{1 - \cos(2\pi J_{kl}\tau_m)\} + \\
& + (I_{ky}I_{lz} - I_{kz}I_{ly})\sin(2\pi J_{kl}\tau_m). \tag{8.3.15a}
\end{aligned}$$

Аналогичные выражения справедливы и для других компонент синфазной ( $I_{ky}$ ) и противофазной ( $2I_{kx}I_{lz}$ ,  $2I_{ky}I_{lz}$ ) когерентностей, а также для продольной поляризации ( $I_{kz}$ ). Под действием  $\bar{\mathcal{H}}^{(m)}$  все эти компоненты периодически обмениваются между спинами  $k$  и  $l$ .

Наиболее важной особенностью результата (8.3.15a) является перенос синфазной когерентности  $I_{kx}$  в синфазную когерентность  $I_{lx}$ , который означает, что в 2М-спектре соответствующие вклады в мультиплеты кросс-пиков синфазны. Когерентность осциллирует: при соответствующем выборе  $\tau_m$  остаются лишь кросс-пики, в то время как диагональные пики все исчезают, что иллюстрируют экспериментальные результаты, приведенные на рис. 8.3.12.

Перенос всех компонент, достигнутый с помощью последовательностей, которые компенсируют неоднородности РЧ-поля (например, ряд  $\pi$ -импульсов с чередующимися фазами вдоль осей  $+x$  и  $-x$ ), фактически мешает получению спектров с чистой фазой. Однако для последовательностей, которые не компенсируют неоднородность РЧ-поля, таких, как последовательность синфазных  $(\pi)_x$ -импульсов (рис. 8.3.12, а), члены, которые не коммутируют с  $I_{kx} + I_{lx}$ , быстро

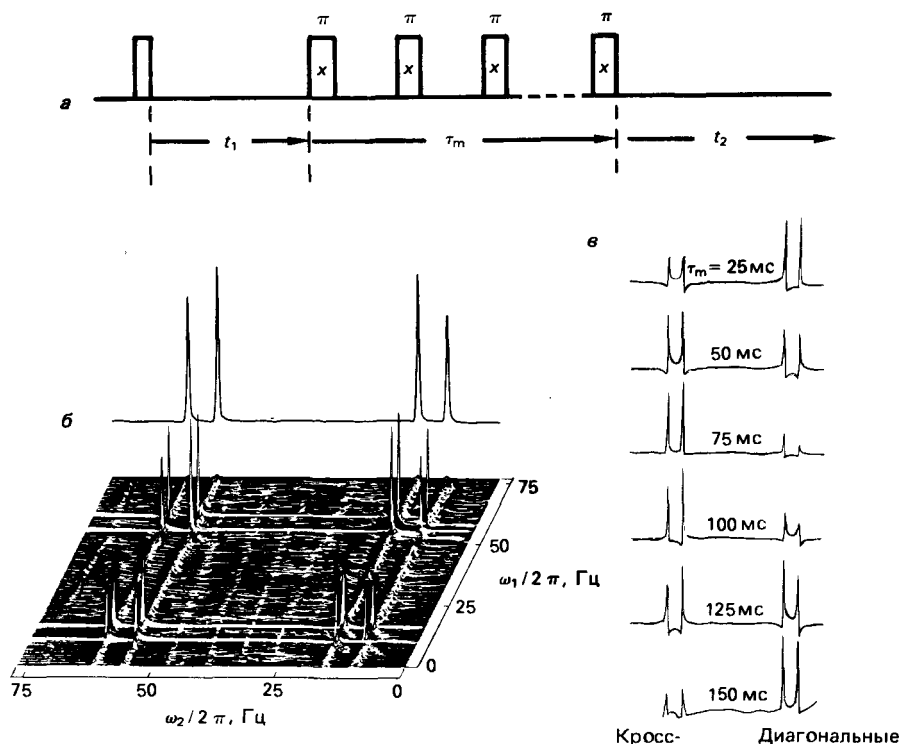
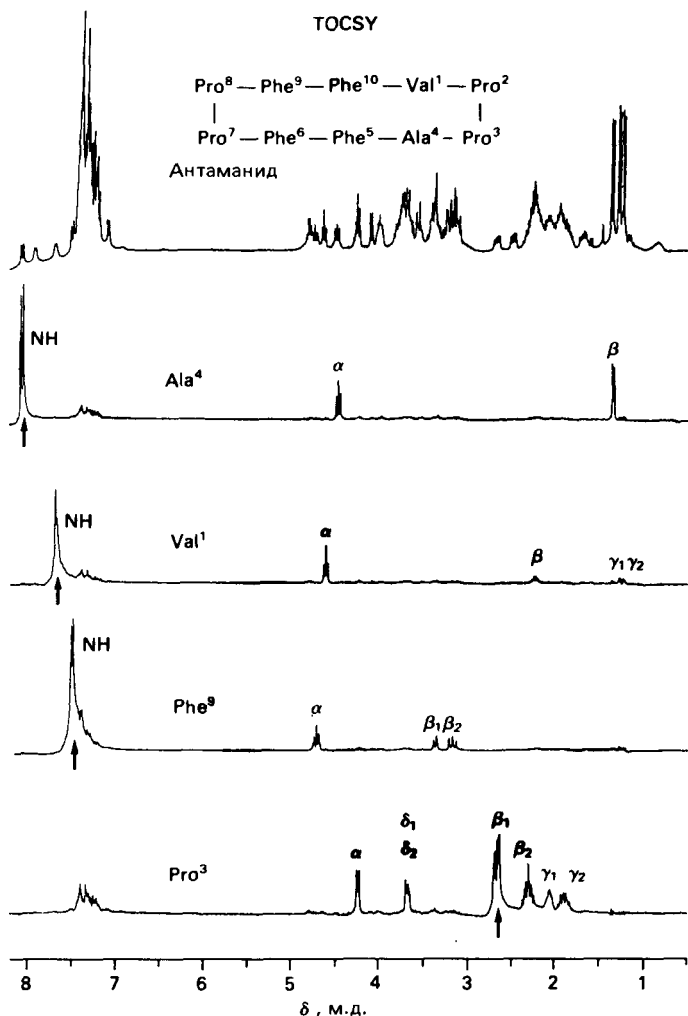


Рис. 8.3.12. *a* — простая последовательность для полной корреляционной 2М-спектроскопии с периодом смешивания длительностью  $\tau_m$ , состоящим из ряда  $(\pi)_x$ -импульсов; *б* — 2М-спектр двухспиновой системы 2,3-дибромтиофена, полученный сложением сигналов, записанных с шестью разными интервалами  $\tau_m$ . Сечение, показанное на рис. *б*, уже не содержит дисперсионных компонент; *в* — фазочувствительные сечения, взятые из шести спектров, полученных с постоянными приращениями интервала  $\tau_m$  (длительность импульса 500 мкс). Отметим осциллирующий характер этих сечений: в случае  $\tau_m = 75 \text{ мс} \approx (2J)^{-1}$  диагональные пики почти подавлены, в то время как амплитуда кресс-пигов максимальна. Для  $\tau_m = 150 \text{ мс}$  ситуация обратная. Дисперсионные вклады в форму пиков обусловлены членом  $I_{1y}I_{2z} - I_{1z}I_{2y}$  в выражении (8.3.15 а). Эти вклады могут быть устранены суммированием сигналов, полученных с различными  $\tau_m$ . (Из работы [8.50].)

Рис. 8.3.13. Сечения полного корреляционного 2М-спектра циклического декапептидамантанида. Для сравнения наверху приведен обычный 1М-спектр протонного магнитного резонанса на частоте 300 МГц. Следующие три записи представляют собой сечения, параллельные оси  $\omega_2$  при частотах  $\omega_1$ , соответствующих резонансам NH соответственно аланина<sup>4</sup>, валина<sup>1</sup> и фенилаланина<sup>9</sup>. Последний спектр представляет собой сечение на частоте  $\omega_1$  протонов  $\beta_1$  пролина<sup>3</sup>. Стрелки указывают совпадение



сечений с диагональю. Спектры можно интерпретировать следующим образом: когерентности, будучи возбужденными в положениях, отмеченных стрелками, переносятся расширенным смешивающим процессом на те спины, резонансы которых проявляются в спектрах. В сущности были получены подспектры отдельных аминокислотных остатков. Использовалась импульсная последовательность, представленная на рис. 8.3.12,а, с компенсирующими расстройку составными  $\pi$ -импульсами формы  $336^\circ$   $246^\circ$   $10\pi/2$   $74\pi/2$   $10\pi/2$   $246^\circ$   $336^\circ$  [Tycko R., Cho H. M., Schneider E., Pines A., J. Magh. Reson., 61, 90 (1985).] Длительность 90°-го импульса равна 8,6 мкс, расстояние между импульсами равно 2 мкс, а интервал между составными  $\pi$ -импульсами составляет 200 мкс. Представлены результаты шести экспериментов с различными смешивающими периодами  $\tau_m = 13,3, 26,5, 33,8, 53,1, 66,4$  и  $79,6$  мс (матрица зарегистрированных данных составлена из  $684 \times 4096$  выборочных точек, а матрица фурье-преобразованных данных имеет  $2048 \times 8192$  точек). (Из неопубликованной работы Грининдера и Соренсена.)

спадают из-за неоднородности РЧ-поля, и могут остаться лишь члены  $I_{kx}$ ,  $I_{lx}$ ,  $I_{kx} I_{lx}$  и  $I_{ky} I_{ly} - I_{kz} I_{ly}$ . Противофазные компоненты, определяемые членом  $2I_{ky} I_{lz} - 2I_{kz} I_{ly}$ , могут быть уничтожены при складывании сигналов, полученных с разными смешивающими периодами  $\tau_m$ . В этом случае могут быть получены пики в моде чистого двумерного поглощения (рис. 8.3.12, б).

В корреляционных 2М-спектрах больших молекул с многосвязанной спиновой системой, полученных в полной корреляционной спектроскопии, могут появиться кросс-пики между всеми парами ядер, даже если эти ядра непосредственно не связаны. Эта особенность позволяет определить подспектры, получаемые из фрагментов такой сложной молекулы, как протеин. В отличие от методов эстафетного переноса когерентности (разд. 8.3.4) в рассматриваемом выше методе не требуется информация о значениях констант взаимодействия.

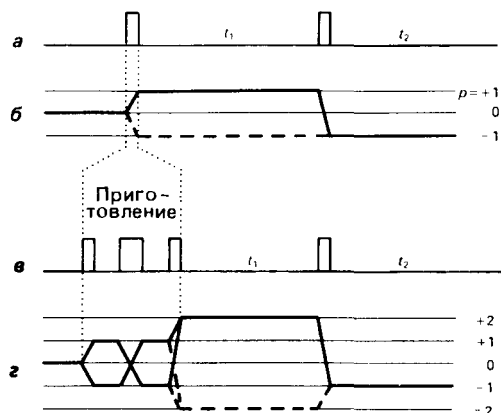
Аналогичные последовательности были предложены в работе [8.98] и для гетероядерной корреляционной спектроскопии, что мы рассмотрим в разд. 8.5.6. Эти эксперименты тесно связаны с кросс-поляризацией во вращающейся системе координат, которая была широко использована как в твердых телах [8.47, 8.48], так и в жидкостях [8.10, 8.49, 8.50] (см. разд. 4.5.3).

## 8.4. Гомоядерная многоквантовая 2М-спектроскопия

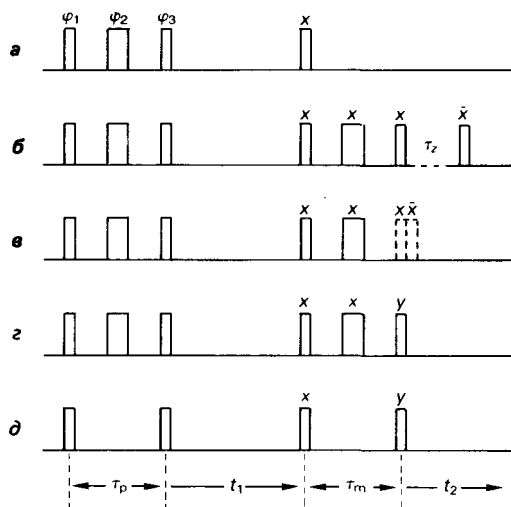
2М-эксперименты, обсужденные в разд. 8.2 и 8.3, в основном связаны с прецессией одноквантовой когерентности, хотя в некоторых случаях с целью селекции или фильтрации (разд. 8.3.3) создавалась как переходный процесс и многоквантовая когерентность. В данном разделе описываются эксперименты, в которых для измерения необходимых частот и времен релаксации в течение периода  $t_1$  развивается многоквантовая когерентность. Многоквантовую спектроскопию можно рассматривать как обобщение корреляционной 2М-спектроскопии, что иллюстрируется на рис. 8.4.1. В эксперименте COSY подготовительный импульс заменяется лишь более усовершенствованной последовательностью, способной возбуждать когерентности различных порядков. Корреляционную же 2М-спектроскопию можно рассматривать как частный случай  $p$ -квантовой спектроскопии при  $p = \pm 1$ .

### 8.4.1. Возбуждение и регистрация многоквантовой когерентности

Обзор различных методов возбуждения многоквантовой когерентности дается в разд. 5.3.1. В некоторых из них используются селек-



**Рис. 8.4.1.** Аналогия между корреляционной 2М-спектроскопией (а и б) и многоквантовой 2М-спектроскопией (в и г). Оба метода различаются только подготовкой и отбором путей переноса когерентности. Пример, показанный на рис. г, относится к выбору  $p = \pm 2$ . Для возбуждения многоквантовой когерентности и для ее преобразования в наблюдаемую намагниченность с  $p = -1$  были использованы более сложные последовательности. Методы циклирования фазы, необходимые для выбора правильных путей, описываются в разд. 6.3, а получение пиков чистого 2М-поглощения в многоквантовых спектрах рассматриваются в разд. 6.5.3.



**Рис. 8.4.2.** Последовательности импульсов, применяемые обычно для многоквантовой 2М-спектроскопии в гомоядерных системах (описано в тексте). На рис. б интервал  $\tau_z$  представляет z-фильтр (разд. 8.3.1).

тивные импульсы, и поэтому необходимо иметь некоторую информацию об одноквантовом спектре. Хотя селективное возбуждение может применяться в 2М-спектроскопии, оно не позволяет выявить все преимущества двумерных методов. Возбуждающие последовательности с неселективными импульсами позволяют получать 2М-спектры неизвестных соединений с неизвестными схемами взаимодействия.

На рис. 8.4.2 приведены некоторые методы, которые обычно используют в 2М-спектроскопии. Возбуждение обычно достигается с помощью импульсной последовательности в виде сэндвича  $[(\pi/2)_{\varphi_1} - \tau_p/2 - (\pi)_{\varphi_2} - \tau_p/2 - (\pi/2)_{\varphi_3}]$ , причем  $\varphi_1 = \varphi_2 = \varphi_3$  для четных  $p$  и  $\varphi_1 = \varphi_2 = \varphi_3 \pm \pi/2$  для нечетных  $p$ . В ряде случаев центральный рефокусирующий импульс может отсутствовать.

Чтобы получить наблюдаемую намагниченность, можно приложить один смешивающий импульс (рис. 8.4.2, а) или последовательность, предназначенную для обращения эффекта возбуждения, что в свою очередь создает модулированную по  $t_1$  продольную намагниченность, которая «считывается»  $\pi/2$ -импульсом. Этот случай показан на рис. 8.4.2, б, который можно сравнить с общей схемой на рис. 5.3.1, а [8.32, 8.33, 8.51, 8.52]. В действительности, как показано на рис. 8.4.2, в, эти два подхода не всегда четко различаются: если последний импульс преобразующего сэндвича и «считывающий» импульс компенсируют друг друга (штриховые линии), то смешивающая последовательность превращается в  $\pi/2$ -импульс, за которым следует период фазировки  $[\tau_m/2 - (\pi) - \tau_m/2]$ . На рис. 8.4.2, г в последовательность был включен так называемый «очищающий» импульс [8.32], который преобразует противофазные намагниченности в ненаблюдаемую многоквантовую когерентность непосредственно перед началом периода регистрации. Все схемы с симметричными периодами возбуждения и регистрации с  $\tau_p = \tau_m$  (рис. 8.4.2, б — д) приводят к усреднению сигналов в интервале  $\tau_{\min} < \tau_p < \tau_{\max}$ , чтобы получить отклики, которые не сильно зависят от констант взаимодействия. Методы усреднения работают наиболее эффективно, если рефокусирующие импульсы отсутствуют, как показано на рис. 8.4.2, д [8.53].

#### 8.4.2. Двухквантовые спектры двухспиновых систем

В этом разделе мы рассмотрим некоторые основные особенности многоквантовой спектроскопии на примере двухспиновых систем. Одновременно обсудим практически важное применение, а именно идентификацию спектров углерода-13, в которых проявляются

$^{13}\text{C}$  —  $^{13}\text{C}$  константы взаимодействия при естественном содержании изотопов.

Двухквантовые спектры двухспиновых систем содержат в принципе ту же информацию, что и одноквантовые корреляционные 2М-спектры с двухквантовой фильтрацией (разд. 8.3.3). Однако двухквантовые спектры имеют то преимущество, что намагниченность распределена между меньшим количеством пиков. В то время как спектр COSY системы AX состоит из четырех мультиплетов каждый с четырьмя компонентами, двухквантовый спектр этой же системы содержит только два мультиплета, каждый с двумя компонентами (при условии что в обоих случаях выполнено вещественное фурье-преобразование по  $t_1$ ). Так же как в спектре COSY с  $\omega_1$ -развязкой (разд. 8.3.2), упрощение сопровождается непредсказуемым изменением интенсивностей пиков, если только величины скалярных взаимодействий приблизительно не известны до проведения эксперимента. Если константы взаимодействия не известны, то можно использовать методы усреднения, обсуждаемые ниже.

Рассмотрим импульсную последовательность, изображенную на рис. 8.4.2, а. Возбуждение двухквантовой когерентности подготовительным сандвичем  $(\pi/2)_x - \tau_p/2 - (\pi)_x - \tau_p/2 - (\pi/2)_x$  описывается выражением (5.3.4). Если комплексное фурье-преобразование выполнено относительно  $t_1$  и по оси  $\omega_2$  частота несущей выходит за пределы спектра, то сигналы, связанные с  $p = +2$  и с  $p = -2$  квантовыми когерентностями, появляются в разных квадрантах (рис. 8.4.3). Смещающий РЧ-импульс с углом поворота  $\beta$ , приложенный после времени эволюции  $t_1$ , превращает  $p = -2$  квантовую когерентность в наблюдаемую  $p = -1$  квантовую когерентность в соответствии с выражением (2.1.111):

$$I_k^- I_l^- \xrightarrow{\beta(I_{kx} + I_{lx})} -\frac{i}{2} \sin \beta \cos^2 \beta/2 [I_k^- I_l^\alpha - I_k^- I_l^\beta + I_k^\alpha I_l^- - I_k^\beta I_l^-], \quad (8.4.1)$$

в то время как преобразование  $p = +2$  квантовой когерентности в поперечную намагниченность дается выражением

$$I_k^+ I_l^+ \xrightarrow{\beta(I_{kx} + I_{lx})} +\frac{i}{2} \sin \beta \sin^2 \beta/2 [I_k^- I_l^\alpha - I_k^- I_l^\beta + I_k^\alpha I_l^- - I_k^\beta I_l^-]. \quad (8.4.2)$$

Восемь процессов переноса когерентности в выражениях (8.4.1) и (8.4.2) приводят к восьми сигналам, показанным в правой половине рис. 8.4.3. Интенсивности, связанные с двумя путями  $p = 0 \rightarrow -2 \rightarrow -1$  и  $p = 0 \rightarrow +2 \rightarrow -1$ , относятся друг к другу как  $\text{ctg}^2(\beta/2)$ . Как и в одноквантовых спектрах, если производится вещественное (коси-

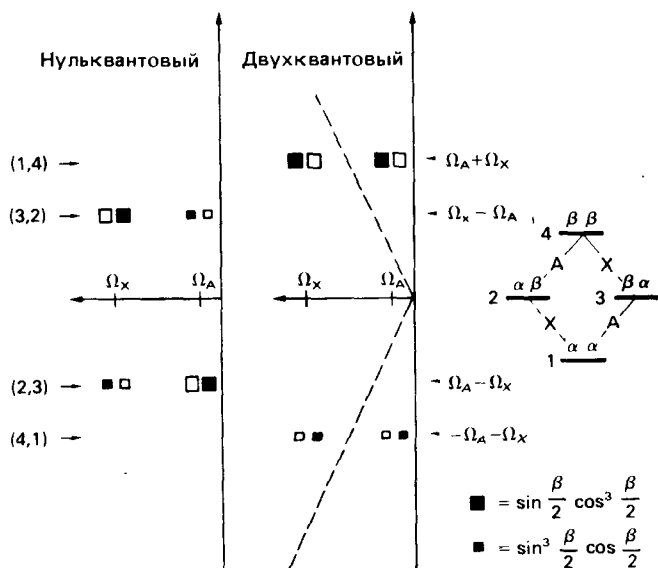


Рис. 8.4.3. Схематическое представление нуль- и двухквантовых спектров слабо связанной двухспиновой системы в предположении, что использовался одиночный регистрирующий импульс с углом поворота  $\beta$ , комплексное фурье-преобразование по  $t_1$  и что все когерентности первоначально возбуждены однородно с одинаковыми фазами. На практике это достигается с помощью подготовительной последовательности  $(\pi/2)_x - \tau_p/2 - (\pi)_x - \tau_p/2 - (\pi/4)_y$ . При этом матрица плотности содержит кроме одноквантовой когерентности и слагаемое  $4I_{kx}I_{lx} = (I_k^+I_l^{++} + I_k^+I_l^{-+} + I_k^-I_l^{+-} + I_k^-I_l^{--})$ . В отличие от этой ситуации возбуждающая последовательность, изображенная на рис. 8.4.2,а, не дает каких-либо нульквантовых членов, а создает когерентности порядка  $p = \pm 2$  с противоположными знаками [см. выражение (5.3.2)]. Обратим внимание на чередование знаков в дублетах (темные и светлые квадраты представляют соответственно положительные и отрицательные пики) и на симметричность амплитуд, которые соотносятся как  $\operatorname{ctg}^2(\beta/2)$  (большие квадраты соответствуют доминирующим сигналам в случае  $0 < \beta < \pi/2$ ). Все сигналы имеют смешанные фазы, определяемые выражением (6.5.10). Штриховые линии в двухквантовом спектре указывают косые диагонали ( $\omega_1 = \pm 2\omega_2$ ). Двухквантовые сигналы располагаются симметрично по обе стороны косых диагоналей. (Из работы [8.8].)

нусное) преобразование относительно  $t_1$ , то два класса сигналов накладываются друг на друга, что в случае  $\beta = \pi/2$  приводит к пикам чистого 2М-поглощения (см. разд. 6.5.3).

Амплитуды сигналов, связанных с двухквантовой когерентностью, противоположны амплитудам, наблюдаемым в нульквантовых спектрах, показанных в левой половине рис. 8.4.3 [8.8]. Хотя нульквантовые спектры обладают рядом привлекательных особенностей (наиболее интересная из них — отсутствие чувствительности нуль-

квантовой эволюции к неоднородностям постоянного поля, рассмотренное в разд. 5.4.3), их практическое применение затруднено тем фактом, что схемы с циклированием фазы не позволяют разделять сигналы, происходящие от нульквантовой когерентности и от продольной поляризации.

В ЯМР углерода-13 константы спин-спинового взаимодействия  $^1J_{\text{CC}}$  между связанными углеродными ядрами оказываются порядка 30 — 45 Гц, и с помощью последовательности, представленной на рис. 8.4.2, *а*, можно вполне однородно возбудить двухквантовую когерентность, полагая  $\tau = (2J_{\text{CC}}^{\text{ред}})^{-1}$ . В спектрах ЯМР углерода-13 при естественном содержании интенсивность сателлитов, обусловленных гомоядерными взаимодействиями, в 200 раз меньше, чем интенсивности сигналов изолированных спинов  $^{13}\text{C}$ . При таких соотношениях амплитуд простота двухквантового спектра (отсутствие сложной мультиплетной структуры) особенно заманчива. Проблема динамического диапазона здесь стоит менее остро, чем в различных методах разностной спектроскопии (включая эксперимент COSY с двухквантовой фильтрацией), так как возбуждающая последовательность на рис. 8.4.1, *а* действует как  $2\pi$ -импульс на намагниченность, связанную с изолированными спинами углерода-13.

Применение двухквантовой спектроскопии для идентификации связанной пары спинов  $^{13}\text{C}$  известно под акронимом INADEQUATE (эксперимент с переносом двухквантовой когерентности при естественном изотопном содержании) [8.54—8.64]. Импульсная последовательность, которая при этом обычно используется, показана на рис. 8.4.2, *а*. Фазовый цикл, необходимый для устранения нежелательной одноквантовой когерентности, может быть получен из путей переноса когерентности, показанных на рис. 8.4.1, *г*, с применением правил, установленных в разд. 6.3, которые приводят к минимальному четырехшаговому циклу. Для улучшения подавления фазовый цикл может быть расширен до 16, 32 или 128 шагов [8.61]. Чтобы уменьшить спектральную ширину по оси  $\omega_1$ , можно сохранить лишь путь  $p = 0 \rightarrow +2 \rightarrow -1$ ; для этого используют либо  $z$ -импульсы [8.58], применяя смешивающий импульс с  $\beta = 135^\circ$ , который воздействует лишь на сигналы, представленные на рис. 8.4.3 небольшими квадратами [8.60], либо более точно фазовый цикл с  $N > 4$  шагами [8.65]. Однако оказывается, что более предпочтительно оставлять оба зеркально отраженных пути на рис. 8.4.1, *г* с  $\beta = \pi/2$  и применять пропорциональные времени фазовые инкременты для разделения пиков с  $p = \pm 2$ , как показано на рис. 6.6.4. Так как двухквантовые сигналы двухспиновых систем лежат внутри узкой полосы вдоль диагонали (рис. 8.4.9), то применяя коррекцию отражений или реги-

страцию с задержкой, спектральную ширину по  $\omega_1$  можно уменьшить в два раза [8.62—8.65].

На рис. 8.4.4 приведен для иллюстрации экспериментальный спектр INADEQUATE молекулы панамина, из которого связанности всех соседних ядер углерода могут быть получены из отдельного спектра образца с естественным изотопным содержанием.

Мультиплеты с чередующимися фазами, показанные на рис. 8.4.3, могут быть преобразованы в синфазные мультиплеты добавлением последовательности  $[\tau_m/2 - (\pi) - \tau_m/2]$  с  $\tau_m = (2J)^{-1}$  (рис. 8.4.2, в). Это приводит к идее симметричного возбуждения и регистрации, которая наилучшим образом описывается гипотетическим экспериментом с двумя сэндвичами  $[(\pi/2)_x - \tau/2 - (\pi)_x - \tau/2 - (\pi/2)_x]$  для возбуждения и регистрации (рис. 8.4.2, б). Перенос когерентности в этом эксперименте осуществляется по пути  $p = 0 \rightarrow \pm 2 \rightarrow 0 \rightarrow -1$ ,

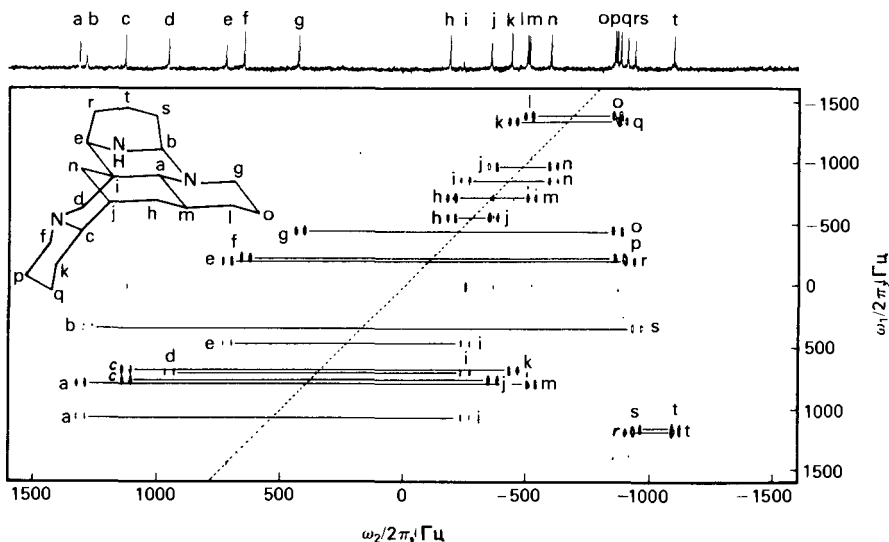


Рис. 8.4.4. Двухквантовый спектр панамина, показывающий схему связей через скалярные константы взаимодействия (н, следовательно, соседство в молекулярном остове) пары спинов углерода-13 в образце с естественным содержанием изотопов (2М-спектр INADEQUATE). Этот спектр получен с помощью последовательности  $[(\pi/2) - \tau_p/2 - (\pi) - \tau_p/2 - (\pi/2)] - t_1 - (\beta) - t_2$ . Наверху приведен обычный 1М-спектр углерода-13 с развязкой от протонов; горизонтальные отрезки в 2М-спектре обозначают отдельные системы AX, каждая со структурой, показанной в нижней части рис. 8.4.3, с парамн сигналов, расположенных симметрично по обе стороны косой диагонали. Пути  $p = 0 \rightarrow +2 \rightarrow -1$  были выделены тем, что угол поворота устанавливался равным  $\beta = 135^\circ$ . (Из работы [8.60].)

т. е. двухквантовая когерентность временно преобразуется в ( $t_1$ -модулированную) продольную поляризацию. В соответствии с выражением (5.3.4) сразу после подготовительного сэндвича длительностью  $\tau_p$  получаем (пренебрегая остаточной продольной поляризацией)

$$\sigma(t_1 = 0) = 2\{2QT\}_y \sin \pi J_{kl} \tau_p. \quad (8.4.3)$$

Свободная эволюция двухквантовой когерентности [выражение (5.3.4)] приводит к следующему состоянию непосредственно перед началом сэндвича регистрации:

$$\begin{aligned} \sigma(t_1) = & 2\{2QT\}_y \cos(\Omega_k + \Omega_l) t_1 \sin \pi J_{kl} \tau_p - \\ & - 2\{2QT\}_x \sin(\Omega_k + \Omega_l) t_1 \sin \pi J_{kl} \tau_p. \end{aligned} \quad (8.4.4)$$

С помощью симметричного смешивающего сэндвича длительностью  $\tau_m$ , описываемого пропагатором  $\exp \{ -i \pi J_{kl} \tau_m 2I_{ky} I_{ly} \}$ , лишь первый член выражения (8.4.4) преобразуется в зеемановскую поляризацию

$$\begin{aligned} \sigma(t_1 + \tau_m) = & -(I_{kz} + I_{lz}) \cos(\Omega_k + \Omega_l) t_1 \sin \pi J_{kl} \tau_p \sin \pi J_{kl} \tau_m + \\ & + \{2I_{kx} I_{ly} + 2I_{ky} I_{lx}\} \cos(\Omega_k + \Omega_l) t_1 \sin \pi J_{kl} \tau_p \cos \pi J_{kl} \tau_m - \\ & - (2I_{kx} I_{lx} - 2I_{ky} I_{ly}) \sin(\Omega_k + \Omega_l) t_1 \sin \pi J_{kl} \tau_p. \end{aligned} \quad (8.4.5)$$

Интересующие нас  $t_1$ -модулированные члены  $I_{kz}$  могут быть преобразованы в наблюдаемую намагниченность другим  $\pi/2$ -импульсом (рис. 8.4.2, б). Двухквантовые когерентности, оставшиеся в выражении (8.4.5), могут быть уничтожены циклированием фазы этого «считывающего» импульса. На самом деле это не играет существенной роли, и к смешивающей последовательности можно добавить  $(\pi/2)_x$ -импульс с постоянной фазой. Такой же эффект достигается при исключении последнего  $(\pi/2)_x$ -импульса из сэндвича (рис. 8.4.2, в), что приводит к следующим наблюдаемым членам:

$$\begin{aligned} \sigma^{\text{набл}}(t_1, t_2 = 0) = & -(I_{ky} + I_{ly}) \cos(\Omega_k + \Omega_l) t_1 \sin \pi J_{kl} \tau_p \sin \pi J_{kl} \tau_m - \\ & - (2I_{kx} I_{lz} + 2I_{kz} I_{lx}) \cos(\Omega_k + \Omega_l) t_1 \sin \pi J_{kl} \tau_p \cos \pi J_{kl} \tau_m. \end{aligned} \quad (8.4.6)$$

Лишние члены с противофазной намагниченностью могут быть преобразованы обратно в многоквантовую когерентность с помощью «очищающего»  $(\pi/2)_y$ -импульса (рис. 8.4.2, г), который не влияет на синфазные  $t_1$ -модулированные члены  $(I_{ky} + I_{ly})$ . Таким образом, регистрирующий сэндвич  $[(\pi/2)_x - \tau_m/2 - (\pi)_x - \tau_m/2 - (\pi/2)_y]$ , показанный на рис. 8.4.2, г, приводит к чистым синфазным мультиплетам. Если длительности сэндвичей возбуждения и регистрации одинаковы

( $\tau_p = \tau_m = \tau$ ), то наблюдаемая когерентность принимает вид

$$\sigma^{\text{набл}}(t_1, t_2 = 0) = -(I_{ky} + I_{ly})\cos(\Omega_k + \Omega_l)t_1 \sin^2 \pi J_{kl}\tau. \quad (8.4.7)$$

Благодаря квадратичной зависимости от синуса, чтобы наблюдать сигналы, которые не зависят от величины  $J$ -взаимодействия, можно выполнить усреднение по  $\tau$ :

$$\bar{\sigma}^{\text{набл}}(t_1, t_2 = 0) = -\frac{1}{2}(I_{ky} + I_{ly})\cos(\Omega_k + \Omega_l)t_1. \quad (8.4.8)$$

Симметричные возбуждения и регистрация применимы также к многоквантовым переходам более высоких порядков в больших спиновых системах [8.32, 8.51—8.53]. Можно показать [8.53], что методы усреднения более эффективны, если в подготовительный и регистрирующий сандвичи не входят  $\pi$ -импульсы (последовательность на рис. 8.4.1, з).

### 8.4.3. Многоквантовые спектры систем со скалярным взаимодействием в изотропной среде

Несмотря на то что обычная одноквантовая корреляционная спектроскопия (разд. 8.2) успешно применяется для идентификации взаимодействующих ядер, она не всегда позволяет однозначно установить связи спинов. Так, в линейном фрагменте типа  $A - M - X$  с  $J_{AX} = 0$  необходимо использовать эстафетный перенос когерентности, чтобы проверить, что удаленные ядра  $A$  и  $X$  действительно принадлежат одной и той же схеме взаимодействия и исключить случайные наложения двух отдельных систем  $A - M$  и  $M' - X$  с вырожденными сдвигами  $\Omega_M = \Omega_{M'}$  (см. разд. 8.3.4). Кроме того, необходимо идентифицировать эквивалентные спины, поскольку в сложных молекулах часто трудно различить подсистемы типа  $AX$ ,  $A_2X_3$  и т. д., где мультиплеты не разрешены полностью и нельзя надежно определить интегралы. Многоквантовый ЯМР можно применить для того, чтобы проверить существование магнитно или химически эквивалентных ядер, принадлежащих общей схеме взаимодействия.

Чтобы оценить разницу между одно- и многоквантовыми экспериментами, на рис. 8.4.5 показаны процессы переноса когерентности, которые могут реализоваться в слабо связанной четырехспиновой системе. Для иллюстрации выбрана схема взаимодействия типа  $AMX_2$  с  $J_{AX} = 0$ . На рис. 8.4.5, б показан типичный процесс переноса когерентности в обычной корреляционной спектроскопии, причем

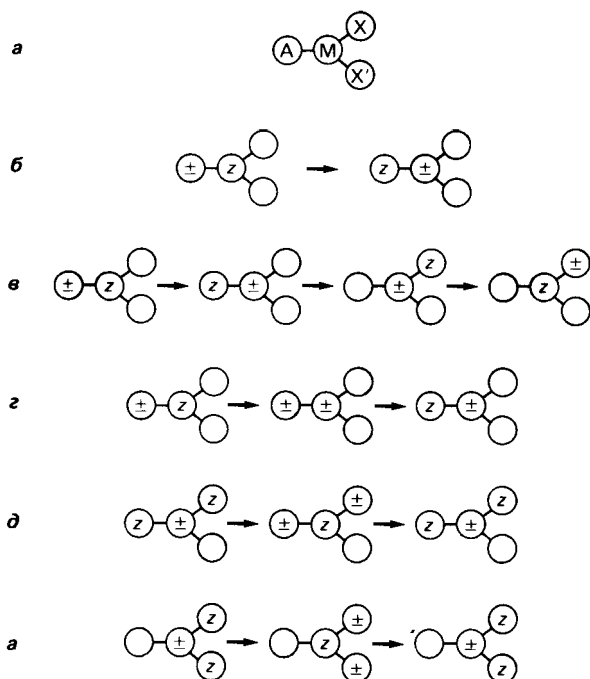


Рис. 8.4.5. *а* — символическое представление путей переноса когерентности в системе  $AMX_2$ . Символы  $\pm$  и  $z$  относятся к операторам  $I^{\pm}$  и  $I_z$ , связанным с соответствующими спинами; *б* — одноквантовый перенос между ядрами А и М в обычной корреляционной 2М-спектроскопии; *в* — эстафетный перенос намагниченности между спинами А и X; *г* — возбуждение и обратное преобразование двухквантовой когерентности, связанной с непосредственной связанностью; *д* — то же самое, что на рис. *г*, но для удаленной связанности (непосредственно не связанных) спинов; *е* — то же самое, что на рис. *г*, но для магнитно эквивалентных спинов.

символическая запись эквивалентна процессу

$$I_A^{\pm} I_{Mz} \rightarrow I_{Az} I_M^{\pm}, \quad (8.4.9)$$

что равнозначно переносу противофазной когерентности от спина А к спину М. Эстафетный перенос от А к X, подробно рассмотренный в разд. 8.3.4, предъявлен на рис. 8.4.5, *в*. На рис. 8.4.5 последние три схемы иллюстрируют три класса процессов переноса когерентности, которые должны быть различимы в двухквантовом ЯМР: случай *г* на рисунке соответствует процессам переноса внутри двухспиновой подсистемы, в то время как на рис. *д* и *е* показаны двухквантовые когерентности, которые вовлекают в процесс два «удаленных» ядра, непосредственно не связанных друг с другом, но обладающих общим партнером взаимодействия. В случае дальней связи (рис. 8.4.5, *д*) со-

ответствующий перенос, вызванный смешивающим импульсом в конце периода эволюции, записывается в виде

$$I_A^{\pm} I_{Mz} I_X^{\pm} \rightarrow I_{Az} I_M^{\pm} I_{Xz}, \quad (8.4.10)$$

где двухквантовая когерентность с участием спинов  $I_A$  и  $I_X$  должна быть противофазной по отношению к центральному спину  $I_M$ . Заметим, что когерентность такого типа может быть возбуждена, даже если  $J_{AX} = 0$ . Поскольку в изотропной среде взаимодействия между магнитно эквивалентными ядрами не эффективны, процессы, показанные на рис. 8.4.5, *e*, по существу аналогичны представленным на рис. 8.4.5, *d*:

$$I_{Mz} I_X^{\pm} I_X^{\pm} \rightarrow I_M^{\pm} I_{Xz} I_{X'z}. \quad (8.4.11)$$

Они различаются той информацией, которую можно извлечь из частотных координат многоквантовых сигналов, получающихся в итоге.

Три типа процессов переноса когерентности, изображенные на рис. 8.4.5, *г—e*, приводят к характерным структурам сигнала в двухквантовых спектрах, которые показаны на рис. 8.4.6. Непосредственно связанные пары ядер дают пару сигналов при  $\omega_1 = \pm(\Omega_A + \Omega_X)$ , которые расположены симметрично относительно  $\omega_2 = \Omega_A, \Omega_X$  по обе стороны от косой диагонали  $\omega_1 = \pm 2\omega_2$ , как и в двухспиновых системах. Магнитно эквивалентные ядра подсистемы  $A_2X$  дают двухквантовые сигналы при  $\omega_1 = \pm 2\Omega_A$  и  $\omega_2 = \Omega_X$ . В случае сильной связи или химической (в противоположность магнитной) эквивалентности, т. е. в системах  $A_2B$  и  $AA'X$  или в системах с многоэкспоненциальной  $T_2$ -релаксацией появляются дополнительные сигналы, которые на рис. 8.4.6 попадают на косую диагональ в точках  $\omega_1 = \pm 2\Omega_A$  и  $\omega_2 = \Omega_A$ . Ядра, непосредственно не связанные в линейной системе  $AMX$  с  $J_{AX} = 0$ , дают двухквантовые сигналы при  $\omega_1 = \pm(\Omega_A + \Omega_X)$  и  $\omega_2 = \Omega_M$ , которые могут быть идентифицированы путем геометрического построения, изображенного на рис. 8.4.6.

На рис. 8.4.7 приведено более подробное представление об удаленной связанности и эквивалентности сигналов, полученное из двухквантовых спектров и основанное на вычислении амплитуд  $Z_{rs\,tu}$  переноса двухквантовых когерентностей  $|t\rangle\langle u|$  в наблюдаемую намагниченность  $|r\rangle\langle s|$  по аналогии со спектром COSY на рис. 8.2.12. На рис. 8.4.7 предполагается, что все когерентности возбуждаются с одинаковыми амплитудами и фазами в начале периода эволюции, что на практике трудно выполнимо. Заметим, что амплитуды сигналов дальней связанности на рис. 8.4.7 (появляющиеся при  $\omega_1 = \pm(\Omega_A + \Omega_X)$  в системе  $AMX$  и при  $\omega_1 = \pm 2\Omega_A$  в случае системы

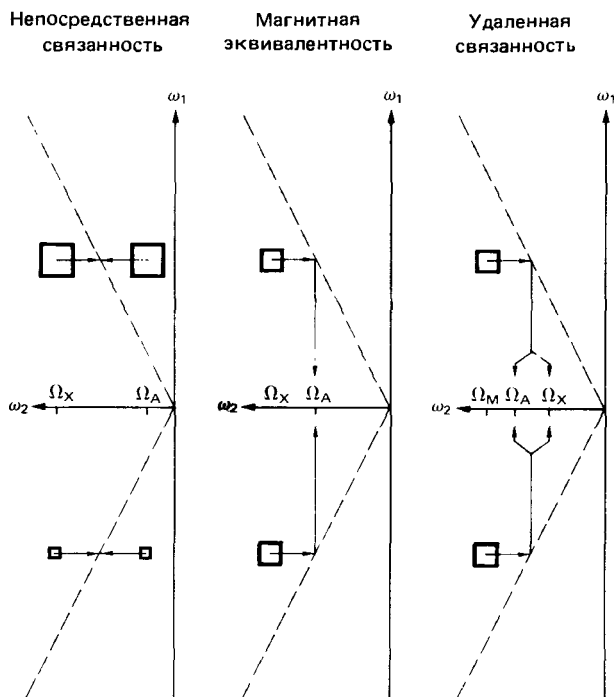


Рис. 8.4.6. Характерные представления двухквантовых сигналов системы слабо связанных спинов. Квадраты соответствуют целым мультиплетам, а не отдельным линиям. Большие квадраты представляют интенсивные сигналы для  $0 < \beta < \pi/2$ . Сигналы, обусловленные непосредственной связанностью, появляются парами, симметрично расположенными по обе стороны косой диагонали  $\omega_1 = \pm 2\omega_2$  (штриховые линии). Сигналы, обусловленные удаленной связанностью и магнитной эквивалентностью, можно различить с помощью показанных на рисунке геометрических построений. (Из работы [8.8].)

$A_2X$ ) симметричны по отношению к  $\omega_1 = 0$ , в то время как амплитуды остальных сигналов (пики, обусловленные непосредственной связанностью) не имеют такой симметрии.

Переносы когерентности, которые приводят к этим сигналам, могут быть объяснены при рассмотрении линейной трехспиновой системы. (Симметричную систему  $A_2X$  можно рассматривать как систему  $A - X - A'$  с  $J_{AA'} = 0$  по аналогии с системой  $A - M - X$ , для которой  $J_{AX} = 0$ .) Предполагается, что система первоначально находится в тепловом равновесии, т. е.  $\sigma(0) = I_{kz} + I_{lz} + I_{mz}$ . Для ясности рассмотрим преобразование этих членов по отдельности, предполагая, что  $J_{km} = 0$ , и пренебрегая продольными компонентами, которые остаются после сэндвича возбуждения, представленного на

рис. 8.4.2, а:

$$\begin{aligned}
 I_{kz} &\xrightarrow{\pi J_{kl}\tau I_{ky}I_{ly}} \xrightarrow{\pi J_{lm}\tau I_{ly}I_{my}} 2I_{kx}I_{ly} \sin \pi J_{kl}\tau, \\
 I_{lz} &\xrightarrow{\pi J_{kl}\tau I_{ky}I_{ly}} \xrightarrow{\pi J_{lm}\tau I_{ly}I_{my}} 2I_{ky}I_{lx} \sin \pi J_{kl}\tau \cos \pi J_{lm}\tau + \\
 &\quad + 2I_{lx}I_{my} \cos \pi J_{kl}\tau \sin \pi J_{lm}\tau - \\
 &\quad - 4I_{ky}I_{lz}I_{my} \sin \pi J_{kl}\tau \sin \pi J_{lm}\tau, \\
 I_{mz} &\xrightarrow{\pi J_{kl}\tau I_{ky}I_{ly}} \xrightarrow{\pi J_{lm}\tau I_{ly}I_{my}} 2I_{ly}I_{mx} \sin \pi J_{lm}\tau.
 \end{aligned} \tag{8.4.12}$$

В результате получаются слагаемые, соответствующие суперпозиции нуль- и двухквантовой когерентностей. Для простоты положим  $\tau = (2J_{kl})^{-1} = (2J_{lm})^{-1}$ , и сразу после действия возбуждающего сандвича получим

$$\sigma(t_1 = 0) = 2I_{kx}I_{ly} - 4I_{ky}I_{lz}I_{my} + 2I_{ly}I_{mx}. \tag{8.4.13}$$

Эти члены могут быть переписаны в сокращенных обозначениях выражений (5.3.36) и (5.3.37):

$$\begin{aligned}
 \sigma(t_1 = 0) = \{2QT(k, l)\}_y - \{ZQT(k, l)\}_y + \\
 + 2I_{lz}\{2QT(k, m)\}_x - 2I_{lz}\{ZQT(k, m)\}_x + \\
 + \{2QT(l, m)\}_y - \{ZQT(l, m)\}_y.
 \end{aligned} \tag{8.4.14}$$

Сосредоточим свое внимание на двухквантовых слагаемых и исключим нульквантовые когерентности с помощью фазового циклирования, хотя их эволюция в некоторых случаях может представлять интерес [8.66]. Двухквантовые члены  $\{2QT(k, l)\}_y$  и  $\{2QT(l, m)\}_y$  аналогичны обнаруженным в двухспиновых системах. Третий член в выражении (8.4.14) дает информацию, которая не может быть получена с помощью одноквантовых методов. Его эволюция определяется суммой химических сдвигов двух удаленных спинов и  $J$ -взаимодействием с центральным спином  $I_l$ :

$$\begin{aligned}
 2I_{lz}\{2QT(k, m)\}_x &\xrightarrow{(\Omega_k I_{kz} + \Omega_m I_{mz})t_1} \xrightarrow{(\pi J_{kl} 2I_{kz}I_{lz} + \pi J_{lm} 2I_{lz}I_{mz})t_1} \\
 &2I_{lz}\{2QT(k, m)\}_x \cos \Omega_{\text{эфф}} t_1 \cos J_{\text{эфф}} t_1 + \\
 &+ 2I_{lz}\{2QT(k, m)\}_y \sin \Omega_{\text{эфф}} t_1 \cos J_{\text{эфф}} t_1 + \\
 &+ \{2QT(k, m)\}_y \cos \Omega_{\text{эфф}} t_1 \sin J_{\text{эфф}} t_1 - \\
 &- \{2QT(k, m)\}_x \sin \Omega_{\text{эфф}} t_1 \sin J_{\text{эфф}} t_1
 \end{aligned} \tag{8.4.15}$$

где  $\Omega_{\text{эфф}} = \Omega_k + \Omega_m$ , а  $J_{\text{эфф}} = J_{kl} + J_{lm}$ . Для системы с магнитно эквивалентными ядрами  $I_k$  и  $I_m$  эффективными частотами являются

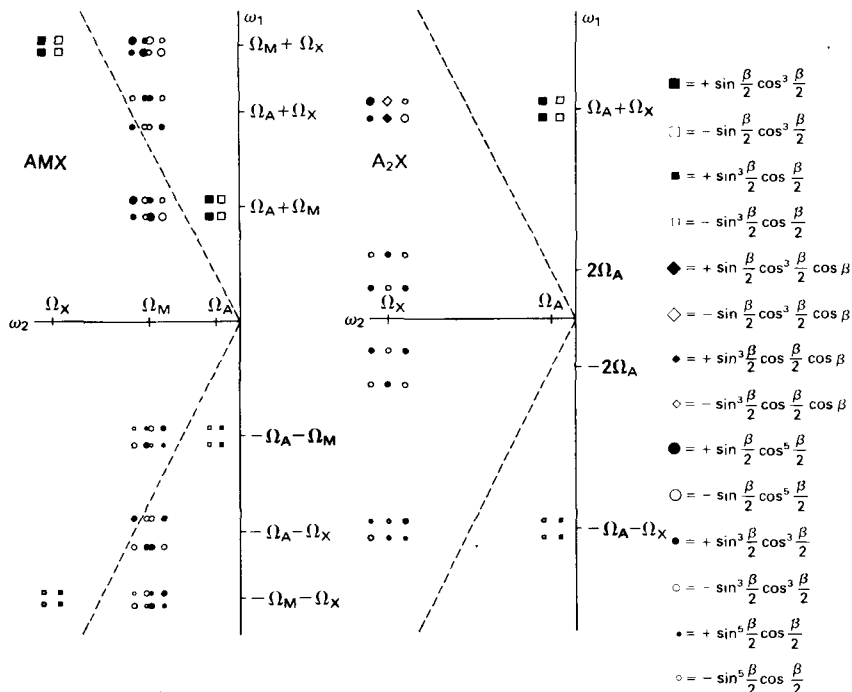


Рис. 8.4.7. Схематическое представление двухквантовых спектров слабо связанных систем типа линейных AMX ( $J_{AX} = 0$ ) и симметричных  $A_2X$ . Предполагается, что использованы одиночный смешивающий импульс с углом поворота  $\beta$  и комплексное фурье-преобразование по  $t_1$  и что все двухквантовые когерентности возбуждены первоначально однородно с одинаковыми фазами (в действительности это трудно выполнимо экспериментально). Большие квадраты соответствуют интенсивным сигналам для углов поворота  $0 < \beta < \pi/2$ . Штриховые линии указывают косые диагонали  $\omega_1 = \pm \omega_2$ . Все сигналы имеют сложную форму, описываемую выражением (6.5.10). (Из работы [8.8].)

$\Omega_{\text{эфф}} = 2\Omega_k$  и  $J_{\text{эфф}} = 2J_{kl}$ . В конце периода эволюции смешивающий  $(\pi/2)_x$ -импульс может преобразовать только первый член выражения (8.4.15) в наблюдаемую одноквантовую намагниченность. Поэтому обратим особое внимание на преобразование этого члена и в получающейся после смешивающего  $(\pi/2)_x$ -импульса матрице плотности оставим лишь наблюдаемую часть

$$\sigma^{\text{набл}}(t_1, t_2 = 0) = +\frac{1}{2}4I_{kz}I_{ly}I_{mz} \cos(\Omega_k + \Omega_m)t_1 \cos(J_{kl} + J_{lm})t_1. \quad (8.4.16)$$

Как обычно, добавляя последовательность  $[\tau/2 - (\pi)_x - \tau/2]$  с  $\tau \approx (2J_{kl})^{-1} \approx (2J_{lm})^{-1}$ , эту противофазную намагниченность можно

частично преобразовать в синфазную, так что мы имеем

$$\begin{aligned} \sigma^{\text{набл}}(t_1, t_2 = 0) = & + \frac{1}{2} I_y \cos(\Omega_k + \Omega_m) t_1 \cos(J_{kl} + J_{lm}) t_1 \times \\ & \times \sin \pi J_{kl} \tau \sin \pi J_{lm} \tau + \\ & + \text{Противофазные члены.} \end{aligned} \quad (8.4.17)$$

Оставшиеся противофазные члены можно исключить  $(\pi/2)_y$ -импульсом (рис. 8.4.2, з). Заметим, что знак слагаемого  $I_y$  в выражении (8.4.17) *противоположен* знакам членов выражения (8.4.6), полученного для двухспиновой системы. Таким образом, в двухквантовых спектрах неизвестных спиновых систем все сигналы, определяемые непосредственной связанностью, можно получить положительными, в то время как сигналы, обусловленные удаленными связанностями, оказываются отрицательными [8.53]. Это позволяет получать «редактированные» спектры, состоящие из сигналов, обусловленных либо непосредственной, либо удаленной связанностью.

Применяя симметричную схему возбуждения и регистрации и проводя усреднение по разным значениям  $\tau$ , можно получить широкополосное возбуждение, которое слабо зависит от значений констант взаимодействия. Как уже упоминалось выше, этот подход наиболее эффективен, если удалить  $\pi$ -импульс из сэндвичей возбуждения и регистрации [8.53].

На рис. 8.4.8 представлен один из первых двухквантовых спектров, полученный с помощью одиночного смешивающего импульса. Из одноквантового спектра высокого разрешения 3-аминопропанола в изотропном растворе видно, что протоны алифатической цепи —  $\text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2$  — имеют пренебрежимо малые дальние и почти одинаковые вицинальные константы взаимодействия. В хорошем приближении эту систему можно рассматривать как  $\text{A}_2\text{M}_2\text{X}_2$ . Если мультиплетность и интегралы не могут быть точно определены (как было бы в случае алифатического фрагмента в макромолекуле), трудно установить число эквивалентных ядер и доказать, что все три мультиплета происходят от ядер в одной и той же цепи. Корреляционный 2М-спектр низкого разрешения может привести к различным ошибочным интерпретациям. Например,  $\text{A}_2\text{M}_2\text{X}_2$  можно спутать с системой  $\text{A}_2 - \text{M} - \text{X}_2$  или с суперпозицией двух фрагментов  $\text{A}_2 - \text{M}$  и  $\text{M}' - \text{X}_2$  со случайным вырождением  $\Omega_{\text{M}} = \Omega_{\text{M}'}$ . Двухквантовый спектр алифатической цепи позволяет разрешить эти сомнения: сигналы при  $2\Omega_{\text{A}}$ ,  $2\Omega_{\text{M}}$  и  $2\Omega_{\text{X}}$  доказывают существование по крайней мере двух эквивалентных ядер на каждом месте; сигнал при  $\Omega_{\text{A}} + \Omega_{\text{X}}$  исключает возможность случайных наложений двух фрагментов, в то время как сигналы при  $\Omega_{\text{A}} + \Omega_{\text{M}}$  и  $\Omega_{\text{M}} + \Omega_{\text{X}}$  дают такую

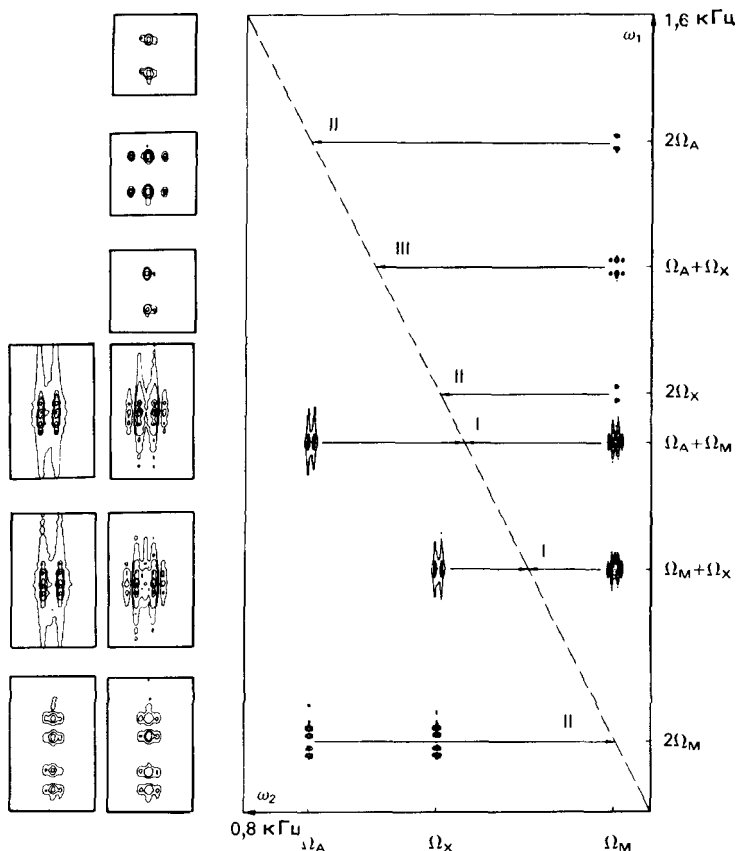


Рис. 8.4.8. Двухквантовый спектр 3-аминопропанола ( $\text{DOCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{ND}_2$ ), полученный с помощью последовательности  $[(\pi/2) - \tau/2 - (\pi) - \tau/2 - (\pi/2)] - t_1 - (\pi/2) - t_2$  с  $\tau = 38 \text{ мс} \approx (4J)^{-1}$ . Спиновую систему можно рассмотреть в хорошем приближении как систему  $A_2M_2X_2$ . Сигналы, характерные для непосредственной связанности (I), магнитной эквивалентности (II) и удаленной связанности (III), нетрудно идентифицировать с помощью геометрического построения; они согласуются со схемой  $A_aM_mX_x$ , причем  $a, m, x \geq 2$  и  $J_{AX} \approx 0$ . Спектр представлен в режиме абсолютных значений.

же информацию о вицинальных константах взаимодействия, которая могла быть получена из корреляционного 2М-спектра.

В макромолекулах идентификация корреляционных 2М-спектров связана с многочисленными трудностями, которые можно обойти с помощью двухквантового ЯМР. В корреляционной спектроскопии непосредственно связанные ядра с малой разницей химических сдвигов

приводят к кросс-пикам вблизи диагонали, которые трудно обнаружить, если достаточно велика амплитуда диагонального гребня. Такая проблема не возникает в двухквантовом ЯМР, поскольку косая диагональ не содержит каких-либо сигналов, за исключением случая сильно связанных или химически эквивалентных ядер [8.67, 8.68] или систем с многоэкспоненциальной  $T_2$ -релаксацией.

Необычные частотные координаты сигналов в двухквантовых спектрах могут быть большим препятствием для исследователей, которые привыкли к одноквантовым корреляционным спектрам. Можно превратить двухквантовые спектры в спектры, похожие на COSY, путем преобразования матрицы данных  $S(\omega_1, \omega_2) \rightarrow S(\omega'_1, \omega_2)$  с помощью  $\omega'_1 = \omega_1 - \omega_2$  (разд. 6.6.1). Можно поступить и по-другому: если циклированием фазы выбирается путь  $p = 0 \rightarrow +2 \rightarrow -1$  и исключается  $p = 0 \rightarrow -2 \rightarrow -1$ , то спектр, подобный COSY, можно получить задержкой начала регистрации сигнала дополнительно на время  $t_1$  [8.62—8.65]. В любом случае в результате получается двухквантовый спектр, как схематически показано на рис. 8.4.9 для трехспиновой системы AMX.

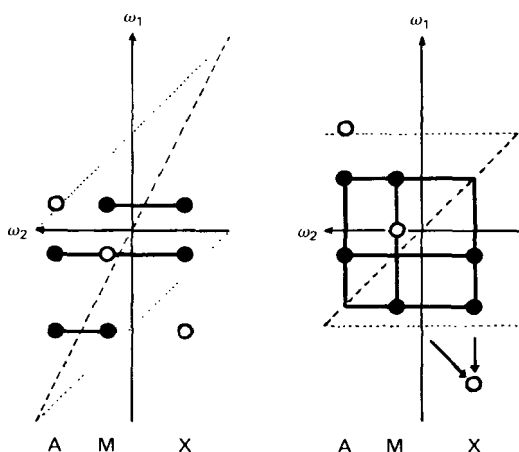


Рис. 8.4.9. Слева: схематическое изображение двухквантового спектра системы AMX, полученного выбором пути  $p = 0 \rightarrow +2 \rightarrow -1$ . Темные и светлые кружки соответствуют сигналам для непосредственной и удаленной связанности. Заметим, что темные кружки расположены внутри полосы частот, указанной пунктирными линиями; если системы с более чем двумя спинами отсутствуют, как в случае спектров углерода-13 с естественным содержанием, то вне этой полосы сигналов не может быть. Справа: схематическое изображение спектра, полученного «сдвигом» того же самого спектра в соответствии с коррекцией на наложение спектра (см. разд. 6.6.1). Это представление, которое напоминает спектр COSY (за исключением лишь того, что в нем отсутствуют диагональные пики), можно также получить регистрацией с задержкой. (Из работы [8.65].)

### 8.4.4. Многоквантовые спектры дипольно связанных ядер в анизотропной среде

Многоквантовые переходы в ориентированных системах, таких, как растворенные молекулы в жидкокристаллических растворителях, используют главным образом как более простой способ получения спектральной информации [8.35]. Статистика уменьшения числа переходов с увеличением порядка когерентности обсуждалась в разд. 5.1. Хотя многоквантовая когерентность редко используется при исследовании твердых тел с диполь-дипольными связями [8.69], существует много примеров применения ее к растворам молекул в жидкокристаллических растворителях.

На рис. 8.4.10 приведены многоквантовые спектры *n*-амилциано-

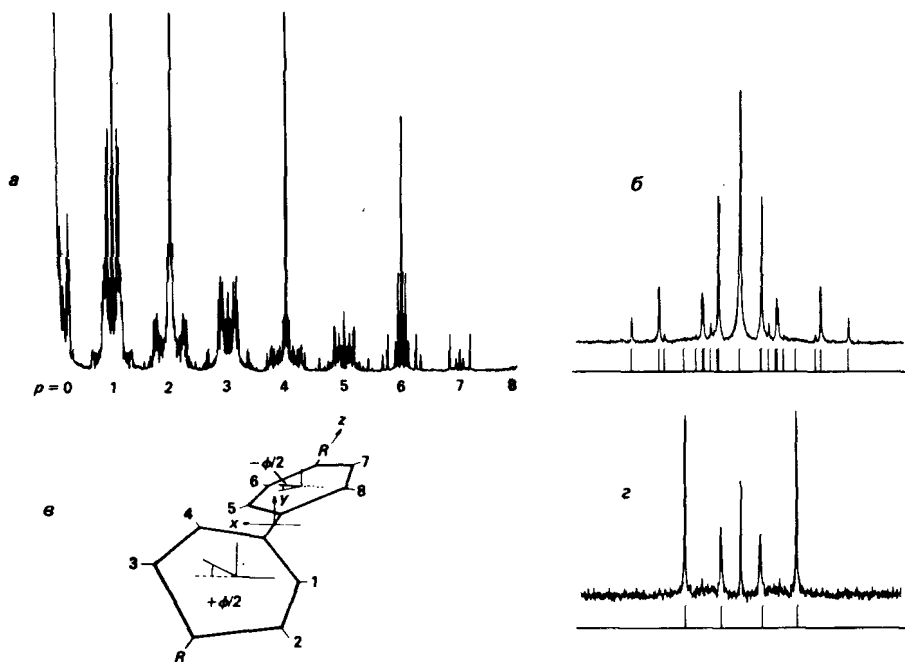


Рис. 8.4.10. а — многоквантовые спектры с переходами всех порядков  $p = 0, 1, \dots, 8$  *n*-пентилцианобифенила- $d_{11}$ . Алифатическая цепь дейтерирована, чтобы можно было ограничиться анализом только восьми бифенильных протонов; б и в — растянутые экспериментальные шести- и семиквантовые спектры вместе с теоретическими спектрами, полученными из итерационного анализа. Все линии на теоретическом спектре имеют одинаковую высоту; г — конформация бифенильного фрагмента ( $R = CN$ ,  $R' = C_5D_{11}$ ) с двугранным углом  $32^\circ$ , что соответствует спектрам на рис. б и в. (Из работы [8.70].)

дифенила- $d_{11}$ , растворенного в жидком кристалле [8.70]. Если предположить, что геометрия жесткая и что протоны кольца обладают перестановочной симметрией изоморфизма с точечной группой  $D_2$  (строго говоря, это справедливо только в случае симметричных заместителей  $R = R'$ ), то существуют десять отдельных констант диполь-дипольного взаимодействия и два независимых параметра порядка. Итерационный анализ  $p = 5, 6$  и  $7$  квантовых спектров дает ряд констант взаимодействия, согласующихся с двугранным углом  $\varphi \approx 32^\circ$  между двумя кольцами. В этом случае анализ одноквантового спектра встретил бы большие затруднения.

Информация, содержащаяся в многоквантовых спектрах, несомненно, важна для структурных исследований. Дополнительным достоинством дипольно связанных систем в жидких кристаллах является то, что они представляют собой идеальный тест для многоквантовых методов. Разрешение (узкие линии и большие константы взаимодействия) и природа дипольного гамильтониана (который сам по себе приводит к методам обращения времени [8.71]) позволяют экспериментально создать и проверить большое число сложных методов. Многообразные методы для разделения различных порядков многоквантовых сигналов [8.72, 8.73], такие, как эхо-спектроскопия переноса когерентности полного спина TSCTES<sup>1)</sup> [8.33—8.35] и селективное  $p$ -квантовое возбуждение [8.51, 8.74, 8.75], были разработаны для жидких кристаллов. Исчерпывающий обзор этих работ представил Вайтекамп в работе [8.35].

#### 8.4.5. Двухквантовые спектры квадрупольных ядер со спином $S = 1$ в анизотропной среде

Основной целью записи двухквантовых спектров ядер с  $S = 1$  является исключение квадрупольных эффектов. В ориентированных системах (в твердых телах или в молекулах, растворенных в жидких кристаллах) гамильтониан квадрупольного взаимодействия [выражение (2.2.20)] приводит к расщеплению одноквантовых переходов. Получающиеся в результате спектры, характерные для порошков, или неоднородно уширенные мультиплеты (последние появляются в жидких кристаллах, где обычно параметр порядка сильно зависит от температуры) маскируют химические сдвиги.

---

<sup>1)</sup> Аббревиатура англ. слов: Total Spin Coherence Transfer Echo Spectroscopy. — Прим. ред.

Для систем с малыми квадрупольными константами взаимодействия (например, для  $^2\text{D}$ ) с целью возбуждения и регистрации двухквантовой когерентности могут быть использованы неселективные импульсы. Ограничимся обсуждением ЯМР в больших полях, где можно пренебречь квадрупольными эффектами второго и более высоких порядков. Последовательность  $[(\pi/2)_x - \tau/2 - (\pi)_x - \tau/2 - (\pi/2)_x]$ , которая приводит к составному вращению с пропагатором  $\exp \{ -i\omega_Q \tau S_y^2 \}$ , возбуждает двухквантовую когерентность [8.15]:

$$S_z \xrightarrow{\omega_Q \tau S_y^2} S_z \cos \omega_Q \tau + \{S_x S_y + S_y S_x\} \sin \omega_Q \tau. \quad (8.4.18)$$

Амплитуда двухквантового члена  $\{S_x S_y + S_y S_x\}$  максимальна для  $\tau = \pi/(2\omega_Q)$  [аналогично для  $\tau = 1/(2J)$ , поскольку расщеплением является  $2\omega_Q$  вместо  $2\pi J$ ]. Двухквантовая когерентность не изменяется под действием секулярной части гамильтониана квадрупольного взаимодействия, определяемого выражением (2.2.24):

$$[\mathcal{H}'_Q, \{S_x S_y + S_y S_x\}] = 0. \quad (8.4.19)$$

Это объясняется тем, что под действием гамильтониана  $\mathcal{H}_Q$  собственные состояния  $|M_s = +1\rangle$  и  $|M_s = -1\rangle$  в первом приближении сдвигаются на одну и ту же величину [8.76, 8.77]. Однако под действием зеемановского взаимодействия двухквантовая когерентность разбивается следующим образом:

$$\{S_x S_y + S_y S_x\} \xrightarrow{\Omega t_1 S_z} \{S_x S_y + S_y S_x\} \cos 2\Omega t_1 - \{S_x^2 - S_y^2\} \sin 2\Omega t_1; \quad (8.4.20)$$

здесь  $2\Omega = 2(-\gamma_s B_0 - \omega_{f.f.})$  равна удвоенному одноквантовому химическому сдвигу во вращающейся системе координат.

На рис. 8.4.11 приведен экспериментальный двухквантовый спектр монокристалла дигидрата щавелевой кислоты с 10%-ным замещением дейтерием. Сигналы от карбоксильных и гидратных дейтронов разрешены, хотя в одноквантовом спектре они не могут быть разделены [8.77].

В порошках двухквантовая прецессия благодаря зеемановскому взаимодействию приводит к спектрам в  $\omega_1$ -области, что позволяет определить главные значения тензора химического сдвига. Обычные квадрупольные порошкообразные спектры появляются в  $\omega_2$ -области, и химическое экранирование и тензоры квадрупольного взаимодействия могут быть связаны друг с другом. В двухквантовой спектроскопии можно одновременно использовать вращение образца под магическим углом [8.80]. В этом случае анизотропная часть зеемановского взаимодействия не появляется в двухквантовой  $\omega_1$ -области.

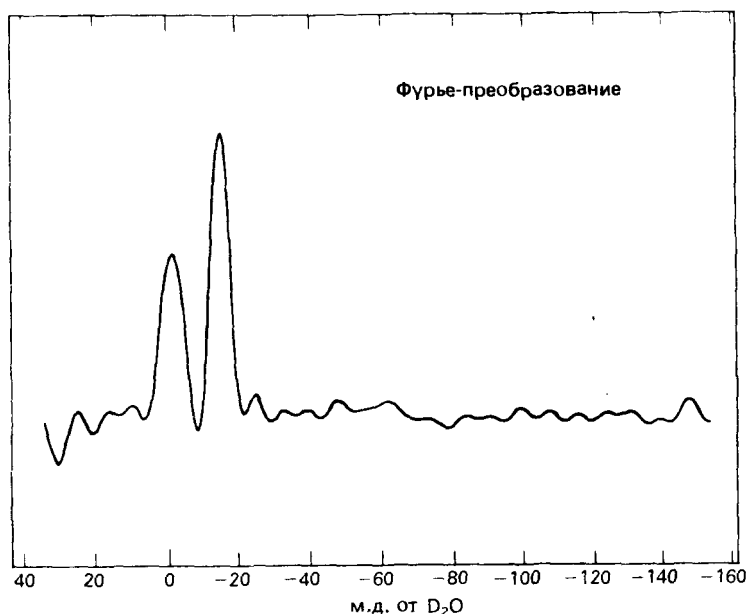


Рис. 8.4.11. Двухквантовый спектр дейтерия с развязкой от протонов (эквивалентный проекции двухквантового 2М-спектра на ось  $\omega_1$ ) в монокристалле дигидрата щавелевой кислоты (содержание дейтерия 10%). Сигналы от карбоксильных (справа) и гидратных (слева) дейтронов хорошо разрешены, хотя они не могут быть разрешены в одноквантовом спектре дейтерия. (Из работы [8.77].)

Аналогичную информацию дает обычная (одноквантовая) спектроскопия с вращением образца под магическим углом [8.78], если выборка сигнала производится на вершине эха вращения [8.79]. Однако двухквантовый эксперимент имеет то преимущество, что спектры менее чувствительны к отклонениям от магического угла.

Для ядер с большими квадрупольными константами, таких, как азот-14, неселективное возбуждение уже неприменимо. В таких случаях легче возбудить двухквантовую когерентность с помощью селективного двухквантового импульса, приложенного в центре между двумя разрешенными переходами (разд. 5.3.1), или использовать метод кросс-поляризации для возбуждения и регистрации двухквантовой когерентности через распространенные ядра со спином  $I = 1/2$ , такие, как протоны (см. разд. 8.5.6).

## 8.5. Гетероядерный перенос когерентности

Перенос когерентности происходит не только в гомоядерных системах: все схемы, описанные в разделах 8.2—8.4, можно обобщить на системы, содержащие два вида ядер  $I$  и  $S$ . Можно сконструировать даже большее количество гетероядерных экспериментов, поскольку импульсы могут быть применены селективно к тому или другому ядру и по желанию можно использовать гетероядерную широкополосную развязку.

Практическое применение двумерного гетероядерного переноса когерентности обуславливается рядом его особенностей:

- 1) повышенная чувствительность косвенной регистрации;
- 2) упрощение перекрывающихся  $I$ -резонансов при использовании дисперсии химических сдвигов спинов  $S$ , и наоборот;
- 3) корреляция спектров различных ядер с целью идентификации линий.

Во многих случаях одним из двух сортов ядер является ядро с малым естественным содержанием ( $S$ -спин), например углерод-13, азот-15, фосфор-31 или кремний-29, в то время как другими ядрами ( $I$ -спины) являются, как правило, протоны, фтор и другие распространенные ядра. Каждая молекула обычно содержит только один  $S$ -спин, и поэтому надо специально заботиться о достижении оптимальной чувствительности и получении наибольшей информации.

Было предложено большое количество различных схем для гетероядерного переноса когерентности в жидкостях и в твердых телах, некоторые из них были упомянуты в связи с обсуждением одномерной фурье-спектроскопии (разд. 4.5). Большинство из этих методов пригодны также для 2М-экспериментов. В *жидкой среде* следует отметить следующие методы:

1. *Перенос когерентности РЧ-импульсами* является, по-видимому, наиболее общепринятым методом гетероядерных 2М-экспериментов. Первые опубликованные примеры гетероядерных 2М-спектров [8.9] были основаны на импульсном переносе когерентности. После этого были предложены различные дальнейшие схемы [8.10—8.13, 8.81—8.96].

2. *Кросс-поляризация во вращающейся системе координат* может привести к осциллирующему переносу когерентности между двумя видами спинов в жидкостях [8.50] по аналогии с кросс-поляризацией Хартманна — Хана в твердых телах [8.47, 8.48, 8.97]. Подобный механизм проявляется в изотропном смешивании во вращающейся системе координат [8.98, 8.99], которое менее чувствительно к отклонению от условий согласования Хартманна — Хана.

3. *Адиабатическая кросс-поляризация.* Динамическое согласование (выравнивание) уровней энергии может быть достигнуто с помощью эксперимента с антипересечением уровней. В этом случае амплитуды РЧ-полей, действующих на оба вида ядер, изменяются, проходя через условия квазипересечения уровней [8.49, 8.100]. С незначительными модификациями те же самые схемы можно применять и для гетероядерной 2М-спектроскопии в твердых телах, хотя условия, характерные для твердых тел, более подходят к кросс-поляризации во вращающейся системе координат [8.101—8.104].

### 8.5.1. Вопросы чувствительности

В гетероядерных системах существует несколько возможностей для конструирования 2М-экспериментов, которые отличаются их относительными чувствительностями. Как показано схематически на рис. 8.5.1, эксперимент может начинаться с поляризации спина как  $I$ , так и  $S$  и заканчиваться наблюдением либо  $I$ -, либо  $S$ -намагниченности. Чувствительность этих экспериментов определяется следующими факторами.

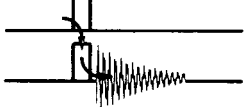
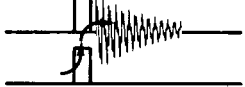
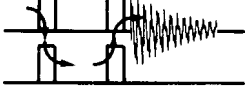
| Тип эксперимента                                                                    | Чувствительность                             |
|-------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------|
|    | $\gamma_S^{5/2} (1 - e^{-T/T_1^S})$          |
|   | $\gamma_I \gamma_S^{3/2} (1 - e^{-T/T_1^I})$ |
|  | $\gamma_I^{3/2} \gamma_S (1 - e^{-T/T_1^S})$ |
|  | $\gamma_I^{5/2} (1 - e^{-T/T_1^I})$          |

Рис. 8.5.1. Относительная чувствительность различных экспериментов с гетероядерным переносом намагниченности. Формулы пригодны для двухспиновых систем в идеальных условиях.

1. Доступная поляризация определяется степенью ее восстановления  $T_1$ -релаксацией между последовательными опытами, разделенными интервалом  $T$ . Ее можно выразить через фактор насыщения  $\{1 - \exp(-T/T_1)\}$  и равновесную поляризацию, которая пропорциональна гиромагнитному отношению ядер  $\gamma_{\text{возб}}$ , возбуждаемых в начале последовательности.

2. Отклик наблюдаемого ядра пропорционален амплитуде и частоте прецессирующей намагниченности. При этом как частота прецессии, так и амплитуда намагниченности пропорциональны гиромагнитному отношению  $\gamma_{\text{набл}}$  наблюдаемого ядра.

3. Шум детектора, согласно опыту, приблизительно пропорционален  $(\omega_{\text{набл}})^{1/2}$  и, следовательно,  $(\gamma_{\text{набл}})^{1/2}$ .

Полная чувствительность поэтому пропорциональна

$$S/N \sim \gamma_{\text{возб}} \gamma_{\text{набл}}^{3/2} \{1 - \exp(-T/T_1^{\text{возб}})\}. \quad (8.5.1)$$

Некоторые конкретные реализации этого соотношения показаны на рис. 8.5.1. Для иллюстрации рассмотрим перенос когерентности между протонами и ядрами азота-15. В этом случае коэффициенты чувствительности, приведенные на рис. 8.5.1, относятся как  $\gamma_S^{5/2} : \gamma_I \gamma_S^{3/2} : \gamma_S^{3/2} \gamma_S : \gamma_S^{5/2} \approx 1 : 10 : 30 : 300$ . Более быстрая релаксация протонов ( $T_1^I < T_1^S$ ) дает дополнительное преимущество схемам, в которых участвуют переносы  $I \rightarrow S$  и  $I \rightarrow S \rightarrow I$ .

В действительности некоторые дополнительные факторы могут существенно уменьшить чувствительность.

4. Распределение интенсивности между многочисленными компонентами мультиплета (это особенно важно для наблюдения спина  $I$ ).

5. Проблемы динамического диапазона в присутствии больших фоновых сигналов (важных для косвенной регистрации сигналов редких спинов через распространенные ядра).

6. Низкая эффективность переноса когерентности, обусловленная малым временем поперечной релаксации

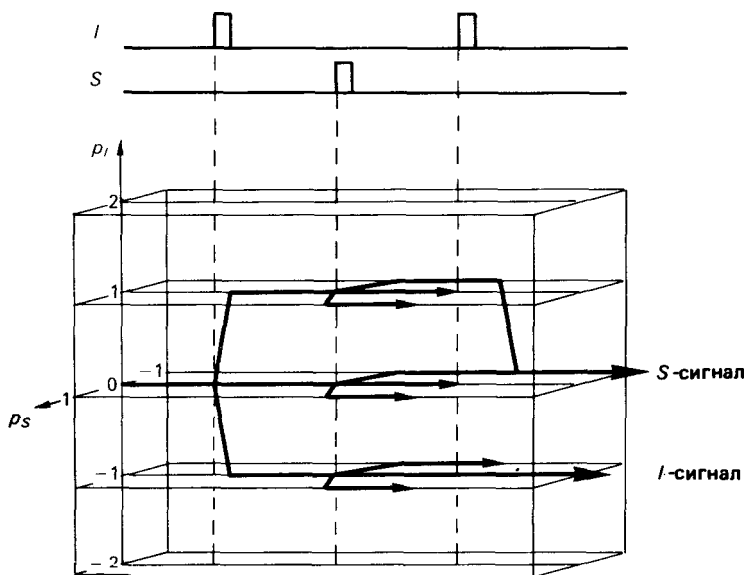
Таким образом, рис. 8.5.1 представляет завышенные оценки чувствительности. Кроме того, все схемы, требующие регистрации сигнала спинов  $I$ , предполагают, что подавляющая часть  $I$ -намагниченности, которая не является результатом переноса когерентности от редких спинов  $S$ , исключается схемами насыщения или циклирования фазы. Но обе данные схемы не являются полностью эффективными. Возникающие при этом артефакты ( $t_1$ -шум) уменьшают реальную чувствительность.

Первоначальный перенос когерентности от  $I$  к  $S$ , применяемый в нескольких схемах для усиления намагниченности, во многих случаях может быть заменен периодом насыщения, который приводит к уси-

лению благодаря эффекту Оверхаузера. В спектроскопии углерода-13 эффект Оверхаузера, который пропорционален  $1 + (1/2)\gamma_I/\gamma_S$ , приводит почти к такому же увеличению сигнала, как и усиление из-за переноса когерентности  $I \rightarrow S$ , однако для других ядер, таких, как азот-15, перенос когерентности РЧ-импульсами оказывается более эффективным.

### 8.5.2. Пути переноса когерентности

При обобщении понятия пути переноса когерентности, рассматриваемого в разд. 6.3, на гетероядерные спиновые системы удобно разделять порядки когерентности, связанные с каждым ядром [8.105, 8.106], как схематически показано на рис. 8.5.2. Комбинация  $[p_I = \pm 1, p_S = 0]$  представляет одноквантовую когерентность, включающую в себя лишь спины  $I$ . Комбинация  $[p_I = 0, p_S = \pm 1]$  описывает либо чистую одноквантовую когерентность редкого спина  $S$ ,



**Рис. 8.5.2.** Пути переноса когерентности в гетероядерных системах. Рисунок соответствует системе, содержащей два спина  $I = 1/2$  и один спин  $S = 1/2$ , причем  $-2 \leq p_I \leq +2$  и  $-1 \leq p_S \leq +1$ . Последовательность импульсов, показанная наверху, выбрана произвольно. Заметим, что все пути начинаются с  $p_I = p_S = 0$  (тепловое равновесие) и должны заканчиваться либо с  $p_I = -1, p_S = 0$  (наблюдаемая поперечная  $I$ -намагниченность), либо с  $p_I = 0, p_S = -1$  (поперечная  $S$ -намагниченность).

либо когерентность типа  $I_k^+ I_l^- S_m^*$ , т. е. комбинацию нульквантовой когерентности спинов  $I$  с одноквантовой когерентностью спина  $S$ . Комбинации  $[p_I = \pm 1, p_S = \pm 1]$  соответствуют гетероядерной двухквантовой когерентности, в то время как  $[p_I = \pm 1, p_S = \mp 1]$  описывают гетероядерную нульквантовую когерентность. Вообще говоря, различие нуль- и двухквантовой когерентностей в этом случае оказывается менее значительным, чем для гомоядерных систем. По аналогии с выбором путей в гомоядерных системах (разд. 6.3) можно вывести фазовые циклы из первых принципов. Полагая, что эксперимент состоит из  $n$  импульсов (или  $n$  пропагаторов), действующих либо на спины  $I$ , либо на спины  $S$  и осуществляющих  $n$  шагов переноса когерентности, можно пронумеровать эти импульсы хронологически (или произвольно, если они появляются одновременно). Полный путь можно представить одним вектором [выражение (6.3.18)].

$$\Delta \mathbf{p} = \{\Delta p_1, \Delta p_2, \dots, \Delta p_n\}.$$

Фазы  $n$  импульсов можно записать в виде следующего вектора [выражение (6.3.20)]:

$$\Phi = \{\varphi_1, \varphi_2, \dots, \varphi_n\}.$$

Правильный путь может быть выбран посредством сдвига фазы опорного приемника в соответствии с выражением (6.3.26):

$$\varphi^{\text{опор}} = -\Delta \mathbf{p} \cdot \Phi.$$

В зависимости от того, какие намагниченности ( $I$  или  $S$ ) должны быть зарегистрированы, вектор  $\Delta \mathbf{p}$  должен определяться [по аналогии с выражением (6.3.19)] так, чтобы выполнялись соотношения либо

$$\sum_{I\text{-импульсы}} \Delta p_i = -1, \quad \sum_{S\text{-импульсы}} \Delta p_i = 0,$$

либо

$$\sum_{I\text{-импульсы}} \Delta p_i = 0, \quad \sum_{S\text{-импульсы}} \Delta p_i = -1.$$

Если с целью выбора конкретного пути фазовый цикл  $i$ -го импульса доведен до  $N_i$  инкрементов, то в соответствии с формулой (6.3.27) одновременно выбирается множество других путей

$$\Delta p_i^{(\text{выбран})} = \Delta p_i^{(\text{желаем})} \pm n N_i, \quad n = 1, 2, 3, \dots$$

Если  $N_i$  достаточно велико, то этими дополнительными путями можно пренебречь.

### 8.5.3. Гетероядерная корреляционная 2М-спектроскопия в изотропной среде

Базовую схему гетероядерной корреляционной 2М-спектроскопии (рис. 8.5.3, *a*) можно рассматривать как обобщение гомоядерной корреляционной 2М-спектроскопии, в котором второй импульс в последовательности  $\pi/2 - t_1 - \pi/2 - t_2$  возбуждает одновременно оба ядра [8.9]. На первый взгляд может показаться невозможной переда-

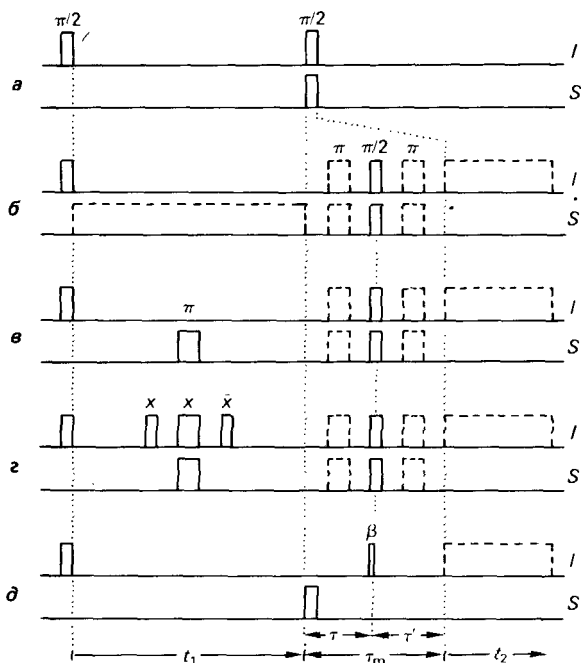


Рис. 8.5.3. Импульсные последовательности для гетероядерной 2М-спектроскопии с переносом когерентности от спинов  $I$  на спины  $S$ . *a* — базовая схема, состоящая из пары импульсов, приложенных к обоим ядрам; *б* — схема с фиксированными задержками  $\tau$  и  $\tau'$  до и после переноса когерентности, которые позволяют  $I$ -намагниченности расфазироваться, а  $S$ -намагниченности сфазироваться; специальные  $\pi$ -импульсы в интервале  $\tau$  и  $\tau'$  устраняют зависящие от расстройки фазовые ошибки (разд. 8.5.3.1); это может быть совмещено со специальной широкополосной развязкой спинов  $I$  и  $S$  в периодах соответственно эволюции и регистрации (разд. 8.5.3.2); *в* — такая же схема, но с  $(\pi)^S$ -импульсом в центре периода эволюции для рефокусировки взаимодействия  $\mathcal{H}_{IS}$ , что эквивалентно непрерывной развязке спинов  $S$  в течение времени  $t_1$  (разд. 8.5.3.3); *г* — введение сэндвича билинейного вращения в момент времени  $t_1/2$  позволяет рефокусировать взаимодействия как  $\mathcal{H}_{IS}$ , так и  $\mathcal{H}_{II}$  (разд. 8.5.3.4); *д* — введением задержки между  $I$ - и  $S$ -импульсами, ответственными за перенос когерентности, можно разделять или «редактировать» сигналы от групп  $I_n S$  в соответствии с числом эквивалентных ядер  $n$  (разд. 8.5.3.5).

ча когерентности с помощью двух импульсов с разными частотами, которые не когерентны по фазе. Однако оказывается, что достаточно двум  $(\pi/2)^I$ -импульсам быть когерентными по фазе (т. е. быть полученными из одного и того же частотного источника), в то время как относительные фазы  $(\pi/2)^I$ - и  $(\pi/2)^S$ -импульсов не влияют на перенос когерентности.

Чтобы понять механизм гетероядерного переноса когерентности, полезно предположить, что два  $\pi/2$ -импульса, изображенные как одновременные на рис. 8.5.3, *a*, следуют непрерывно друг за другом в порядке  $\pi/2^I$ ,  $\pi/2^S$ . Может быть перенесена только *I*-намагниченность, которая находится в противофазе по отношению к спине *S*:

$$2I_{ky}S_{Iz} \xrightarrow{(\pi/2)I_{kx}} 2I_{kz}S_{Iz} \xrightarrow{(\pi/2)S_{Iz}} -2I_{kz}S_{Iy}. \quad (8.5.2)$$

В этом случае перенос когерентности происходит через промежуточное состояние двухспинного продольного порядка. Если предположить обратную последовательность событий, то окончательный результат можно записать как

$$2I_{ky}S_{Iz} \xrightarrow{(\pi/2)S_{Iz}} -2I_{ky}S_{Iy} \xrightarrow{(\pi/2)I_{kx}} -2I_{kz}S_{Iy}, \quad (8.5.3)$$

но на промежуточной стадии информация временно хранится в виде гетероядерных нуль- и двухквантовой когерентностей. Очевидно, что оба этих подхода эквивалентны, поскольку операторы двух импульсов коммутируют. Однако последовательность в (8.5.2) имеет то преимущество, что отдельные ее шаги могут быть объяснены с помощью полуклассических векторов намагниченности и заселенности. Эта особенность оказалась очень полезной при создании новых методов с помощью «каскада импульсов» [8.14]. Если импульсы разделены некоторым интервалом, то порядок событий становится очень важным и прецессия когерентности может приводить к различным эффектам. При расположении пары импульсов в порядке  $(\pi/2)^I$ ,  $(\pi/2)^S$  [выражение (8.5.2)] импульсы, действующие на спины *I* и *S*, не обязательно должны быть когерентными по фазе. Промежуточное состояние — произведение операторов *z*-компонент — не содержит в себе какой-либо информации о фазах, а фаза наблюдаемого сигнала полностью определяется фазой *S*-импульса.

Поскольку наблюдение сводится к резонансу одного из ядер, например спинов *S*, гетероядерный 2М-спектр в  $\omega_2$ -области ограничен окном, которое охватывает диапазон химических сдвигов  $\Omega_S$ . Поскольку  $\pi + 2^S$ -импульсы в начале периода  $t_1$  отсутствуют, исключается появление диагональных пиков, связанных с *S*-намагниченностью.

Для получения спектров чистого поглощения выбор путей  $[p_I = \pm 1, p_S = 0] \rightarrow [p_I = 0, p_S = -1]$  можно осуществить циклированием фазы, которое сводится к простому изменению фазы одного из  $(\pi/2)^I$ -импульсов с чередованием сложения и вычитания, что приводит к подавлению собственной намагниченности спина  $S$ . Выбор одного пути [8.107, 8.108] приводит, как правило, к пикам в смешанной моде.

Базовая схема на рис. 8.5.3, *a* дает 2М-спектр, который отражает следующие невозмущенные гамильтонианы в периоды эволюции и регистрации:

$$\begin{aligned}\mathcal{H}^{(e)} &= \mathcal{H}_{ZI} + \mathcal{H}_{II} + \mathcal{H}_{IS} + [\mathcal{H}_{SS} + \mathcal{H}_{ZS}], \\ \mathcal{H}^{(d)} &= \mathcal{H}_{ZS} + \mathcal{H}_{SS} + \mathcal{H}_{IS} + [\mathcal{H}_{II} + \mathcal{H}_{ZI}],\end{aligned}\quad (8.5.4)$$

где члены в квадратных скобках относятся только к сильно связанным системам.

По аналогии с кросс-пиками в гомоядерных корреляционных спектрах сигналы, обусловленные переносом когерентности  $I \rightarrow S$ , противофазны по отношению к гетероядерной константе  $J_{IS}$ , обеспечивающей перенос когерентности. Поэтому ядра  $I$  нельзя развязать сразу же после переноса когерентности, поскольку противофазные мультиплеты взаимно уничтожаются.

### 8.5.3.1. Перенос синфазной намагниченности

В модифицированной схеме на рис. 8.5.3, *б* к смешивающему периоду добавлены периоды свободной прецессии до и после пары импульсов переноса. Это позволяет когерентности расфазироваться до переноса и сфазироваться после переноса [8.10]. При оптимальных значениях интервалов  $\tau = \tau' = (2J_{IS})^{-1}$  в двухспиновой системе имеет место следующее преобразование:

$$I_{kx} \xrightarrow{(\pi/2)2I_{kz}S_{Iz}} 2I_{ky}S_{Iz} \xrightarrow{(\pi/2)(I_{kx}+S_{Iz})} -2I_{kz}S_{Iy} \xrightarrow{(\pi/2)2I_{kz}S_{Iz}} S_{Ix}. \quad (8.5.5)$$

Таким образом, расширенный период смешивания приводит к переносу лишь синфазной намагниченности. Четыре  $\pi$ -импульса в периоде смешивания устраняют фазовые сдвиги, зависящие от расстройки. Можно обойтись без этих импульсов, если требуется спектр абсолютных значений. В случае когда интервалы  $\tau$  и  $\tau'$  не подобраны точно в соответствии с константой  $J_{IS}$ , амплитуда переноса от  $I_{kx}$  к  $S_{Ix}$  определяется передаточной функцией

$$a_{ki}(\tau, \tau') = \sin(\pi J_{IS}\tau)\sin(\pi J_{IS}\tau') \quad (8.5.6)$$

при условии, что пренебрегается релаксацией и  $J$ -взаимодействиями

с другими спинами. Амплитуда переноса синфазной когерентности в этой расширенной схеме с фазированием когерентности зависит от мультиплетности и величины скалярного взаимодействия [8.109]. В ЯМР углерода-13, подбирая  $\tau$ , можно добиться эффективного синфазного переноса через прямые константы, в то время как более слабые дальние константы обычно дают только небольшую синфазную намагниченность.

### 8.5.3.2. Широкополосная развязка

Использование рефокусирующей последовательности для переноса синфазной намагниченности открывает пути для различных схем развязки. В период регистрации спинов  $S$  может быть использована широкополосная развязка спинов  $I$  (рис. 8.5.3, б—г). При этом эффективный гамильтониан в период регистрации принимает простой вид

$$\mathcal{H}^{(d)} = \mathcal{H}_{ZI} + \mathcal{H}_{SS}. \quad (8.5.7)$$

В системах с редкими спинами в  $\omega_2$ -области остаются лишь химические сдвиги.

На этапе эволюции можно использовать разнообразные методы для селективного упрощения полного гамильтониана. В наиболее простой схеме используется широкополосная развязка спинов  $S$  в течение периода эволюции [8.10, 8.110] (рис. 8.5.3, б):

$$\mathcal{H}^{(e)} = \mathcal{H}_{ZI} + \mathcal{H}_{II}. \quad (8.5.8)$$

Этот подход применим в равной степени к слабо и сильно взаимодействующим системам, но из-за большого диапазона химических сдвигов многих редких ядер его технически трудно осуществить. В случае  $S$ -спектра рекомендуется использовать компенсирующие расстройку развязывающие последовательности, такие, как WALTZ-16 [8.111], которая обеспечивает удовлетворительную развязку при условии, что ширина спектра не превышает амплитуду РЧ-поля  $\gamma_S B_1^S$  более чем в два раза.

### 8.5.3.3. Развязка рефокусирующими импульсами

Упомянутые выше проблемы широкополосной развязки могут быть до некоторой степени преодолены с помощью схемы, приведенной на рис. 8.5.3, в, которая содержит один (возможно, составной)  $(\pi)^S$ -импульс в центре периода эволюции [8.10, 8.11]. Этот импульс меняет знак  $I$ -намагниченности, которая находится в противофазе от-

носителем спина  $S$ , что приводит к рефокусировке гетероядерного взаимодействия.

В то же время  $I$ -намагниченность остается модулированной сдвигами и гомоядерными взаимодействиями. В системах со слабыми взаимодействиями эффективный  $I$ -спиновый гамильтониан записывается в виде

$$\mathcal{H}^{(c)} = \mathcal{H}_{ZI} + \mathcal{H}_{II}. \quad (8.5.9)$$

Таким образом, в  $\omega_1$ -области проявляются химические сдвиги и гомоядерные константы спин-спинового взаимодействия ядер  $I$ .

Одновременное действие  $S$ -спиновой развязки в течение времени  $t_1$  и  $I$ -спиновой развязки в течение времени  $t_2$  вместе со смешивающей последовательностью, предназначенной для переноса синфазной когерентности через прямые константы (непосредственные связи), приводят к так называемым «картам корреляции сдвигов», где координаты сигналов соответствуют химическим сдвигам  $\Omega_I$  и  $\Omega_S$  элементов  $I_n S$ . На практике взаимодействием  $\mathcal{H}_{II}$  нередко можно пренебречь. Такие спектры корреляции химических сдвигов оказались полезными для идентификации как протонных, так и углеродных спектров.

Пример экспериментального гетероядерного 2М-спектра корреляций химических сдвигов показан на рис. 8.5.4. Широкий диапазон сдвигов  $^{13}\text{C}$  позволяет расшифровать протонный спектр с почти перекрывающимися линиями. Растянутые формы линий по оси химических сдвигов протонов обусловлены плохо разрешенными константами гомоядерного взаимодействия.

В системах с сильной связью между  $I$ -спинами  $\pi^S$ -импульс обуславливает перенос когерентности между переходами в спектре  $I$ -спинов аналогично эффектам, рассматриваемым в разд. 7.2.4. Следует подчеркнуть, что эффекты сильной связи проявляются всякий раз, когда в сателлитах  $S$ -спина (например,  $^{13}\text{C}$ ) в спектре ядер  $I$  (протонов) обнаруживаются сильные  $I - I$ -взаимодействия. В некоторых случаях сателлитный спектр оказывается слабо связанным, хотя обычный  $I$ -спектр является сильно связанным, но может быть и обратная ситуация. Часто предпочтительнее регистрировать гетероядерные корреляционные спектры без какой-либо развязки в  $\omega_1$ -области. В этом случае мы получаем косвенное измерение неискаженных  $S$ -спиновых сателлитов в  $I$ -спектре, которые могут представлять интерес для изучения  $\mathcal{H}_{II}$ -взаимодействий в сильно связанных системах со сложными  $I$ -спектрами [8.21, 8.112—8.114].

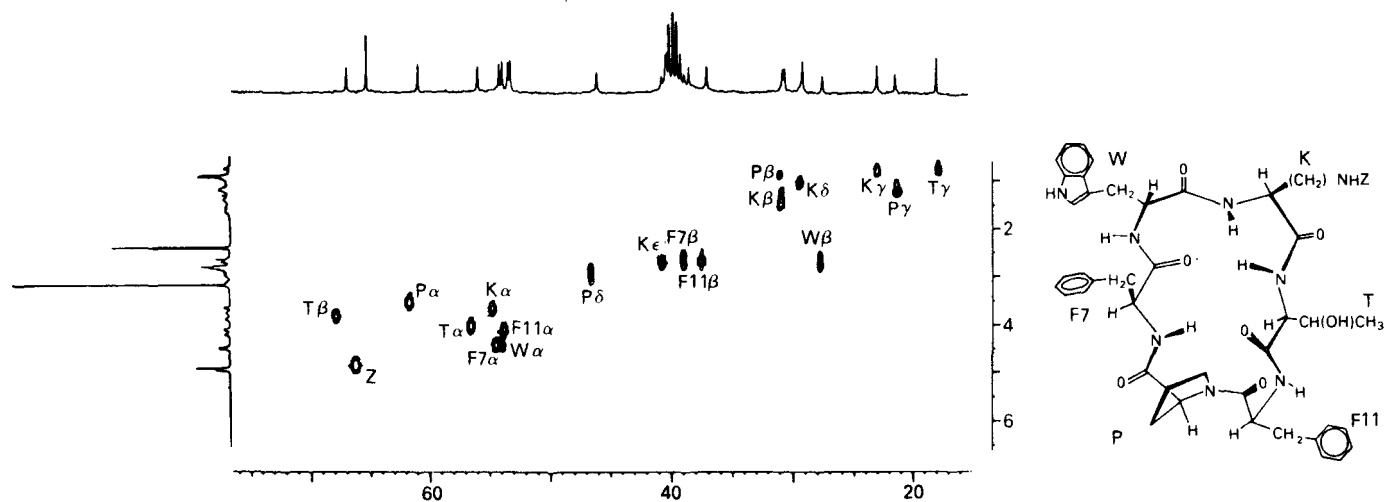


Рис. 8.5.4. Молекулярная структура гексапептида *цикло* [Phe<sup>7</sup>-D-Trp-Lys(Z)-Thr-Phe<sup>11</sup>-Pro] и спектр гетероядерной корреляции сдвигов протонов и углерода-13, полученный с помощью последовательности, изображенной на рис. 8.5.3, в. Слева показан протонный 1М-спектр, сверху — спектр углерода-13 с подавлением протонов (только спектр алифатического фрагмента). Обратите внимание на форму пиков, которые вытянуты вдоль оси  $\omega_1$  из-за не полностью разрешенных гомоядерных протон-протонных констант взаимодействия. Многие сигналы, хорошо разрешенные в 2М-спектре, перекрываются в обоих 1М-спектрах. (Из работы [8.88].)

### 8.5.3.4. Развязка билинейным вращением

В слабо связанных системах с одной большой константой гетероядерного спин-спинового взаимодействия, которая намного больше, чем другие гомо- и гетероядерные константы, для устранения влияния всех соответствующих гомо- и гетероядерных констант в течение периода эволюции может быть использована развязка билинейным вращением (BIRD)<sup>1)</sup> (рис. 8.5.3, з) [8.115—8.117]. Сандвич для развязки билинейным вращением рассматривался в разд. 7.2.2.6 и 7.2.2.7 для разделения прямых (непосредственно связанных ядер) и дальних *IS*-связей. В общем случае слабо связанной системы действие сандвича импульсов описывается преобразованиями, определяемыми выражением (7.2.17), при  $\tau = (J_{kl})^{-1}$ , т. е. при условии, что ширина сандвича BIRD соответствует обратной величине прямой константы взаимодействия.

Рассмотрим снова систему из одного спина  $S_k$ , характеризуемого прямым взаимодействием с ближайшими спинами  $I_l$  и дальнедействующим взаимодействием с удаленными спинами  $I_m$ . С помощью полного гамильтониана

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_k + \mathcal{H}_l + \mathcal{H}_m + \mathcal{H}_{kl} + \mathcal{H}_{km} + \mathcal{H}_{lm} + \mathcal{H}_{ll'} + \mathcal{H}_{mm'} \quad (8.5.10)$$

в соответствии с (7.2.20) средний гамильтониан, действующий в течение периода эволюции, можно записать в виде

$$\bar{\mathcal{H}}^{(e)} = \mathcal{H}_l + \mathcal{H}_{km} + \mathcal{H}_{ll'} + \mathcal{H}_{mm'}. \quad (8.5.11)$$

Если период смешивания на рис. 8.5.3, з настроен таким образом, что намагнитченность переносится через непосредственные связи [ $\tau = \tau' = (2J_{kl})^{-1}$ ], то только соседние спины  $I_l$  дают сигналы в 2М-спектре. Для этих спинов  $I_l$  эволюция в течение периода  $t_1$  определяется лишь их химическими сдвигами и геминальными константами между неэквивалентными соседями. Гомоядерные константы между ближними и удаленными спинами  $I_l$  и  $I_m$  и прямые гетероядерные взаимодействия между  $I_l$  и  $S_k$  полностью исключаются, если спиновая система слабо связанная. Благодаря компенсированной схеме билинейного вращения метод можно сделать менее чувствительным к неточному подбору  $\tau$  по отношению к  $J_{kl}$  [8.115].

На рис. 8.5.5 приведен пример экспериментального спектра, который показывает, что расщепления, обусловленные гамильтонианом  $\mathcal{H}_{ll'}$ , появляющиеся в обычном протонном спектре (верхняя часть рисунка), сливаются в 2М-спектре. Это свойство оказывается благопри-

<sup>1)</sup> Аббревиатура англ. слов: Bilinear Rotation Decoupling. — Прим. ред.

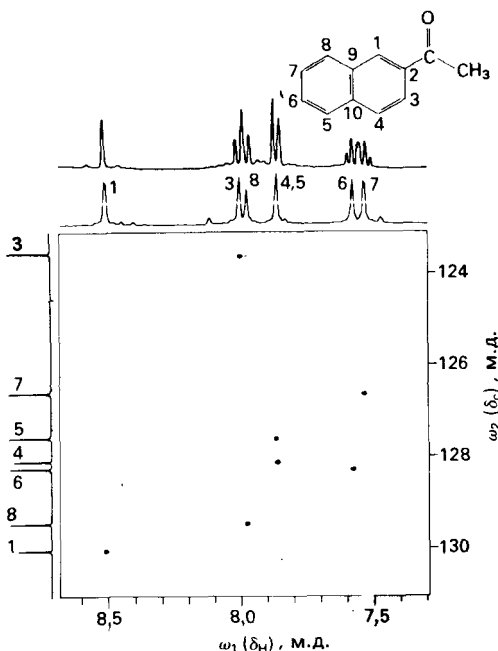


Рис. 8.5.5. Спектр гетероядерной корреляции сдвигов протонов и углерода-13 2-ацетонафталина (область ароматика), полученный с помощью последовательности, изображенной на рис. 8.5.3, г. Все соответствующие взаимодействия  $\mathcal{H}_I$  и  $\mathcal{H}_S$  исключены из области  $F_1 = \omega_1/(2\pi)$ , причем в  $\omega_1$ -области остаются лишь протонные, а в  $\omega_2$ -области лишь углеродные химические сдвиги. (Из работы [8.116].)

ятым для повышения как чувствительности, так и разрешения [8.116].

#### 8.5.3.5. Редактирование гетероядерных корреляционных спектров

В последовательности, показанной на рис. 8.5.3, д, два импульса, которые приводят к переносу когерентности от спина  $I$  к спину  $S$ , разделены интервалом  $\tau$  порядка  $(2J_{IS})^{-1}$ . Эта схема создает гетероядерную многоквантовую когерентность в течение периода  $\tau$  и позволяет разделить и идентифицировать фрагменты  $I_n S$  по числу  $n$  эквивалентных спинов  $I$  по аналогии с экспериментом DEPT, рассматриваемым в разд. 4.5.6. В конце периода  $\tau$  эволюции (рис. 8.5.3, д) противофазная когерентность  $2I_{kx} S_{ly}$  одного из эквивалентных спинов преобразуется с помощью  $(\pi/2)_x^S$ -импульса в суперпозицию гетероядерных нуль- и двухквантовых когерентностей  $-2I_{kx} S_{ly}$ . В момент времени  $\tau = (2J_{IS})^{-1}$  после  $(\pi+2)^S$ -импульса константы взаимодействия с

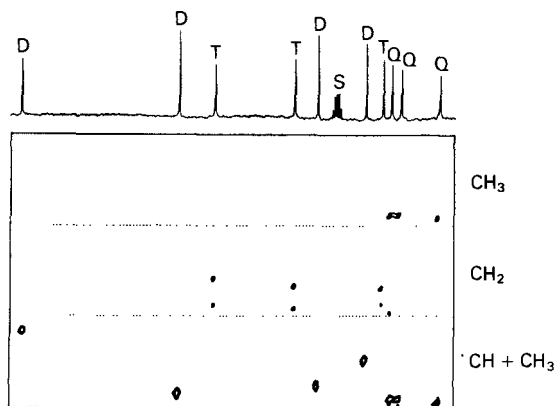
остальными  $n - 1$  эквивалентными спинами, которые не вовлечены активно в двухспиновую когерентность, приводят к противофазной гетероядерной двухспиновой когерентности:

$$\begin{aligned}\sigma_{IS}(\tau) &= -2I_{kx}S_{ly}, \\ \sigma_{I_2S}(\tau) &= +4I_{kx}I_{k'z}S_{lx}, \\ \sigma_{I_3S}(\tau) &= +8I_{kx}I_{k'z}I_{k''z}S_{ly}.\end{aligned}\quad (8.5.12)$$

Преобразование в одноквантовую  $S$ -намагниченность под действием  $(\beta)_x$ -импульса пропорционально  $\sin \beta$  для групп  $IS$ ,  $(1/2) \sin 2\beta$  — для групп  $I_2S$  и  $(1/4)(\sin \beta + \sin 3\beta)$  — для групп  $I_3S$ .

В зависимости от  $n$  отклики от групп  $I_nS$  в гетероядерных корреляционных спектрах можно разделять одним из следующих трех методов [8.92].

1. Линейные комбинации спектров, полученных с различными  $\beta$ .
2. При  $\beta = 3\pi/4$  отклики групп  $I_2S$  имеют противоположный знак по отношению к откликам групп  $IS$  и  $I_3S$ .



**Рис. 8.5.6.** Гетероядерный протон-углеродный корреляционный спектр ментола с разделением сигналов, связанных с группами  $\text{CH}_n$  в соответствии с числом  $n$  эквивалентных протонов. Спектр получен с помощью последовательности, изображенной на рис. 8.5.3,  $\theta$ , угол поворота импульса  $\beta$  меняется пропорционально  $t_1$  в соответствии с выражением (8.5.13). Спектр состоит из трех областей, разделенных пунктирными линиями. Вертикальная частотная ось  $\omega_1$  охватывает область всех протонных сдвигов от 0,25 до 3,6 м.д. в каждой области, горизонтальная ось  $\omega_2$  содержит сдвиги углерода-13 от 14 до 73 м.д. Сигналы групп  $\text{CH}$  и  $\text{CH}_3$  в нижней области накладываются друг на друга и могут быть идентифицированы путем сравнения с верхней областью  $\text{CH}_3$ . В верхней части рисунка представлен одномерный спектр  $^{13}\text{C}$  ментола с развязкой от протонов, причем с указанием мультиплетов (D, T, Q) и пиков растворителя (S). (Из работы [8.92].)

3. Путем приращения угла поворота РЧ-импульсом согласованно с временем эволюции:

$$\beta = \frac{2\pi}{7} \frac{t_1}{\Delta t_1}. \quad (8.5.13)$$

При этом сигналы сдвигаются в  $\omega_1$ -области в соответствии с различными тригонометрическими функциями от  $\beta$ , что очень напоминает метод приращения фазы пропорционально времени [8.72, 8.73]. На рис. 8.5.6 показан экспериментальный корреляционный спектр, полученный с помощью данного метода. Заметим, что фрагменты  $\text{CH}_n$  дают сигналы в разных частотных полосах, за исключением того, что в области  $\text{CH}$  происходит повторение подспектра  $\text{CH}_3$ .

#### 8.5.4. Эстафетная гетероядерная корреляционная спектроскопия

Обычная гетероядерная корреляционная спектроскопия дает спектры, в которых химические сдвиги  $\Omega_I$  и  $\Omega_S$  подсистем  $I_nS$  хорошо разделены, но ближайшее окружение этих фрагментов в системе координат, связанной с молекулой, не может быть определено до тех пор, пока не будет использован перенос через дальние константы [8.95].

Эти ограничения могут быть преодолены с помощью эстафетного переноса намагниченности. В базовой схеме такого эксперимента одноквантовая когерентность сначала переносится от удаленного спина  $I_m^{(R)}$  на соседний спин  $I_l^{(N)}$  и затем от  $I_l^{(N)}$  на спин  $S_k$  [8.7, 8.42, 8.87, 8.88]. Эксперимент такого рода, который можно представить символически как  $I_m^{(R)} \rightarrow I_l^{(N)} \rightarrow S_k$ , может дать большую информацию для идентификации линий, поскольку химический сдвиг редкого спина  $\Omega_k$  может быть коррелирован не только с химическим сдвигом непосредственного соседа  $\Omega_l^{(N)}$ , но также и со сдвигами удаленных ядер  $\Omega_m^{(R)}$ .

Такая информация может быть получена с помощью экспериментальной последовательности, изображенной на рис. 8.5.7. Второй  $(\pi/2)_x^I$ -импульс в последовательности приводит к гомоядерному переносу когерентности (например,  $2I_{my} I_{lz} \rightarrow -2I_{mz} I_{ly}$ ). Последующий перенос на редкий спин (например,  $-2I_{mz} I_{ly} \rightarrow I_{lx} \rightarrow I_{ly} S_{kz} \rightarrow -2I_{lz} S_{ky} \rightarrow S_{kx}$ ) может быть достигнут разными импульсными схемами. Последовательность на рис. 8.5.7 аналогична последовательности INEPT, рассматриваемой в разд. 4.5.5.

В экспериментальных спектрах смеси  $\alpha$  и  $\beta$  глюкозы на рис. 8.5.8 проявляется много особенностей, характерных для эстафетной спектроскопии. Эстафетные пики (например,  $\text{H}^{3\alpha} \rightarrow \text{C}^{2\alpha}$  и  $\text{H}^{2\alpha} \rightarrow \text{C}^{3\alpha}$ ) и сиг-

налы, возникающие благодаря прямому переносу через непосредственные связи (например,  $H^{3\alpha} \rightarrow C^{3\alpha}$  и  $H^{2\alpha} \rightarrow C^{2\alpha}$ ), появляются на вершинах прямоугольника в двумерном частотном пространстве. Такой тип спектра показывает, что фрагменты  $H^{2\alpha} - C^{2\alpha}$  и  $H^{3\alpha} - C^{3\alpha}$  расположены по соседству в молекулярной системе координат, или, точнее, эти два фрагмента связаны гомоядерным взаимодействием между  $H^{2\alpha}$  и  $H^{3\alpha}$ .

Очевидно, что информация, получаемая из эстафетных экспериментов, соответствует информации двухквантовых спектров углерода-13 при естественном содержании (см. разд. 8.4.2). Однако спектры эстафетного переноса имеют более высокую чувствительность и большую информативность (так как одновременно измеряются и протонные сдвиги). Эти преимущества частично нивелируются сложностью спектров и дальними протон-протонными константами, которые приводят к дополнительным пикам.

В гетероядерных корреляционных спектрах, полученных с помощью эстафетного переноса, часто трудно понять, какие сигналы являются результатом прямого, а какие эстафетного переноса. Избежать эту проблему позволяет подавление сигналов, обусловленных непосредственной связанностью. Если спектр эстафетного переноса «очищен» таким образом, то его можно сравнить с обычным корреляционным спектром, который имеет только сигналы, обусловленные непосредственной связанностью, например лишние сигналы в

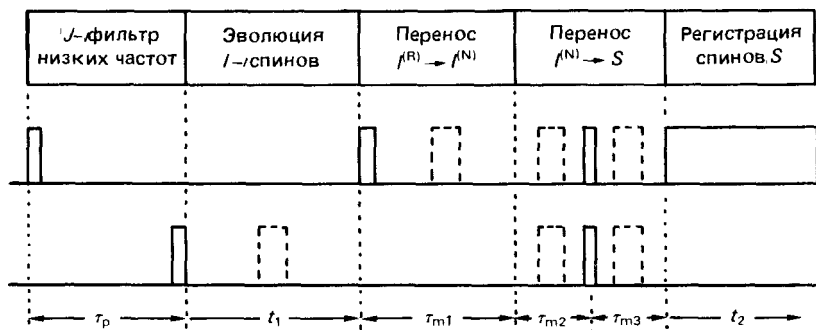


Рис. 8.5.7. Импульсная последовательность для гетероядерного эстафетного переноса когерентности от дальнего спина  $I_m^{(R)}$  на спин  $S_k$  через соседний спин  $I_l^{(N)}$  ( $I_m^{(R)} \rightarrow I_l^{(N)} \rightarrow S_k$ ), использующий одиночный  $\pi/2$ -импульс для переноса  $I_m^{(R)} \rightarrow I_l^{(N)}$  и последовательность типа INEPT для гетероядерного переноса  $I_l^{(N)} \rightarrow S_k$ . Специальный  $J$ -фильтр низких частот (см. текст) состоит из периода  $\tau_p$ , предшествующего периоду эволюции  $t_1$ . В этом интервале намагниченности соседних протонов  $I_l^{(N)}$  частично преобразуются в противофазную намагниченность относительно спина  $S_k$ , которая далее «очищается» с помощью  $(\pi/2)_{\pm x}$ -импульса, т. е. преобразуется в ненаблюдаемые гетероядерные нуль- и двухквантовые когерентности ( $2I_{ly}S_{kz} \rightarrow \pm 2I_{ly}S_{ky}$ ).



спектре эстафетного переноса можно устранить с помощью импульсной последовательности, изображенной на рис. 8.5.7 [8.42]. Эта схема основана на том, что константы прямого гетероядерного взаимодействия между соседними парами  $IS$  обычно намного больше, чем дальние константы (для  $^nJ_{CH}$  констант обычно на порядок). Поэтому намагниченность соседнего протона быстро расфазировается из-за  $^1J_{CH}$  в течение времени  $\tau_p$  и получающаяся в результате противофазная когерентность может быть перенесена в ненаблюдаемую гетероядерную двухспиновую когерентность с помощью  $(\pi/2)_{\pm x}^S$ -импульса (например,  $2I_{Iy} S_{kz} \rightarrow \mp 2I_{Iy} S_{ky}$ ). Чередование фазы этого импульса предотвращает появление гетероядерной двухквантовой когерентности после более позднего импульса. Для того чтобы обеспечить хорошее подавление в широкой области констант скалярного взаимодействия, эту процедуру можно многократно повторять. При этом интервалы  $\tau_p$  желательно выбирать неодинаковыми. Заметим, что описанная процедура не влияет на намагниченность удаленных протонов с малыми дальними константами взаимодействия  $^nJ_{CH}$ ; отсюда происходит выражение « $J$ -фильтр низких частот». Экспериментальный спектр, полученный этим методом, показан на рис. 8.5.8, б.

Практическая трудность в гетероядерном эстафетном переносе типа  $I_m^{(R)} \rightarrow I_l^{(N)} \rightarrow S_k$  заключается в выборе фиксированной задержки  $\tau_{m1}$ , показанной на рис. 8.5.7. Эта задержка может быть эффективной лишь для одной протон-протонной константы взаимодействия  $J_{m1}$ , а для других протонных пар в системе перенос может быть неэффективным. Эту трудность можно преодолеть согласованным приращением времени смешивания  $\tau_{m1}$  одновременно с изменением периода эволюции [8.7, 8.41] по аналогии с «аккордеонной» спектроскопией, рассматриваемой в разд. 9.6.

### 8.5.5. Эксперименты с двойным переносом в гетероядерной корреляционной спектроскопии

В разд. 8.5.1 мы показали, что наибольшая чувствительность гетероядерных 2М-экспериментов достигается тогда, когда в подготовительном периоде когерентность сначала передается от спинов  $I$  с большим  $\gamma$  на спины  $S$  с малым  $\gamma$  и после периода эволюции вновь преобразуется в  $I$ -намагниченность.

В схеме, изображенной на рис. 8.5.9, а,  $S$ -намагниченность увеличивается просто за счет насыщения  $I$ -спинов. Получающийся при этом эффект Оверхаузера определяется гиромагнитными отношениями и временами корреляции движений, но не зависит от величины скалярных взаимодействий [8.9, 8.10]. По сравнению со схемой на

рис. 8.5.3, *a* гамильтонианы, которые эффективны в периодах эволюции и регистрации [см. выражения (8.5.4)], обмениваются. Чтобы получить спектры без  $\mathcal{H}_{IS}$ -расщеплений, базовая схема, приведенная на рис. 8.5.9, *a*, может быть модифицирована по аналогии с рис. 8.5.3, *б—г*.

Как показано в разд. 4.5.2, РЧ-импульсы подготавливающей последовательности в схеме на рис. 8.5.9, *б* переносят когерентность  $I^\pm$  в одноквантовую когерентность  $S^\pm$ . В течение периода эволюции  $(\pi)^I$ -импульс рефокусирует взаимодействия  $\mathcal{H}_{IS}$  и для регистрации когерентность переносится обратно в наблюдаемую  $I$ -намагниченность.

Эксперимент такого типа был выполнен для косвенной регистрации спектров азота-15 и ртути-199 [8.12, 8.89, 8.118, 8.119]. Такой же подход может быть использован для наблюдения эволюции многоквантовой когерентности спинов  $S$  в системах с квадрупольными спи-

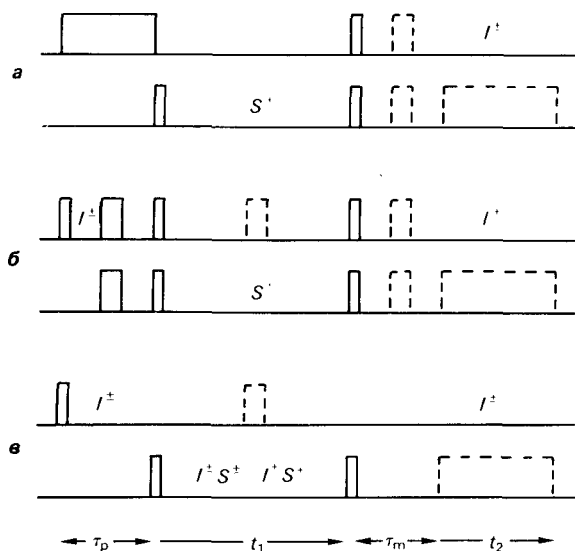


Рис. 8.5.9. Импульсные последовательности для гетероядерной корреляционной 2М-спектроскопии с двойным переносом между спинами  $I$  и  $S$ . *a* — некогерентный перенос продольной поляризации  $I_z \rightarrow S_z$  в результате проявления обычного эффекта Оверхаузера, после которого возбуждается  $S$ -когерентность, которая переносится парой РЧ-импульсов после периода эволюции в наблюдаемую  $I$ -намагниченность [8.9]; *б* — когерентный перенос РЧ-импульсами  $I$ -намагниченности в одноквантовую  $S$ -когерентность, эволюция и перенос от  $S$  на  $I$  [8.12]; *в* — перенос  $I$ -намагниченности в гетероядерную нуль- и многоквантовую когерентности, эволюция и перенос в  $I$ -намагниченность [8.13, 8.81].

нами  $S \geq 1$  при условии, что имеется разрешенное скалярное или дипольное взаимодействие  $\mathcal{H}_{IS}$  [8.82, 8.86].

Корреляция спектров спинов  $I$  и  $S$  может быть также получена путем наблюдения эволюции гетероядерных нуль- и двухквантовой когерентностей ( $I^\pm S^\mp$  и  $I^\pm S^\pm$  соответственно). Последовательность на рис. 8.5.9, в представляет собой одну из возможных реализаций [8.13, 8.120, 8.121], которая является упрощенной формой последовательности, первоначально предложенной Мюллером [8.81].

В течение подготовительного интервала  $\tau_p$  (рис. 8.5.9, в) намагниченность спинов  $I$  расфазировается под действием гетероядерного взаимодействия  $-I_{ky} \rightarrow 2I_{kx} S_{mz}$ . Приложение  $(\pi/2)_x$ -импульса преобразует это слагаемое в наложение нуль- и двухквантовой когерентностей:

$$-2I_{kx} S_{my} = -\frac{1}{2i} [(I_k^+ S_m^+ - I_k^- S_m^-) - (I_k^+ S_m^- - I_k^- S_m^+)]. \quad (8.5.14)$$

В двухспиновой системе четыре члена правой части этого выражения эволюционируют с эффективными химическими сдвигами соответственно  $\Omega_I + \Omega_S$ ,  $-(\Omega_I + \Omega_S)$ ,  $\Omega_I - \Omega_S$  и  $-(\Omega_I - \Omega_S)$ . При приложении  $(\pi)_I$ -импульса в середине периода эволюции эти нуль- и двухквантовые члены могут быть взаимно преобразованы так, что в результате эффективный гамильтониан оказывается зависимым только от сдвига  $\Omega_S$  спина  $S$  [8.81]. Последним  $(\pi/2)_S$ -импульсом в последовательности гетероядерная двухспиновая когерентность преобразуется в наблюдаемую  $I$ -намагниченность.

Если выделить, скажем, гетероядерную нульквантовую когерентность соответствующим циклированием фазы и выбором пути переноса, то мы получим 2М-спектры с сигналами при  $\omega_1 = \pm (\Omega_I - \Omega_S)$  и  $\omega_2 = \Omega_I$ . С помощью методов сдвига и коррекции наложений (см. разд. 6.6.1) такие спектры могут быть преобразованы в спектры корреляции сдвигов с  $(\omega_1, \omega_2) = (\Omega_I, \Omega_S)$ . Аналогичное преобразование можно независимо применять к гетероядерным двухквантовым компонентам [8.13]. На рис. 8.5.10 показан спектр корреляции сдвигов протонов и азота-15, полученный таким способом. В больших системах на гетероядерные когерентности влияют константы взаимодействия с дальними протонами, что позволяет получить мультиплетные структуры отдельных фрагментов в больших схемах взаимодействия [8.90]. Обсуждение подобных экспериментов для жидкокристаллической фазы можно найти в работах [8.35, 8.99].

Хотя с помощью методов, использующих двойной перенос типа  $I \rightarrow S \rightarrow I$ , можно достичь значительного увеличения чувствительности, их недостатком является то, что они требуют подавления  $I$ -намагниченности, не участвующей в переносе. Поэтому эти методы

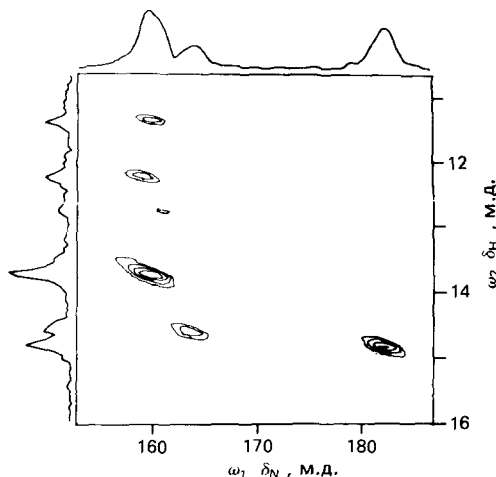


Рис. 8.5.10. Корреляционный спектр гетероядерных протон — азот-15 сдвигов 0,7 мМ раствора tRNA<sup>Met</sup>, меченого 65%  $^{15}\text{N}$  в положении N3 всех оснований производных уридина, полученный с помощью последовательности, изображенной на рис. 8.5.9, в, с развязкой в течение времени  $t_2$ , но без  $(\pi)^t$ -импульса в периоде эволюции. Циклированием фазы были выделены сигналы, связанные только с гетероядерной двухквантовой когерентностью, и с помощью метода сдвига матрицы данных (разд. 6.6.1) были удалены протонные сдвиги из  $\omega_1$ -области. Спектр получен при накоплении сигнала в течение 6 ч от образца объемом 200 мкл. (Из работы [[8.13].])

наиболее подходят для ядер S с малыми гиромагнитными отношениями и с не слишком низким естественным содержанием.

### 8.5.6. Гетероядерная корреляция в твердых телах

Преимущества гетероядерной корреляционной 2М-спектроскопии могут быть использованы также для исследования твердых образцов. Однако гомоядерное диполь-дипольное взаимодействие серьезно ограничивает достижимое разрешение и приводит к быстрой спиновой диффузии для спинов I. Поэтому трудно добиться переноса между соседними спинами I и S. Особое внимание следует уделять подавлению гомо- и гетероядерных дипольных взаимодействий в течение периодов эволюции и регистрации, а также подавлению гомоядерных взаимодействий за время переноса когерентности. Для удовлетворения этих требований необходимо использовать многоимпульсные последовательности в течение всех трех периодов [8.98, 8.99]. Один из возможных вариантов показан на рис. 8.5.11: протонная намагниченность эволюционирует в течение  $t_1$  под действием непрерывной последовательности BLEW-12 [8.112], в то время как ядра

$S$  развязываются последовательностью WALTZ-8 [8.111], что приводит к следующему эффективному гамильтониану в течение периода эволюции:

$$\mathcal{H}^{(e)} = \kappa (\mathcal{H}_{ZI}^{\text{изо}} + \mathcal{H}_{ZI}^{\text{аниз}}) \quad (8.5.15)$$

где масштабный множитель  $\kappa$  равен 0,475 для последовательности BLEW-12, использованной в экспериментах, описываемых ниже. Как показано на рис. 8.5.11, в интервале смешивания с помощью непрерывной изотропной смешивающей последовательности (WIM-24) намагниченность может быть перенесена одновременно на ядра  $I$  и  $S$ , что приводит к смешивающему гамильтониану

$$\mathcal{H}^{(m)} = D_{IS} \mathbf{I} \cdot \mathbf{S}, \quad (8.5.16)$$

где

$$D_{IS} = \frac{1}{3} \kappa b_{IS} (3 \cos^2 \theta_{IS} - 1).$$

Наряду с подавлением зеемановских членов  $\mathcal{H}_{ZI}$  и  $\mathcal{H}_{ZS}$  эта изотропная смешивающая последовательность необходима для подавления взаимодействий  $\mathcal{H}_{II}$ . В двухспиновой системе компонента  $I_\alpha$  ( $\alpha = x, y$  или  $z$ ) преобразуется под действием изотропного смешивающего гамильтониана:

$$\begin{aligned} I_\alpha &\xrightarrow{\mathcal{H}^{(m)} \tau_m} \frac{1}{2} I_\alpha [1 + \cos(D_{IS} \tau_m)] + \\ &+ \frac{1}{2} S_\alpha [1 - \cos(D_{IS} \tau_m)] + \\ &+ (I_\beta S_\gamma - I_\gamma S_\beta) \sin(D_{IS} \tau_m). \end{aligned} \quad (8.5.17)$$

В твердых телах с широким набором взаимодействий осцилляции быстро затухают и устанавливается стационарное состояние  $(1/2)(I_\alpha + S_\alpha)$  [8.98]. Заметим, что это равносильно переносу комплексной намагниченности  $I^+ = I_x + iI_y \rightarrow S^+ = S_x + iS_y$ , т. е. характер вращения сохраняется без применения циклирования фазы. На последней стадии импульсной последовательности на рис. 8.5.11 наблюдается  $S$ -намагниченность с обычной  $I$ -развязкой:

$$\mathcal{H}^{(d)} = \mathcal{H}_{ZS}^{\text{изо}} + \mathcal{H}_{ZS}^{\text{аниз}} + [\mathcal{H}_{SS}]. \quad (8.5.18)$$

Применительно к монокристаллам [8.103] эксперименты такого типа позволяют коррелировать тензоры химического экранирования связанных (т. е. соседних) спинов  $I$  и  $S$ .

В общепринятых экспериментах усреднение в спиновом пространстве, достигаемое импульсной последовательностью, сочетается с

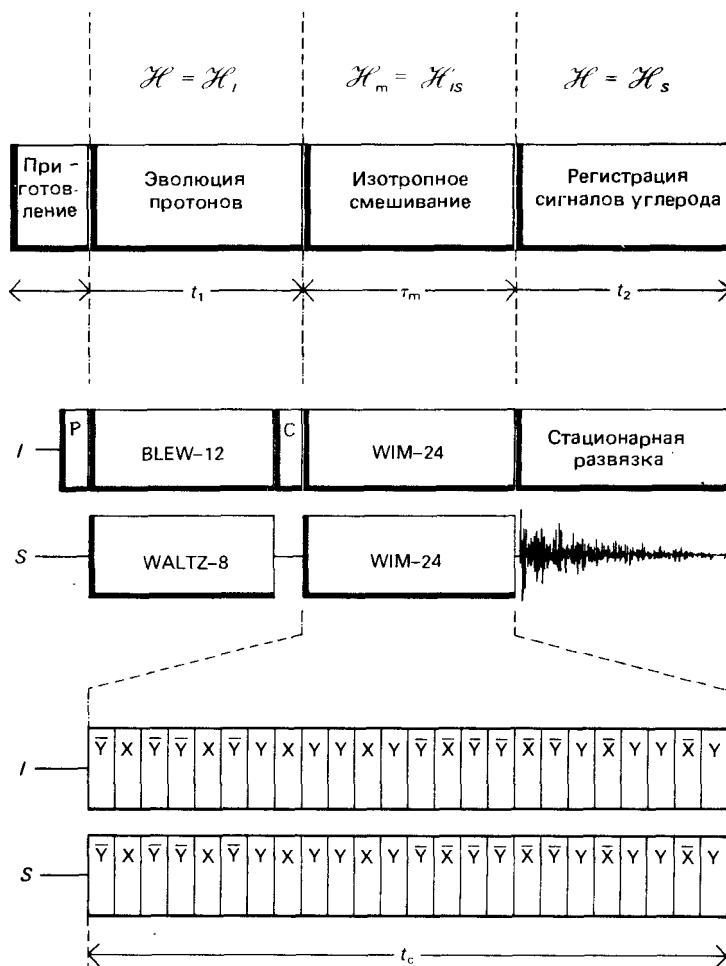


Рис. 8.5.11. Импульсные схемы для корреляции гетероядерных сдвигов в твердых телах. В периоде эволюции гомоядерное дипольное взаимодействие подавляется многоимпульсной схемой, такой, как последовательность BLEW-12 [8.122], в то время как спины углерода-13 развязаны широкополосной схемой WALTZ-8 [8.111]. Реальный перенос когерентности от  $I$  на  $S$  обусловлен действием изотропного смешивающего гамильтониана, определяемого показанной на рисунке импульсной последовательностью WIM-24. Наконец, сигнал ядер  $S$  регистрируется в присутствии обычной мощной  $I$ -спиновой развязки. Поскольку эффективная ось вращения под действием последовательности BLEW наклонена под углом  $63^\circ$  относительно оси  $z$ , в схему включены подготовительный импульс  $P$  и компенсирующий импульс  $C$ . (Из работы [8.98].)

пространственным усреднением с помощью вращения образца под магическим углом. Если вращение достаточно быстрое, то можно пренебречь анизотропными членами в  $\mathcal{H}^{(e)}$  и  $\mathcal{H}^{(d)}$  и гетероядерный 2М-спектр сильно напоминает спектры, получаемые в изотропной среде, поскольку в них проявляются только изотропные химические сдвиги [8.98, 8.104].

Преимущества этого подхода проявляются на спектре, изображенном на рис. 8.5.12. Четыре углеродных атома в поликристаллическом образце треонина дают хорошо разрешенные изотропные сдвиги  $^{13}\text{C}$

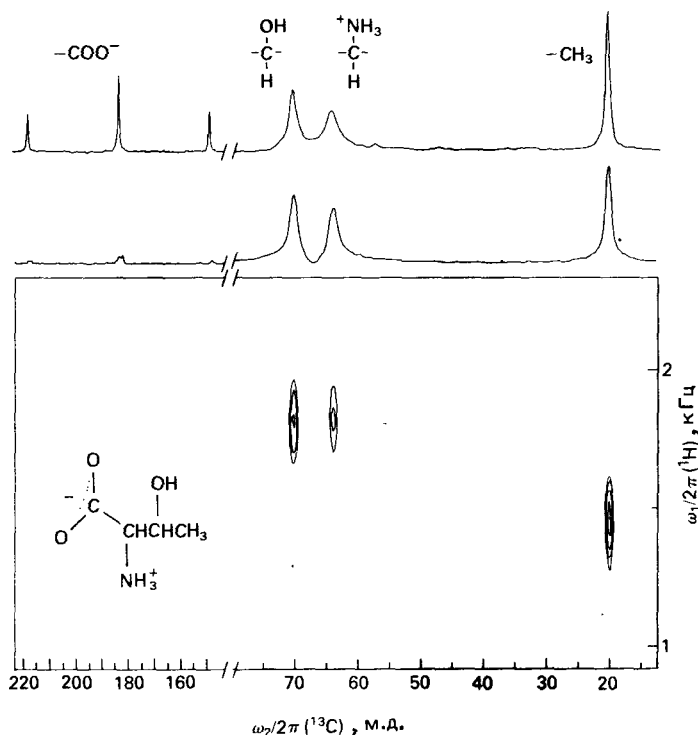


Рис. 8.5.12. Гетероядерный протон-углеродный корреляционный спектр поликристаллического порошка треонина, полученный с помощью последовательности, изображенной на рис. 8.5.11, в комбинации с вращением на частоте 2,6 кГц под магическим углом. В  $\omega_1$ - и  $\omega_2$ -областях проявляются лишь изотропные сдвиги соответственно протонов и углеродов. Сигналы показывают, что перенос  $I \rightarrow S$  осуществляется главным образом между соседними спинными и отсутствует в случае карбоксильной группы. Верхний спектр представляет собой обычный 1М-спектр углерода-13 (полученный с кросс-поляризацией и вращением под магическим углом; видны боковые полосы от вращения сигнала  $\text{COO}^-$ ). Второе сечение представляет собой проекцию 2М-спектра. (Из работы [8.98].)

в  $\omega_2$ -области, в то время как только два различающихся протонных сдвига, которые принадлежат  $\text{CH}_3$  и перекрывающимся  $\text{C}^\alpha\text{H}$  и  $\text{C}^\beta\text{H}$  протонным резонансам, могут быть разрешены в  $\omega_1$ -области. Очевидно, что можно было бы расшифровать довольно сложные спектры. Это дает значительные преимущества по сравнению с непосредственным наблюдением распространенных спинов при использовании дипольной развязки, когда трудно достичь разрешения более чем нескольких резонансов.

В гетероядерных системах с распространенными ядрами  $I = 1/2$  и редкими ядрами  $S \geq 1$  для переноса когерентности от одноквантовых переходов спинов  $I$  в (гомоядерную) многоквантовую когерентность спинов  $S$  можно использовать кросс-поляризацию (разд. 4.5.1). Этот метод лучше всего подходит для ядер с малой чувствительностью, таких, как  $^{14}\text{N}$  [8.101, 8.102]. Для расчета эффективной РЧ-частоты нутаций условие Хартманна — Хана должно быть видоизменено следующим образом:

$$[\omega_{1I}^2 + (\Delta\omega_I)^2]^{\frac{1}{2}} = [(\omega_{1S}^2/\omega_Q)^2 + (2\Delta\omega_S)^2]^{\frac{1}{2}}, \quad (8.5.19)$$

где  $\omega_{1I} = -\gamma_I B_{1I}$  и  $\omega_{1S} = -\gamma_S B_{1S}$  — мощности РЧ-поля,  $\Delta\omega_I$  и  $\Delta\omega_S$  — расстройки, а  $\omega_Q$  — половина квадрупольного расщепления в  $S$ -спектре. Когда эффективные поля отвечают условию (8.5.19), скорость переноса максимальна. В многоквантовых экспериментах важно учитывать то, что как скорость переноса  $T_{IS}^{-1}$ , так и скорость многоквантового спада  $T_{1q}^{-1}$  увеличиваются по сравнению с аналогичными одноквантовыми экспериментами. Можно показать, что при

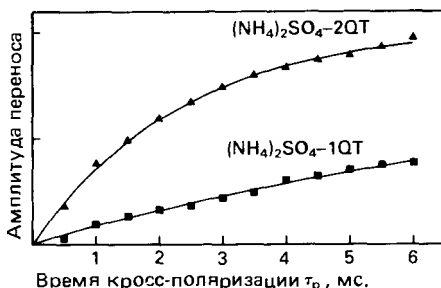


Рис. 8.5.13. Сравнение одно- и двухквантовой кросс-поляризации. Интенсивности сигналов после двойной кросс-поляризации ( $^1\text{H} \rightarrow ^{14}\text{N} \rightarrow ^1\text{H}$ ) показаны в зависимости от времени кросс-поляризации для одно- и двухквантовой кросс-поляризации в монокристалле  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ . В обоих случаях условие согласования Хартманна — Хана выполнено приблизительно. (Из работы [8.101].)

одинаковых эффективных РЧ-полях и углах наклона выполняется следующее равенство:

$$(T_{IS}^{2QT})^{-1} = 4(T_{IS}^{1QT})^{-1}. \quad (8.5.20)$$

Эти теоретические предсказания проверены экспериментально для одно- и двухквантовой кросс-поляризации между протонами и азотом-14 в монокристаллах (рис. 8.5.13).

## Изучение динамических процессов с помощью обменной 2М-спектроскопии

Изучение динамических процессов, таких, как химический обмен, кросс-релаксация, ядерный эффект Оверхаузера, спиновая диффузия и кросс-поляризация с помощью 2М-спектроскопии имеет ряд преимуществ по сравнению с 1М-методами, рассмотренными в разд. 4.6.1.4, в частности когда происходящие одновременно процессы переплетаются в сложную схему обмена. Двумерные методы наиболее полезны для изучения медленных динамических процессов, скорость которых мала и практически не влияет на форму линии. Поэтому обменная 2М-спектроскопия пригодна для исследования кросс-релаксации (нестационарный эффект Оверхаузера) и спиновой диффузии в твердых телах. Применительно к химическому обмену обменные 2М-спектры дают наибольшую информацию при температурах, при которых скорость обмена велика по сравнению с продольной релаксацией и мала по сравнению со спектральными параметрами, которые изменяются при обмене.

### 9.1. Перенос поляризации в одно- и двумерном методе

Обменная 2М-спектроскопия [9.1, 9.2] основана на том, что если продольную намагниченность в различных позициях сначала «пометить» по частоте, то можно проследить за путем переноса этой намагниченности в результате обмена. При этом намагниченность приводится в неравновесное состояние, в то время как концентрация молекул в различных положениях, между которыми происходит обмен, в течение всего эксперимента остается в динамическом равновесии.

Рассмотрим основную последовательность, изображенную на рис. 9.1.1, а. При помощи пары неселективных  $\pi/2$ -импульсов, разделенных временем эволюции  $t_1$ , к началу времени смешивания  $\tau_m$  создаются неравновесные населенности. Для наглядности будем рассматривать *химический* обмен между двумя положениями с одинаковыми концентрациями ( $k_{AB} = k_{BA} = k$ ) и скоростями спин-решеточной ( $R_1^A = R_1^B = R_1$ ) и поперечной релаксации ( $T_2^A = T_2^B = T_2$ ). Поперечная намагниченность, созданная начальным  $(\pi/2)_y$ -импульсом, свободно прецессирует в интервале времени  $t_1$ .

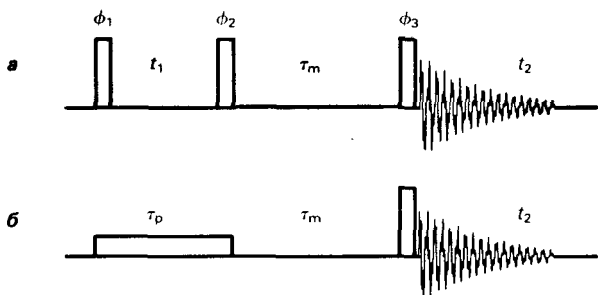


Рис. 9.1.1. *а* — основная последовательность для обменной 2М-спектроскопии ( $t_1$  и  $t_2$  — периоды эволюции и регистрации); время обмена  $\tau_m$  в 2М-эксперименте обычно поддерживается постоянным; *б* — соответствующая последовательность импульсов, используемая в 1М-спектроскопии для изучения медленного химического обмена, в которой осуществляется селективная инверсия с последующим восстановлением (см. также разд. 4.6.1.4).

Если обмен медленный, то его влиянием на форму линии в течение  $t_1$  можно пренебречь и компоненты комплексной намагниченности можно записать в виде [см. уравнение (4.2.16)]

$$\begin{aligned} M_A^+(t_1) &= M_{A0} \exp\{i\Omega_A t_1 - t_1/T_2\}, \\ M_B^+(t_1) &= M_{B0} \exp\{i\Omega_B t_1 - t_1/T_2\}. \end{aligned} \quad (9.1.1)$$

Если второй импульс на рис. 9.1.1, *а* прикладывается вдоль оси  $y$ , то вещественные компоненты поперечной намагниченности преобразуются в продольную намагниченность

$$\begin{aligned} M_{Az}(\tau_m = 0) &= -M_{A0} \cos \Omega_A t_1 \exp\{-t_1/T_2\}, \\ M_{Bz}(\tau_m = 0) &= -M_{B0} \cos \Omega_B t_1 \exp\{-t_1/T_2\}. \end{aligned} \quad (9.1.2)$$

Этот импульс не изменяет  $y$ -компоненту намагниченности, она обычно разрушается неоднородным магнитным полем или уничтожается циклированием фазы. В случае когда второй импульс неточно равен  $\pi/2$ , желательно, чтобы вклады от намагниченности, которая за  $t_1$  восстанавливается к  $M_{A0}$  и  $M_{B0}$ , уничтожались изменением фазы (подавление аксиальных пиков, которые мы рассмотрим в разд. 9.2).

Промодулированные по  $t_1$  продольные компоненты в выражении (9.1.2) передаются за счет химического обмена или кросс-релаксации из одного состояния в другое, а процессы спин-решеточной релаксации, как будет показано в разд. 9.3, ослабляют память о начальной метке (модуляцию по  $t_1$ ):

$$\begin{aligned}
M_{Az}(\tau_m) &= M_{Az}(\tau_m = 0) \frac{1}{2} [1 + \exp\{-2k\tau_m\}] \exp\{-\tau_m/T_1\} + \\
&\quad + M_{Bz}(\tau_m = 0) \frac{1}{2} [1 - \exp\{-2k\tau_m\}] \exp\{-\tau_m/T_1\}, \\
M_{Bz}(\tau_m) &= M_{Az}(\tau_m = 0) \frac{1}{2} [1 - \exp\{-2k\tau_m\}] \exp\{-\tau_m/T_1\} + \\
&\quad + M_{Bz}(\tau_m = 0) \frac{1}{2} [1 + \exp\{-2k\tau_m\}] \exp\{-\tau_m/T_1\}, \quad (9.1.3)
\end{aligned}$$

где  $k$  — константа скорости обмена. Последний  $(\pi/2)_y$ -импульс переводит эти продольные компоненты в наблюдаемую поперечную намагниченность. После 2М-фурье-преобразования на спектре появятся кросс-пики при  $(\omega_1, \omega_2) = (\Omega_A, \Omega_B)$  с интегральной интенсивностью  $I_{BA}(\tau_m)$ , если компоненты намагниченности, прецессировавшие с частотой  $\Omega_A$  в течение  $t_1$ , продолжают прецессию с частотой  $\Omega_B$  в период  $t_2$ . Амплитуды  $I_{kl}(\tau_m)$  диагональных и кросс-пиков зависят от равновесной намагниченности  $M_{j0}$  и от коэффициентов смешивания  $a_{kl}(\tau_m)$ :

$$\begin{aligned}
I_{AA}(\tau_m) &= a_{AA}(\tau_m) M_{A0}, \\
I_{BB}(\tau_m) &= a_{BB}(\tau_m) M_{B0}, \\
I_{AB}(\tau_m) &= a_{AB}(\tau_m) M_{B0}, \\
I_{BA}(\tau_m) &= a_{BA}(\tau_m) M_{A0}. \quad (9.1.4)
\end{aligned}$$

Коэффициенты смешивания определяются выражениями (9.1.3):

$$\begin{aligned}
a_{AA}(\tau_m) &= a_{BB}(\tau_m) = \frac{1}{2} [1 + \exp\{-2k\tau_m\}] \exp\{-\tau_m/T_1\}, \\
a_{AB}(\tau_m) &= a_{BA}(\tau_m) = \frac{1}{2} [1 - \exp\{-2k\tau_m\}] \exp\{-\tau_m/T_1\}. \quad (9.1.5)
\end{aligned}$$

На рисунке 9.1.2 схематически показаны пути переноса намагниченности, приводящие к появлению диагональных и кросс-пиков. Заметим, что для систем без разрешенного спин-спинового взаимодействия сам факт появления кросс-пиков достаточен для доказательства того, что происходит обмен.

Для обсуждаемого здесь случая обмена между двумя симметричными положениями с  $M_{A0} = M_{B0}$  константа скорости обмена может быть найдена из отношения интенсивностей пиков

$$\frac{I_{AA}}{I_{AB}} = \frac{a_{AA}}{a_{AB}} = \frac{1 + \exp\{-2k\tau_m\}}{1 - \exp\{-2k\tau_m\}} \approx \frac{1 - k\tau_m}{k\tau_m}. \quad (9.1.6)$$

Последнее уравнение справедливо в рамках приближения начальной скорости [9.3].

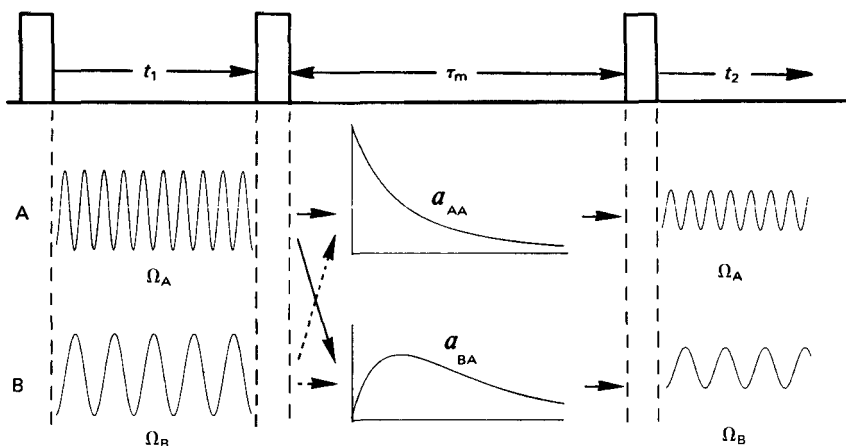


Рис. 9.1.2. Перенос «меченой» по частоте продольной поляризации в обменной 2М-спектроскопии для симметричных систем с двумя положениями. Амплитуды диагональных пиков, пропорциональные величинам  $a_{AA}(\tau_m) = a_{BB}(\tau_m)$ , определяются выражениями (9.1.5) и уменьшаются биэкспоненциально, в то время как амплитуды кросс-пиков, пропорциональные  $a_{BA}(\tau_m) = a_{AB}(\tau_m)$  сначала увеличиваются благодаря обмену, а затем за счет спин-решеточной релаксации уменьшаются.

В разд. 9.3 будет показано, что эти выражения могут быть обобщены на случай обмена между многими состояниями, когда одновременно происходит химический обмен и кросс-релаксация.

Полезно сравнить обменный 2М-метод, соответствующий схеме на рис. 9.1.1, а, с обычным 1М-методом переноса намагниченности, который схематически показан на рис. 9.1.1, б и был рассмотрен в разд. 4.6.1.4. В одномерном случае используется селективный  $\pi$ -импульс с частотой  $\Omega_A$  для инверсии поляризации  $M_{Az}$  в одном заданном состоянии. Перенос и восстановление регистрируются точно так же, как и в обменной 2М-спектроскопии, а именно с помощью неселективного импульса. Оба метода применимы для изучения медленных процессов обмена.

Наиболее очевидное преимущество 2М-эксперимента заключается в возможности изучения сложных путей обмена между многими положениями: в то время как при использовании 1М-метода придется инвертировать намагниченность в каждом состоянии по очереди, в двумерном случае один эксперимент позволяет промодулировать намагниченность во всех состояниях. Хотя в 2М-методе требуется большое число измерений с различными значениями  $t_1$ , но за счет того, что все процессы изучаются одновременно, достигается значительный выигрыш в чувствительности.

Селективность возбуждения как в одномерном, так и в двумерном экспериментах определяется длительностью подготовительного периода  $t_1^{\max}$  на рис. 9.1.1, а или  $\tau_p$  на рис. 9.1.1, б. Однако 2М-метод позволяет изучать частично перекрывающиеся спектры, для которых селективное возбуждение невозможно. Кроме того, если в одномерном эксперименте селективный импульс имеет достаточно большую длительность, то необходимо учитывать процессы обмена во время этого импульса, так что разделение возбуждения и восстановления становится сложным. В 2М-эксперименте, наоборот, продольная намагниченность в течение  $t_1$  не представляет интереса, а обмен поперечных компонент на интервале  $t_1$  не влияет на интегральную интенсивность кросс-пиков; он лишь приводит к уширению линий (см. разд. 9.3). Второй  $\pi/2$ -импульс почти мгновенно создает неравновесные населенности, и с этого момента стартуют соответствующие процессы смешивания. Поскольку наблюдаемый перенос зеемановской поляризации начинается с четко определенных начальных условий, становится возможным определение скорости динамических процессов с повышенной точностью.

Третье преимущество 2М-метода проявляется тогда, когда динамические процессы изучаются в зависимости от времени смешивания  $\tau_m$  [9.3]. Строго говоря, систематическое изменение  $\tau_m$  приводит к тому, что оба метода превращаются в 3М-эксперименты: селективный эксперимент дает набор спектров  $S(\Omega_k, \tau_m, \omega)$  с варьируемыми параметрами  $\Omega_k$  и  $\tau_m$ , а 2М-метод дает набор 2М-спектров  $S(\omega_1, \tau_m, \omega_2)$ . В разд. 9.6 мы покажем, что в последнем случае время эксперимента и объем данных могут быть значительно уменьшены сведением трехмерного эксперимента к двумерному за счет одновременного синхронного варьирования  $t_1$  и  $\tau_m$ . Таким образом, систематическое варьирование  $\tau_m$  не слишком сильно увеличивает сложность 2М-эксперимента, по крайней мере в благоприятных случаях, в то время как в 1М-эксперименте вариация  $\tau_m$  делает его очень громоздким.

## 9.2. Выбор путей переноса когерентности

Основная трехимпульсная последовательность, используемая в обменной 2М-спектроскопии, может приводить к нежелательным когерентным эффектам, таким, как эстафетный перенос намагниченности (разд. 8.3.4), и к возбуждению многоквантовых переходов (разд. 8.4). Для того чтобы выделить процессы переноса продольной намагниченности, важно выбрать соответствующие пути переноса когерентности [9.4], как показано на рис. 9.2.1.

В период эволюции вклады от продольной намагниченности, ко-

торые дают немодулированные продольные пики с  $\omega_1 = 0$ , должны быть подавлены. Пики чистого 2М-поглощения могут быть получены, если в течение времени  $t_1$  сохраняются две составляющие с квантовой когерентностью  $p = \pm 1$  (сплошная и штриховая линии на рис. 9.2.1).

В период смешивания важно уничтожить все вклады квантовой когерентности с  $p = \pm 1$ . В системах с разрешенным скалярным или дипольным взаимодействием следует дополнительно позаботиться об уничтожении квантовой когерентности с  $p = \pm 2, p = \pm 3, \dots$ . В системах связанных спинов выделяемый порядок когерентности  $p = 0$  вдобавок к интересующей нас продольной зеемановской поляризации (представленной компонентами матрицы плотности, пропорциональными  $I_{kz}$ ) включает в себя как нежелательную нуль-квантовую когерентность (например,  $I_k^+ I_l^-$ ), так и продольную скалярную или дипольную упорядоченность (например,  $2I_{kz} I_{lz}$ ). Эти компоненты могут приводить к ложным сигналам, которые мы рассмотрим в разд. 9.4.2 — 9.4.4.

Для получения сигналов чистого 2М-поглощения надо выбрать пути переноса когерентности, которым отвечают следующие изменения магнитных квантовых чисел под действием трех импульсов (см. разд. 6.4):

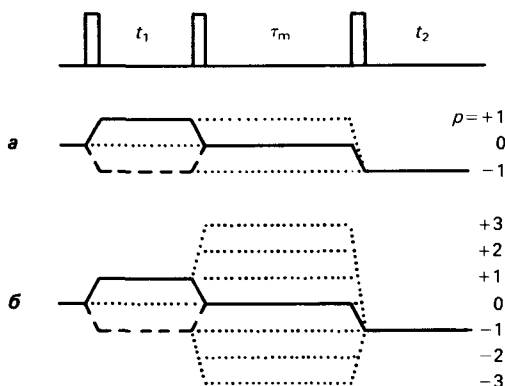


Рис. 9.2.1. Пути переноса когерентности в обменной 2М-спектроскопии. *а* — для систем без разрешенного спин-спинового взаимодействия; *б* — для систем взаимодействующих ядер с  $I = 1/2$ , число которых не более трех; сплошные линии изображают пути переноса, которые должны быть сохранены; для получения чистой формы линий чистого 2М-поглощения должны быть сохранены также «зеркально-симметричные» пути переноса, обозначенные штриховой линией. Пути переноса, указанные пунктирными линиями, должны быть подавлены (продольные члены во время  $t_1$ , одно- и многоквантовые пути переноса в течение времени  $\tau_m$ ).

$$\Delta p_1: -1, (0), +1, \quad (9.2.1a)$$

$$\Delta p_2: \text{селекция не требуется, поскольку } \sum_{i=1}^3 \Delta p_i = -1, \quad (9.2.1b)$$

$$\Delta p_3: (-p^{\max} - 1), \dots, (-2), -1, (0), \dots, (p^{\max} - 1), \quad (9.2.1в)$$

где в (9.2.1a) и (9.2.1в) все заключенные в скобки значения  $\Delta p$  должны быть уничтожены, а значения, выделенные полужирным шрифтом, должны быть сохранены. Этого можно добиться с помощью цикла из  $N_1 \cdot N_3 = 2(p^{\max} + 1)$  шагов. В табл. 9.2.1 представлены циклы [см. п. а) и б)] для систем без спин-спинового взаимодействия ( $p^{\max} = 1$ ) и со спин-спиновым взаимодействием с  $p^{\max} = 3$ .

Если мы имеем пики в режиме смешанной фазы или в представлении абсолютных значений, то выбор можно ограничить путями, указанными на рис. 9.2.1 сплошными линиями:

$$\Delta p_1 = (-1)(0)+1.$$

*Таблица 9.2.1. Фазовые циклы для обменной 2М-спектроскопии. Приращения фазы, пропорциональные времени (TRPI), необходимы только тогда, когда несущая частота находится внутри спектра*

- а) Для спиновых систем без спин-спинового взаимодействия ( $p^{\max} = 1$ ) выбор  $p = 0 \rightarrow \pm 1 \rightarrow 0 \rightarrow -1$  путей перехода для получения чистой 2М формы линии поглощения (см. рис. 9.2.1, а)

|                           |                             |                      |                             |
|---------------------------|-----------------------------|----------------------|-----------------------------|
| $\Delta p_1 = \pm 1$      | $\Delta p_2 = \text{любое}$ | $\Delta p_3 = \pm 1$ |                             |
| $\varphi_1 = \text{TRPI}$ | $\varphi_2 = 0$             | $\varphi_3 = 0$      | $\varphi^{\text{опор}} = 0$ |
| $= \pi + \text{TRPI}$     | $= 0$                       | $= 0$                | $= \pi$                     |
| $= \text{TRPI}$           | $= 0$                       | $= \pi$              | $= \pi$                     |
| $= \pi + \text{TRPI}$     | $= 0$                       | $= \pi$              | $= 0$                       |

- б) Для спиновых систем с  $p^{\max} = 3$ : выбор путей перехода  $p = 0 \rightarrow \pm 1 \rightarrow 0 \rightarrow -1$  для получения пика в режиме чистого 2М-поглощения (см. рис. 9.2.1, б)

|                           |                             |                   |                             |
|---------------------------|-----------------------------|-------------------|-----------------------------|
| $\Delta p_1 = \pm 1$      | $\Delta p_2 = \text{любое}$ | $\Delta p_3 = -1$ |                             |
| $\varphi_1 = \text{TRPI}$ | $\varphi_2 = 0$             | $\varphi_3 = 0$   | $\varphi^{\text{опор}} = 0$ |
| $= \pi + \text{TRPI}$     | $\neq 0$                    | $= 0$             | $= \pi$                     |
| $= \text{TRPI}$           | $= 0$                       | $= \pi/2$         | $= \pi/2$                   |
| $= \pi + \text{TRPI}$     | $= 0$                       | $= \pi/2$         | $= 3\pi/2$                  |
| $= \text{TRPI}$           | $= 0$                       | $= \pi$           | $= \pi$                     |
| $= \pi + \text{TRPI}$     | $= 0$                       | $= \pi$           | $= 0$                       |
| $= \text{TRPI}$           | $= 0$                       | $= 3\pi/2$        | $= 3\pi/2$                  |
| $= \pi + \text{TRPI}$     | $= 0$                       | $= 3\pi/2$        | $= \pi/2$                   |

Продолжение табл. 9.2.1.

в) Для систем с  $p^{\max} = 1$ : выбор пути перехода  $p = 0 \rightarrow +1 \rightarrow 0 \rightarrow -1$  для переноса комплексной намагниченности (приводит к пикам в моде смешанной фазы)

|                   |                             |                   |                             |
|-------------------|-----------------------------|-------------------|-----------------------------|
| $\Delta p_1 = +1$ | $\Delta p_2 = \text{любое}$ | $\Delta p_3 = -1$ |                             |
| $\varphi_1 = 0$   | $\varphi_2 = 0$             | $\varphi_3 = 0$   | $\varphi^{\text{опор}} = 0$ |
| $= 2\pi/3$        | $= 0$                       | $= 0$             | $= 4\pi/3$                  |
| $= 4\pi/3$        | $= 0$                       | $= 0$             | $= 2\pi/3$                  |
| $= 0$             | $= 0$                       | $= \pi$           | $= \pi$                     |
| $= 2\pi/3$        | $= 0$                       | $= \pi$           | $= \pi/3$                   |
| $= 4\pi/3$        | $= 0$                       | $= \pi$           | $= 5\pi/3$                  |

Это может быть достигнуто циклическим изменением фазы первого импульса с тремя приращениями по  $2\pi/3$  или, если такой шаг сложно реализовать, с приращениями в четыре шага по  $\pi/2$ . В любом случае полный фазовый цикл должен позволить перенести комплексную намагниченность, прецессировавшую на интервале  $t_1$ , к периоду регистрации. Это может показаться парадоксальным, поскольку продольная намагниченность в течение времени  $\tau_m$  является вещественной. В действительности компоненты  $M_x$  и  $M_y$  переносятся в последовательности экспериментов с циклированием фазы. В табл. 9.2.1 [п. в)] представлен также цикл фазы для систем без взаимодействия ( $p^{\max} = 1$ ).

### 9.3. Обмен и кросс-релаксация в системах с неразрешенным спин-спиновым взаимодействием

Рассмотрим систему с  $N$  состояниями, которые могут принадлежать либо одной молекуле, либо различным химическим соединениям [9.1, 9.5]. Эти состояния могут переходить друг в друга за счет химического обмена или взаимодействовать за счет внутри- или межмолекулярной кросс-релаксации. Каждое состояние  $l$  может состоять из  $n_l$  магнитно-эквивалентных ядер, однако временно предположим, что каких-либо разрешенных взаимодействий между ними не имеется. Поскольку в этом случае многоквантовые эффекты устраняются, динамику можно описать с помощью модифицированных классических уравнений Блоха (разд. 2.4.1).

Обозначим равновесную  $z$ -намагниченность  $N$ -состояний вектором  $\mathbf{M}_0$  с компонентами  $M_{l0} = n_l x_l M_0$ , которые пропорциональны числу эквивалентных ядер  $n_l$  в состоянии  $l$ , мольной доле  $x_l$  в хими-

ческом равновесии и равновесной намагниченности  $M_0$  одного моля спинов.

Если выбрать импульсную последовательность на рис. 9.1.1, *a*, то первый подготовительный  $(\pi/2)_y$ -импульс создает поперечную намагниченность вдоль (вещественной)  $x$ -оси:

$$\mathbf{M}^+(t_1 = 0) = \mathbf{M}_x(t_1 = 0) + i\mathbf{M}_y(t_1 = 0) = \mathbf{M}_0. \quad (9.3.1)$$

причем  $\mathbf{M}_y(t_1 = 0) = 0$ . Заметим, что эти величины являются векторами, т. е. представляют собой упорядоченные линейные массивы из  $N$  компонент, но они не связаны с каким-либо направлением в физическом пространстве. Эволюция комплексной поперечной намагниченности описывается следующей системой  $N$  дифференциальных уравнений [см. уравнение (2.4.20)]:

$$\frac{d}{dt}\mathbf{M}^+ = \mathbf{L}^+\mathbf{M}^+, \quad (9.3.2)$$

где

$$\mathbf{L}^+ = i\boldsymbol{\Omega} - \boldsymbol{\Lambda} + \mathbf{K}. \quad (9.3.3)$$

Диагональные матрицы  $\boldsymbol{\Omega}$  и  $\boldsymbol{\Lambda}$  содержат химические сдвиги  $\Omega_l$  и скорости поперечной релаксации  $\lambda_l = 1/T_{2l}$ , а кинетическая матрица  $\mathbf{K}$  описывает эффекты химического обмена. Прецессия на интервале  $t_1$  описывается уравнением

$$\mathbf{M}^+(t_1) = \exp\{\mathbf{L}^+t_1\} \mathbf{M}^+(t_1 = 0). \quad (9.3.4)$$

Это уравнение определяет прецессию с частотами химических сдвигов, уширение линий и их слияние в области промежуточных скоростей обмена.

Второй  $(\pi/2)_y$ -импульс последовательности на рис. 9.1.1, *a* переводит  $x$ -компоненту в продольную намагниченность

$$\mathbf{M}_z(\tau_m = 0) = -\text{Re}\{\mathbf{M}^+(t_1)\}. \quad (9.3.5)$$

Эволюция продольной намагниченности описывается уравнением (2.4.21):

$$\frac{d}{d\tau_m}\Delta\mathbf{M}_z(\tau_m) = \mathbf{L}\Delta\mathbf{M}_z(\tau_m) \quad (9.3.6)$$

где  $\Delta\mathbf{M}_z(\tau_m) = \mathbf{M}_z(\tau_m) - \mathbf{M}_0$  — отклонение намагниченности от теплового равновесия и  $\mathbf{L}$  — динамическая матрица:

$$\mathbf{L} = -\mathbf{R} + \mathbf{K}, \quad (9.3.7)$$

которая отражает эффекты спин-решеточной релаксации (диагональные элементы  $\mathbf{R}$  равны  $1/T_{1l}$ ), кросс-релаксации (недиагональ-

ные элементы  $\mathbf{R}$ ) и химический обмен (кинетическая матрица  $\mathbf{K}$ ). Связь элементов матрицы  $\mathbf{R}$  с вероятностями переходов  $W_{ij}$  определяется выражениями (9.7.1) — (9.7.12). Такое общее рассмотрение возможно благодаря формально одинаковому проявлению эффектов обмена и кросс-релаксации. На практике мы будем часто встречаться с ситуациями, когда одним из механизмов можно пренебречь. Так, при естественном содержании углерода-13 кросс-релаксация вследствие изотопного разбавления будет отсутствовать и становится возможным изучение только химического обмена.

Решение уравнения (9.3.6)

$$\mathbf{M}_z(\tau_m) = \mathbf{M}_0 + \exp\{\mathbf{L}\tau_m\}\Delta\mathbf{M}_z(\tau_m = 0) \quad (9.3.8)$$

показывает, что в течение времени  $\tau_m$  компоненты намагниченности восстанавливаются к равновесному значению  $\mathbf{M}_0$ . Последний  $(\pi/2)_y$ -импульс последовательности создает поперечную намагниченность

$$\mathbf{M}^+(t_2 = 0) = \mathbf{M}_z(\tau_m), \quad (9.3.9)$$

которая является вещественной величиной (т. е. направлена вдоль оси  $x$ ). Суммарную зависимость от времени можно записать в виде следующего выражения:

$$\mathbf{M}^+(t_1, \tau_m, t_2) = \exp\{\mathbf{L}^+t_2\} \left[ 1 - \exp\{\mathbf{L}\tau_m\}(\text{Re}[\exp\{\mathbf{L}^+t_1\}] + 1) \right] \mathbf{M}_0. \quad (9.3.10)$$

Члены, которые не зависят от  $t_1$ , приводят к так называемым аксиальным пикам с  $\omega_1 = 0$ . Они не содержат полезной информации и обычно уничтожаются варьированием фазы первого импульса и опорной фазы приемника (что равнозначно одной из форм разностной спектроскопии, см. табл. 9.2.1). Оставшаяся часть принимает вид

$$\mathbf{M}^+(t_1, \tau_m, t_2) = -\exp\{\mathbf{L}^+t_2\}\exp\{\mathbf{L}\tau_m\}\text{Re}[\exp\{\mathbf{L}^+t_1\}]\mathbf{M}_0. \quad (9.3.11)$$

Если вместо рассмотренного одиночного эксперимента провести цикл экспериментов со сдвигом фазы, то конечный результат будет заключаться в переносе как вещественной, так и мнимой компонент  $\mathbf{M}^+(t_1)$  (см. разд. 9.2), и в конечном счете мы приходим к следующему простому выражению:

$$\mathbf{M}^+(t_1, \tau_m, t_2) = -\exp\{\mathbf{L}^+t_2\}\exp\{\mathbf{L}\tau_m\}\exp\{\mathbf{L}^+t_1\}\mathbf{M}_0. \quad (9.3.12)$$

### 9.3.1. Медленный обмен

При медленном обмене перенос поперечной намагниченности из одного состояния в другое незначительно влияет на форму линии, и поэтому в периоды эволюции и регистрации вкладом матрицы обмена  $\mathbf{K}$  в динамическую матрицу  $\mathbf{L}^+$  в уравнении (9.3.3) можно пренебречь:

$$\mathbf{L}^{+(\text{медл})} = i\Omega - \Lambda. \quad (9.3.13)$$

В этом случае поперечные составляющие эволюционируют независимо друг от друга:

$$M_l^+(t_1) = \exp(i\Omega_l t_1 - \lambda_l t_1) M_{l0}, \quad (9.3.14)$$

как и предполагалось в выражениях (9.1.1). При этом сигнал во временной области принимает простой вид

$$s(t_1, \tau_m, t_2) = - \sum_k \sum_l \exp\{i\Omega_k t_2 - \lambda_k t_2\} [\exp\{\mathbf{L}\tau_m\}]_{kl} \times \\ \times \exp\{i\Omega_l t_1 - \lambda_l t_1\} M_{l0}. \quad (9.3.15)$$

После двумерного фурье-преобразования мы получаем следующее выражение для интегральной амплитуды сигнала с частотными координатами  $(\omega_1, \omega_2) = (\Omega_l, \Omega_k)$ :

$$I_{kl}(\tau_m) = a_{kl}(\tau_m) M_{l0}, \quad (9.3.16)$$

$$a_{kl}(\tau_m) = [\exp\{\mathbf{L}\tau_m\}]_{kl}. \quad (9.3.17)$$

Таким образом, 2М смешанный спектр представляет собой графическое изображение экспоненциального оператора смешивания.

### 9.3.2. Системы с двумя положениями

Для систем с обменом между двумя положениями выражение (9.3.17) можно вычислить аналитически. Динамическая матрица

$$\mathbf{L} = \begin{pmatrix} L_{AA} & L_{AB} \\ L_{BA} & L_{BB} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -K_{BA} - R_1^A & K_{AB} - R_{AB} \\ K_{BA} - R_{BA} & -K_{AB} - R_1^B \end{pmatrix} \quad (9.3.18)$$

имеет собственные значения

$$\lambda_{\pm} = -\sigma \pm D, \quad (9.3.19)$$

где

$$\sigma = -\frac{1}{2}(L_{AA} + L_{BB}) = \frac{1}{2}(K_{BA} + K_{AB} + R_1^A + R_1^B), \\ D = [\delta^2 + L_{AB}L_{BA}]^{\frac{1}{2}}, \\ \delta = -\frac{1}{2}(L_{AA} - L_{BB}) = \frac{1}{2}(K_{BA} - K_{AB} + R_1^A - R_1^B),$$

а  $K_{AB}$  — константа скорости реакции  $B \rightarrow A$  [см. выражение (2.4.12)]. Равновесная намагниченность  $M_{l0} = n_l x_l M_0$  пропорциональна числу  $n_l$  магнитно-эквивалентных ядер в состоянии  $l$  и мольной доле  $x_l$  ( $x_l = 1$  для чистой кросс-релаксации между двумя ядрами в одной молекуле;  $x_l = 0,5$  для симметричного химического обмена между двумя положениями). Интегральные интенсивности диагональных и кросс-пиков запишутся следующим образом:

$$I_{AA}(\tau_m) = \frac{1}{2} \left[ \left(1 - \frac{\delta}{D}\right) \exp\{(-\sigma + D)\tau_m\} + \left(1 + \frac{\delta}{D}\right) \exp\{(-\sigma - D)\tau_m\} \right] M_{A0}, \quad (9.3.20a)$$

$$I_{BB}(\tau_m) = \frac{1}{2} \left[ \left(1 + \frac{\delta}{D}\right) \exp\{(-\sigma + D)\tau_m\} + \left(1 - \frac{\delta}{D}\right) \exp\{(-\sigma - D)\tau_m\} \right] M_{B0}, \quad (9.3.20б)$$

$$I_{AB}(\tau_m) = I_{BA}(\tau_m) = \frac{1}{2} [\exp(-\sigma + D)\tau_m - \exp(-\sigma - D)\tau_m] \bar{M}, \quad (9.3.20в)$$

где

$$\bar{M} = M_{B0} \frac{L_{AB}}{D} = M_{A0} \frac{L_{BA}}{D}.$$

Заметим, что интегральные интенсивности кросс-пиков всегда одинаковы независимо от населенностей двух состояний. Эта симметрия обменных 2М-спектров относительно диагонали сохраняется и в системах с  $N$  состояниями.

Амплитуды пиков удобно записать через константу скорости переноса  $R_C$  и константу скорости потери суммарной намагниченности  $R_L$ :

$$\begin{aligned} R_C &= \lambda_+ - \lambda_- = 2D, \\ R_L &= -\lambda_+ = \sigma - D. \end{aligned} \quad (9.3.21)$$

При этом интенсивности запишутся в виде

$$I_{AA}(\tau_m) = \frac{1}{2} \left[ \left(1 - \frac{\delta}{D}\right) + \left(1 + \frac{\delta}{D}\right) \exp\{-R_C \tau_m\} \right] \exp\{-R_L \tau_m\} M_{A0}, \quad (9.3.22a)$$

$$I_{BB}(\tau_m) = \frac{1}{2} \left[ \left(1 + \frac{\delta}{D}\right) + \left(1 - \frac{\delta}{D}\right) \exp\{-R_C \tau_m\} \right] \exp\{-R_L \tau_m\} M_{B0}, \quad (9.3.22б)$$

$$I_{AB}(\tau_m) = I_{BA}(\tau_m) = \frac{1}{2} [1 - \exp\{-R_C \tau_m\}] \exp\{-R_L \tau_m\} \bar{M}. \quad (9.3.22в)$$

В симметричном случае при отсутствии кросс-релаксации мы имеем  $\delta = 0$ ,  $R_L = R_I = 1/T_1$  и  $R_C = 2k$ , и выражения (9.3.22) сводятся к выражениям (9.1.4).

### 9.3.3. Обмен между многими положениями

В системах со многими состояниями выражение (9.3.17) вычислить аналитически нельзя. Однако для достаточно коротких интервалов смешивания  $\tau_m$  в приближении начальной скорости можно получить приближенные выражения для амплитуд. Поскольку

$$\exp(\mathbf{L}\tau_m) \approx \mathbf{1} + \mathbf{L}\tau_m, \quad (9.3.23)$$

мы имеем

$$a_{kk}(\tau_m) = 1 + L_{kk}\tau_m, \quad (9.3.24a)$$

$$a_{kl}(\tau_m) = L_{kl}\tau_m. \quad (9.3.24b)$$

Таким образом, амплитуды кросс-пиков прямо пропорциональны соответствующим матричным элементам. В отсутствие кросс-релаксации (чистый химический обмен) константы скорости обмена получаются непосредственным образом:

$$\frac{a_{kl}(\tau_m)}{\tau_m} = \frac{I_{kl}(\tau_m)}{M_{l0}\tau_m} = K_{kl}, \quad (9.3.25)$$

в то время как в отсутствие обмена (например, эффект Оверхаузера между нелабильными протонами) амплитуды кросс-пиков дают информацию о скоростях кросс-релаксации:

$$\frac{a_{kl}(\tau_m)}{\tau_m} = \frac{I_{kl}(\tau_m)}{M_{l0}\tau_m} = R_{kl}. \quad (9.3.26)$$

При увеличении интервала смешивания  $\tau_m$  приближение начальной скорости становится недостаточным, и в разложении  $\exp(\mathbf{L}\tau_m)$  необходимо учитывать члены более высоких порядков:

$$I_{kl} = \left[ L_{kl}\tau_m + \frac{1}{2} \sum_j L_{kj}L_{jl}\tau_m^2 + \frac{1}{6} \sum_j \sum_i L_{kj}L_{ji}L_{il}\tau_m^3 + \dots \right] M_{l0}. \quad (9.3.27)$$

Квадратичные члены соответствуют переносу продольной намагниченности в два этапа: сначала от  $M_l$  к  $M_j$ , а затем от  $M_j$  к  $M_k$ . Кубические члены соответствуют переносу  $M_l \rightarrow M_i \rightarrow M_j \rightarrow M_k$ . Большие времена смешивания уже не дают очевидной картины индивидуальных путей переноса поляризации, а скорее отображают суммарный перенос поляризации от  $M_l$  к  $M_k$  по всем возможным путям.

## 9.4. Обменная 2М-спектроскопия в системах со спин-спиновым взаимодействием

До сих пор основные принципы обменной 2М-спектроскопии мы рассматривали с точки зрения классической намагниченности. Такое рассмотрение справедливо только при отсутствии гомоядерного спин-спинового взаимодействия. В системах со скалярным или дипольным спин-спиновым взаимодействием могут проявляться эффекты переноса когерентности, включающие одно-, нуль- и многоквантовую когерентность [9.6, 9.7]. Наряду с некогерентным переносом продольной намагниченности при обмене или кросс-релаксации может быть перенесена поперечная намагниченность между спидами, связанными спин-спиновым взаимодействием, аналогично экспериментам, описанным в гл. 8. На качественном уровне эти эффекты можно объяснить, рассматривая пути переноса когерентности (разд. 9.2). Всегда можно сконструировать способы выбора путей переноса когерентности (циклирование фазы, импульсы градиентов поля и т. п.) таким образом, чтобы в период  $\tau_m$  исключить все составляющие с порядком  $p \neq 0$ . Другими словами, все процессы одно- и многоквантового переноса когерентности можно подавить. Для измерения миграции продольной намагниченности (зеэмановской поляризации, представленной элементом оператора плотности  $I_{kz}$ ) порядок  $p = 0$  на интервале смешивания  $\tau_m$  должен быть сохранен. Это означает, что нульквантовая когерентность (т. е. члены типа  $I_k^\pm I_l^\mp$ ,  $I_k^\pm I_l^\mp I_{mz}$ ,  $I_k^\pm I_l^\mp I_m^\pm I_n^\mp$ , ...) и элементы, отвечающие за продольный скалярный или дипольный порядок (члены типа  $2I_{kz}I_{lz}$ ,  $4I_{kz}I_{lz}I_{mz}$ , ...), тоже сохраняются. В обменной 2М-спектроскопии эти элементы обычно нежелательны, поскольку они приводят к появлению дополнительных сигналов, называемых  $J$ -кросс-пиками [9.6], и эти пики перекрываются с истинными обменными кросс-пиками. В разд. 9.4.4 рассматриваются некоторые способы устранения этих паразитных сигналов, связанных с переносом когерентности.

### 9.4.1. Рассмотрение с помощью оператора плотности

Оператор плотности в системах с химическим обменом рассматривается в разд. 2.4. Обратимся к системам, находящимся в динамическом химическом равновесии, и положим для простоты, что спиновая система является слабо связанной [9.6]. Обсудим предельный случай медленного обмена, когда химические превращения имеют

значение только в течение относительно продолжительного времени смешивания  $\tau_m$ .

Рассмотрим двухспиновую систему, к которой приложена импульсная последовательность  $(\pi/2)_y - t_1 - (\pi/2)_y - \tau_m - (\pi/2)_x - t_2$  (рис. 9.1.1, а). Нетрудно показать, что оператор плотности сразу после второго импульса можно записать в виде произведений декартовых операторов (см. разд. 2.1.5):

$$\sigma(t_1, \tau_m = 0) = -[I_{kz} \cos \Omega_k t_1 + I_{lz} \cos \Omega_l t_1] \cos \pi J_{kl} t_1 + \quad (1)$$

$$+ [I_{ky} \sin \Omega_k t_1 + I_{ly} \sin \Omega_l t_1] \cos \pi J_{kl} t_1 + \quad (2)$$

$$+ [2I_{kz} I_{lx} \sin \Omega_k t_1 + 2I_{kx} I_{lz} \sin \Omega_l t_1] \sin \pi J_{kl} t_1 + \quad (3)$$

$$+ \frac{1}{2}(2I_{kx} I_{ly} + 2I_{ky} I_{lx})(\cos \Omega_k t_1 + \cos \Omega_l t_1) \sin \pi J_{kl} t_1 - \quad (4)$$

$$- \frac{1}{2}(2I_{kx} I_{ly} - 2I_{ky} I_{lx})(\cos \Omega_k t_1 - \cos \Omega_l t_1) \sin \pi J_{kl} t_1. \quad (5)$$

$$(9.4.1)$$

Вдобавок к меченой по  $t_1$  поляризации (слагаемое (1)), которая содержит информацию, относящуюся к обменной 2М-спектроскопии, в слагаемом (2) мы узнаем синфазную одноквантовую когерентность (которая имеет место также и в системах с неразрешенным спин-спиновым взаимодействием), противофазную одноквантовую когерентность (слагаемое (3)), чистую двухквантовую когерентность  $\{2QT\}_y$  (слагаемое (4)) и, что наиболее важно, чистую нульквантовую когерентность  $\{ZQT\}_y$  (слагаемое (5)). Соответствующим циклированием фазы импульсов можно избавиться от всех слагаемых, кроме (1) и (5).

Миграция продольного элемента  $I_{kz}$  при химическом обмене, кросс-релаксации или спиновой диффузии происходит совершенно аналогично миграции классической компоненты  $M_{kz}$ . По аналогии с выражением (2.4.25)  $N$  продольных компонент оператора плотности  $N$ -спиновой системы

$$\sigma^{\text{Зееман}} = \sum_{k=1}^N b_k I_{kz} \quad (9.4.2)$$

могут образовать вектор, который подчиняется дифференциальному уравнению

$$\frac{d}{dt} \mathbf{b}(t) = \mathbf{L}[\mathbf{b}(t) - \mathbf{b}_0]. \quad (9.4.3)$$

Эти элементы приводят к диагональным пикам и кросс-пикам, амплитуды которых определяются выражением (9.3.16). Наличие разрешенного спин-спинового взаимодействия не изменяет физического

смысла этих элементов, хотя сигналы в обоих частотных измерениях расщепляются на синфазные мультиплеты.

### 9.4.2. Нульквантовые помехи

Нульквантовому члену (5) в (9.4.1) следует уделить особое внимание, поскольку, несмотря на неоднородности статического магнитного поля, он может сохраняться в течение периода смешивания  $\tau_m$ , его нельзя подавить циклированием фазы и в некоторых случаях его поперечная релаксация неэффективна. Посмотрим, какое влияние оказывают химические сдвиги на нульквантовую когерентность в двухспиновой системе:

$$\frac{1}{2}(2I_{kx}I_{ly} - 2I_{ky}I_{lx}) \xrightarrow{\Sigma \Omega_k I_{kz} \tau_m} \frac{1}{2}(2I_{kx}I_{ly} - 2I_{ky}I_{lx})\cos(\Omega_k - \Omega_l)\tau_m + \\ + \frac{1}{2}(2I_{kx}I_{lx} + 2I_{ky}I_{ly})\sin(\Omega_k - \Omega_l)\tau_m. \quad (9.4.4)$$

Если третий импульс последовательности имеет угол поворота  $\beta_x = \pi/2$ , то только косинус-модулированная составляющая переходит в наблюдаемую противофазную одноквантовую когерентность:

$$\sigma^{ZQT \rightarrow 1QT} = -\frac{1}{2}(2I_{kx}I_{lz} - 2I_{kz}I_{lx}) \times \\ \times (\cos \Omega_k t_1 - \cos \Omega_l t_1) \sin \pi J_{kl} t_1 \cos(\Omega_k - \Omega_l)\tau_m. \quad (9.4.5)$$

Эти слагаемые приводят к появлению четырех противофазных мультиплетов, двух с центрами на диагонали и двух — в виде кросс-пиков при  $(\omega_1, \omega_2) = (\Omega_k, \Omega_l)$  и  $(\Omega_l, \Omega_k)$ . Их называют  $J$ -кросс-пиками, поскольку они возникают благодаря переносу когерентности через  $J$ -взаимодействие. Эти пики не следует путать с обменными кросс-пиками, состоящими из синфазных мультиплетов. Если истинные обменные пики имеют форму линии чистого 2М-поглощения, то  $J$ -кросс-пики, создаваемые нульквантовой когерентностью, имеют форму чистой 2М-дисперсии.

В системах, содержащих больше двух спинов, на эволюцию нульквантовой когерентности влияют спин-спиновые связи с «пассивными» ядрами [9.8]. Таким образом, в трехспиновой системе  $(k, l, n)$  может возникать противофазная нульквантовая когерентность вида

$$\frac{1}{2}(2I_{kx}I_{ly} - 2I_{ky}I_{lx}) \xrightarrow{\pi J_{kn} \tau_m 2I_{kz}I_{nz}} \xrightarrow{\pi J_{ln} \tau_m 2I_{lz}I_{nz}} \\ \frac{1}{2}(2I_{kx}I_{ly} - 2I_{ky}I_{lx})\cos \pi(J_{kn} - J_{ln})\tau_m + \\ + \frac{1}{2}(2I_{kx}I_{lx} + 2I_{ky}I_{ly})2I_{nz} \sin \pi(J_{kn} - J_{ln})\tau_m. \quad (9.4.6)$$

Произведение операторов  $4I_{ky}I_{ly}I_{nz}$  с помощью  $(\pi/2)_x$ -импульса преобразуется в наблюдаемую намагниченность и приводит к  $J$ -кросс-пикам при  $(\omega_1, \omega_2) = (\Omega_k, \Omega_n)$  и  $(\Omega_l, \Omega_n)$ , хотя ядро  $n$  не вовлечено активно в нульквантовую намагниченность. Этот эффект следует иметь в виду при выборе импульсных последовательностей подавления нульквантовой когерентности.

Эволюция нульквантовой когерентности также подавляется поперечной релаксацией [9.6]. В двухспиновой системе, в которой релаксация обусловлена только внутримолекулярным дипольным взаимодействием, модулированным изотропным случайным движением, скорости нуль-, одно- и двухквантовой релаксации записываются в виде<sup>1)</sup>

$$\begin{aligned} 1/T_2^{(ZQT)} &= \frac{1}{4}q_{kl}[2J_{kl}(\omega_{0k} - \omega_{0l}) + 3J_{kl}(\omega_{0k}) + 3J_{kl}(\omega_{0l})], \\ 1/T_2^{(1QT)} &= \frac{1}{4}q_{kl}[4J_{kl}(0) + J_{kl}(\omega_{0k} - \omega_{0l}) + 3J_{kl}(\omega_{0k}) + 3J_{kl}(\omega_{0l}) + \\ &\quad + 6J_{kl}(\omega_{0k} + \omega_{0l})], \\ 1/T_2^{(2QT)} &= \frac{1}{4}q_{kl}[3J_{kl}(\omega_{0k}) + 3J_{kl}(\omega_{0l}) + 12J_{kl}(\omega_{0k} + \omega_{0l})]; \quad (9.4.7) \end{aligned}$$

здесь постоянная  $q_{kl}$  дается выражением

$$q_{kl} = \frac{1}{10}\gamma_k^2\gamma_l^2\hbar^2r_{kl}^{-6}\left[\frac{\mu_0}{4\pi}\right]^2, \quad (9.4.8)$$

а функции спектральной плотности имеют вид

$$J_{kl}(\omega_{0k}) = \frac{2\tau_c^{kl}}{1 + \omega_{0k}^2(\tau_c^{kl})^2}, \quad (9.4.9)$$

где  $\omega_{0k}$  — зеемановская частота спина  $k$  в лаб. системе координат и  $\tau_c^{jk}$  — время корреляции изотропного случайного процесса, который модулирует направление межъядерного вектора  $r_{kl}$ . В случае быстрого движения ( $\tau_c \ll 1/\omega_{0k}$ ) три скорости поперечной релаксации в (9.4.7) относятся как 8:17:18, а для медленного движения ( $\tau_c \gg 1/\omega_{0k}$ ) мы имеем 2:5:0. В любом случае спад нульквантовой когерентности происходит медленнее, чем одноквантовая релаксация.

Если, однако, рассмотреть релаксацию только за счет *внешнего случайного поля* [9.6], то скорости релаксации можно записать в

<sup>1)</sup> Заметим, что в отличие от выражения (161) в гл. VIII работы [9.57] выражения (9.4.7) относятся к двум взаимодействующим спидам с  $I = 1/2$  с *разрешенным* скалярным взаимодействием.

виде

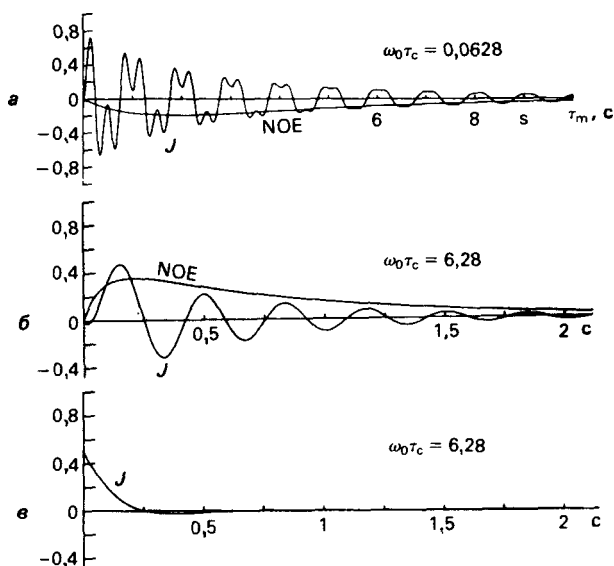
$$\begin{aligned} 1/T_2^{(ZQT)} &= \frac{1}{6}[(\gamma_k B_k - \gamma_l B_l)^2 J(0) + (\gamma_k B_k)^2 J(\omega_{ok}) + (\gamma_l B_l)^2 J(\omega_{ol})], \\ 1/T_2^{(1QT)} &= \frac{1}{6}[(\gamma_k B_k)^2 J(0) + (\gamma_k B_k)^2 J(\omega_{ok}) + (\gamma_l B_l)^2 J(\omega_{ol})], \\ 1/T_2^{(2QT)} &= \frac{1}{6}[(\gamma_k B_k + \gamma_l B_l)^2 J(0) + (\gamma_k B_k)^2 J(\omega_{ok}) + (\gamma_l B_l)^2 J(\omega_{ol})], \end{aligned} \quad (9.4.10)$$

где  $B_k(t)$  и  $B_l(t)$  — изотропные случайные магнитные поля в местах расположения двух ядер  $k$  и  $l$  с функцией спектральной плотности  $J(\omega)$ . Если флуктуации поля полностью коррелированы и их амплитуды в местах расположения ядер одинаковы, то в случае быстрого движения скорости релаксации относятся как 2:3:6, а при медленном движении — как 0:1:4. В последнем случае (который реализуется, например, при изучении эффекта Оверхаузера в макромолекулах) нульквантовая когерентность может сохраняться в течение продолжительных интервалов смешивания. Если флуктуации имеют одинаковые амплитуды, но бесконечно малые коэффициенты корреляции, т. е. если величина [ср. с выражением (2.3.33)]

$$C_{kl} = \frac{\overline{B_k B_l}}{[\overline{B_k^2 B_l^2}]^{\frac{1}{2}}} \quad (9.4.11)$$

равна нулю, то отношение скоростей релаксации в соответствии с выражениями (9.4.10) для быстрого движения составляет 4:3:4, а для медленного движения — 2:1:2. Заметим, что времена корреляции для дипольной релаксации и релаксации за счет флуктуаций внешних полей могут быть разными.

Некоторые практические следствия проведенного выше рассмотрения иллюстрирует рис. 9.4.1. На нем показана теоретическая зависимость от  $\tau_m$  амплитуд обменных кросс-пиков (гладкие кривые) и  $J$ -кросс-пиков (осциллирующие кривые), связанных с нуль- и двухквантовой когерентностью (предполагалось, что последняя не уничтожается циклированием фазы). Амплитуды сигналов для систем двух спинов в условиях быстрого движения (предполагается, что  $q\tau_c = 0,06$  с) для случая, когда в однородном статическом поле релаксация происходит по дипольному механизму, показаны на рис. 9.4.1, а. Заметим, что нежелательные вклады в интенсивность за счет когерентных эффектов превышают интенсивность интересующих нас кросс-пиков (в данном случае они отрицательны, см. разд. 9.7) в пять раз. На рис. 9.4.1, б и в показаны зависимости для случая медленного движения в предположении, что наряду с дипольным механизмом в релаксацию вносят вклад и некоррелированные



**Рис. 9.4.1.** Вклады в кросс-пики обменного 2М-спектра: гладкие кривые соответствуют интенсивности истинно обменных кросс-пиков, а осциллирующие кривые —  $J$ -кросс-пикам. *а* — двухспиновая система для предельного случая быстрого движения при наличии чисто дипольной релаксации; кросс-пики ядерного эффекта Оверхаузера (NOE) возникают вместе с  $J$ -кросс-пиками, создаваемыми нуль- и двухквантовой когерентностью; *б* — двухспиновая система в пределе медленного движения с дипольной релаксацией и с релаксацией за счет флуктуации внешних полей, а также с  $J$ -кросс-пиками от нуль- и двухквантовой когерентности; *в* — те же условия, что и на рис. *б*; вклад  $J$ -кросс-пика, вызванный нульквантовой когерентностью. (Из работы [9.6].)

внешние поля. В таком случае нульквантовая когерентность пропадает на временах порядка времени кросс-релаксации (рис. 9.4.1, *в*), а двухквантовая когерентность сохраняется гораздо дольше, если неоднородности статического магнитного поля и флуктуации внешних полей оказывают незначительное влияние.

### 9.4.3. Продольные скалярный и дипольный порядки

Используя РЧ-импульсы с углом поворота  $\beta \neq \pi/2$ , базовый 2М-эксперимент можно изменить либо намеренно, либо неумышленно. В этом случае благодаря действию второго импульса последовательности на рис. 9.1.1, *а* противофазную одноквантовую коге-

рентность можно записать в виде следующих четырех членов:

$$\begin{aligned}
 2I_{ky}I_{lz} \xrightarrow{(\beta)_x} & 2I_{ky}I_{lz} \cos^2 \beta + \\
 & + 2I_{kz}I_{lz} \sin \beta \cos \beta - \\
 & - 2I_{ky}I_{ly} \sin \beta \cos \beta - \\
 & - 2I_{kz}I_{ly} \sin^2 \beta.
 \end{aligned} \quad (9.4.12)$$

Второе слагаемое, называемое продольным двухспиновым порядком, будет сохраняться в период смешивания  $\tau_m$  *дополнительно* к зеемановскому, нуль-, одно- и многоквантовому членам, входящим в выражение (9.4.1), и может быть преобразовано в наблюдаемую намагниченность, если у последнего импульса тоже  $\beta \neq \pi/2$ . Измерение спада и диффузии величины  $2I_{kz}I_{lz}$  представляет собой двумерный вариант метода Джинера — Бройкаерта для измерения дипольной релаксации в твердых телах [9.9]. Член  $2I_{kz}I_{lz}$  не осциллирует в зависимости от  $\tau_m$  и приводит к появлению кросс- и диагональных пиков, которые характеризуются противофазной мультиплетной структурой и формой линии 2М-поглощения, такой же, как и у обменных сигналов, связанных с членами  $I_{kz}$ . Сигналы  $2I_{kz}I_{lz}$  могут быть минимизированы тщательной калибровкой  $\pi/2$ -импульсов и подавлены при использовании составных импульсов [9.10].

#### 9.4.4. Подавление J-кросс-пиков

В отличие от одно- и многоквантовых помех, которые могут быть устранены методами циклирования фазы (разд. 9.2), нульквантовую когерентность и продольный спиновый порядок нельзя легко отделить от зеемановской намагниченности. Для подавления J-кросс-пиков, возникающих от нульквантовой когерентности, можно использовать осциллирующий характер зависимости их интенсивности от времени смешивания в выражении (9.4.4). При этом возможны различные стратегии.

1. Повторение 2М-эксперимента при нескольких значениях  $\tau_m$  и усреднение полученных сигналов. Нередко используют случайные изменения величины  $\tau_m$  [9.6], хотя к лучшим результатам могут приводить правильно подобранные значения  $\tau_m$  [9.12]. Компоненты с низшими нульквантовыми частотами ( $\Omega_k - \Omega_l$ ) в (9.4.5), дающие J-кросс-пики вблизи диагонали, не подавляются, поскольку усреднение по различным значениям  $\tau_m$  действует как фильтр нижних частот с частотой отсечки, определяемой полной вариацией величины

$\tau_m$ . Чтобы не искажались амплитуды обменных кросс-пиков, эта вариация должна быть достаточно малой.

2. Повторение 2М-эксперимента с дополнительным  $\pi$ -импульсом, положение которого внутри периода смешивания  $\tau_m$  изменяется [9.6, 9.12], как показано на рис. 9.4.2. За исключением знака,  $\pi$ -импульс не влияет на эволюцию во времени  $z$ -компонент, которые соответствуют обменным пикам. Однако  $\pi$ -импульс инвертирует фазу прецессии нульквантовой когерентности:

$$\begin{aligned}\{ZQT\}_x &= \frac{1}{2}(2I_{kx}I_{lx} + 2I_{ky}I_{ly}) \xrightarrow{\pi F_x \text{ от } \pi F_y} \{ZQT\}_x, \\ \{ZQT\}_y &= \frac{1}{2}(2I_{ky}I_{lx} - 2I_{kx}I_{ly}) \xrightarrow{\pi F_x \text{ от } \pi F_y} -\{ZQT\}_y.\end{aligned}\quad (9.4.13)$$

Изменение положения  $\pi$ -импульса внутри интервала смешивания  $\tau_m$  (см. рис. 9.4.2) приводит при последующем усреднении к эффективному подавлению  $J$ -кросс-пиков.

3. Синхронным изменением положения  $\pi$ -импульса (или длительности периода смешивания  $\tau_m$  при отсутствии  $\pi$ -импульса) и времени эволюции  $t_1$ , т. е. увеличением времени на

$$\tau_i = \chi t_1 \quad (9.4.14a)$$

или

$$\tau_m = \tau_m^0 + \chi t_1, \quad (9.4.14б)$$

можно сдвинуть частоту  $\omega_1$  нульквантовых пиков [9.11]. В данном случае кросс- и диагональные пики будут окружены парой

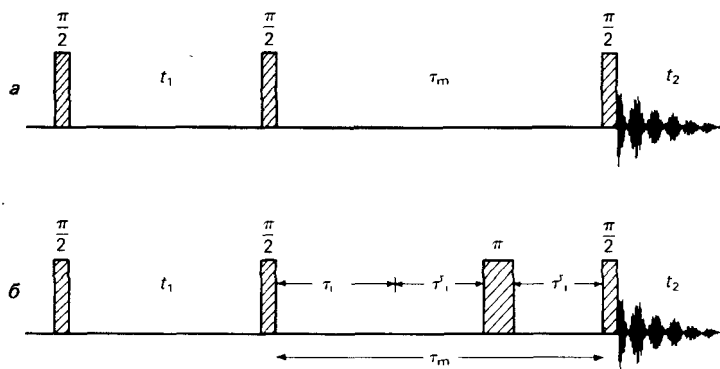


Рис. 9.4.2. *a* — основная импульсная последовательность в обменной 2М-спектроскопии; *б* — последовательность с дополнительным  $\pi$ -импульсом в течение периода смешивания  $\tau_m$ . Эффективное время прецессии нульквантовой когерентности уменьшается до  $\tau_i$ , поскольку в оставшиеся интервалы  $\tau'_i = (\tau_m - \tau_i)/2$  химические сдвиги рефокусируются. (Из работы [9.12].)

«сателлитных» нульквантовых сигналов, смещенных по  $\omega_1$  на  $\pm \chi(\Omega_k - \Omega_l)$ . Однако нульквантовых пиков, точно совпадающих с диагональными и обменными кросс-пиками, не будет. Затем  $J$ -кросс-пики можно устранить симметризацией 2М-спектра (см. разд. 6.6.4).

4. В некоторых практических случаях применяют случайную вариацию  $\tau_1$  (или  $\tau_m$ ) вместе с  $t_1$ . Это приводит к размыванию  $J$ -кросс-пиков вдоль  $\omega_1$  и вызывает соответствующее увеличение  $t_1$ -шума.

## 9.5. Обменная разностная 2М-спектроскопия

Вычислить скорости обмена в режиме начальных скоростей достаточно просто. Для этого необходимо записать серию 2М-спектров  $S(\omega_1, \omega_2, \tau_m)$  при  $\tau_m < L_k^{-1}$ . К сожалению, в обменных спектрах, получаемых при малых временах смешивания, доминируют диагональные пики, которые маскируют эффекты обмена.

Для уменьшения доминирующих диагональных сигналов было предложено несколько методов [9.13, 9.14]. Мы ограничимся обсуждением метода, который дает диагональные пики с амплитудами, противоположными по знаку сумме амплитуд кросс-пиков в той же строке:

$$I_{kk}(\tau_m) = - \sum_{l \neq k} I_{kl}. \quad (9.5.1)$$

Если это условие выполняется, то 2М-спектр представляет собой точную картину обменной матрицы с включением и диагональных элементов.

Рассмотрим систему с  $N$ -состояниями. Интегральные интенсивности сигналов определяются выражением (9.3.16). Если обмен и кросс-релаксация значительно более эффективны, чем спин-решеточная релаксация ( $L_{kl} \gg R_1$ ), то из обычного обменного 2М-спектра достаточно вычесть 2М-спектр, полученный при  $\tau_m = 0$ . При этом диагональные пики, возникшие от намагниченности, которая не была вовлечена в обмен, уничтожаются.

Если спин-решеточной релаксацией пренебречь нельзя, то необходимо проводить более сложные эксперименты. Рассмотрим четыре эксперимента, импульсные последовательности для которых изображены на рис. 9.5.1. Только последовательность I приводит к появлению обменных кросс-пиков, последовательность же импульсов II не позволяет наблюдать ни обмен, ни релаксацию, в то время как последовательности III и IV обуславливают спин-решеточную релаксацию, но не приводят к обмену. В приближении

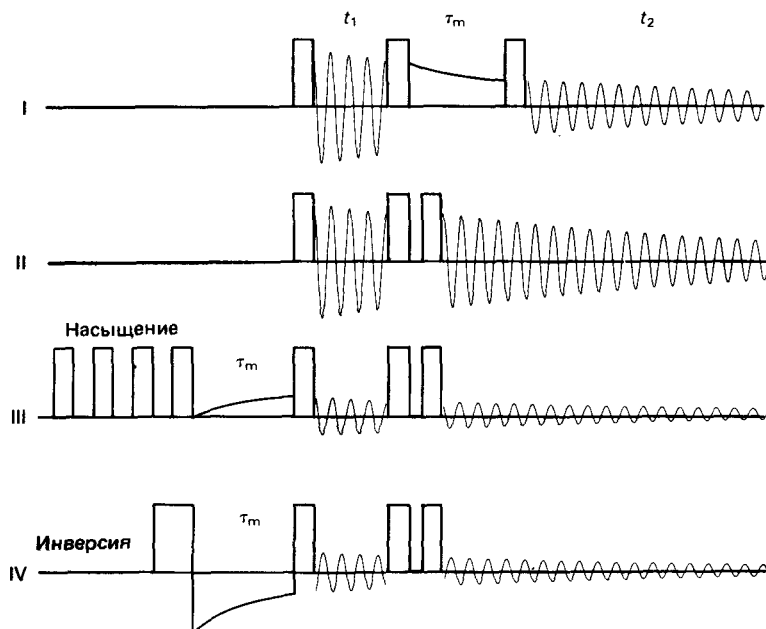


Рис. 9.5.1. Схемы четырех экспериментов, используемых в разностной 2М-спектроскопии. I — трехимпульсная последовательность, используемая в обычной обменной 2М-спектроскопии. В течение периода смешивания происходят релаксация и обмен; II — та же самая последовательность, но время смешивания равно нулю; III — трехимпульсная последовательность, начинающаяся с состояния насыщения системы с дополнительным периодом предрелаксации  $\tau_m$ ; IV — аналогичная последовательность, но в начальном состоянии намагниченность инвертирована. В приближении начальных скоростей в период предрелаксации влияет только релаксация утечки, а обменные процессы роли не играют. (Из работы [9.14].)

начальных скоростей амплитуды пиков во всех четырех экспериментах находят из выражений (9.3.16) и (9.3.24):

$$\begin{aligned}
 I_{kl}^{(I)} &= L_{kl} \tau_m M_{l0} = (K_{kl} - R_{kl}) \tau_m M_{l0}, & k \neq l, \\
 I_{kl}^{(II)} &= I_{kl}^{(III)} = I_{kl}^{(IV)} = 0, & k \neq l, \\
 I_{kk}^{(I)} &= \left(1 - R_1^k \tau_m - \sum_{l \neq k} K_{lk} \tau_m\right) M_{k0}, \\
 I_{kk}^{(II)} &= M_{k0}, \\
 I_{kk}^{(III)} &= R_1^k \tau_m M_{k0}, \\
 I_{kk}^{(IV)} &= (2R_1^k \tau_m - 1) M_{k0}.
 \end{aligned} \tag{9.5.2}$$

Желаемые амплитуды диагональных пиков можно получить следующими двумя различными способами [9.14].

1. В разностной спектроскопии «насыщение-восстановление» (РНВ) сигналы, получаемые в первых трех экспериментах (рис. 9.5.1), комбинируются таким образом, что интенсивности диагональных пиков в приближении начальных скоростей равны

$$I_{kk}^{(\text{РНВ})} = I_{kk}^{(\text{I})} - I_{kk}^{(\text{II})} + I_{kk}^{(\text{III})} = -M_{k0} \sum_{l \neq k} K_{lk} \tau_m. \quad (9.5.3)$$

2. В разностной спектроскопии «инверсия-восстановление» (РИВ) используется следующая взвешенная линейная комбинация сигналов:

$$I_{kk}^{(\text{РИВ})} = I_{kk}^{(\text{I})} - \frac{1}{2} I_{kk}^{(\text{II})} + \frac{1}{2} I_{kk}^{(\text{IV})} = -M_{k0} \sum_{l \neq k} K_{lk} \tau_m. \quad (9.5.4)$$

В этом случае чувствительность по сравнению с разностной спектроскопией «насыщение-восстановление» выше в  $(3/2)^{1/2}$  раз, поскольку вклад в интенсивность кросс-пиков дает половина, а не третья часть полученных экспериментальных сигналов. Некоторые эксперименты с использованием этого метода описаны в разд. 9.9. Рассмотренные здесь идеи в равной мере применимы для изучения как химического обмена, так и ядерного эффекта Оверхаузера.

Приближение начальных скоростей вводилось только для упрощения рассуждений, поскольку в этом случае можно пренебречь интерференцией между релаксационными и обменными процессами. Рассмотренные выше методы позволяют полностью устранить диагональные пики, создаваемые намагниченностью, не участвующей ни в процессах обмена, ни в процессах кросс-релаксации (например, сигналы растворителя), даже если нарушаются условия применимости приближения начальных скоростей.

## 9.6. Определение констант скорости с помощью «аккордеонной» спектроскопии

Для количественного измерения скоростей обмена недостаточно записать обменный 2М-спектр при одном времени смешивания  $\tau_m$ . Если проследить за ростом и последующим спадом интенсивностей кросс-пиков в 2М-спектрах  $S(\omega_1, \tau_m, \omega_2)$  при различных  $\tau_m$  [9.15], то уже можно говорить о переходе от двух- к трехмерному ЯМР. Действительно, фурье-преобразование относительно третьей временной переменной  $\tau_m$  приводит к появлению нового измерения — частотной оси  $\omega_m$  [9.3]. Получающийся в результате трехмерный спектр схематически показан на рис. 9.6.1. При условии что химические сдвиги хорошо разрешены вдоль направления  $\omega_1$ , с помощью

косой проекции можно понизить размерность с трех до двух таким образом, что информация о форме линии, содержащаяся в (масштабированном) пространстве частот  $\omega_m$ , комбинируется с информацией о сдвигах вдоль оси  $\omega_1$ . Трехмерный эксперимент может быть очень длительным. К счастью, косые проекции, показанные на рис. 9.6.1, можно получить гораздо проще, если в стандартной импульсной последовательности, применяемой в обменной 2М-спектроскопии (рис. 9.1.1, а), синхронно менять два интервала

$$\tau_m = \chi t_1. \quad (9.6.1)$$

Эта пропорциональность является главной особенностью так называемого «аккордеонного» эксперимента [9.3, 9.16]. В действительности связь двух параметров сводит 3М-эксперимент к особой форме 2М-эксперимента. Для того чтобы избежать ошибок усечения, коэффициент пропорциональности  $\chi$  выбирается так, чтобы время  $\tau_m^{\max}$  примерно в три раза превышало наибольшую из постоянных времени процесса смешивания (обычно время продольной спин-решеточной релаксации  $T_1$ ). Как правило, это достигается при  $10 \leq \chi \leq 100$ .

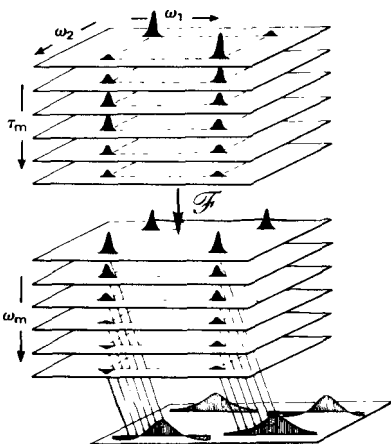


Рис. 9.6.1. Схематическое представление преобразования трехмерной спектроскопии к двумерной с помощью аккордеонного метода. Вверху: действительный обменный 3М-спектр может быть представлен набором 2М-спектров  $S(\omega_1, \omega_2)$ , записанных с систематическими приращениями величины  $\tau_m$ . Диагональные пики монотонно спадают, а кросс-пики сначала возрастают, а затем с ростом  $\tau_m$  уменьшаются. В середине: при фурье-преобразовании относительно  $\tau_m$  получается трехмерное частотное пространство  $S(\omega_1, \omega_m, \omega_2)$ . Если спектр хорошо разрешен вдоль оси  $\omega_1$ , то без какой-либо потери информации можно перейти к косой проекции (внизу). Аккордеонным методом точно такой же спектр можно получить непосредственно и гораздо проще, при этом  $\tau_m$  и  $t_1$  изменяются синхронно. (Из работы [9.3].)

Поскольку  $t_1$  и  $\tau_m$  изменяются синхронно, фурье-преобразование относительно  $t_1$  представляет собой одновременно и преобразование относительно  $\tau_m$ . В двумерном частотном представлении оси  $\omega_1$  и  $\omega_m$  изменяются параллельно, но спектральный диапазон, охватываемый по  $\omega_1$ , в  $\chi$  раз шире, чем по  $\omega_m$ . Положения пиков относительно  $\omega_1$ -и  $\omega_m$ -осей соответствует химическим сдвигам по  $\omega_1$  в обычном обменном 2М-спектре, а форма линии содержит информацию о динамических процессах, происходивших в течение времени  $\tau_m$ . В случае симметричного обмена между двумя положениями с одинаковыми населенностями и временами спин-решеточной релаксации, фурье-преобразование выражений (9.1.4) относительно  $\tau_m$  дает следующие формы линий кросс-диагональных пиков:

$$S_{AA}(\omega_m) = S_{BB}(\omega_m) = \frac{1}{4}M_0 \left[ \frac{R_1}{R_1^2 + \omega_m^2} + \frac{2k + R_1}{(2k + R_1)^2 + \omega_m^2} \right], \quad (9.6.2a)$$

$$S_{AB}(\omega_m) = S_{BA}(\omega_m) = \frac{1}{4}M_0 \left[ \frac{R_1}{R_1^2 + \omega_m^2} - \frac{2k + R_1}{(2k + R_1)^2 + \omega_m^2} \right]. \quad (9.6.2b)$$

Эти формы линий относятся к выбранным параллельно оси  $\omega_1/\omega_m$  сечениям фазочувствительного спектра в моде поглощения. Для каждой из данных функций начальному значению с  $\omega_m = 0$  в  $\omega_1$ -области соответствует точка с координатой, равной величине химического сдвига ( $\Omega_A$  или  $\Omega_B$ ). Зависимости интенсивностей пиков от  $\tau_m$  [выражения (9.1.4)] и их фурье-образы [выражения (9.6.2)] показаны на рис. 9.6.2. Сигналы в частотной области представляют собой суммы или разности лоренцевых линий, имеющих одинаковые интегральные интенсивности, но различные ширины. На практике эта идеальная форма линии может быть искажена поперечной релаксацией и неоднородным уширением в течение времени  $t_1$ . Последняя описывается эффективной скоростью релаксации  $R_1^{\text{эфф}} = R_1 + \chi^{-1}R_2^*$ , которую и следует использовать в (9.6.2) вместо  $R_1$ .

В сложной системе обмена между  $N$  состояниями эволюция продольной намагниченности описывается уравнением (9.3.6):

$$\frac{d}{d\tau_m} \Delta \mathbf{M}_z(\tau_m) = \mathbf{L} \Delta \mathbf{M}_z(\tau_m). \quad (9.6.3)$$

Динамическая матрица  $\mathbf{L} = -\mathbf{R} + \mathbf{K}$  может быть диагонализирована с помощью матрицы преобразования  $\mathbf{T}$ :

$$\mathbf{T}^{-1} \mathbf{L} \mathbf{T} = \mathbf{D}, \quad (9.6.4)$$

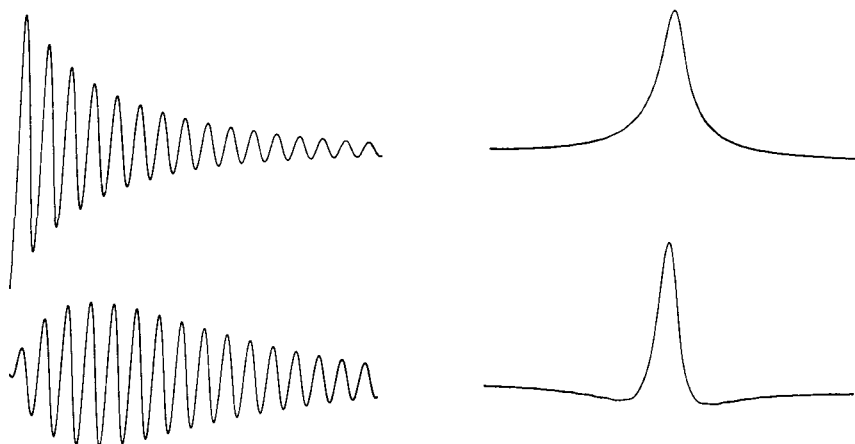


Рис. 9.6.2. Теоретически вычисленная аккордеонная форма линий диагональных (вверху) и кросс-пиков (внизу) для случая симметричного обмена между двумя состояниями. Для сигналов во временной области (слева) видны осциллирующие составляющие  $\cos \Omega_A t$  с огибающей  $a_{AA}(\tau_m)$  (слева вверху) и  $a_{AB}(\tau_m)$  (слева внизу). После фурье-преобразования линии имеют характерную форму относительно нового измерения  $\omega_m$ . Диагональный пик  $S_{AA}(\omega_m)$  (вверху справа) состоит из суммы двух лоренцианов с шириной линий  $R_1$  и  $2k + R_1$  [выражение (9.6.2a)], а кросс-пик  $S_{AB}(\omega_m)$  (справа внизу) представляет собой в соответствии с выражением (9.6.26) разность той же пары лоренцианов. В данном случае  $2k + R_1 = 3R_1$ . (Из работы [9.3].)

в результате чего решение (9.3.8) можно переписать в виде

$$\Delta \mathbf{M}_z(\tau_m) = \mathbf{T} \exp\{\mathbf{D}\tau_m\} \mathbf{T}^{-1} \Delta \mathbf{M}_z(\tau_m = 0). \quad (9.6.5)$$

В «аккордеонной» спектроскопии можно измерять собственные значения (диагональные элементы матрицы  $\mathbf{D}$ ) следя за эволюцией нормальных мод, определяемых выражением

$$\Delta \mathbf{N}(\tau_m) = \mathbf{T}^{-1} \Delta \mathbf{M}_z(\tau_m). \quad (9.6.6)$$

Каждая из нормальных мод  $\Delta N_k$  представляет собой линейную комбинацию отклонений от равновесной намагниченности и соответствует определенным начальным состояниям спиновой системы. Эти моды имеют простую экспоненциальную зависимость от времени:

$$\Delta \mathbf{N}(\tau_m) = \exp\{\mathbf{D}\tau_m\} \Delta \mathbf{N}(\tau_m = 0). \quad (9.6.7)$$

В частотном представлении им соответствует чисто лоренцева форма линий, а наблюдаемая форма линий, обусловленная намагниченностью  $\Delta \mathbf{M}_z = \mathbf{T} \Delta \mathbf{N}$ , является суперпозицией  $N$  лоренцианов.

Для определения скоростей обмена и спин-решеточной релаксации из анализа форм линий по  $\omega_m$  существуют три различных способа.

1. *Прямой анализ формы линии.* Если  $N$  не слишком велико, то суперпозицию  $N$  лоренцевых линий в системе с  $N$  состояниями можно разделить методом наименьших квадратов.

2. *Обратное фурье-преобразование.* Форма линии сечения «аккордеонного» 2М-спектра может быть преобразована в сигнал во временном представлении  $s(\tau_m)$ . Возрастание этой функции вначале и последующий ее спад позволяют различить процессы обмена первого и более высоких порядков. При условии что огибающая сигнала  $s(\tau_m)$  вещественна и положительна, осциллирующую составляющую можно устранить, если взять абсолютное значение комплексного сигнала.

3. *Анализ по нормальным модам.* Если известно диагонализующее преобразование  $T$  (или, если его можно определить экспериментально), то линейной комбинацией сечений «аккордеонного» 2М-спектра можно разделить лоренцевы линии, соответствующие собственным модам, определяемым выражением (9.6.6) [9.3]. В случае симметричного двухпозиционного обмена сумма кросс-диагональных пиков даст узкую лоренцеву линию

$$S^{\Sigma}(\omega_m) = \frac{1}{2} M_0 \frac{R_1}{R_1^2 + \omega_m^2}, \quad (9.6.8)$$

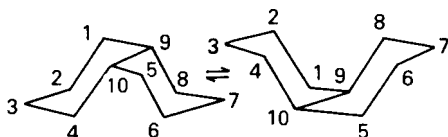
а их разность — уширенный лоренциан

$$S^{\Delta}(\omega_m) = \pm \frac{1}{2} M_0 \frac{2k + R_1}{(2k + R_1)^2 + \omega_m^2}. \quad (9.6.9)$$

Заметим, что  $S^{\Sigma}(\omega_m)$  от химического обмена не зависит, поскольку обменные процессы не меняют общую намагниченность. Химический обмен влияет на разность  $S^{\Delta}(\omega_m)$ . Вычитая ширины линий (в Гц), определяемых выражениями (9.6.8) и (9.6.9), мы получаем скорость обмена  $k$ :

$$k = \left( \frac{\pi}{2} \right) (\Delta \nu_m^{\Delta} - \Delta \nu_m^{\Sigma}). \quad (9.6.10)$$

Инверсия цикла в *цис*-декалине представляет собой типичный случай симметричного двухпозиционного обмена. Данный процесс изучался как обычными методами [9.17 — 9.19], так и методами двумерного ЯМР [9.3, 9.16, 9.20]. Показанный на рис. 9.6.3 обменный «аккордеонный» 2М-спектр выявляет пять диагональных пиков: резонанс



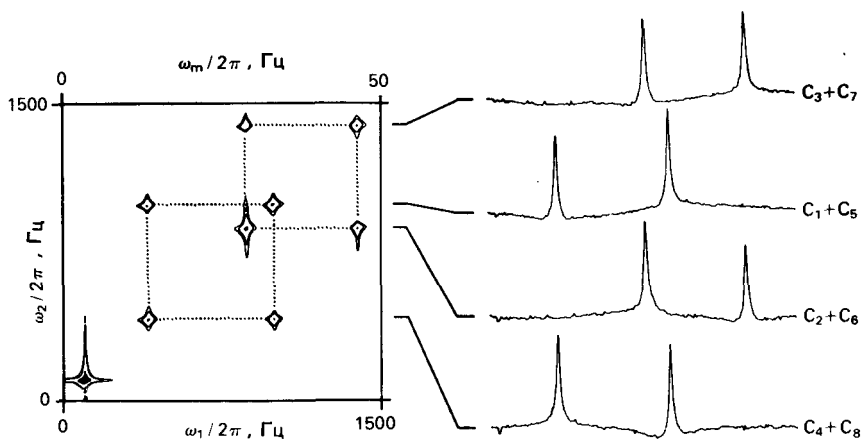


Рис. 9.6.3. Аккордеонный спектр  $^{13}\text{C}$  с развязкой от протонов процесса интерконверсии *цис*-декалина при температуре 240 К. Слева: общий вид 2М-спектра; справа: четыре фазочувствительных поперечных сечения, имеющие характерную аккордеонную форму линий. (Из работы [9.16].)

представленных на этой диаграмме сигналов от  $\text{C}_9 + \text{C}_{10}$ . (внизу слева) к инверсии цикла не чувствителен, а химические сдвиги четырех пар ядер взаимозаменяются:  $\text{C}_1 \rightleftharpoons \text{C}_4$ ,  $\text{C}_2 \rightleftharpoons \text{C}_3$ ,  $\text{C}_5 \rightleftharpoons \text{C}_8$  и  $\text{C}_6 \rightleftharpoons \text{C}_7$ . Эту качественную информацию можно получить из контурного графика на рис. 9.6.3. Скорость обмена можно определить из поперечных сечений фазочувствительного 2М-спектра (рис. 9.6.3) методом наименьших квадратов, обратным фурье-преобразованием [9.16] или анализом по нормальным модам [9.3]. Зависимости от температуры линейных комбинаций сигналов (в данном симметричном двухпозиционном случае — это просто суммы и разности сечений) показаны на рис. 9.6.4. В *цис*-декалине положение А соответствует  $\text{C}_1 + \text{C}_5$ , а положение В —  $\text{C}_4 + \text{C}_8$ . Заметим, что ширина линий моды, состоящей из суммы сечений, в данном диапазоне от температуры почти не зависит. Мода разности состоит из двух лоренцевых сигналов с противоположными знаками, при повышении температуры эти сигналы уширяются. Из серии таких экспериментов легко определить энергию активации обменного процесса [9.3].

Следует заметить, что скорости обмена с достаточной точностью можно определить только в довольно узком интервале температур. Точность анализа формы линии падает, если линии спектра перекрываются, а при перекрывании большого количества сигналов на диагонали анализ по нормальным модам невозможен. И нако-

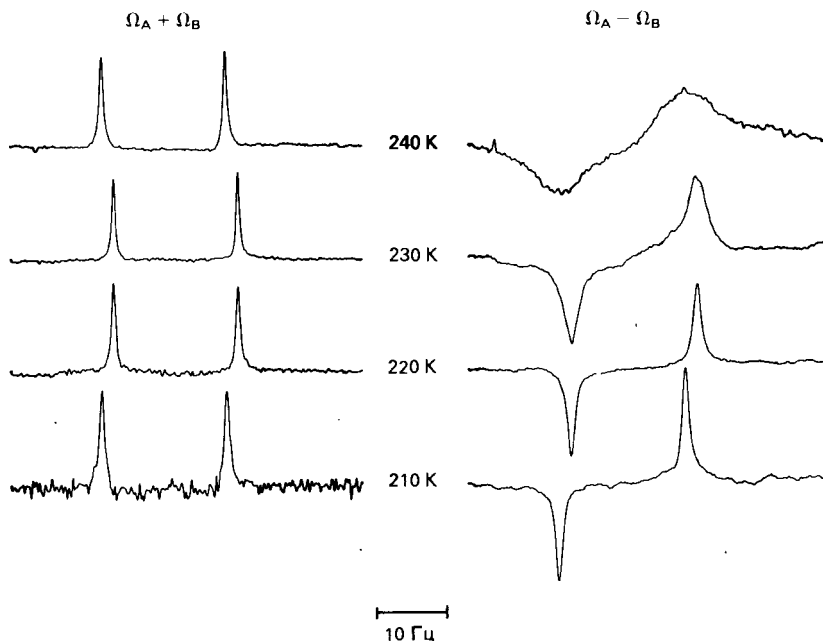


Рис. 9.6.4. Линейные комбинации сечений аккордеонного спектра  $^{13}\text{C}$  *cis*-декалина при четырех различных температурах, взятые при  $\omega_2 = \Omega_A$  и  $\omega_2 = \Omega_B$ . Суммы сечений  $\Omega_A + \Omega_B$  (слева) имеют практически не зависящую от температуры ширину линий, определяемую  $R_1$ . Разности сечений  $\Omega_A - \Omega_B$  имеют ширину линий  $2k + R_1$ . Из сравнения ширины линий в левой и правой частях рисунка легко найти зависимость скорости обмена  $k$  от температуры. (Из работы [9.3].)

нец, следует обратить внимание на плохо разрешенное спин-спиновое расщепление: в системах с гомоядерным спин-спиновым взаимодействием следует подавить помехи от нульквантовой когерентности.

## 9.7. Кросс-релаксация и ядерный эффект Оверхаузера

Ядерная кросс-релаксация в жидкостях происходит за счет взаимных переворотов дипольно-связанных пар спинов, вызванных процессами движения. Кросс-релаксация приводит к перераспределению намагниченности и, следовательно, к изменению интенсивностей сигналов. Такое явление называют ядерным эффектом Оверхаузера (NOE) [9.21 — 9.27].

Кросс-релаксация зависит как от характера процессов движения, так и от расстояния между взаимодействующими спинами. С по-

мощью ядерного эффекта Оверхаузера можно получать уникальную информацию о структуре молекул в растворе. Каким-либо другим известным методом такую информацию получить невозможно. Измерения величины этого эффекта имеют огромное значение для молекулярной биологии, поскольку таким образом, можно полностью определить трехмерную структуру больших молекул [9.26 — 9.30].

Кросс-релаксацию и ядерный эффект Оверхаузера можно изучать как одномерными, так и двумерными методами. Первоначально 1М-методом в основном измеряли *стационарный* эффект Оверхаузера: селективно насыщался один сорт спинов и наблюдали изменение интенсивностей сигналов других спинов [9.22]. Более детальную информацию можно получать, регистрируя *нестационарный* эффект Оверхаузера, когда после селективной инверсии одного сорта спинов измеряется перераспределение намагниченности со временем [9.22, 9.24, 9.26, 9.27]. Двумерные эксперименты по NOE [9.1, 9.5, 9.28] тесно связаны с измерениями нестационарного NOE, но имеют большее преимущество, а именно позволяют проследить за всеми путями переноса намагниченности одновременно.

Применимость этих методов сильно зависит от временной шкалы процессов движения, которые вызывают кросс-релаксацию. Можно выделить предельный случай быстрого движения (предельное сужение линий) с малым временем корреляции  $\tau_c \ll \omega_0^{-1}$ , относящийся к небольшим молекулам в невязких растворах, и предельный случай медленного движения (предел спиновой диффузии) с большими временами корреляции  $\tau_c \gg \omega_0^{-1}$ , относящийся к макромолекулам в сильных магнитных полях. Возможности этих методов суммированы в табл. 9.7.1.

Из табл. 9.7.1 видно, что в малых молекулах в предельном случае быстрого движения эффект Оверхаузера лучше изучать стационарным методом, который дает наиболее сильный эффект. Однако большие медленно движущиеся молекулы лучше изучать, измеряя нестационарный NOE, или с помощью 2М-спектроскопии NOE.

Преимущества 2М-метода обсуждались в разд. 9.1: из одного эксперимента извлекается информация от всех обменивающихся состояний и четко определены начальные условия процесса обмена. В системах со спин-спиновым взаимодействием нужно проявлять осторожность, чтобы подавить когерентные помехи (разд. 9.4).

### 9.7.1. Внутримолекулярная кросс-релаксация

В разд. 9.3 мы рассмотрели общие вопросы, связанные с кросс-релаксацией, а здесь сосредоточим свое внимание на кросс-релакса-

Таблица 9.7.1.

| Способ регистрации<br>ядерного эффекта<br>Оверхаузера                            | Предельный случай<br>быстрого движения<br>$\tau_c \ll \omega_0^{-1}$ | Предельный случай<br>медленного движения<br>$\tau_c \gg \omega_0^{-1}$            |
|----------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------|
| Стационарное насыщение                                                           | Положительное усиление «партнеров» по кросс-релаксации               | Быстрое насыщение, недостаток селективности, вызванный сильной спиновой диффузией |
| Восстановление после селективной инверсии                                        | Слабое нестационарное положительное усиление интенсивностей          | Отрицательное усиление, быстро исчезающее из-за сильной спиновой диффузии         |
| Двумерная спектроскопия NOE (с диагональными пиками положительной интенсивности) | Слабые кросс-пики отрицательной интенсивности                        | Кросс-пики с большой положительной интенсивностью                                 |

ции в молекуле или ее фрагменте с  $n_A$  магнитно-эквивалентными спинами А и  $n_B$  магнитно-эквивалентными спинами В, характеризующимися квантовым числом  $I = 1/2$ . При этом выражения (9.3.18) — (9.3.22) можно записать в более простом виде, если использовать следующую приведенную динамическую матрицу:

$$\mathbf{L} = -\mathbf{R} = \begin{pmatrix} -R_1^A & -R_{AB} \\ -R_{BA} & -R_1^B \end{pmatrix}. \quad (9.7.1a)$$

Ряд авторов, следуя Соломону [9.21], обозначают символом  $\sigma$  скорость кросс-релаксации и через  $\rho$  — скорость спин-решеточной релаксации [9.22]. Соответствие между нашими обозначениями и обозначениями Соломона весьма простые:

$$\mathbf{R} = \begin{pmatrix} R_1^A & R_{AB} \\ R_{BA} & R_1^B \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \rho_A & \sigma_{AB} \\ \sigma_{BA} & \rho_B \end{pmatrix}. \quad (9.7.16)$$

Элементы матрицы кросс-релаксации могут быть выражены через вероятности переходов  $W$ , вызываемых АА-, ВВ- и АВ-взаимодействиями, и через скорости внешней релаксации  $R_{1A}^{\text{ext}}$  и  $R_{1B}^{\text{ext}}$ , которые включают в себя также возможные взаимодействия с другими спинами [9.5]:

$$\begin{aligned} R_1^A &= 2(n_A - 1)(W_1^{AA} + W_2^{AA}) + n_B(W_0^{AB} + 2W_{1A}^{AB} + W_2^{AB}) + R_{1A}^{\text{ext}}, \\ R_1^B &= 2(n_B - 1)(W_1^{BB} + W_2^{BB}) + n_A(W_0^{AB} + 2W_{1B}^{AB} + W_2^{AB}) + R_{1B}^{\text{ext}}, \end{aligned}$$

$$R_{AB} = n_A(W_2^{AB} - W_0^{AB}),$$

$$R_{BA} = n_B(W_2^{AB} - W_0^{AB}). \quad (9.7.2)$$

Здесь величины  $W_1^{AA}$  и  $W_2^{AA}$  представляют собой вероятности одно- и двухквантовых переходов, вызванных А — А дипольными взаимодействиями:

$$W_1^{AA} = \frac{3}{4}q_{AA}J_{AA}(\omega_{0A}),$$

$$W_2^{AA} = 3q_{AA}J_{AA}(2\omega_{0A}), \quad (9.7.3)$$

которые дают вклад только в константу скорости  $R_1^A$ . Аналогично релаксация за счет В — В дипольных взаимодействий влияет только на  $R_1^B$ . Однако релаксация за счет дипольных взаимодействий между спинами А и В дает вклад во все четыре константы скорости, входящие в (9.7.2):

$$W_{1A}^{AB} = \frac{3}{4}q_{AB}J_{AB}(\omega_{0A}),$$

$$W_{1B}^{AB} = \frac{3}{4}q_{AB}J_{AB}(\omega_{0B}),$$

$$W_0^{AB} = \frac{1}{2}q_{AB}J_{AB}(\omega_{0A} - \omega_{0B}),$$

$$W_2^{AB} = 3q_{AB}J_{AB}(\omega_{0A} + \omega_{0B}), \quad (9.7.4a)$$

причем константы  $q_{kl}$  и спектральные плотности  $J_{kl}(\omega_{0k})$  определяются выражениями (9.4.8) и (9.4.9). Зависимость вероятностей переходов  $W_0^{AB}$ ,  $W_1^{AB}$  и  $W_2^{AB}$  от времени корреляции  $\tau_c$  за счет дипольных взаимодействий приведена на рис. 9.7.1.

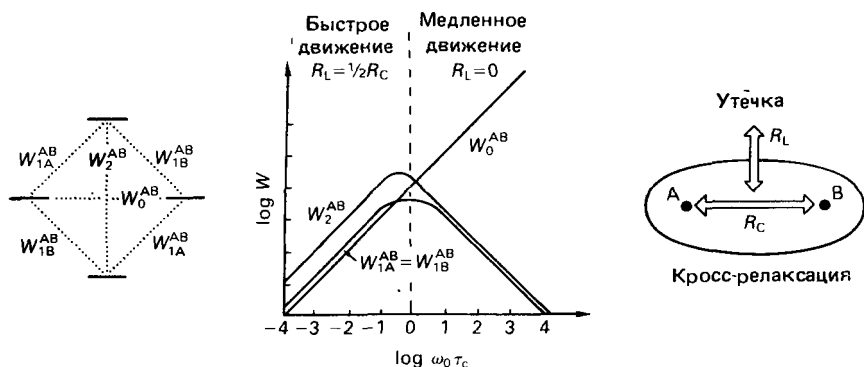


Рис. 9.7.1. Зависимость вероятностей переходов  $W_0^{AB}$ ,  $W_1^{AB}$  и  $W_2^{AB}$  между состояниями с разностью квантовых чисел  $\Delta M = 0, 1$  и  $2$  (скорости нуль-, одно- и двухквантовой релаксации), индуцированных флуктуацией дипольных взаимодействий АВ, от времени корреляции движения  $\tau_c$ . В предельном случае быстрого движения (предельное сужение линий) скорости утечки и кросс-релаксации в случаях  $R_1^{\text{ext}} = 0$  равны  $R_L = (1/2)R_C$ , а в пределе медленного движения (предел спиновой диффузии)  $R_L = 0$ .

Соответствующие константы скорости релаксации за счет флуктуации внешних изотропных полей [см. также выражения (9.4.10)] записываются следующим образом:

$$\begin{aligned} W_{1A}^{RF} &= \frac{1}{6}(\gamma_A B_A)^2 J(\omega_{0A}), \\ W_{1B}^{RF} &= \frac{1}{6}(\gamma_B B_B)^2 J(\omega_{0B}), \\ W_0^{RF} &= W_2^{RF} = 0. \end{aligned} \quad (9.7.46)$$

### 9.7.2. Внутримолекулярная кросс-релаксация в двухспиновой системе

Рассмотрим частный случай гомоядерной двухспиновой системы с  $\Omega_A \approx \Omega_B \approx \Omega$  и предположим, что скорость внешней релаксации для обоих спинов одинакова. При этом выражения (9.7.2) — (9.7.4) можно упростить, если положить

$$\begin{aligned} n_A &= n_B = 1, \\ W_{1A}^{AB} &= W_{1B}^{AB} = W_1^{AB}, \\ R_{1A}^{ext} &= R_{1B}^{ext} = R_1^{ext}. \end{aligned} \quad (9.7.5)$$

В этом случае интегральные интенсивности кросс- и диагональных пиков [выражения (9.3.22)] запишутся следующим образом:

$$\begin{aligned} I_{AA}(\tau_m) &= I_{BB}(\tau_m) = \frac{M_0}{2} [1 + e^{-R_C \tau_m}] e^{-R_L \tau_m}, \\ I_{AB}(\tau_m) &= I_{BA}(\tau_m) = -\frac{M_0}{2} \frac{W_2^{AB} - W_0^{AB}}{|W_2^{AB} - W_0^{AB}|} [1 - e^{-R_C \tau_m}] e^{-R_L \tau_m}, \end{aligned} \quad (9.7.6)$$

причем константы скорости кросс-релаксации и утечки даются выражениями

$$\begin{aligned} R_C &= 2 |W_2^{AB} - W_0^{AB}|, \\ R_L &= R_1^{ext} + 2W_1^{AB} + W_0^{AB} + W_2^{AB} - |W_2^{AB} - W_0^{AB}|. \end{aligned} \quad (9.7.7)$$

На рис. 9.7.2 представлены зависимости интенсивностей пиков от времени смешивания  $\tau_m$  для трех характерных значений времени корреляции  $\tau_c$ . При оптимальном  $\tau_m$ , когда амплитуда кросс-пиков наибольшая, отношение интенсивностей кросс-пиков к диагональным равно

$$\frac{I_{AB}(\tau_m^{opt})}{I_{AA}(\tau_m^{opt})} = \pm \frac{R_C}{2R_L + R_C}. \quad (9.7.8)$$

В соответствии с выражением (9.7.7) для критического времени кор-

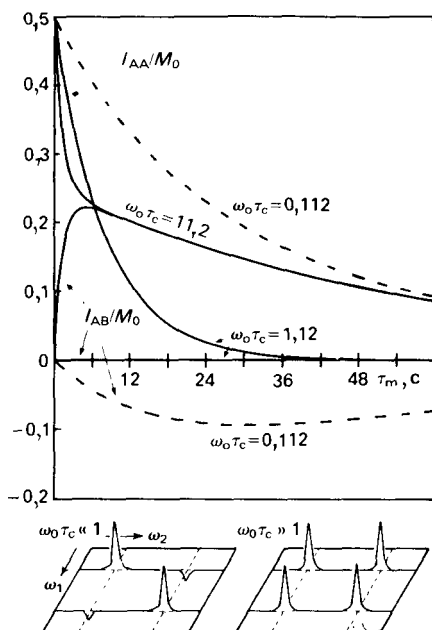


Рис. 9.7.2. Зависимость интенсивностей диагональных и кросс-пиков  $I_{AA} = I_{BB}$  и  $I_{AB} = I_{BA}$  от времени смешивания  $\tau_m$  для кросс-релаксации в АВ спин-системе. Расчеты проведены для трех следующих характерных значений времени корреляции  $\tau_c$ :  $\omega_0\tau_c = 0,112$  соответствует короткому времени корреляции (предельное сужение, отрицательные кросс-пики), а  $\omega_0\tau_c = 11,2$  соответствует случаю длинных времен корреляции (медленное движение, положительные кросс-пики). В критическом случае при  $\omega_0\tau_c = 1,12$  интенсивности кросс-пиков равны нулю при любых временах смешивания  $\tau_m$ . Приведенная шкала времени соответствует ларморовой частоте прецессии  $\omega_0/2\pi = 100$  МГц и  $q = 3,33 \cdot 10^6 \text{ с}^{-2}$ . (Из работы [9.5].)

релакции  $\omega_0\tau_{\text{крит}} = 5^{1/2}/2$  скорость кросс-релаксации равна нулю, и кросс-пики отсутствуют при любом времени смешивания  $\tau_m$ .

В предельном случае быстрого движения ( $\tau_c \ll \omega_0^{-1}$ ), когда применимо приближение предельного сужения линий [ $J(0) = J(\omega_0) = J(2\omega_0) = 2\tau_c$ ], получаем

$$\begin{aligned}
 W_0^{\text{AB}} &= q\tau_c, \\
 W_{1A}^{\text{AB}} &= W_{1B}^{\text{AB}} = \frac{3}{2}q\tau_c, \\
 W_2^{\text{AB}} &= 6q\tau_c, \\
 R_C &= 10q\tau_c, \\
 R_L &= R_1^{\text{ext}} + 5q\tau_c,
 \end{aligned} \tag{9.7.9}$$

причем

$$q = \frac{1}{10} \gamma^4 \hbar^2 r_{AB}^{-6} \left( \frac{\mu_0}{4\pi} \right)^2.$$

В этом случае, как показано на рис. 9.7.2, кросс-пики отрицательны [см. выражения (9.7.6)]. В пределе быстрого сужения дипольная АВ-релаксация дает вклад в скорость утечки  $R_L$ . По этой причине кросс-пики всегда невелики. Если  $R_1^{\text{ext}} = 0$ , то

$$\frac{I_{AB}(\tau_m^{\text{опт}})}{I_{AA}(\tau_m = 0)} = -0,19. \quad (9.7.10)$$

Это отношение падает до  $-0,09$ , если  $R_1^{\text{ext}} = 10q\tau_c$ .

В предельном случае медленного движения ( $\tau_c \gg \omega_0^{-1}$ ) вклад дает только спектральная плотность  $J(0)$ , и мы получаем

$$\begin{aligned} W_0^{AB} &= q\tau_c, \\ W_{1A}^{AB} &= W_{1B}^{AB} = W_2^{AB} = 0, \\ R_C &= 2q\tau_c, \\ R_L &= R_1^{\text{ext}}. \end{aligned} \quad (9.7.11)$$

Кросс-пики в этом случае положительны, и дипольные АВ-взаимодействия не дают вклад в релаксацию утечки. В отсутствие внешней релаксации интенсивность кросс-пигов может стать равной интенсивности диагональных пиков. Такой случай формально эквивалентен чисто химическому обмену.

Различное поведение при малых и больших временах корреляции легко объяснимо. При больших временах корреляции преобладает вероятность перехода  $W_0^{AB}$ . Она соответствует сохраняющим энергию флип-флоп переходам  $\alpha\beta \rightleftharpoons \beta\alpha$ . Эти переходы приводят к обмену энергией между двумя спинами, откуда и получаются положительные кросс-пики. При малых временах корреляции преобладает вероятность перехода  $W_2^{AB}$ , приводящая к переходам  $\alpha\alpha \rightleftharpoons \beta\beta$ . Отрицательная интенсивность кросс-пигов в этом случае объясняется тем, что спин с большей вероятностью теряет квант энергии, если второй спин тоже теряет квант. В результате наблюдается взаимное усиление релаксации, а не обмен намагниченностью.

Следует заметить, что интенсивности сигналов при регистрации эффекта Оверхаузера обычным методом с насыщением подчиняются обратной зависимости (см. табл. 9.7.1). При больших временах корреляции наблюдается отрицательный эффект Оверхаузера (уменьшение интенсивности сигналов), а при малых временах корреляции эффект Оверхаузера положителен (усиление интенсивности

сигналов). Кажущееся противоречие между методами стационарного насыщения и 2М NOE возникает потому, что в экспериментах со стационарным насыщением передается отрицательная намагниченность (т. е. насыщение), а в 2М экспериментах по NOE происходит обмен положительной намагниченностью.

### 9.7.3. Внутримолекулярная кросс-релаксация в системе с эквивалентными спинами

Если в каждом состоянии имеется несколько магнитно-эквивалентных ядер, то следует учитывать дипольные АА- и ВВ-взаимодействия внутри групп. Это обуславливает появление дополнительного механизма утечки намагниченности, который может приводить к ослаблению эффектов кросс-релаксации [9.5].

Рассмотрим, например, молекулу с двумя неэквивалентными метильными группами ( $n_A = n_B = n = 3$ ). Для простоты положим, что  $W^{AA} = W^{BB}$ . Из выражений (9.3.18) — (9.3.22) и (9.7.2) — (9.7.4) находим скорости утечки и кросс-релаксации:

$$\begin{aligned} R_C &= 2n(W_2^{AB} - W_0^{AB}), \\ R_L &= R_1^{\text{ext}} + 2(n-1)(W_1^{AA} + W_2^{AA}) + \\ &\quad + n(2W_1^{AB} + W_0^{AB} + W_2^{AB} - |W_2^{AB} - W_0^{AB}|). \end{aligned} \quad (9.7.12)$$

В пределе быстрого движения эти выражения принимают вид

$$\begin{aligned} R_C &= 10nq_{AB}\tau_c^{AB}, \\ R_L &= R_1^{\text{ext}} + 5[3(n-1)\lambda + n]q_{AB}\tau_c^{AB}, \end{aligned} \quad (9.7.13)$$

где  $\lambda$  — фактор утечки, определяемый следующим образом:

$$\lambda = \frac{q_{AA}\tau_c^{AA}}{q_{AB}\tau_c^{AB}}. \quad (9.7.14)$$

При малых временах корреляции кросс-пики будут отрицательными и иметь весьма незначительные амплитуды, поскольку намного возрастает релаксация утечки, например при кросс-релаксации двух взаимодействующих метильных групп с расстоянием 2,5 Å между углеродами, приводящей к фактору утечки  $\lambda = 10$ , максимальная интенсивность кросс-пигов при  $R_1^{\text{ext}} = 0$  равна

$$\frac{I_{AB}(\tau_m^{\text{опт}})}{I_{AA}(\tau_m = 0)} = -0,0012. \quad (9.7.15)$$

В пределе медленного движения из выражений (9.7.12) получаем

$$R_L = R_1^{\text{ext}}. \quad (9.7.16)$$

В этом случае релаксация между ядрами одной группы приводит к перераспределению намагниченности между эквивалентными спинами и не дает вклада в процесс утечки. Независимо от числа магнитно-эквивалентных ядер возможно появление интенсивных кросс-пиков.

#### 9.7.4. Межмолекулярная кросс-релаксация

Рассмотрим смесь двух химических соединений А и В, каждое из которых содержит изолированный спин [9.5]. Если предположить, что концентрации этих соединений одинаковы и сила взаимодействия АВ, АА и ВВ пар одинакова, то получим, что в пределе быстрого движения оптимальная интенсивность кросс-пиков равна

$$\frac{I_{AB}(\tau_m^{\text{опт}})}{I_{AA}(\tau_m = 0)} = -0,074. \quad (9.7.17)$$

В этом случае кросс-релаксация между ядрами молекул различных соединений частично подавляется кросс-релаксацией между ядрами, принадлежащими молекулам одного и того же сорта, аналогично релаксации ядер одной группы, рассмотренной в разд. 9.7.3.

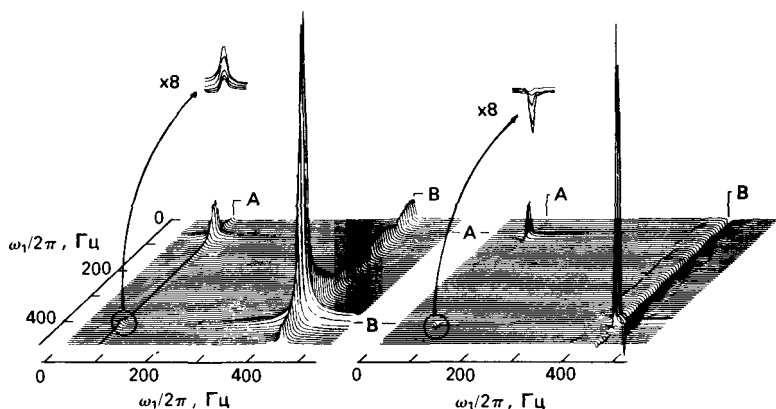


Рис. 9.7.3. Обменный 2М-спектр, показывающий наличие кросс-релаксации в обезгаженной смеси 20% хлороформа (А) и 80% циклогексана (В). Получено с помощью импульсной последовательности, приведенной на рис. 9.1.1, а, при  $\tau_m = 12$  с. Слева: спектр абсолютных значений; справа: фазочувствительный спектр, видны отрицательные кросс-пики. (Из работы [9.5].)

Для очень сильно разбавленного раствора соединения А в растворителе В получаем

$$\frac{I_{AB}(\tau_m^{\text{опт}})}{I_{AA}(\tau_m = 0)} = -0,148. \quad (9.7.18)$$

Представленный на рис. 9.7.3 обменный 2М-спектр свидетельствует о наличии межмолекулярной кросс-релаксации в 20%-ном (по объему) растворе хлороформа в циклогексане [9.25]. Виден только один кросс-пик  $I_{BA}$ , симметричный ему пик скрыт  $t_1$ -шумом, связанным с сигналом  $I_{BB}$ .

### 9.7.5. Кросс-релаксация в предельном случае медленного движения: применения к макромолекулам

Двумерная спектроскопия NOE особенно полезна для изучения макромолекул [9.28 — 9.30]. Двумерный подход заманчив, поскольку, во-первых, позволяет за один эксперимент изучать многие состояния, а во-вторых, позволяет обойти проблемы, связанные с селективными импульсами [9.28, 9.29].

В пределе медленного движения, когда применимы выражения (9.7.11), интегральные интенсивности кросс- и диагональных пиков для пары взаимодействующих спинов получаем из выражений (9.7.6):

$$I_{AA}(\tau_m) = I_{BB}(\tau_m) = \frac{M_0}{2} [1 + \exp\{-2q_{AB}\tau_c\tau_m\}] \exp\{-R_1^{\text{ext}}\tau_m\},$$

$$I_{AB}(\tau_m) = I_{BA}(\tau_m) = \frac{M_0}{2} [1 - \exp\{-2q_{AB}\tau_c\tau_m\}] \exp\{-R_1^{\text{ext}}\tau_m\}. \quad (9.7.19)$$

При больших временах смешивания  $\tau_m$  наблюдается сложная картина кросс-пиков в результате переноса поляризации по всей системе дипольно взаимодействующих ядер [выражение (9.3.27)]. По этой причине 2М-спектр NOE лучше интерпретировать в режиме начальных скоростей, когда интенсивности кросс-пиков можно записать в виде

$$I_{AB}(\tau_m) \simeq M_0 q_{AB} \tau_c \tau_m (1 - R_1^{\text{ext}} \tau_m). \quad (9.7.20)$$

Если внешней релаксацией можно пренебречь, то, используя выражение (9.4.8), получаем

$$I_{AB}(\tau_m) \propto \frac{\tau_c}{r_{AB}^6} \tau_m. \quad (9.7.21)$$

Время корреляции  $\tau_c$  характеризует переориентацию межъядерного вектора  $\mathbf{r}_{AB}$ . В системах с изотропными переориентациями, таких, как глобулярные белки,  $\tau_c$  обычно предполагается одинаковым для всех АВ пар, хотя, разумеется, это предположение нарушается для подвижных боковых цепей (которые, между прочим, могут не удовлетворять приближению медленного движения).

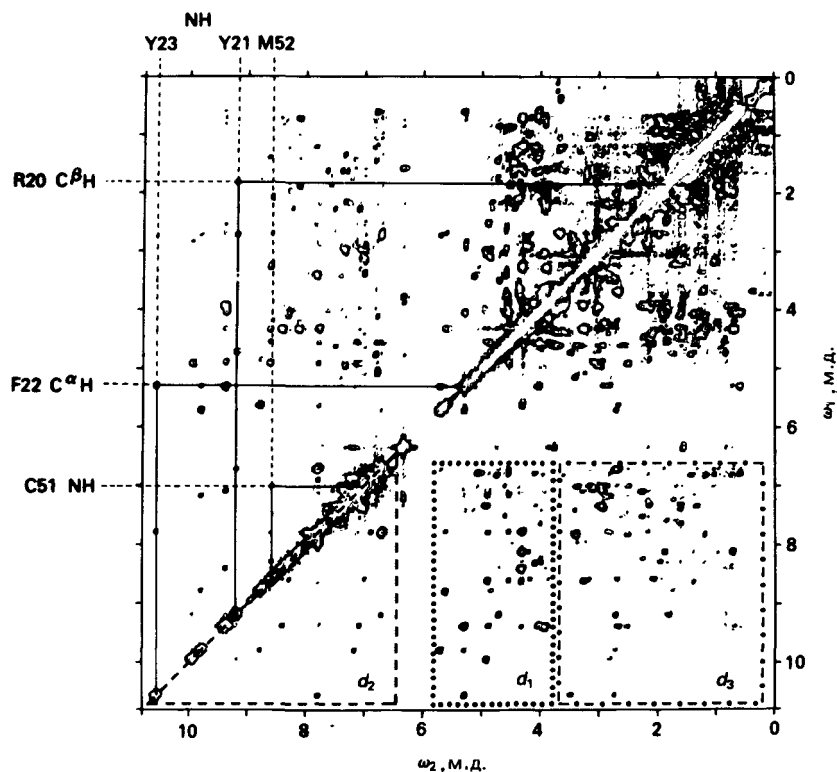


Рис. 9.7.4. Коитурный график абсолютных значений интенсивностей симметризованного NOESY спектра  $^1\text{H}$  на частоте 500 МГц, 0,02 М раствора основного панкреатического ингибитора трипсина (ОПИТ) в  $\text{D}_2\text{O}$ ;  $p^2\text{H} = 4,6$ ; температура  $36^\circ\text{C}$ . Спектр был записан примерно за 6 ч сразу после растворения белка в  $\text{D}_2\text{O}$ , так что вдобавок к нелабильным протонам в районе от 7 до 10,6 м.д. видны сигналы порядка 30 протонов амидных групп основной цепи. На нижнем правом треугольнике выделены три области спектра, представляющие интерес для последовательного отнесения линий резонанса, т.е. области, где обычно наблюдается NOE между протонами различных амидов (---), между протонами амида и  $\text{C}^\alpha$  протонами (....) и между протонами амида и  $\text{C}^\beta$  протонами (-----). В верхнем левом треугольнике приведены примеры соотношения линий для каждого из этих типов взаимодействий (С — цистеин, F — феиаланин, М — метионин, R — аргинин, Y — тирозин). (Из работы [9.30].)

Многие особенности 2М-спектроскопии NOE («NOESY») были изучены при исследовании основного панкреатического ингибитора трипсина (ОПИТ), маленького глобулярного белка с 58 остатками аминокислоты и молекулярной массой 6500 [9.7, 9.10, 9.11, 9.15, 9.28 — 9.31]. Как показано на нижней правой треугольной части 2М-спектра NOE на рис. 9.7.4, имеются три области, представляющие наибольший интерес: NOE между протонами разных амидов (треугольная область, отмеченная штриховыми линиями), между амидами и  $C^\alpha$  Н-протонами (прямоугольник, обрамленный пунктиром) и между амидами и  $C^\beta$  Н-протонами (прямоугольник, обрамленный штрихпунктирными линиями). Некоторые примеры идентификации линий показаны в верхнем левом треугольнике.

Для измерения скоростей кросс-релаксации необходимо записать серию 2М-спектров с вариацией параметра  $\tau_m$ , как показано

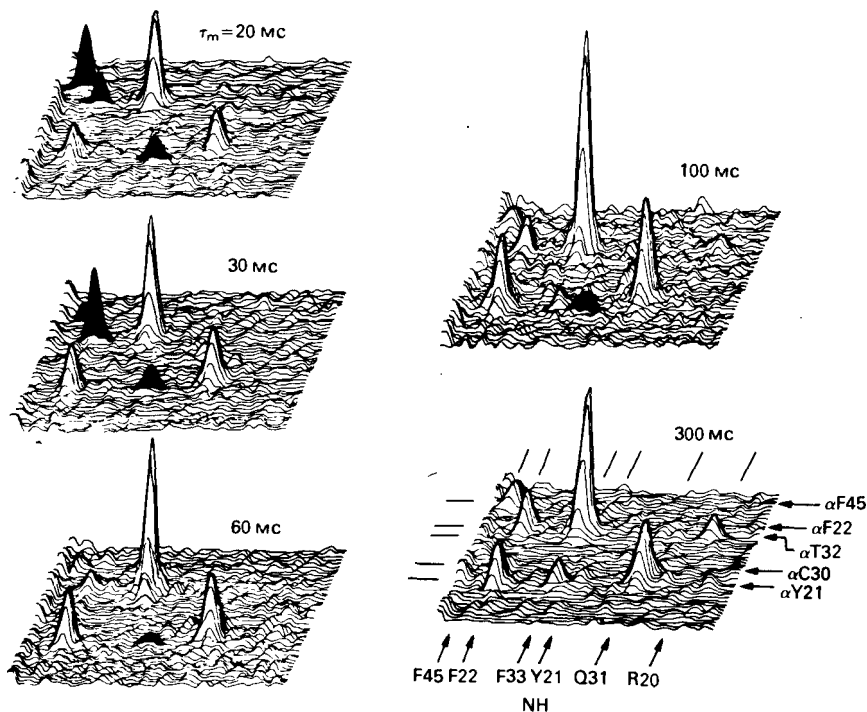
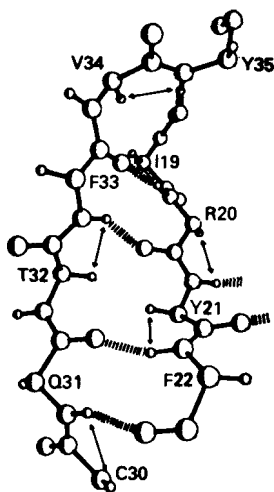


Рис. 9.7.5. Двумерные спектры NOE основного панкреатического ингибитора трипсина (ОПИТ) при различных временах смешивания  $\tau_m$ . Показан фрагмент спектра в области  $5 \leq \omega_1 \leq 6$  м.д. и  $8 \leq \omega_2 \leq 10$  м.д. Обозначения: С — цистеин, F — фенилаланин, Q — глутамин, R — аргинин, T — треонин, Y — тирозин. Черным цветом закрашены пики, создаваемые нульквантовой когерентностью (так называемые «J-пики»; см. разд. 9.4.2). (Из работы [9.15].)



**Рис. 9.7.6.** Изображение пространственного строения центральной части участка  $\beta$ -структуры ОПИТ. Десять остатков аминокислоты обозначены следующими буквами: С — цистеин, F — фенилаланин, I — изолейцин, Q — глутамин, R — аргинин, T — треонин, V — валин, Y — тирозин. Водородные связи между группами NH и CO обозначены штриховкой. Отметим, что протоны NH  $n$ -го остатка и протоны  $C^{\alpha}H$   $(n - 1)$ -го остатка, обозначенные стрелками, расположены очень близко. Наблюдаемые NOE позволяют провести последовательную идентификацию резонансных сигналов. (Из работы [9.31].)

на рис. 9.7.5. Кросс-пики NOE в этой области возникают из-за кросс-релаксации между протонами NH и протонами  $C^{\alpha}H$  участка  $\beta$ -структуры ОПИТ, схематически показанного на рис. 9.7.6.  $J$ -кросс-пики, создаваемые нульквантовыми помехами (см. разд. 9.4.2), на рис. 9.7.5 закрашены черным цветом. Наблюдаемые в этой области кросс-пики NOE монотонно возрастают вместе с  $\tau_m$  до тех пор, пока не начинает преобладать спад за счет внешней релаксации. Более подробно эта зависимость от  $\tau_m$  изображена на рис. 9.7.7. Заметим, что нетрудно различить процессы второго порядка, включающие перенос намагниченности между тремя состояниями  $A \rightarrow B \rightarrow C$ , поскольку они дают нулевой начальный наклон при  $\tau_m = 0$ .

Поскольку 2М-спектры NOE симметричны относительно диагонали, удобно сопоставить одну половину спектра (например, верхний левый треугольник на рис. 9.7.8) с корреляционным 2М-спектром (см. разд. 8.1), который тоже симметричен (нижний правый треугольник на рис. 9.7.8). Такое представление упрощает иденти-

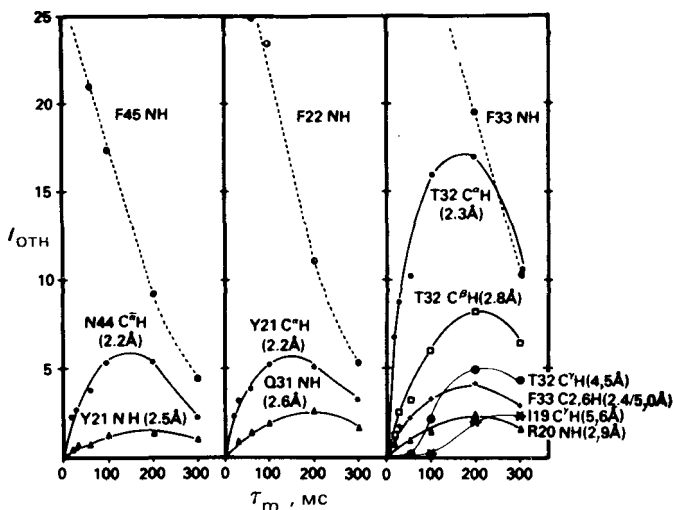


Рис. 9.7.7. Зависимость интенсивностей нескольких выбранных диагональных пиков (штриховые линии) и кросс-пиков (сплошные линии) двумерного спектра NOE ОПИТ от  $\tau_m$  (см. рис. 9.7.5). Обозначения: F — фенилаланин, I — изолейцин, N — аспаргин, R — аргинин, T — треонин, Q — глутамин, Y — тирозин. Кривые на левой, центральной и правой диаграммах соответствуют кросс-релаксации между протонами NH в F45, F22 и F33 соответственно и протонами других остатков, обозначенных на рисунке. В скобках приведены протон-протонные расстояния, определенные из рентгеновских исследований. Два примера эффекта Оверхаузера второго порядка с нулевыми начальными скоростями приведены на правой диаграмме. (Из работы [9.15].)

фикацию сигналов — сразу видны сигналы, взаимодействующие через разрешенное спин-спиновое взаимодействие, и состояния, взаимодействующие посредством кросс-релаксации.

## 9.8. Химический обмен

Ядерный магнитный резонанс оказался мощным и гибким методом изучения процессов химического обмена. Большая часть имеющихся у нас современных данных о динамических процессах в химии и биологии получена благодаря исследованиям с помощью ЯМР [9.32, 9.33]. В зависимости от диапазона скоростей могут быть использованы различные методики, начиная с изучения времен релаксации и кончая анализом формы линии и экспериментами по переносу намагниченности. Обменная 2М-спектроскопия имеет много общего с одномерными экспериментами по переносу поляризации (см. разд. 4.6.1.4), и она наиболее подходит для изучения медленно-

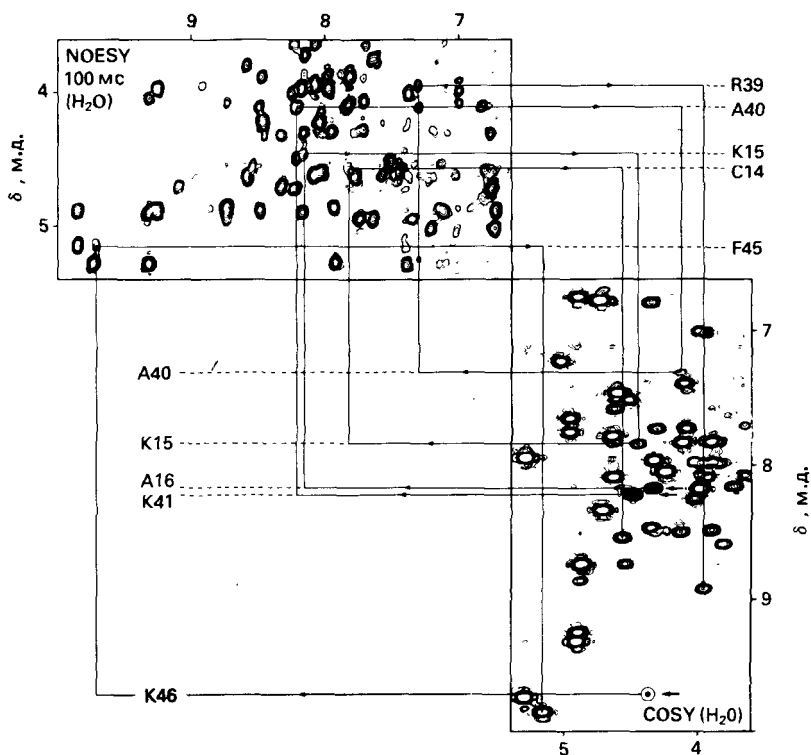


Рис. 9.7.8. Комбинация 2М-спектра NOE и корреляционного 2М-спектра (NOESY — верхний треугольник, COSY — нижний треугольник) основного панкреатического ингибитора трипсина (ОПИТ). Спектры были получены раздельно, симметризованы и представлены в форме абсолютных значений интенсивностей сигналов. Обратим внимание на последовательную идентификацию сигналов, обозначенных с помощью спиралевидной последовательности стрелок («улитка») для сегментов 46 к 45, 41 к 39 и 16 к 14. Начальные точки обозначены стрелками на COSY-спектре. (Из работы [9.30].)

го обмена, когда динамические процессы не влияют на форму линии. Обменные 2М-спектры дают наиболее полную картину сложных схем обмена.

Медленный химический обмен в системах с двумя положениями описывается выражениями (9.3.18) — (9.3.22), из которых надо исключить члены, соответствующие кросс-релаксации:

$$\mathbf{L} = \begin{pmatrix} -K_{BA} - R_I^A & K_{AB} \\ K_{BA} & -K_{AB} - R_I^B \end{pmatrix}. \quad (9.8.1)$$

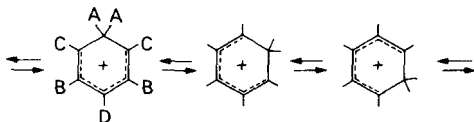
Амплитуды кросс- и диагональных пиков определяются скоростями утечки намагниченности и кросс-релаксации:

$$\begin{aligned} R_L &= \sigma - D = \frac{1}{2}(K_{AB} + K_{BA} + R_1^A + R_1^B) - R_C/2, \\ R_C &= 2D = 2[\frac{1}{4}(K_{BA} - K_{AB} + R_1^A - R_1^B) + K_{AB}K_{BA}]^{1/2}. \end{aligned} \quad (9.8.2)$$

Для симметричных систем с двумя положениями мы имеем  $R_L = R_1$  и  $R_C = 2k$ , а интенсивности кросс- и диагональных пиков находятся из выражений (9.1.4) и (9.1.5).

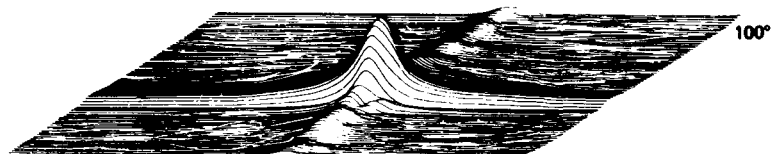
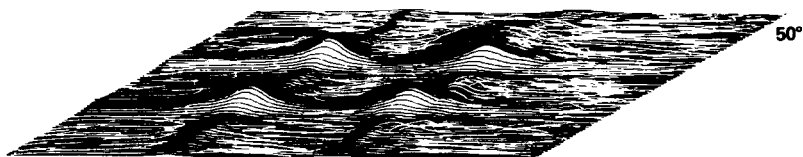
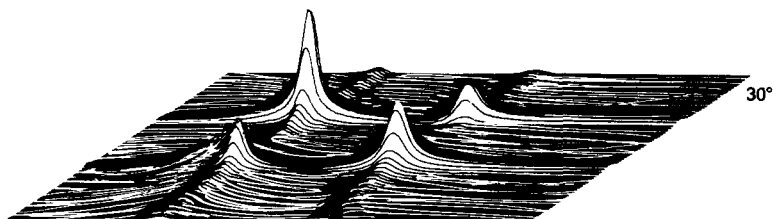
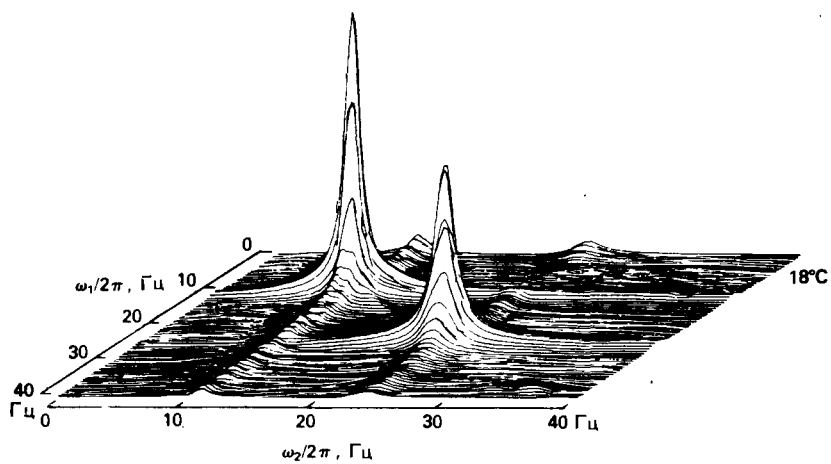
Если химический обмен достаточно быстрый, так что он уже заметно влияет на форму линий, то 2М-спектры в соответствии с (9.3.12) уширяются за счет обмена, коллапсируют, а затем, по мере увеличения скорости обмена, усредненные благодаря обмену сигналы сужаются. На рис. 9.8.1 показано такое изменение экспериментальных спектров. Форма линий в двумерном спектре меняется так же, как и в одномерном спектре.

Показательным примером могут служить динамические перегруппировки гемдиметильных групп в гептаметилбензониевом ионе [9.34, 9.35], которые при достаточно высоких температурах делают эквивалентными все семь метильных групп. Долгое время обсуждался вопрос, является ли этот процесс внутримолекулярным,



происходящим либо по механизму 1—2-сдвига, либо по механизму случайных перескоков между всеми возможными позициями, либо это молекулярный процесс. Анализ формы линии ЯМР [9.36] показал, что обмен происходит так же, как и во многих соединениях подобной структуры по внутримолекулярному механизму 1—2-метильного сдвига. Хотя подгонка по методу наименьших квадратов дает однозначный результат, визуальное подтверждение этого заключения основано всего лишь на небольшом искривлении формы линии в области промежуточных скоростей обмена. Данный механизм обмена был подтвержден также при изучении переноса намагниченности [9.35].

На рис. 9.8.2 показан обменный 2М-спектр гептаметилбензониевого иона. Кросс-пики указывают на то, что происходит обмен между состояниями  $A \rightleftharpoons C \rightleftharpoons B \rightleftharpoons D$ . Наблюдаемые пути переходов соответствуют механизму 1—2-алкильного сдвига и исключают переходы по механизму случайных перескоков [9.2].



Протонные обменные 2М-спектры, представленные на рис. 9.8.1 и 9.8.2, достаточно просты, поскольку отсутствует разрешенное скалярное спин-спиновое расщепление. В большинстве систем взаимодействие приводит к появлению нуль- и многоквантовых помех (см. разд. 9.4). Эти затруднения можно обойти, если изучать обменные процессы с помощью спектроскопии ЯМР  $^{13}\text{C}$  [9.20]. Пример изучения химического обмена по сигналам  $^{13}\text{C}$  описан в разд. 9.6: инверсия цикла *цис*-декалина приводит к попарным взаимным превращениям восьми положений (рис. 9.6.3).

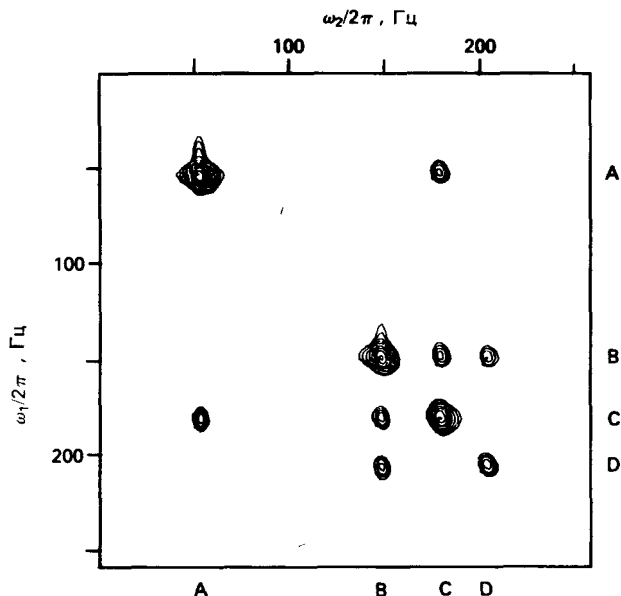


Рис. 9.8.2. Обменный 2М-спектр протонов гептаметилбензониевого иона в 9,4 М  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Спектр получен с помощью последовательности, изображенной на рис. 9.1.1, а при  $\tau_m = 250$  мс. Амплитуды кросс-пииков соответствуют механизму 1 — 2-сдвига гемдиметильной группы. (Из работы [9.2].)

Рис. 9.8.1. Обменные 2М-спектры двух обменивающихся между собой метильных групп N, N-диметилацетамида при пяти различных температурах, демонстрирующие зависимость формы линий от скорости обменного процесса [9.1].

## 9.9. Косвенная регистрация продольной релаксации в многоуровневой спиновой системе

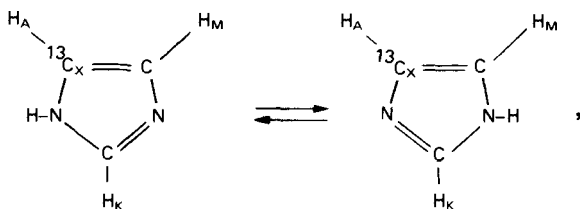
В системе  $N$  ядер, связанных спин-спиновым взаимодействием, продольная релаксация между  $(2I + 1)^N$  энергетическими уровнями может быть описана основным уравнением [уравнение (2.3.3)]

$$\frac{d}{dt} \mathbf{P}(t) = \mathbf{W} \Delta \mathbf{P}(t). \quad (9.9.1)$$

В обычных исследованиях с помощью одномерного и двумерного методов можно измерить величины, представляющие собой комбинацию элементов матрицы  $\mathbf{W}$ , а для нахождения самих элементов  $W_{kl}$  необходима сложная обработка измеренных величин [9.37, 9.38].

Однако элементы  $W_{kl}$  можно измерить отдельно, если релаксацию ансамбля спинов  $I$  наблюдать косвенно с помощью так называемого «ядра-зонда» со спином  $S$ . Этот спин не должен давать заметный вклад в релаксацию спинов  $I$ , но следует иметь разрешенное спин-спиновое взаимодействие со всеми исследуемыми спинами  $I$  [9.39]. В данном случае каждому переходу мультиплета спинов  $S$  соответствует одно определенное состояние ансамбля  $I$ . Если релаксацией ядер  $S$  можно пренебречь и выполняется приближение начальных скоростей ( $\tau_m < W_{kl}^{-1}$ ), то амплитуды кросс-пиков  $I_{kl}$  обменного 2М-спектра ядер  $S$  будут прямо пропорциональны вероятности переходов  $W_{kl}$ .

На рис. 9.9.1, а показан экспериментальный обменный 2М-спектр углерода  $C_x$  имидазола (I) без развязки от протонов. Восемь диагональных сигналов соответствуют протонным состояниям  $\alpha\alpha\alpha$ ,  $\alpha\alpha\beta$  и т. д. слабо связанной системы АМК (спин-спиновое взаимодействие с протоном NH из-за быстрого химического обмена не наблюдается). Если пренебречь релаксацией ядер  $S$ ,



то получим однозначное соответствие между кросс-пиками обменного 2М-спектра и элементами  $W_{kl}$  матрицы  $8 \times 8$  вероятностей переходов, которая показана на рис. 9.9.1, б. Для иллюстрации этого

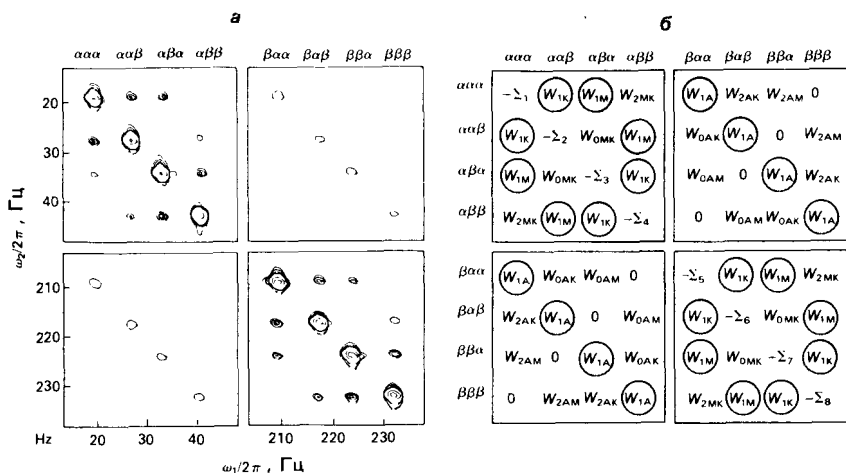


Рис. 9.9.1. *a* — обменный 2М-спектр, полученный с помощью импульсной последовательности, приведенной на рис. 9.1.1, *a* (с  $\tau_m = 2,5$  с) мультиплета из восьми линий от Сх имидазола в результате взаимодействия с протонами ( $J_{AX} = 189$  Гц,  $J_{MX} = 13$  Гц,  $J_{KX} = 8$  Гц). Релаксация за счет случайных флуктуаций внешних полей была увеличена добавлением  $5 \cdot 10^{-1}$  М Gd(fod)<sub>3</sub>; при условии что дипольной релаксацией протонов за счет ядер углерода-13 можно пренебречь, амплитуды кросс-пиков в режиме начальных скоростей пропорциональны вероятностям переходов  $W_{kl}$  между энергетическими уровнями протонов; *b* — теоретическая матрица  $W$ , состоящая из 24 одноквантовых, 12 нульквантовых и 12 двухквантовых элементов. В присутствии Gd(fod)<sub>3</sub> преобладают одноквантовые переходы (обведены кружками), что согласуется с амплитудами кросс-пиков экспериментального спектра. (Из работы [9.39].)

утверждения вероятности одноквантовых процессов протонной релаксации  $W_{1A}$ ,  $W_{1M}$  и  $W_{1K}$  (на рисунке эти величины заключены в кружки) были увеличены добавкой комплекса гадолиния, что усилило механизм релаксации за счет флуктуации внешних полей.

Элементы типа  $W_0^{AM}$  и  $W_2^{AM}$  соответствуют одновременному перевороту двух протонов А и М, т. е. нульквантовым ( $\alpha\beta \rightleftharpoons \beta\alpha$ ) и двухквантовым переходам ( $\alpha\alpha \rightleftharpoons \beta\beta$ ) соответственно. В данном случае их роль по сравнению с доминирующей релаксацией за счет внешних полей пренебрежимо мала. В приближении начальных скоростей амплитуды соответствующих кросс-пиков не зависят от релаксации ядер S и дают прямую информацию о межъядерных расстояниях или временах корреляции движения. В то же время амплитуды кросс-пиков, соответствующих одноквантовым переходам ( $W_{1A}$ ,  $W_{1M}$  и  $W_{1K}$ ), могут измениться, если дипольная релаксация за счет взаимодействия ядра-зонда X с протонами А, М и К является дополнительным каналом релаксации. Кажущаяся вероятность

перехода для протона А уменьшается за счет нуль- и двухквантовых членов  $W_0^{AX}$  и  $W_2^{AX}$ , но возрастает за счет  $W_{1A}^{AX}$ :

$$W_{1A}^{\text{каж}} = W_{1A}^{\text{внеш}} + W_{1A}^{AM} + W_{1A}^{AK} + W_{1A}^{AX} - \frac{1}{2}(W_0^{AX} + W_2^{AX}), \quad (9.9.2)$$

где первые три члена соответствуют полной вероятности переходов  $W_{1A}$  в отсутствие спина X.

Этот метод применим также и для систем ядер с  $I > 1/2$  [9.14]. Вероятности переходов за счет ядерной квадрупольной релаксации между тремя состояниями  $|+\rangle$ ,  $|0\rangle$  и  $|-\rangle$  изолированных ядер дейтерия описываются в условиях сильного сужения простой матрицей релаксации

$$\mathbf{W} = c \begin{pmatrix} -3J & J & 2J \\ J & -2J & J \\ 2J & J & -3J \end{pmatrix}, \quad (9.9.3)$$

где  $J = J(\omega_0) = J(2\omega_0)$  — спектральная плотность процессов переориентации молекул. Следует заметить, что вероятность двухквантовых релаксационных переходов вдвое больше вероятности одно-

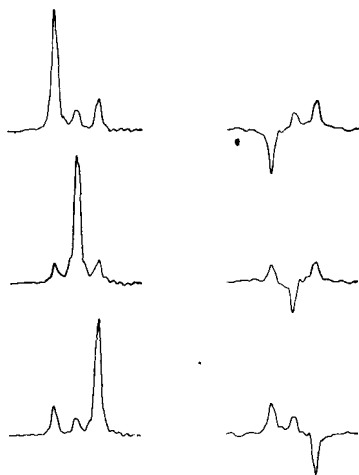


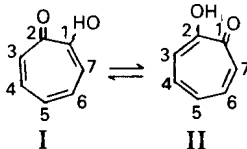
Рис. 9.9.2. Поперечные сечения обменного 2М-спектра  $^{13}\text{C}$  бензола- $\text{d}_6$  со спин-спиновым взаимодействием между атомами углерода-13 и дейтерия. Спектр состоит из  $3 \times 3$  пиков за счет скалярного взаимодействия с  $J_{\text{CD}} = 24$  Гц. Слева: обычный обменный 2М-спектр, в котором амплитуды кросс-пиков относятся как 2:1, чего следует ожидать в случае сильного сужения, но амплитуды диагональных пиков не совпадают с диагональными элементами матрицы  $\mathbf{W}$  (9.9.3); справа: в разностной обменной 2М-спектроскопии «инверсия-восстановление» (см. разд. 9.5) амплитуды всех пиков совпадают с элементами матрицы  $\mathbf{W}$ . (Из работы [9.14].)

квантовых переходов ( $W_{13} = 2 W_{12} = 2 W_{23}$ ). В этом можно убедиться, записав обменный 2М-спектр ядер  $S$  (углерод-13) с разрешенным скалярным взаимодействием с исследуемыми атомами дейтерия. На рис. 9.9.2 показаны поперечные сечения 2М-спектра дейтеробензола [9.14]. При обычном обменном 2М-эксперименте (рис. 9.9.2, слева) интенсивности кросс-пиков относятся как 2:1, что согласуется с элементами матрицы  $W$ . На правой половине рис. 9.9.2 показаны спектры того же соединения, полученные методом разностной обменной 2М-спектроскопии «инверсия-восстановление» (см. разд. 9.5). Соотношение интенсивностей кросс- и диагональных пиков равно — 3:1:2, что полностью согласуется с теоретической матрицей  $W$ .

## 9.10. Динамические процессы в твердых телах

Рассмотренные в предыдущих разделах 2М-эксперименты можно использовать и для исследований твердых тел, если можно получить достаточно хорошее спектральное разрешение. В большинстве случаев для этого необходимо подавление уширения линий за счет дипольных взаимодействий. Это достигается сочетанием 2М-спектроскопии с вращением образца под магическим углом и(или) использованием соответствующих многоимпульсных последовательностей.

Химический обмен в твердой фазе изучался с помощью  $^{13}\text{C}$  обменной 2М-спектроскопии [9.49] путем комбинации основной 2М-последовательности (рис. 9.1.1, а) с кросс-поляризацией и развязкой от распространенных спинов, как показано на рис. 9.10.1, а. На рис. 9.10.2 представлен один из  $^{13}\text{C}$  обменных спектров твердого трополона (I) при температуре  $40^\circ\text{C}$ .



Медленные процессы обмена в твердом теле между положениями с разрешенными химическими сдвигами встречаются довольно редко. Гораздо большее практическое значение имеет изучение с помощью 2М-методов *спиновой диффузии* в твердых телах [9.50 — 9.56]. Статические дипольные взаимодействия между ядерными спинами вызывают распространение зеемановского и дипольного порядков по кристаллической решетке в результате взаимных пере-

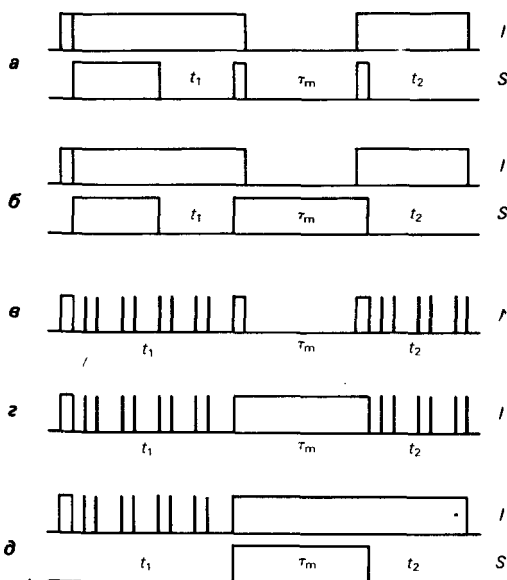


Рис. 9.10.1. Импульсные последовательности для измерения спиновой диффузии в твердой фазе методом 2М-спектроскопии. *а* — диффузия между редкими спинами в лаб. системе координат; поперечная  $S$ -намагниченность увеличивается кросс-поляризацией, в остальном эта последовательность аналогична последовательности, представленной на рис. 9.1.1, *а*; *б* — диффузия между редкими спинами во вращающейся системе координат (т.е. во время спин-локнинга); *в* — диффузия между распространенными спинами в лаб. системе координат; эта последовательность аналогична последовательности, приведенной на рис. 9.1.1, *а*, к которой для подавления гомоядерных дипольных взаимодействий добавляется какая-либо многоимпульсная последовательность, например MREV-8; *г* — диффузия между распространенными спинами во вращающейся системе координат (т.е. во время спин-локнинга); *д* — диффузия между ядрами двух разных типов во вращающейся системе координат (кросс-поляризация).

воротом спинов [9.40 — 9.43]. Спиновая диффузия приводит к тому, что во всем образце устанавливается одинаковая спиновая температура. Распространение спинового порядка под воздействием статических взаимодействий можно представить как эволюцию неравновесного состояния под воздействием гамильтониана, с которым оно (состояние) не коммутирует. В частности, зеемановская энергия отдельного спина при сильных дипольных взаимодействиях не является инвариантом движения. Она будет переходить в зеемановскую энергию других спинов. Спиновая диффузия играет основную роль во многих эффектах магнитного резонанса твердых тел, в том числе в релаксации за счет парамагнитных примесей [9.40], в динамиче-

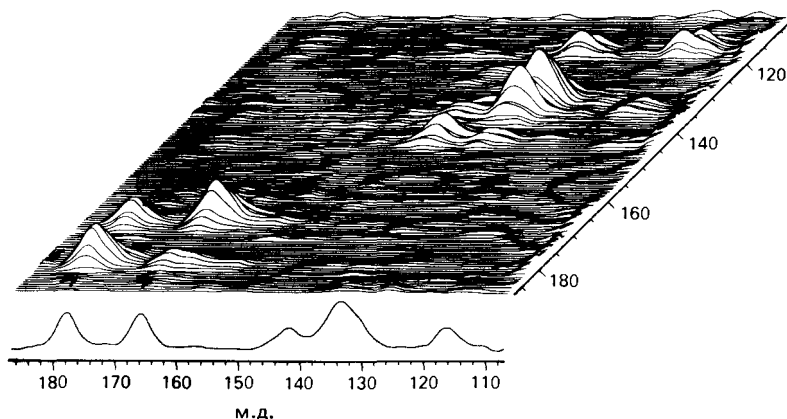


Рис. 9.10.2. Обменный 2М-спектр твердого трополона (I) при температуре 40 °С, полученный с помощью последовательности, изображенной на рис. 9.10.1,а, при  $\tau_m = 3$  с, в сочетании с вращением под магическим углом. Узкие линии сигналов углерода при гидроксиде (166 м.д.) и карбонила (178 м.д.) показывают, что обменные процессы в образце протекают медленно. Наличие кросс-пиков между этими сигналами свидетельствуют о том, что за период смешивания происходит интерконверсия между формами I(а) и I(б). Другие пары углеродов, за исключением нечувствительного к обмену сигнала от C-5, тоже дают кросс-пики. (Из работы [9.49].)

ской поляризации ядер [9.44], в матричном ENDOR [9.45] и в кросс-поляризации [9.46 — 9.48].

Скорость спиновой диффузии зависит от межъядерных дипольных взаимодействий и от несоответствия энергий взаимных переворотов спинов. Скорость диффузии максимальна, если резонансные линии взаимодействующих спинов перекрываются. Поскольку скорость спиновой диффузии определяется дипольным механизмом, она пропорциональна  $r_{kl}^{-6}$  [9.40 — 9.42, 9.54, 9.55]. Следовательно, измерение скоростей спиновой диффузии дает информацию о межъядерных расстояниях в образце. Эти измерения наиболее плодотворно могут быть использованы для изучения неоднородностей в твердых телах.

В 2М-экспериментах, предназначенных для измерения скоростей спиновой диффузии, во время периодов эволюции и регистрации необходимо подавить дипольные взаимодействия, чтобы получить разрешенные резонансные сигналы, в то время как в течение периода смешивания  $\tau_m$  в системе должны существовать дипольные взаимодействия. Этим условиям удовлетворяют различные экспериментальные последовательности на рис. 9.10.1. Схемы на рис. 9.10, а и в подходят для измерения спиновой диффузии в лаб. системе ко-

ординат для разбавленных и концентрированных спинов соответственно. Схемы на рис. 9.10.1, б и г предназначены для измерения спиновой диффузии разбавленных и концентрированных спинов во вращающейся системе координат. И наконец, импульсная последовательность на рис. 9.10.1, д позволяет изучать динамику кросс-поляризации между двумя различными типами спинов во вращающейся системе координат.

Спиновая диффузия в системе изотропно разбавленных спинов, таких, как  $^{13}\text{C}$ , из-за большого среднего расстояния между спинами, происходит достаточно медленно [9.49 — 9.55]. Статистическое распределение затрудняет получение структурной информации из измерений спиновой диффузии разбавленных ядер. Однако в благоприятных случаях качественную информацию о неоднородностях

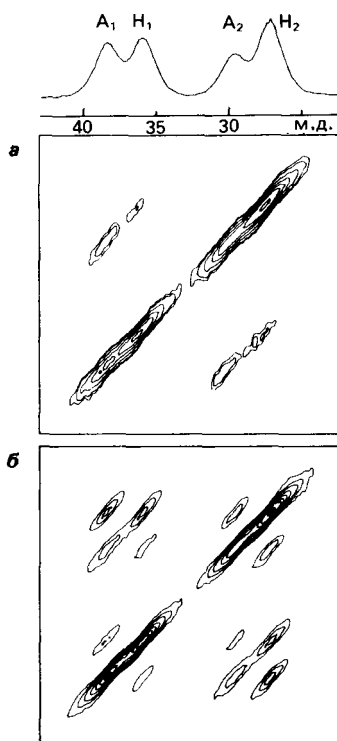
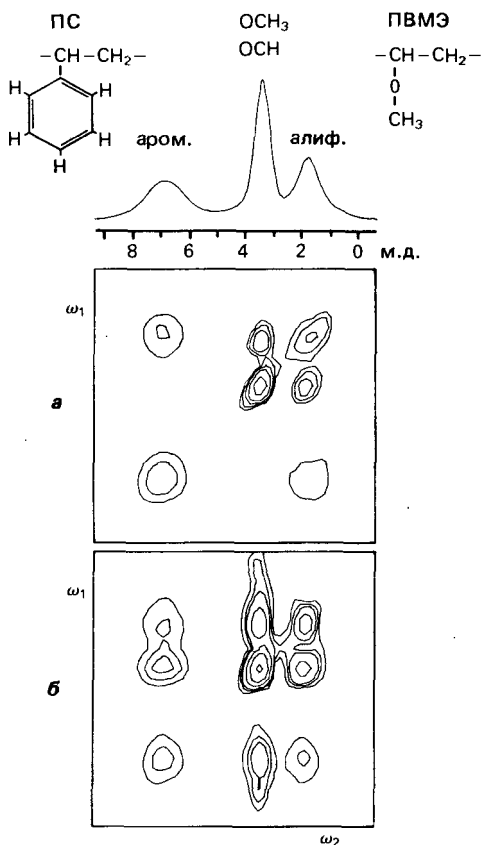


Рис. 9.10.3. Двумерные спектры спиновой диффузии углерода-13, полученные по схеме на рис. 9.10.1, а в смеси твердого адамантана и гексаметилэтана. а — гетерогенная смесь порошков; б — гомогенная стеклообразная смесь, полученная из расплава. Отметим отсутствие кросс-пиков между сигналами от различных химических соединений в гетерогенной смеси. (Из работы [9.51].)

можно получить, используя известные расстояния между молекулами, содержащими ядра  $^{13}\text{C}$ . Простой пример этого показан на рис. 9.10.3, *а*: в неоднородной смеси адамантана и гексаметилэтана спиновая диффузия происходит только между ядрами, принадлежащими одному и тому же веществу. В результате наблюдаются только кросс-пики между сигналами  $A_1 \rightleftharpoons A_2$  ( $\text{CH}$  и  $\text{CH}_2$  углероды адамантана) и  $H_1 \rightleftharpoons H_2$  (четвертичный и метильный углероды гекса-



**Рис. 9.10.4.** Спектр спиновой диффузии протонов в смеси полистирола (ПС) и поли(винилметилэфира) (ПВМЭ), полученный с помощью последовательности на рис. 9.10.1, *а* ( $\tau_m = 100$  мс) в сочетании с вращением под магическим углом ( $\nu_r = 2,8$  кГц). *а* — гетерогенный образец смеси из хлороформа; *б* — гомогенный образец смеси из толуола. Обратим внимание на отсутствие в случае рис. *а* кросс-пигов между сигналами, соответствующими различным полимерам, и на интенсивные кросс-пики на рис. *б* между сигналами ароматической группы в ПС и сигналами  $\text{OCH}_3 + \text{OCH}$  в ПВМЭ. (Из работы [9.56].)

метилэтана). В однородной смеси, полученной замораживанием расплава одинаковых количеств этих веществ, появляются дополнительные кросс-пики (рис. 9.10.3, б). Эти пики свидетельствуют о том, что спиновая диффузия между всеми четырьмя углеродными состояниями происходит с одинаковыми скоростями. Отсюда следует, что рассматриваемые два химических вещества образуют однородное стекло. Отношение амплитуд кросс-пигов между сигналами, соответствующими различным веществам, к амплитудам кросс-пигов между сигналами от одного и того же вещества дает количественную характеристику микроскопической однородности в неупорядоченных твердых телах [9.51]. Получить подобную информацию из дифракционных измерений относительно трудно.

Вытянутая форма спектральных линий на рис. 9.10.3 вызвана неоднородным уширением за счет эффектов магнитной восприимчивости. Подобная форма линий наблюдается в твердых телах, для которых анизотропия химического сдвига молекулярным движением не усредняется. Ширину таких линий можно сильно уменьшить, если дополнить обменную 2М-спектроскопию вращением под магическим углом. Хотя дипольные взаимодействия при этом ослабляются, спиновая диффузия при этом не уменьшается. Основное ограничение на изучение спиновой диффузии  $^{13}\text{C}$  при естественном содержании изотопа состоит в том, что скорости диффузии малы, поэтому необходимы большие времена смешивания (порядка  $1 - 10^2$  с).

Для концентрированных ядер, например протонов, скорость спиновой диффузии должна быть значительно больше даже при вращении образца под магическим углом. Импульсная последовательность на рис. 9.10.1, в представляет собой комбинацию основной трехимпульсной последовательности обменного 2М-эксперимента с многоимпульсной дипольной развязкой (обычно MREV-8).

На рис. 9.10.4 показан пример двух полимерных смесей, приготовленных различным образом. Отсутствие кросс-пигов между сигналами, относящимися к различным компонентам (рис. 9.10.4, а) свидетельствует о том, что образец смеси из хлороформа является гетерогенным, а интенсивные кросс-пики на рис. 9.10.4, б демонстрируют наличие гомогенных областей в образце смеси из толуола. Таким образом, потенциальные возможности данного метода для изучения неоднородностей в полимерах очевидны.

## Глава 10

# Интроскопия ЯМР

После того как ЯМР нашел успешное применение в физике, химии и молекулярной биологии, он начинает теперь играть жизненно важную роль в области клинической медицины. Появилось много плодотворных приложений ЯМР, таких, как, исследования целой биологической ткани *in vitro* и *in vivo*, которые позволяют следить за ходом биологических процессов. Однако наиболее обещающим приложением ЯМР в медицине является бесконтактная визуализация целых биологических организмов. Впервые возможность макроскопической визуализации с помощью ЯМР была экспериментально доказана Лаутербуром в 1972 г. [10.1, 10.2]. Идею использования ЯМР для исследования тела человека, в частности для обнаружения злокачественных опухолей, первым осуществил Дамадьян [10.3, 10.4].

На первый взгляд, возможно, неочевидно, почему макроскопическая визуализация должна использовать именно ЯМР и как можно реализовать идею формирования изображения. Рассмотрим вначале ослабление излучения тканью человеческого тела, что схематически показано на рис. 10.0.1. При этом будем рассматривать как электромагнитное, так и акустическое излучение. Из этого рисунка ясно, что природа предоставила нам три «окна» для заглядывания внутрь человеческого тела. Первое из этих окон, создаваемое рентгеновским излучением, послужило медицине, начиная с первых опытов Рентгена в 1895 г., и привело к подлинной революции в медицинской диагностике. В последнее время значительный прогресс в медицине связан с развитием рентгеновской компьютерной томографии [10.5 — 10.8], хотя здесь и существует потенциальная угроза, связанная с далеко небезопасными дозами радиации.

Второе окно, которое также используется для диагностики, представляет собой низкочастотный ультразвук. Оно привело к переработке ультразвуковых томографов [10.9], которые позволяют получать серии изображений достаточно хорошего качества в очень быстрой последовательности.

Кроме того, мы имеем окно в радиочастотной области, которое не применялось вплоть до 1972 г. Это не удивительно, если иметь в виду достижимое разрешение, которое из-за соотношения неопре-

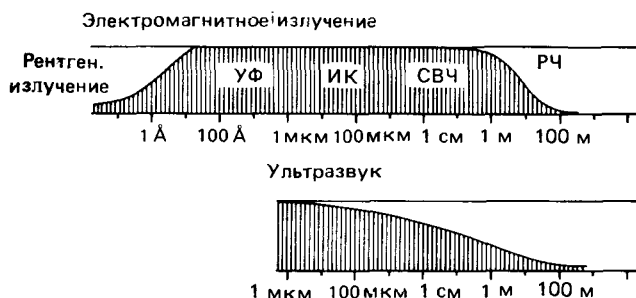


Рис. 10.0.1. Ослабление излучения тканями человеческого организма. Поглощаются все типы электромагнитного излучения, за исключением диапазона рентгеновских лучей и радиоволн. Сильно поглощается ультразвук с длинами волн меньше 1 мм.

деленности обычно ограничивается длиной волны применяемого излучения. Максимальная радиочастота, которая может быть использована в интроскопии, оказывается порядка 100 МГц. Это дает разрешающую способность 3 м, которой недостаточно даже для получения изображения слонов.

Решающая идея, первоначально предложенная Лаутербуром [10.1, 10.2], заключается в использовании *градиента* магнитного поля для создания разброса частот ЯМР в различных элементах объема. Наглядное представление об основном принципе ЯМР-интроскопии дает рис. 10.0.2. ЯМР-спектр объекта, зарегистрирован-

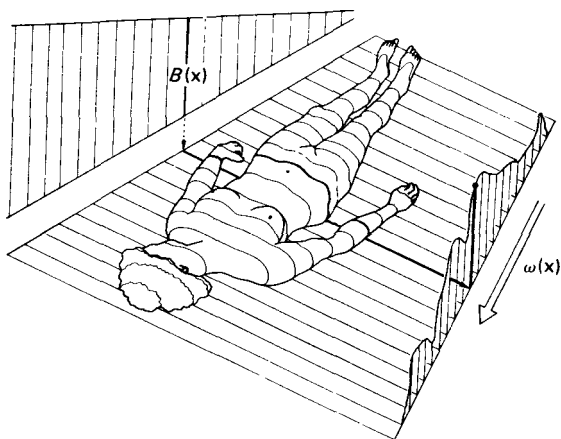


Рис. 10.0.2. Иллюстрация основной идеи ЯМР-интроскопии: регистрация сигнала ЯМР производится в присутствии линейного градиента магнитного поля  $B(x)$ , так что резонансная частота  $\omega(x)$  является линейной функцией пространственной координаты.

ный в присутствии сильного линейного градиента магнитного поля, можно рассматривать как одномерную (1М) проекцию трехмерной (3М) плотности протонов на направление градиента магнитного поля. Все ядра, лежащие в плоскости, перпендикулярной градиенту поля, будут испытывать одно и то же поле и давать вклад в амплитуду сигнала на одной и той же частоте.

Для полного изображения объекта каждый элемент объема в физическом пространстве должен иметь свое соответствие в частотной области. Следовательно, полное ЯМР-изображение имеет форму 3М-спектра, в котором интенсивности сигнала соответствуют значениям локальной спиновой плотности. Очевидно, здесь существует прямая связь с двумерной (2М) спектроскопией. Поэтому техника ЯМР-интроскопии имеет столь много общего с традиционной 2М-спектроскопией. В частности, у них похожи методы обработки информации. Это дает нам основание для краткого обсуждения основных методов ЯМР-интроскопии.

## 10.1. Классификация методов формирования изображения

Основным недостатком ЯМР является присущая ему низкая чувствительность [10.10, 10.11]. В обычном ЯМР этот недостаток можно обойти с помощью увеличения времени измерения и посредством усреднения сигнала [10.12]. Однако в медицинских приложениях имеющееся в распоряжении время часто ограничивается объектом исследования. Таким образом, первостепенными вопросами являются чувствительность и время формирования ЯМР-изображения. Поэтому для классификации методов формирования изображения целесообразно использовать именно эти две характеристики [10.10].

В полной аналогии с одномерной фурье-спектроскопией (разд. 4.3) чувствительность можно оптимизировать, используя преимущества мультиплексных методов измерения: чем больше элементов объема наблюдается одновременно, тем выше чувствительность.

Существуют четыре возможных типа экспериментов, которые иллюстрирует рис. 10.1.1:

а) *Последовательная выборка по точкам.* В некоторый момент времени селективно возбуждается и наблюдается единственный выделенный элемент объема [10.13—10.17]. Для того чтобы построить полное изображение, мы должны последовательно просканировать один элемент объема за другим. Методы последовательной выборки по точкам дают прямое изображение без какой-либо промежуточной обработки изображения. Однако в этом случае чувствительность оказывается низкой, а время измерения соответственно большим. Эти

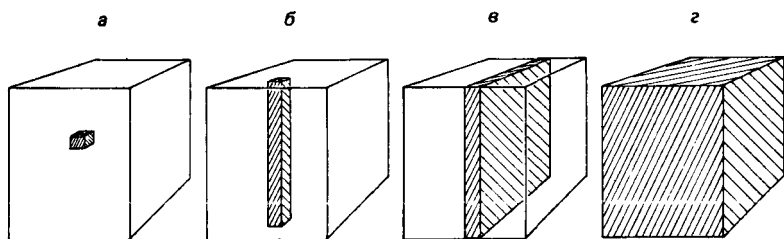


Рис. 10.1.1. Четыре типа экспериментов в ЯМР-интроскопии. *а* — последовательная выборка по точкам; *б* — последовательная выборка по линиям; *в* — последовательная выборка по плоскостям; *г* — одновременное сканирование всего объема. (Из работы [10.50].)

методы являются особенно ценными, когда необходимо более подробно исследовать локализованную область объекта.

*б) Последовательная выборка по линиям*<sup>1)</sup>. Для увеличения чувствительности возбуждается и наблюдается одновременно целая линия элементов объема [10.18 — 10.37]. С целью получения необходимой дисперсии частот, чтобы различить элементы объема, которые наблюдаются одновременно, вдоль этой линии накладывается градиент статического магнитного поля. Методы последовательной выборки по линиям обычно используют одномерную фурье-спектроскопию для одновременного возбуждения и наблюдения всей линии. Восстановление линейного изображения осуществляется с помощью одномерного фурье-преобразования.

*в) Последовательная выборка по плоскостям.* Чувствительность можно еще больше увеличить, если возбуждать и наблюдать одновременно плоскость элементов объема [10.38 — 10.49]. В некоторых случаях восстановление изображения в плоскости осуществляется с помощью двумерного фурье-преобразования [10.47, 10.48]. Но имеются случаи, когда необходимо применять другие способы восстановления изображения, например метод реконструкции по проекциям [10.7].

*г) Одновременное сканирование всего объема.* Наибольшую чувствительность дают методы, в которых одновременно возбуждается и наблюдается весь трехмерный объект. Однако этот метод предъявляет очень высокие требования по отношению к объему информации, которая должна быть получена, и к времени, необходимому для выполнения соответствующих измерений.

<sup>1)</sup> В советской литературе этот метод называется «линейным сканированием». — Прим. перев.

В последующих разделах, воспользовавшись приведенной выше классификацией, мы рассмотрим наиболее известные методы формирования изображения в ЯМР-спектроскопии.

## 10.2. Последовательная выборка по точкам

Выделить отдельный элемент объема в протяженном объекте можно с помощью трех различных способов или их комбинаций:

1. Избирательное возбуждение отдельного элемента объема.
2. Неизбирательное возбуждение и избирательное разрушение нежелательной намагниченности.
3. Избирательное наблюдение отдельного элемента объема.

Ниже мы кратко рассмотрим два таких метода.

### 10.2.1. Метод чувствительной точки

Особенно успешным вариантом последовательной выборки по точкам является метод чувствительной точки, предложенный Хиншоу [10.13 — 10.15]. Он использует неселективные возбуждающие импульсы и расфокусирует нежелательную часть намагниченности с помощью зависящих от времени градиентов магнитного поля.

Принцип метода чувствительной точки демонстрируется на рис. 10.2.1. С целью создания стационарной поперечной намагниченности *всех* элементов объема на образец действует непрерывная последовательность мощных РЧ-импульсов. Стационарное состояние свободной прецессии первоначально описали Бредфорд и др. [10.51], а также Карр [10.52], и оно уже рассматривалось в разд. 4.2.5. В стационарном состоянии может поддерживаться самое большее половина равновесного значения намагниченности.

Для выделения чувствительной точки с координатами  $(x_0, y_0, z_0)$  необходимы три знакопеременных градиента. Вдоль оси  $x$  прикладывается синусоидально модулированный градиент  $g_x(t)$  такой, что его узловая плоскость проходит через точку  $x = x_0$  (рис. 10.2.1). Этот градиент модулирует резонансные частоты всех элементов объема, расположенных вне узловой плоскости. Модуляция препятствует формированию стационарной поперечной намагниченности и приводит к разрушению той части намагниченности, которая приходится на области вне плоскости  $x = x_0$ . Одновременно накладываются два дополнительных переменных градиента  $g_y(t)$  и  $g_z(t)$  с узловыми плоскостями при  $y = y_0$  и  $z = z_0$  соответственно. Если ис-

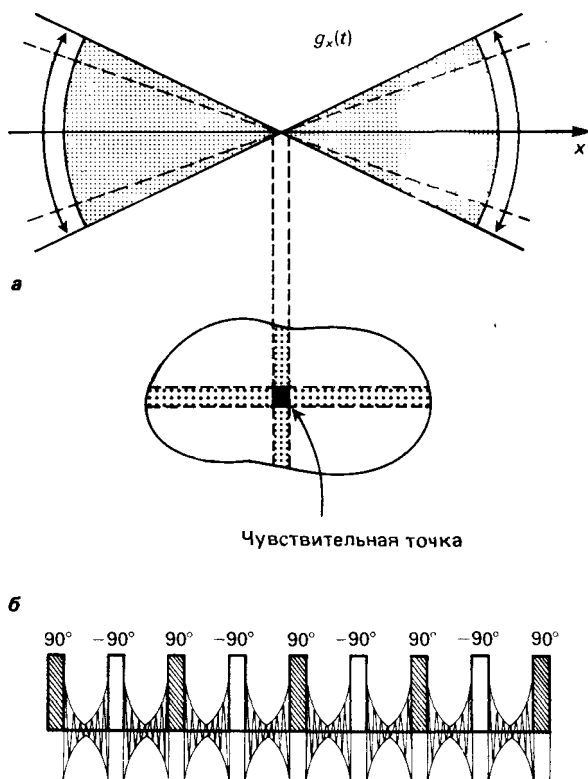


Рис. 10.2.1. Метод чувствительной точки: последовательность РЧ-импульсов со знакопеременными фазами (б) вызывает стационарное состояние намагниченности. Три зависящих от времени знакопеременных градиента [один из которых показан на рис. а] модулируют резонансные частоты всех элементов объема, за исключением чувствительной точки (на пересечении узловых плоскостей знакопеременных градиентов). Модуляция препятствует образованию стационарного состояния намагниченности, которое разрушается во всех частях образца, кроме чувствительной точки.

пользовать три несоразмерные модуляционные частоты, остается намагниченность только от чувствительной точки, которая и дает наблюдаемый сигнал.

Передвигая три узловые плоскости, можно систематически сканировать чувствительную точку через объект. В итоге получается поточечное изображение. Этот весьма простой метод дает хорошее качество изображения. Однако он является медленным: в частности, следует заметить, что прежде чем измерить следующую точку, после каждой измеренной точки необходимо выждать некоторое

время, чтобы дать возможность разрушенной намагниченности восстановиться. Поэтому скорость выборки данных ограничивается примерно одной точкой за время релаксации  $T_1$ .

### 10.2.2. ЯМР с фокусирующим полем (FONAR) и локальный ЯМР

Дамадьян [10.16] предложил другую схему эксперимента для выделения «чувствительной точки». В этом методе, названном FONAR<sup>1)</sup>, статическое магнитное поле профилируется таким образом, что хорошая однородность получается только в одной единственной области. Как показано на рис. 10.2.2, однородная область располагается вблизи седловой точки.

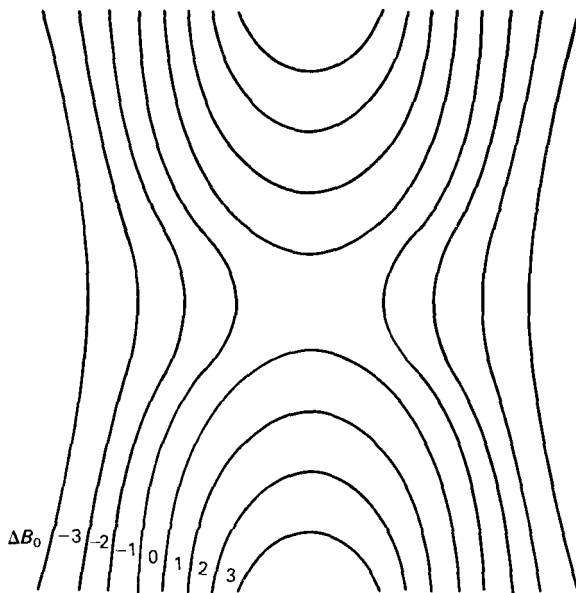


Рис. 10.2.2. Распределение статического магнитного поля, применяемое в методе FONAR и локальном ЯМР. Достаточно однородной является область поля лишь вблизи седловой точки. Часть образца, находящаяся в этой области, дает узкие сигналы, а от остальных частей получают только широкие линии.

<sup>1)</sup> Аббревиатура англ. слов Field Focusing Nuclear Magnetic Resonance (ЯМР с фокусирующим полем). — *Прим. перев.*

Большая часть объекта дает вклад в широкий фоновый сигнал, в то время как область около седловой точки дает основной вклад на одной определенной частоте. При соответствующих условиях дополнительными вкладами в сигнал на этой же частоте можно пренебречь. Чувствительная точка фиксируется в пространстве, и поэтому для получения полного изображения объект необходимо перемещать.

При формировании изображения по этому способу трудно добиться достаточного пространственного разрешения, а для дальнейшего повышения избирательности могут понадобиться РЧ-поля соответствующей формы. Однако рассмотренный нами способ используется для получения спектральной информации (о химических сдвигах) в локализованной области внутри объекта. Этот метод известен под названием «локальный ЯМР» [10.53].

С помощью метода локального ЯМР можно регистрировать разрешенные ЯМР-спектры от выделенного органа в живом существе. Локальный резонанс является основой для изучения физиологических процессов с помощью неразрушающих и бесконтактных методов. Особенно полезным оказался метод ЯМР на ядре  $^{31}\text{P}$  при исследовании метаболизма [10.54 — 10.56]. Он позволяет измерять концентрации и рН в живых тканях. Для экспериментов этого типа требования к пространственному разрешению менее жесткие, чем для способов формирования изображения, и метод фокусировки поля часто является достаточным, хотя к настоящему времени предложено и много других методов. Для достижения пространственной селективности широко используются поверхностные катушки [10.57a] и импульсные последовательности, которые выделяют элементы объема [10.57b].

### 10.3. Последовательная выборка по линиям

В методах последовательной выборки по линиям выделяется колонка из элементов объема. С помощью линейного градиента поля, приложенного вдоль осевой линии колонки, можно получить необходимый разброс частот. Один эксперимент после преобразования Фурье дает информацию одновременно обо всей линии. Используя преимущества мультиплексности фурье-спектроскопии, можно достичь существенной экономии времени по сравнению с методами чувствительной точки. Различные методы линейного сканирования, описанные в этом разделе, отличаются способами селективного возбуждения или регистрации «чувствительной линии».

### 10.3.1. Метод чувствительной линии или множества чувствительных точек

Метод чувствительной линии или множества чувствительных точек, предложенный Хиншоу [10.15, 10.23], является прямым расширением метода чувствительной точки. Как показано на рис. 10.3.1, вместо трех зависящих от времени градиентов используются лишь два зависящих от времени градиента и градиент статического поля вдоль оси  $z$ . При помощи повторяющейся импульсной последовательности снова создается стационарная свободная прецессия. Для определения спиновой плотности вдоль выделенной линии анализируются частоты прецессии между двумя последовательными импульсами.

Метод чувствительной линии является простым и имеет удовлетворительную чувствительность. С помощью этого метода получен ряд высококачественных изображений [10.18 — 10.24]. На рис. 10.3.2 показано одно из сравнительно ранних изображений запястья руки человека, полученное методом чувствительной линии.

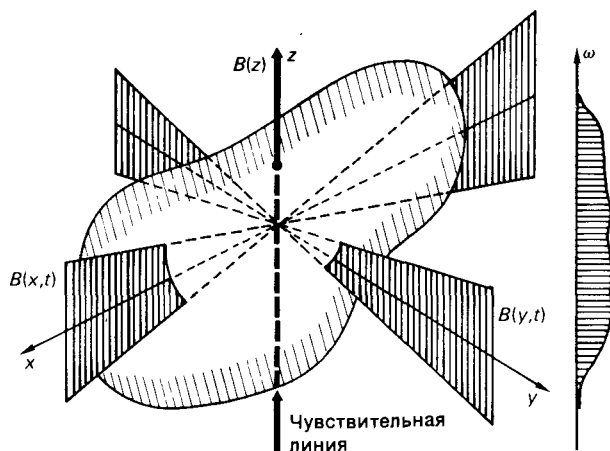


Рис. 10.3.1. В методе чувствительной линии используются только два знакопеременных градиента вдоль осей  $x$  и  $y$ , в то время как вдоль оси  $z$  прикладывается статический градиент. Стационарная намагниченность, образующаяся в результате действия последовательности импульсов (см. рис. 10.2.1, б), разрушается во всех частях образца, за исключением элементов объема в одной колонке.

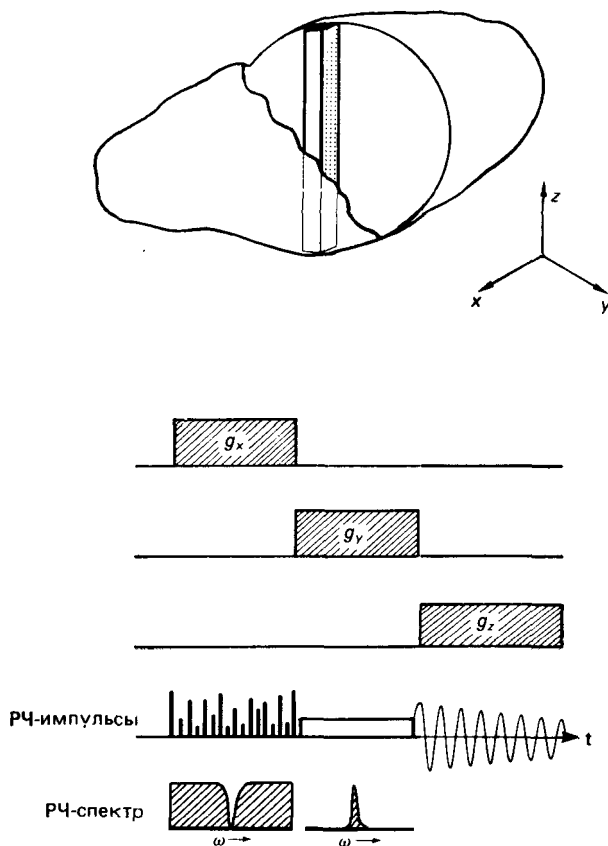


Рис. 10.3.2. Изображение левого запястья руки одного из авторов работы [10.18]. Изображение ориентировано так, как если бы пациент повернул поднятую вверх ладонь к читателю, а снято на уровне дистального конца полулунной кости. Темные части изображения указывают на области с высокими концентрациями подвижных протонов, такие как костный мозг и подкожный жир. Светлые пятна соответствуют таким тканям, как сухожилия, нервы и твердые кости. Кровь в венах и артериях из-за ее движения во время получения изображения имеет также вид светлых пятен. (Из работы [10.18].)

### 10.3.2. Линейное сканирование

Одним из недостатков метода чувствительной линии является то, что за пределами исследуемой чувствительной линии имеет место полное насыщение всех элементов объема. Поэтому, чтобы возбудить следующую линию после каждой измеренной, необходимо выждать определенное время.

Этого недостатка можно избежать, применяя метод линейного сканирования, предложенный Мэнсфилдом [10.28, 10.30] (рис. 10.3.3). Вначале наложением градиента магнитного поля вдоль оси  $x$  и избирательным насыщением всех элементов объема вне этой плоскости с помощью сформированного соответствующим образом возбуждения из элементов объема выделяется заданная плоскость, перпендикулярная оси  $x$  [10.58]. Внутри этой плоскости



**Рис. 10.3.3.** В методе линейного сканирования [10.28] плоскость выделяется с помощью селективного возбуждения (спектр РЧ-импульса должен быть белым всюду, за исключением «провала» на одной частоте). Достигается это селективным насыщением всех элементов объема, за исключением одной плоскости, перпендикулярной оси  $x$ . Селективное РЧ-облучение при наличии градиента поля вдоль оси  $y$  возбуждает намагниченность одной колонки элементов объема, а сигнал записывается в присутствии градиента вдоль оси  $z$ . (Ср. с рис. 10.4.8.)

с помощью селективного РЧ-импульса при наличии градиента вдоль оси  $y$  выделяется затем линия, перпендикулярная оси  $y$ . Наконец, для разделения откликов от элементов объема вдоль этой линии наблюдается спад свободной индукции в присутствии градиента вдоль оси  $z$ . Поскольку для возбуждения используются селективные импульсы, можно повторить опыт без задержки для другой

выделенной линии внутри той же плоскости без каких-либо неблагоприятных эффектов насыщения.

Вопрос о применении селективных импульсов вызвал некоторую полемику [10.59, 10.60]. В частности, отмечалось, что после селективного импульса различные компоненты намагниченности обнаруживают значительный разброс фаз. Этот разброс можно исключить, приложив на короткое время градиент в противоположном направлении [10.36, 10.37, 10.59, 10.60].

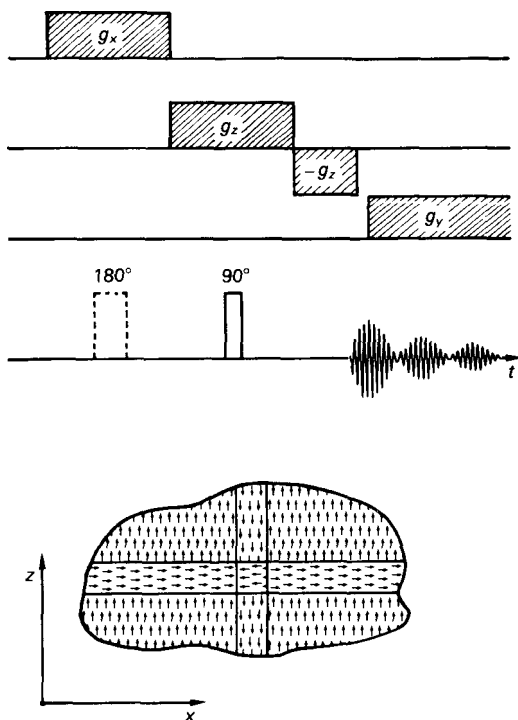
### 10.3.3: Эхо-линейное сканирование

Хатчисон с сотр. [10.35 — 10.37] для выделения отдельной линии предложили несколько модифицированный метод. На рис. 10.3.4 показано, что с помощью селективного  $\pi$ -импульса при наличии  $g_x$ -градиента инвертируется целая плоскость спинов. Последующий селективный  $\pi/2$ -импульс, приложенный в присутствии  $g_z$ -градиента, поворачивает спины выделенной плоскости перпендикулярно оси  $z$ . Следовательно, выделенная линия, которая параллельна оси  $y$ , будет давать отрицательный сигнал, в то время как оставшаяся плоскость, перпендикулярная оси  $z$ , даст положительный сигнал. Разность двух сигналов свободной индукции, один из которых получен с  $\pi$ -импульсом, а другой — без него, дает сигнал, происходящий исключительно от выделенной линии. Прежде чем считывать спады свободной индукции при наличии  $g_y$ -градиента, для получения эха включается рефокусирующий градиент.

В этом методе насыщение не используется и можно без задержки повторять эксперимент на другой линии.

## 10.4. Методы последовательной выборки по плоскостям

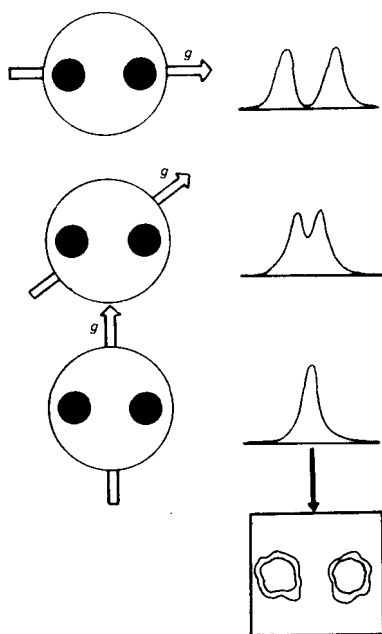
В большинстве приложений медицинской интроскопии достаточно выделить плоские срезы исследуемого объекта. С точки зрения повышения чувствительности лучше всего возбуждать одновременно все элементы плоскости, что используется в методах выборки по плоскостям, которые мы рассмотрим в данном разделе. В редких случаях приходится регистрировать полное трехмерное изображение, что можно сделать при помощи стопки плоских изображений или с помощью метода трехмерного возбуждения. Мы не будем рассматривать специально трехмерные методы, а сделаем в данном разделе лишь несколько замечаний относительно обобщения двумерных методов на три измерения.



**Рис. 10.3.4.** Эхо-линейное сканирование: с помощью импульса с углом поворота  $\pi/2$  в присутствии градиента вдоль оси  $z$ , который выделяет тонкий слой, перпендикулярный оси  $z$ , возбуждается поперечная составляющая намагниченности. При следующем сканировании  $\pi$ -импульс, действующий при наличии градиента вдоль оси  $x$ , переворачивает намагниченность в тонком слое, перпендикулярном оси  $x$ . Разность спадов свободной индукции, полученная в двух экспериментах, дает сигнал, исходящий от колонки, параллельной оси  $y$ . Стрелки в нижней части рисунка указывают на распределение ориентаций спинов после приложения последовательности  $\pi$ - и  $\pi/2$ -импульсов.

### 10.4.1. Метод восстановления по проекциям

Метод восстановления по проекциям был впервые введен в ЯМР Лаутербуром [10.1, 10.2, 10.38 — 10.43]. Идея пришла из рентгеновской томографии [10.5 — 10.8], в которой использование аналогичного способа представляет собой установившуюся практику. Сигнал, измеренный при наличии сильного линейного градиента магнитного поля, соответствует одномерной проекции объекта на



**Рис. 10.4.1.** Метод восстановления по проекциям (иллюстрируется восстановление по проекциям изображения двух трубок, наполненных водой). Прикладывая к объекту градиенты с различными ориентациями, получают набор спектров, который соответствует набору проекций объекта. Изображение объекта можно реконструировать по проекциям.

ось градиента. Хорошо известно, что для восстановления объекта недостаточно получать три ортогональные проекции. На деле для получения четкого изображения требуется большое число проекций с достаточным количеством информации (рис. 10.4.1). Число регистрируемых проекций должно быть порядка числа разрешенных элементов на линии в случае двумерных изображений или равно числу разрешенных элементов в плоском срезе для трехмерных изображений.

Здесь мы ограничимся обсуждением двумерных изображений. С помощью селективного импульса, приложенного при наличии градиента магнитного поля, например вдоль оси  $z$ , возбуждается определенная плоскость, перпендикулярная оси  $z$ . Затем наблюдается спад свободной индукции (ССИ) в присутствии градиента магнитного поля, направленного вдоль линии, образующей в плоскости  $xy$  угол  $\varphi$  с осью  $x$ . Регистрируется полный набор ССИ для различ-

ных углов  $\varphi$  в диапазоне  $0 - 180^\circ$ . После фурье-преобразования сигналов мы получаем необходимые проекции.

В рентгеновской томографии был развит ряд методов восстановления изображений [10.7]. Те же самые процедуры в равной мере могут быть использованы для реконструкции ЯМР-изображений.

Простейшим методом реконструкции является *метод обратной проекции*. Интенсивность каждой проекции проецируют обратно в плоскость изображения в направлении проекции. Если использовать непосредственно проекции без фильтрации, то изображение будет размытым. Однако, применяя соответствующую предварительную фильтрацию проекций, можно получить хорошее изображение. Это приводит к методу *обратного проецирования с фильтрацией*.

Другой возможностью является *итерационное восстановление*, которое также использует обратное проецирование. Однако после каждого цикла обратного проецирования вычисляются новые проекции полученного изображения, которые сравниваются с реальными проекциями объекта. Продолжая этот процесс можно улучшить изображение. Такая последовательная рекурсивная процедура дает адекватное изображение даже без предварительной фильтрации.

В рамках фурье-спектроскопии особый интерес представляет *фурье-метод восстановления*. Он основан на теореме о центральном сечении [см. выражения (6.4.25) — (6.4.28)]. Пусть  $S(\omega_1, \omega_2)$  представляет собой искомое изображение объекта, а  $P(\omega, \phi)$  является проекцией, полученной при приложении градиента в направлении  $\phi$ . Теорема о центральном сечении утверждает, что одномерный фурье-образ  $s(t, \phi)$  проекции  $P(\omega, \phi)$  представляет собой центральное сечение двумерного фурье-образа  $s(t_1, t_2)$  изображения  $S(\omega_1, \omega_2)$ . Измеряемые частоты  $\omega_1$  и  $\omega_2$  связаны с пространственными координатами  $x_1$  и  $x_2$  соотношениями

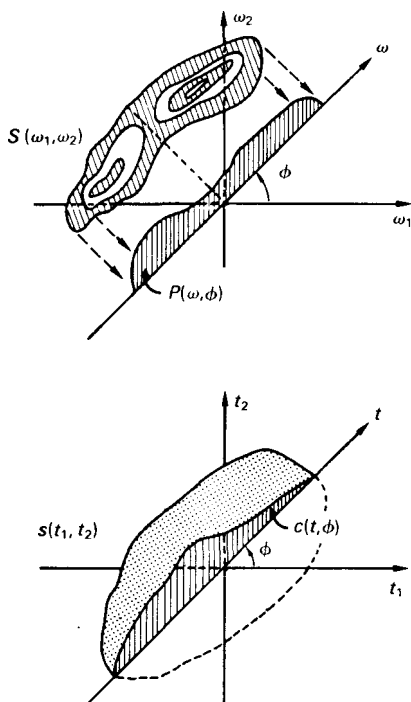
$$x_i = -\omega_i / (y g), \quad i = 1, 2, \dots, \quad (10.4.1)$$

где  $g$  — градиент магнитного поля, используемый для получения проекции. Эта теорема иллюстрируется на рис. 10.4.2.

Ее можно использовать для восстановления изображения по проекциям (рис. 10.4.3):

1. Измеренные для различных направлений  $\phi$  проекции  $P(\omega, \phi)$  подвергаются каждой фурье-преобразованию.

2. Фурье-образы представляют собой центральные сечения  $s(t, \phi)$  преобразования Фурье сигнала объекта  $s(t_1, t_2)$ . С помощью интерполяции подсчитывается регулярная сетка выборок в плоскости  $(t_1, t_2)$ .



**Рис. 10.4.2.** Фурье-метод восстановления по проекциям: прикладывая градиент под углом  $\phi$ , получают проекцию  $P(\omega, \phi)$  искомого изображения  $S(\omega_1, \omega_2) = S(-\gamma g x_1, -\gamma g x_2)$ , которая образует угол  $\phi$  по отношению к оси  $\omega_1$ . Одномерное фурье-преобразование функции  $P(\omega, \phi)$  равно центральному сечению  $c(t, \phi)$  (при  $t_1 = t_2 = 0$ ) фурье-образа  $s(t_1, t_2)$  функции изображения.

3. Двумерное обратное фурье-преобразование функции  $s(t_1, t_2)$  дает искомое изображение  $S(\omega_1, \omega_2)$ .

Следует заметить, что импульсный метод ЯМР с использованием фурье-преобразования позволяет измерять непосредственно центральные сечения  $c(t, \phi)$ , и первый шаг в алгоритме восстановления можно опустить. Единственным приближением, которое делается в этом методе восстановления изображения, является интерполяция, необходимая для получения регулярной сетки выборочных точек. Из рис. 10.4.3 можно видеть, что измеренные выборочные точки распределены в окрестности центральной точки  $t_1 = t_2 = 0$  более плотно, чем на периферии плоскости  $(t_1, t_2)$ . Это означает, что «низкочастотные» компоненты и грубая структура

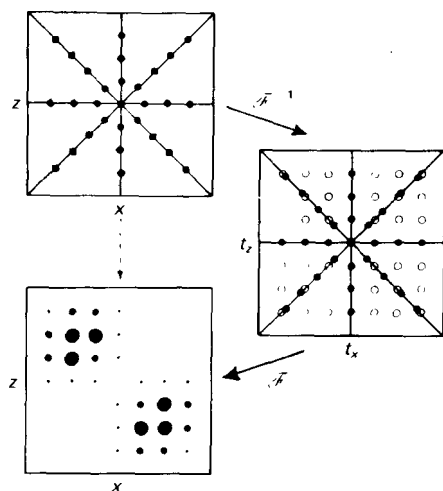


Рис. 10.4.3. Фурье-метод восстановления по проекциям: спектры регистрируются в присутствии градиентов с различными направлениями  $\phi$ , как на рис. 10.4.1. Эти сигналы (изображенные слева вверху) соответствуют проекциям  $P(\omega, \phi)$ , после фурье-преобразования которых получают сечения  $s(t, \phi)$  с сеткой точек, показанной на правом рисунке темными кружками. Эти сечения в действительности соответствуют сигналам во временной области, полученным при наличии градиентов в направлении  $\phi$ . Регулярная сетка (светлые кружки) получается с помощью интерполяции, а обратное двумерное фурье-преобразование дает искомое изображение (нижний левый рисунок).

изображения представлены лучше, чем более тонкие детали, содержащиеся в высокочастотных компонентах.

Следовательно, возникает вопрос: нельзя ли прямо получить сетку равноотстоящих выборочных точек  $s(t_1, t_2)$ ? В действительности это можно сделать с помощью метода фурье-интроскопии.

## 10.4.2. Фурье-интроскопия

Методы фурье-интроскопии [10.47, 10.48] срезов или объемных элементов можно отнести к типичным методам 2М-спектроскопии. Они входят в разряд методов разделения по частоте (см. гл. 7). В эксперименте, состоящем из одного (или двух) периода эволюции и периода регистрации, проводят последовательные измерения по двум (или трем) частотным координатам, которые определяют ме-

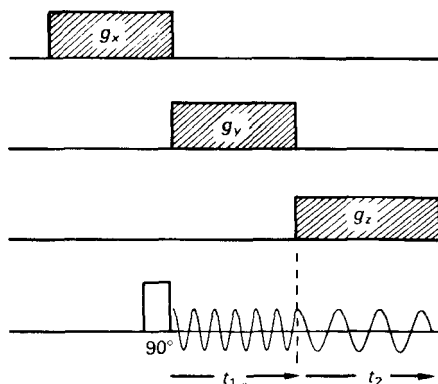


Рис. 10.4.4. Метод фурье-интроскопии: в двумерном варианте эксперимента плоскость выделяется приложением селективного импульса в присутствии градиента вдоль оси  $x$ . Частоты прецессии в периоды эволюции и регистрации определяются положением элемента объема при наличии градиентов вдоль осей соответственно  $y$  и  $z$ .

стоположение элемента объема. Схематически такой эксперимент показан на рис. 10.4.4. В двумерном (планарном) варианте эксперимента для выделения плоскости, параллельной плоскости  $yz$ , прикладывается селективный импульс при наличии  $g_x$ -градиента. Эволюция происходит под действием  $g_y$ -градиента, а регистрация производится в присутствии  $g_z$ -градиента. Согласно основному правилу 2М-спектроскопии, эксперимент нужно повторять до получения полного набора приращений периода эволюции. В случае 3М-эксперимента нужно вводить два периода эволюции с  $g_x$ - и  $g_y$ -градиентами, причем длительности обоих периодов должны систематически меняться от эксперимента к эксперименту.

Набор измеренных сигналов образует эквидистантную сетку выборочных точек двумерного или трехмерного фурье-преобразования  $s(t_1, t_2)$  объекта (светлые кружочки на рис. 10.4.3). В 2М-эксперименте вклад в сигнал от элемента объема с координатами  $x, y, z$  описывается выражением

$$s(t_1, t_2) = s(0, 0) \exp\{-i\gamma y g_y t_1 - i\gamma z g_z t_2\}, \quad (10.4.2)$$

а в 3М-эксперименте мы имеем

$$s(t_1, t_2, t_3) = s(0, 0, 0) \exp\{-i\gamma x g_x t_1 - i\gamma y g_y t_2 - i\gamma z g_z t_3\}. \quad (10.4.3)$$

Для получения искомого изображения достаточно выполнить дву-

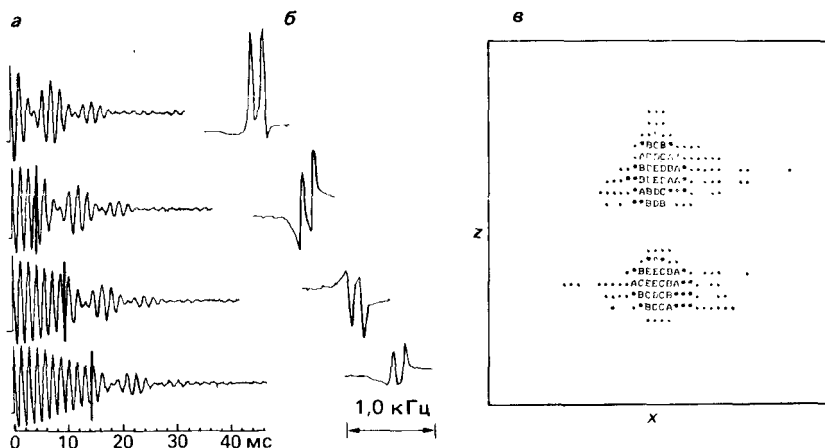


Рис. 10.4.5. Метод фурье-интроскопии, используемый для получения изображения модельного объекта, состоящего из двух наполненных водой капилляров с внутренним диаметром 1 мм и расстоянием между их центрами 2,2 мм, погруженных в сосуд с тяжелой водой ( $D_2O$ ). Трубки расположены параллельно оси  $y$ . *а* — временные сигналы: четыре типичных сигнала, записанные в периоды эволюции и регистрации; во время периодов  $t_1$  и  $t_2$  были приложены градиенты вдоль осей соответственно  $x$  и  $z$  (причем, в период  $t_1$  сигналы от обеих трубок имели одну и ту же частоту); *б* — сигналы  $S(t_1, \omega_2)$ , полученные одномерным фурье-преобразованием на интервале  $t_2$ ; *в* — сигнал  $S(\omega_1, \omega_2)$ , полученный после второго фурье-преобразования (на рисунке приведены абсолютные значения амплитуды сигнала). (Из работы [10.48].)

мерное (или трехмерное) преобразование Фурье имеющихся данных измерения. На рис. 10.4.5 представлен пример зарегистрированных сигналов с двумя этапами фурье-преобразования.

Здесь очевидна тесная связь фурье-интроскопии с методом восстановления изображений по проекциям. Эти два метода различаются лишь распределением выборочных точек в двумерной или трехмерной временной области. Метод фурье-интроскопии дает эквидистантную сетку выборок, и, следовательно, одинаковую точность по высоким и низким частотам. Таким образом в фурье-интроскопии более тонкие детали будут представлены лучше, чем в изображениях, полученных методом восстановления по проекциям.

### 10.4.3. Метод подтягивания спинов

Фурье-интроскопия оказалась наиболее надежным методом, реализованным в промышленных ЯМР-томографах. В видоизмененном варианте, известном под названием «метод подтягивания спинов», он является в настоящее время одним из наиболее часто применяемых методов.

Метод подтягивания спинов, предложенный Хатчисоном с сотр. [10.61, 10.62], отличается от обычной фурье-интроскопии тем, что длина периода эволюции фиксируется, а *величина* прикладываемых градиентов магнитного поля нарастает от эксперимента к эксперименту. Преимущество метода состоит в том, что в течение периода эволюции  $t_1$  релаксационные эффекты сохраняются неизменными во всех экспериментах. Согласно принятой в разд. 8.3.2 терминологии, мы здесь имеем дело с экспериментом постоянной длительности, и достижимое разрешение не зависит от релаксации.

Схема эксперимента в методе подтягивания спинов, приведенная на рис. 10.4.6, включает в себя некоторые дополнительные усовершенствования по отношению к основной схеме метода фурье-интроскопии. Возбуждение выполняется с помощью селективного

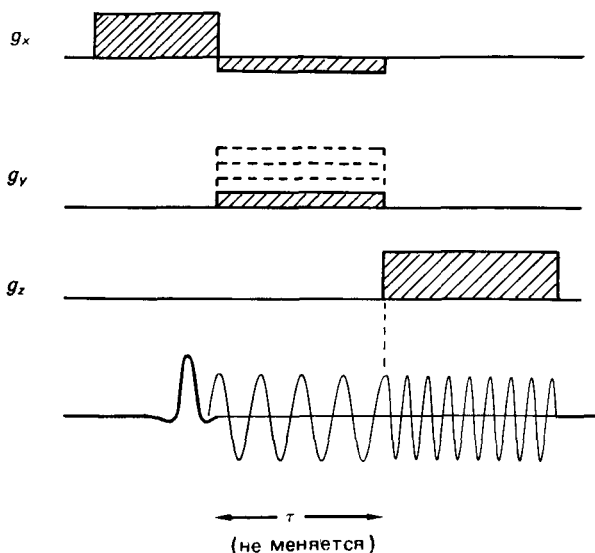


Рис. 10.4.6. Схема эксперимента в методе подтягивания спинов. В противоположность методу фурье-интроскопии (рис. 10.4.4) фаза свободной прецессии в конце периода эволюции изменяется путем увеличения амплитуды  $g_y$ -градиента, а не удлинением периода эволюции.

РЧ-импульса в присутствии  $g_x$ -градиента. Для рефокусировки возбужденной намагниченности в течение периода эволюции прикладывается градиент противоположного знака  $-g_x$ . В это же самое время, чтобы дифференцировать элементы объема вдоль оси  $y$ , включается  $g_y$ -градиент с изменяемой амплитудой. Наконец, в ходе наблюдения используется  $g_z$ -градиент, чтобы различать элементы объема в направлении  $z$ . Градиенты можно включать и выключать плавно, сохраняя неизменной форму градиентного импульса во всей серии измерений и тем самым исключая неблагоприятные эффекты.

Метод подтягивания спинов нетрудно обобщить на случай трех измерений [10.62]. Его можно также комбинировать с измерениями химических сдвигов.

#### 10.4.4. ЯМР-интроскопия во вращающейся системе координат

Один из вариантов фурье-интроскопии, предложенный Хоултом [10.49], объединяет в одном и том же интервале периоды подготовки и эволюции. Поперечная составляющая намагниченности возбуждается с помощью линейно неоднородного РЧ-поля. Таким образом в РЧ-поле с  $g_x$ -градиентом спины различных плоскостей будут поворачиваться на различные углы  $\beta(x)$  (рис. 10.4.7). Систематическое изменение длительности импульса от эксперимента к эксперименту создает характерную амплитудную модуляцию результирующего сигнала, которая несет информацию вдоль оси  $x$ . Регистрация производится в присутствии  $g_y$ -градиента статического поля.

ЯМР-интроскопия во вращающейся системе координат полностью эквивалентна методу фурье-интроскопии, за исключением лишь того, что градиент статического поля заменяется градиентом РЧ-поля. Требуется та же самая обработка данных. Преимуществом ЯМР-интроскопии во вращающейся системе координат является то, что нет необходимости в переключаемых градиентах статического поля. Дело в том, что переключаемые градиенты могут оказать нежелательное влияние на человеческий организм. Однако получить абсолютно линейный градиент РЧ-поля труднее, чем создать линейный градиент статического поля.

#### 10.4.5. Плоскостные и многоплоскостные методы интроскопии

Мэнсфилд с сотр. [10.44] предложили два усовершенствованных метода получения выборки по плоскостям. Оба этих метода являются

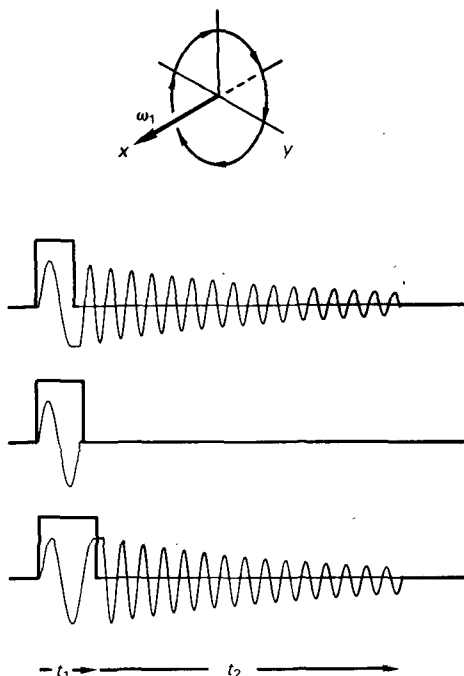


Рис. 10.4.7. ЯМР-интроскопия во вращающейся системе координат: в течение периода эволюции на спины образца действует импульс неоднородного РЧ-поля с  $g_x$ -градиентом. Длительность импульса систематически увеличивается, что приводит к модуляции сигнала по амплитуде в зависимости от  $x$ -координаты элемента объема.

расширенными вариантами линейного сканирования (см. разд. 10.3.2).

На рис. 10.4.8 представлена визуализация принципа плоскостного (планарного) метода интроскопии. Вначале с помощью специального сигнала возбуждения при наличии  $g_x$ -градиента насыщают все части объекта, за исключением одной единственной плоскости. В противоположность линейному сканированию с помощью специального многочастотного импульса в присутствии  $g_y$ -градиента возбуждаются одновременно параллельные колонки элементов объема. После этого наблюдаются спады свободной индукции при наличии подобранных с определенными весами градиентов  $g_y$  и  $g_z$ , создающих суммарный наклонный градиент в плоскости  $xy$ .

Важно то, что возбуждаются достаточно узкие полосы в выделенной плоскости (рис. 10.4.9). Это позволяет с помощью наклон-

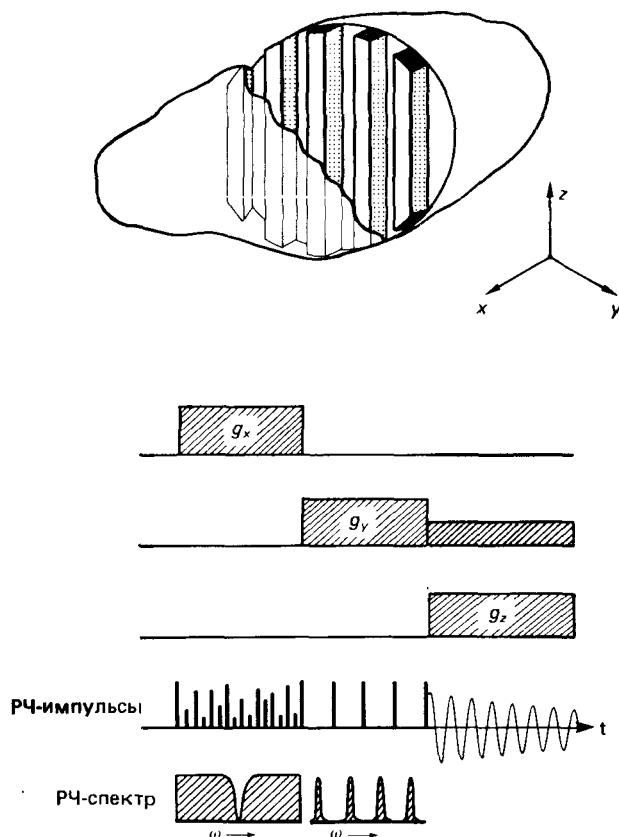


Рис. 10.4.8. В плоскостной (планарной) интроскопии при наличии градиента вдоль оси  $x$  прикладывается специальная последовательность импульсов, так что спектр РЧ-поля является по существу белым всюду, кроме провала на одной частоте (ср. с рис. 10.3.3). Следовательно, насыщаются все элементы объема, за исключением плоскости, перпендикулярной оси  $x$ . Затем при наличии градиента вдоль оси  $y$  прикладывается другая последовательность РЧ-импульсов со специально подобранным спектром возбуждения с дискретными боковыми полосами (например, последовательность равноотстоящих импульсов). На конечном этапе сигнал наблюдается при наличии градиентов вдоль осей  $y$  и  $z$  с заданным отношением амплитуд.

ного градиента проецировать спиновую плотность таким образом, что спектры различных колонок не перекрываются.

Следовательно, с помощью одного эксперимента можно получать изображение целой плоскости (или по крайней мере семейства узких полос этой плоскости). Изображения с помощью планарного метода интроскопии можно получать с исключительно высокой

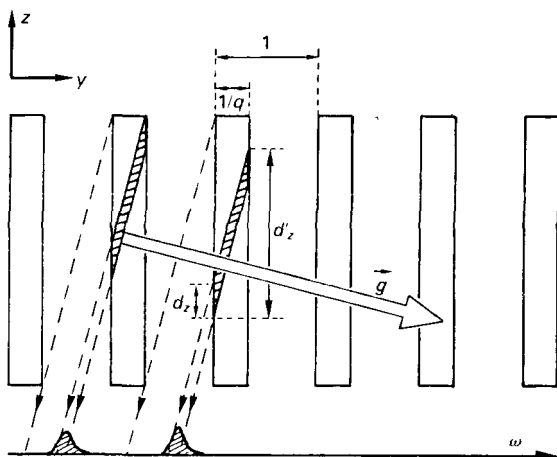


Рис. 10.4.9. В планарном методе интроскопии (см. рис. 10.4.8) градиенты вдоль осей  $y$  и  $z$ , прикладываемые в период эволюции, должны быть подобраны таким образом, чтобы косые проекции отдельных колонок не перекрывались. Хорошее разрешение может быть получено только в том случае, когда колонки являются узкими ( $1/q \ll 1$ ), т. е. если прикладываемая в присутствии  $y$ -градиента импульсная последовательность состоит из хорошо разделенных боковых полос. (Из работы [10.50].)

скоростью. Весь секрет здесь в том, что проецирование изображения целой плоскости на единственную линию приводит к сокращению размерности.

Хотя в этом методе используется остроумная идея, он не лишен недостатков. Чувствительность метода достаточно низка, поскольку в плоскости должны регистрироваться очень узкие полоски. Кроме того, из-за вытянутой формы различаемых элементов объема (рис. 10.4.8) разрешающая способность сильно ограничена.

В более расширенном варианте этого метода Мэнсфилд и Модсли [10.44] предложили получать объемное изображение всего трехмерного объекта с помощью специального селективного возбуждения узких колонок, распределенных равномерно по объекту. Таким способом можно добиться двукратного сокращения размерности. Этот метод, называемый многоплоскостным методом интроскопии, имеет в еще более выраженной форме те же самые недостатки и преимущества, что и планарный метод.

#### 10.4.6. Эхо-планарный метод интроскопии

Эхо-планарный метод интроскопии, также предложенный Мэнсфилдом [10.46], можно рассматривать как еще одну модификацию

фурье-интроскопии, в которой все эксперименты, необходимые для восстановления изображения всей плоскости, выполняются последовательно в течение одного спада свободной индукции. Он имеет также много общего с планарным методом, но в отличие от последнего в нем не требуется селективного возбуждения узких полос.

Сначала, например, селективным импульсом при наличии градиента магнитного поля  $g_z$  возбуждается вся плоскость элементов объема. Как показано на рис. 10.4.10, сигнал наблюдается в присутствии слабого статического  $g_x$ -градиента поля и сильного переключаемого  $g_y$ -градиента поля. Это дает серию эхо-сигналов благодаря рефокусирующему эффекту, обусловленному изменением направления градиента поля на обратное.

Чтобы понять принципы и уловить связь с фурье-интроскопией, этот метод можно рассматривать как последовательность экспериментов, каждый из которых длится от одного максимума эхо-сигнала до следующего максимума. При этом сигнал от элемента объема с координатами  $(x, y)$  в  $n$ -м эксперименте (следующий за  $n$ -м эхо-сигналом) записывается в виде

$$s(nT, t_2) = s(0, 0) \exp\{-i\gamma x g_x nT - i\gamma y g_y t_2\}, \quad (10.4.4)$$

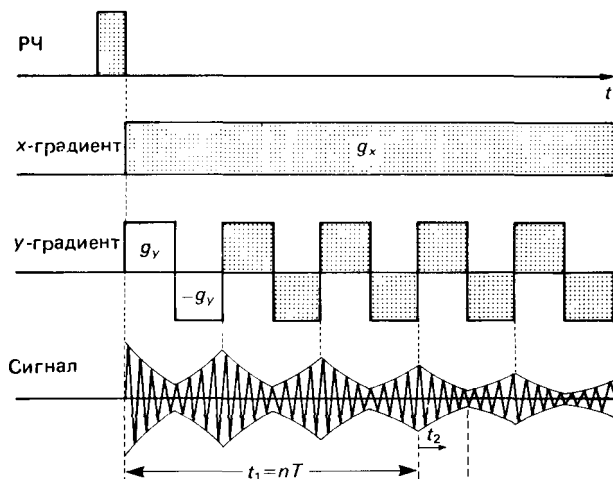


Рис. 10.4.10. Эхо-планарный метод интроскопии: намагниченность избирательно возбуждается при наличии  $z$ -градиента, а затем регистрируется в присутствии слабого статического  $x$ -градиента и переключаемого  $y$ -градиента.

где  $t_2 = 0$  в момент максимума  $n$ -го эхо-сигнала. Эффекты, обусловленные  $g_y$ -градиентом в течение предыдущих периодов, все уже рефокусированы, и фаза в момент  $n$ -го эхо-сигнала полностью определяется локальным полем  $u_y$ . Сигнал, описываемый выражением (10.4.4), точно такой же, как в выражении (10.4.2), соответствующем фурье-интроскопии.

В эхо-планарном методе для восстановления изображения также требуется двумерное фурье-преобразование сигнала  $s(nT, t_2)$ . Этот метод является одним из наиболее быстрых и наиболее чувствительных из известных в настоящее время, поскольку в течение одного спада свободной индукции мы имеем достаточное количество информации о целой плоскости.

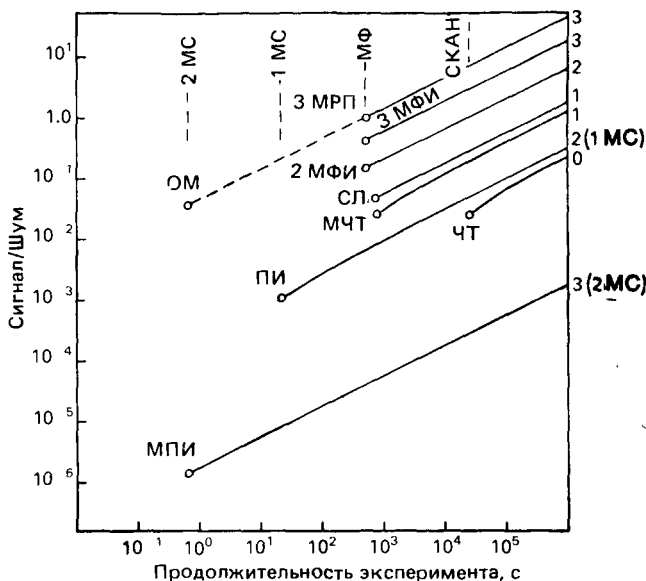
## 10.5. Сравнительный анализ чувствительности и быстродействия различных методов ЯМР-интроскопии

В работе [10.50] приводится сравнительный анализ различных известных к настоящему времени методов. В этом разделе мы подведем итоги некоторых главных результатов, касающихся как 2М-, так и 3М-интроскопии. В трехмерном случае различие между методами демонстрируется более четко, а их индивидуальные особенности проявляются наиболее показательно.

Чтобы представить численные результаты, выберем отношение времен релаксации равным  $T_1/T_2 = 3$ . Мы предполагаем, что по каждому из двух или трех измерений объекта должны быть разрешены одинаковые количества элементов объема  $n = 32$ . Чувствительность различных методов произвольно нормируется по отношению к наиболее чувствительному методу, а именно методу восстановления по проекциям, в предположении, что его чувствительность при минимальном времени выполнения эксперимента равна единице. Суммарные характеристики методов двумерной и трехмерной интроскопии представлены на рис. 10.5.1 и 10.5.2.

### 10.5.1. Чувствительность

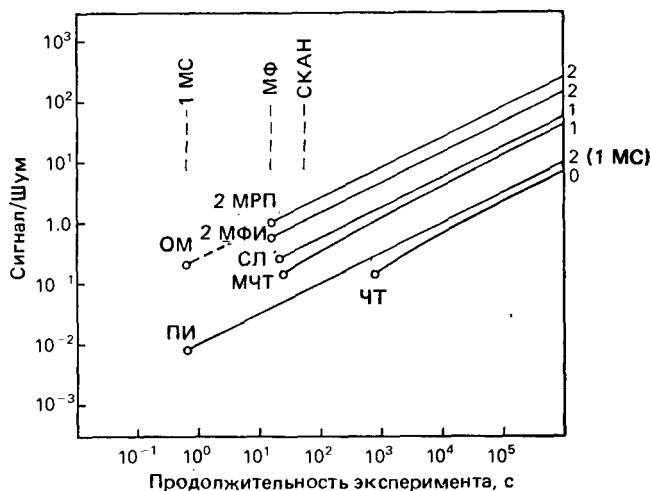
Как и предполагалось, рис. 10.5.1 и 10.5.2 показывают, что при проведении продолжительного эксперимента чувствительность растет пропорционально корню квадратному из времени измерения. Однако для некоторых методов чувствительность растет быстрее вблизи минимума быстродействия, в частности это имеет место



**Рис. 10.5.1.** Относительная чувствительность в зависимости от быстродействия при получении трехмерного (3М) изображения кубического образца с  $n = 32$  элементами объема в каждом из трех направлений. Рассмотрены следующие методы: ОМ — оптимальный метод; 3МРП — восстановление трехмерного изображения по проекциям; 3МФИ — трехмерный метод Фурье-интроскопии; 2МФИ — двумерный метод Фурье-интроскопии, используемый для получения изображений трехмерных объектов; СЛ — сканирование линии; ПИ — планарная интроскопия; МПИ — многослойная интроскопия; ЧТ — метод чувствительной точки; МЧТ — метод чувствительных точек. Использовались следующие значения параметров:  $T_1 = 0,5$  с,  $T_1/T_2 = 3$ , время наблюдения  $T = 3T_2$ . Числа на вертикальной оси справа имеют следующую классификацию: 0 — метод последовательной выборки по точкам, 1 — метод последовательной выборки по линиям, 2 — метод выборки по плоскостям и 3 — одновременные измерения. 1МС и 2МС обозначают методы соответственно с одномерным и двумерным сокращением размерности. Минимальные времена обработки данных для различных методов обозначены кружками. Наверху указаны четыре группы методов в порядке уменьшения быстродействия: СКАН — методы сканирования; МФ — методы Фурье и методы 1МС и 2МС. (Из работы [10.50].)

для методов чувствительной точки и планарной интроскопии. Это поведение особенно ярко проявляется для больших значений отношения  $T_1/T_2$ .

Очевидно, что чувствительности различных методов могут находиться в очень широком диапазоне. Это в значительной степени зависит от того числа элементов объема, которые необходимо разрешить. Для  $n = 32$  чувствительность трехмерных методов пе-



**Рис. 10.5.2.** Зависимость относительной чувствительности от быстродействия для построения изображения двумерного тонкого слоя кубического объекта с  $n = 32$  элементами объема в каждом из трех направлений. Обозначения здесь те же, что и на рис. 10.5.1. (Из работы [10.50].)

рекрывает диапазон более чем на четыре порядка величины, в то время как двумерные методы могут отличаться по чувствительности на два порядка величины.

Как в трехмерных, так и двумерных экспериментах методы восстановления по проекциям (3МВП, 2МВП) и фурье-интроскопии (3МФИ, 2МФИ) являются наиболее чувствительными, потому что в этих случаях регистрируется сигнал со всех элементов объема одновременно. Чувствительность метода восстановления по проекциям всегда наилучшая. Некоторая потеря чувствительности методов фурье-интроскопии вызывается большим временем измерения, предполагающим, что  $T = 3T_2$ , и затуханием сигнала во время периода эволюции. Как объяснялось в разд. 10.4.3, метод подтягивания спинов позволяет достичь той же чувствительности, что и метод восстановления по проекциям, если укоротить время эволюции и увеличить соответственно градиенты приложенного поля.

Методы последовательной выборки по линиям так же, как и методы линейного сканирования и множества чувствительных точек, имеют примерно на порядок величины меньшую чувствительность, чем одновременные методы измерений. Чувствительность метода линейного сканирования оказывается несколько выше, чем у метода множества чувствительных точек. Это можно объяснить пре-

имуществом селективного возбуждения, используемого в методе линейного сканирования, которое позволяет избежать насыщения намагниченности ненаблюдаемых элементов объема. Тем самым достигаются более высокая скорость повторения измерений и, следовательно, более высокая чувствительность. Если отношение  $T_1/T_2$  велико, то чувствительность метода линейного сканирования может даже превосходить чувствительность методов двумерной фурье-интроскопии.

Метод линейного сканирования, а также методы множества чувствительных точек и чувствительной линии имеют то преимущество перед методами восстановления по проекциям и фурье-интроскопии, что им свойственна простота обработки данных: в частности, информация от всей линии может быть обработана сразу и нет необходимости накопления всего трехмерного массива данных. Медленное физическое движение живых объектов резко ограничивает разрешающую способность двумерных и трехмерных методов фурье-интроскопии, поскольку в каждую точку спектра дает вклад весь набор данных во временной области. Время для получения изображения одной линии сравнительно коротче и поэтому такое изображение менее чувствительно к движению. В этом отношении метод чувствительной точки является идеальным, так как измеряется непосредственно локальная спиновая плотность, и за исключением, может быть, согласованной фильтрации, обработки информации не требуется. Однако для получения полного изображения чувствительность метода чувствительной точки заметно ниже, чем у всех других методов.

Особыми случаями являются плоскостные и многоплоскостные методы интроскопии. Они включают в себя соответственно последовательные измерения по плоскостям или одновременные объемные трехмерные измерения. Тем не менее их чувствительность невелика. Это обусловлено необходимостью ограничивать активный объем. Однократное сокращение размерности, которое используется в плоскостной интроскопии, приводит к тому, что чувствительность становится меньше, чем у линейных методов измерения. Двойное сокращение размерности, которое используется в многоплоскостной интроскопии, приводит к значительному уменьшению чувствительности по сравнению с методом чувствительной точки. Кроме того, оба этих метода по сравнению с другими методами проигрывают в разрешающей способности, что можно повысить, лишь еще больше жертвуя чувствительностью.

Рассмотрим здесь вопрос лишь об относительной чувствительности. Абсолютная чувствительность, разумеется, имеет огромное

практическое значение, но она существенно определяется имеющейся в распоряжении аппаратурой. Критические оценки некоторых реальных случаев привели Хоулт и Лаутербур [10.11].

### 10.5.2. Быстродействие

Различные методы можно также классифицировать с точки зрения минимального времени, которое требуется для выполнения двумерного или трехмерного эксперимента. Минимальные времена получения данных, указанные кружочками на рис. 10.5.1 и 10.5.2, для данного количества элементов объема перекрывают диапазон в четыре порядка величины для трехмерных и в три порядка величины для двумерных экспериментов. Больше всего времени требуется для измерений методом последовательной выборки по точкам. Примером этого класса может служить метод чувствительной точки, который является типичным методом сканирования.

С помощью метода Фурье можно ускорить накопление данных приблизительно в  $n$  раз (где  $n$  — число разрешаемых элементов объема в каждом направлении). В этом случае не имеет значения, какой метод используется: последовательной выборки по линиям, по плоскостям или метод одновременных измерений сигналов всего объема; требуется приблизительно одно и то же время измерения, хотя различные методы и имеют разную чувствительность. Для всех этих методов фурье-интроскопии требуется одно и то же количество измерений. Методы отличаются только числом экспериментов, которые содержат в себе информацию об одном выделенном элементе объема.

Методы линейного сканирования и множества чувствительных точек требуют несколько больших минимальных времен сканирования, чем другие методы Фурье. При линейном сканировании необходимо дополнительное время для селективного насыщения и время, затрачиваемое на релаксацию спиновой системы до перехода в новую плоскость. Последнее обстоятельство, особенно при больших временах релаксации  $T_1$ , уменьшает быстродействие.

Дальнейшее повышение быстродействия можно получить с помощью одно- или двукратного сокращения размерности подобно тому, как это делается соответственно в плоскостной и многоплоскостной интроскопии. Таким способом можно регистрировать изображение целой плоскости или всего трехмерного объекта за время одного спада свободной индукции.

Таким образом, можно выделить следующие четыре класса методов в порядке возрастания быстродействия:

- 1) методы сканирования;
- 2) методы фурье-преобразования;
- 3) методы, использующие однократное сокращение размерности;
- 4) методы, использующие двукратное сокращение размерности.

По-видимому, в настоящее время с целью получения высококачественных изображений для медицинской диагностики наиболее перспективными являются методы Фурье. Однако вполне возможно, что мода в технологии интроскопии изменится и достойное место займут другие методы, которые имеют особые преимущества для более специальных приложений, такие, как комбинации изображений со спектрами ЯМР высокого разрешения для изучения обмена веществ *in vivo*.

Более подробное изложение методов ЯМР-интроскопии и дальнейшие ссылки на литературу можно найти в работах [10.63 — 10.68].

## Глава 1

- 1.1. Bloch F., Hansen W.W., Packard M., Phys. Rev., **69**, 127 (1946).
- 1.2. Bloch F., Phys. Rev., **70**, 460 (1946).
- 1.3. Bloch F., Hansen W.W., Packard M., Phys. Rev., **70**, 474 (1946).
- 1.4. Purcell E.M., Torrey H.C., Pound R.V., Phys. Rev., **69**, 37 (1946).
- 1.5. Purcell E.M., Phys. Rev., **69**, 681 (1946).
- 1.6. Abragam A., Principles of nuclear magnetism, Oxford University Press, London (1961). [Имеется перевод: Абрагам А. Ядерный магнетизм. — М.: ИЛ, 1963.]
- 1.7. Zadeh L.A., Desoer C.A., Linear system theory, the state space approach, McGraw-Hill, New York (1963).
- 1.8. Guillemin E.A., Theory of linear physical systems, Wiley, New York (1963).
- 1.9. Brown B.M., The mathematical theory of linear systems, Science Paperbacks, Chapman and Hall, London (1965).
- 1.10. Bogart T.F., Basic concepts in linear systems: theory and experiments, J. Wiley, New York (1984).
- 1.11. Bitter F. et al., MIT Res. Lab. Electron., Quart. Progr. Rep., p. 26 (15 July, 1947).
- 1.12. Jacobsohn B.A., Wangsness R.K., Phys. Rev., **73**, 942 (1948).
- 1.13. Weger M., Bell System Tech. J., **39**, 1013 (1960).
- 1.14. Ernst R.R., Adv. Magn. Reson., **2**, 1 (1966).
- 1.15. Nelson F.A., Weaver H.E., Science, **146**, 223 (1964).
- 1.16. Sausade M., Kan S., Adv. electronics and electron physics, vol. 34, Academic Press, New York (1973).
- 1.17. Hoult D.I., Richards R.E., J. Magn. Reson., **24**, 71 (1976).
- 1.18. Paul E.G., Grant D.M., J. Am. Chem. Soc., **86**, 2977 (1964).
- 1.19. Noggle J.H., Schirmer R.E., The nuclear Overhauser effect, chemical applications, Academic Press, New York (1971).
- 1.20. Hartmann S.R., Hahn E.L., Phys. Rev., **128**, 2042 (1962).
- 1.21. Pines A., Gibby M.G., Waugh J.S., J. Chem. Phys., **59**, 569 (1973).
- 1.22. Mehring M., High resolution NMR spectroscopy in solids, Springer, Berlin, 2nd edn. (1983). [Имеется перевод: Меринг М. ЯМР спектроскопия высокого разрешения в твердых телах. — М.: Мир, 1980.]
- 1.23. Maudsley A.A., Müller L., Ernst R.R., J. Magn. Reson., **28**, 463 (1977).
- 1.24. Müller L., Ernst R.R., Mol. Phys., **38**, 963 (1979).
- 1.25. Bertrand R.D., Moniz W.B., Garraway A.N., Chingas G.C., J. Am. Chem. Soc., **100**, 5227 (1978).
- 1.26. Bertrand R.D., Moniz W.B., Garraway A.N., Chingas G.C., J. Magn. Reson., **32**, 465 (1978).
- 1.27. Chingas G.C., Garraway A.N., Bertrand R.D., Moniz W.B., J. Chem. Phys., **74**, 127 (1981).
- 1.28. Maudsley A.A., Ernst R.R., Chem. Phys. Lett., **50**, 368 (1977).
- 1.29. Bodenhausen G., Ruben D.J., Chem. Phys. Lett., **69**, 185 (1980).
- 1.30. Bax A., Griffey R.G., Hawkins B.L., J. Magn. Reson., **55**, 301 (1983).
- 1.31. Overhauser A.W., Phys. Rev., **92**, 411 (1953).

- 1.32. *Jeffries C.D.*, Dynamic nuclear orientation, Wiley, New York (1963).
- 1.33. *Fehér G.*, Phys. Rev., **103**, 834 (1956).
- 1.34. *Baker E.B., Burch L.W., Root G.N.*, Rev. Sci. Instr., **34**, 243 (1963).
- 1.35. *Mansfield P., Grannell P.K.*, J. Phys., **C4**, L197 (1971).
- 1.36. *Brunner P., Reinhold M., Ernst R.R.*, J. Chem. Phys., **73**, 1086 (1980).
- 1.37. *Reinhold M., Brunner P., Ernst R.R.*, J. Chem. Phys., **74**, 184 (1981).
- 1.38. *Gutowsky H.S., Tai J.C.*, J. Chem. Phys., **39**, 208 (1963).
- 1.39. *Suryan G.*, Proc. Ind. Acad. Sci., **A33**, 107 (1951).
- 1.40. *Zhernovoi A.I., Latyshev G.D.*, Nuclear magnetic resonance in a flowing liquid, Consultants Bureau, New York (1965).
- 1.41. *Klein M.P., Barton G.W.*, Rev. Sci. Instr., **34**, 754 (1963).
- 1.42. *Laszlo P., Schleyer P.R.*, J. Am. Chem. Soc., **85**, 2017 (1963).
- 1.43. *Allen L.C., Johnson L.F.*, J. Am. Chem. Soc., **85**, 2668 (1963).
- 1.44. *Jardetsky O., Wade N.G., Fisher J.J.*, Nature, **197**, 183 (1963).
- 1.45. *Ernst R.R.*, Rev. Sci. Instr., **36**, 1689 (1965).
- 1.46. *Ernst R.R., Anderson W.A.*, Rev. Sci. Instr., **36**, 1696 (1965).
- 1.47. *Dadok J., Sprecher R.F.*, J. Magn. Reson., **13**, 243 (1974).
- 1.48. *Gupta R.K., Ferretti J.A., Becker E.D.*, J. Magn. Reson., **13**, 275 (1974).
- 1.49. *Ferretti J.A., Ernst R.R.*, J. Chem. Phys., **65**, 4283 (1976).
- 1.50. *Delayre J.*, Europ. Exp. NMR Conference, Univ. of Kent, April 1974.
- 1.51. *Lowe I.J., Norberg R.E.*, Phys. Rev., **107**, 46 (1957).
- 1.52. *Ernst R.R., Anderson W.A.*, Rev. Sci. Instr., **37**, 93 (1966).
- 1.53. *Farrar T.C., Becker E.D.*, Pulse and Fourier transform NMR, Academic Press, New York (1971). [Имеется перевод: *Фаррар Т., Беккер Э.* Импульсная и фурье-спектроскопия ЯМР. — М.: Мир, 1973.]
- 1.54. *Shaw D.*, Fourier transform NMR spectroscopy, Elsevier, Amsterdam, 2nd edn. (1984).
- 1.55. *Martin M.L., Delpuech J.-J., Martin G.J.*, Practical NMR spectroscopy, Heyden, London (1980).
- 1.56. *Schmalz T.G., Flygare W.H.* In: Laser and coherence spectroscopy (ed. E.I. Steinfeld), Plenum Press, New York (1977).
- 1.57. *Klainer S.M., Hirschfeld T.B., Marino R.A.* In: Fourier, Hadamard and Hilbert transforms in chemistry (ed. A.G. Marshall), Plenum Press, New York (1982).
- 1.58. *Comisarow M.B.* In: Transform techniques in chemistry, (ed. P.R. Griffiths), Plenum Press, New York (1978); *Comisarow M.B.* In: Fourier, Hadamard and Hilbert transforms in chemistry (ed. A.G. Marshall), Plenum Press, New York (1982).
- 1.59. *Fellgett P.*, Thesis, Cambridge University (1951).
- 1.60. *Vanasse G.A., Sakai H.*, Progr. Optics, **6**, 261 (1967); *Bell R.J.*, Introductory Fourier transform spectroscopy, Academic Press, New York (1972); Spectrometric techniques (ed. G.A. Vanasse), Academic Press, New York (1977).
- 1.61. *Connes P.*, Infrared Phys., **24**, 69 (1984).
- 1.62. *Fourier, Hadamard und Hilbert transforms in chemistry* (ed. A.G. Marshall), Plenum Press, New York (1982).
- 1.63. *Hahn E.L.*, Phys. Rev., **80**, 580 (1950).
- 1.64. *Carr H.Y., Purcell E.M.*, Phys. Rev., **94**, 630 (1954).
- 1.65. *Vold R.L., Waugh J.S., Klein M.P., Phelps D.E.*, J. Chem. Phys., **48**, 3831 (1968).
- 1.66. *Freeman R., Hill H.D.W.* In: Dynamic NMR spectroscopy (eds. L.M. Jackman, F.A. Cotton), Academic Press, New York (1975).
- 1.67. *Vold R.L., Vold R.R.*, Prog. NMR Spectrosc., **12**, 79 (1978).
- 1.68. *Stejskal E.O., Tanner J.E.*, J. Chem. Phys., **42**, 288 (1965).
- 1.69. *Gutowsky H.S., Vold R.L., Wells E.J.*, J. Chem. Phys., **43**, 4107 (1965).

- 1.70. *Jackman L.M., Cotton F.A.*, Dynamic NMR spectroscopy, Academic Press, New York (1975).
- 1.71. *Kaplan J.I., Fraenkel G.*, NMR of chemically exchanging systems, Academic Press, New York (1980).
- 1.72. *Wiener N.*, Nonlinear problems in random theory, Wiley, New York (1958); MIT Press (1966).
- 1.73. *Amorcho L., Brandsletter A.*, Water Reson Res., **7**, 1087 (1971).
- 1.74. *Canavan G.H.*, J. Fluid Mech., **41**, 405 (1970).
- 1.75. *Marmarelis P., Naka K.J.*, Science, **175**, 1276 (1972).
- 1.76. *Ernst R.R., Primas H.*, Helv. Phys. Acta, **36**, 583 (1963).
- 1.77. *Ernst R.R.*, J. Magn. Reson., **3**, 10 (1970).
- 1.78. *Kaiser R.*, J. Magn. Reson., **3**, 28 (1970).
- 1.79. *Bartholdi E., Wokaun A., Ernst R.R.*, Chem. Phys., **18**, 57 (1976).
- 1.80. *Kaiser R.*, J. Magn. Reson., **15**, 44 (1974).
- 1.81. *Ziessow D., Blümich B.*, Ber. Bunsenges. Phys. Chem., **78**, 1169 (1974).
- 1.82. *Blümich B.*, Bull. Magn. Reson., **7**, 5 (1985).
- 1.83. *Bloom A.L., Shoolery J.N.*, Phys. Rev., **97**, 1261 (1955).
- 1.84. *Hoffman R.A., Forsen S.*, Prog. NMR Spectrosc., **1**, 15 (1966).
- 1.85. *Ernst R.R.*, J. Chem. Phys., **45**, 3845 (1966).
- 1.86. *Freeman R., Anderson W.A.*, J. Chem. Phys., **37**, 2053 (1962).
- 1.87. *Haeblerlen U.*, High Resolution NMR in Solids, Adv. Magn. Reson., Suppl. 1 (1976).  
[Имеется перевод: Хеберлен У. ЯМР высокого разрешения в твердых телах. Селективное усреднение. — М.: Мир, 1980.]
- 1.88. *Waugh J.S., Huber L.M., Haeblerlen U.*, Phys. Rev. Lett., **20**, 180 (1968).
- 1.89. *Mansfield P., Orchard M.J., Stalker D.C., Richards K.H.B.*, Phys. Rev., **B7**, 90 (1973).
- 1.90. *Rhim W.K., Elleman D.D., Vaughan R.W.*, J. Chem. Phys., **59**, 3740 (1973).
- 1.91. *Andrew E.R., Bradbury A., Eades R.G.*, Nature, **182**, 1659 (1958).
- 1.92. *Lowe I.J.*, Phys. Rev. Lett., **2**, 285 (1959).
- 1.93. *Schaefer J., Stejskal E.O.*, J. Am. Chem. Soc., **98**, 1031 (1976).
- 1.94. *Maricq M., Waugh J.S.*, J. Chem. Phys., **70**, 3300 (1979).
- 1.95. *Jeener J.*, Ampère Summer School, Basko Polje, Yugoslavia (1971).
- 1.96. *Aue W.P., Bartholdi E., Ernst R.R.*, J. Chem. Phys., **64**, 2229 (1976).
- 1.97. *Yatsiv S.*, Phys. Rev., **113**, 1522 (1952).
- 1.98. *Anderson W.A., Freeman R., Reilly C.A.*, J. Chem. Phys., **39**, 1518 (1963).
- 1.99. *Musher J.I.*, J. Chem. Phys., **40**, 983 (1964).
- 1.100. *Bodenhausen G.*, Prog. NMR Spectrosc., **14**, 137 (1983).
- 1.101. *Weitekamp D.P.*, Adv. Magn. Reson., **11**, 111 (1983).
- 1.102. *Meier B.H., Ernst R.R.*, J. Am. Chem. Soc., **101**, 6441 (1979).
- 1.103. *Jeener J., Meier B.H., Ernst R.R.*, J. Chem. Phys., **71**, 4546 (1979).
- 1.104. *Kumar Anil, Ernst R.R., Wüthrich K.*, Biochem. Biophys. Res. Commun., **95**, 1 (1980).

## Глава 2

- 2.1. *Fano U.*, Rev. mod. Phys., **29**, 74 (1957).
- 2.2. *Weissbluth M.*, Atoms and molecules, Academic Press, New York (1978).
- 2.3. *Böhm A.*, Quantum mechanics, Springer, New York (1979).
- 2.4. *Blum K.*, Density matrix theory and applications, Plenum Press, New York (1981).  
[Имеется перевод: Блум К. Теория матрицы плотности и ее приложения. — М.: Мир, 1983.]

- 2.5. *Slichter C.P.*, Principles of magnetic resonance, 2nd edn., Springer, Berlin (1978). [Имеется перевод: *Сликтер Ч.* Основы теории магнитного резонанса. — М.: Мир, 1981.]
- 2.6. *Dyson F.*, Phys. Rev., **75**, 486 (1949); Phys. Rev., **75**, 1736 (1949).
- 2.7. *Crawford J.A.*, Nuovo Cim., **10**, 698 (1958).
- 2.8. *Banwell C.N.*, *Primas H.*, Mol. Phys., **6**, 225 (1963); *Primas H.*, Helv. Phys. Acta, **34**, 331 (1961).
- 2.9. *Jeener J.*, Adv. Magn. Reson., **10**, 2 (1982).
- 2.10. *Platz O.* In: Electron spin relaxation in liquids (ed. L.T. Muus, P.W. Atkins), Plenum Press, New York (1972).
- 2.11. *Zwanzig R.* In: Lectures in theoretical physics III, Interscience Publ., New York (1961).
- 2.12. *Friedrichs K.Ö.*, Spectral theory of operators in Hilbert space, Springer, New York (1973).
- 2.13. *Sørensen O.W.*, *Eich G.W.*, *Levitt M.H.*, *Bodenhausen G.*, *Ernst R.R.*, Prog. NMR Spectrosc., **16**, 163 (1983).
- 2.14. *Weitekamp D.P.*, *Garbow J.R.*, *Pines A.*, J. Chem. Phys., **77**, 2870 (1982).
- 2.15. *Levitt M.H.* In: Two-dimensional NMR and related techniques (ed. W.S. Brey), Academic Press, New York (в печати).
- 2.16. *Wokaun A.*, *Ernst R.R.*, J. Chem. Phys., **67**, 1752 (1977).
- 2.17. *Vega S.*, J. Chem. Phys., **68**, 5518 (1978).
- 2.18. *Sanctuary B.C.*, J. Chem. Phys., **64**, 4352 (1976); *Sanctuary B.C.*, Mol. Phys., **48**, 1155 (1983); *Sanctuary B.C.*, *Halstead T.K.*, *Osment P.A.*, Mol. Phys., **49**, 753 (1983); *Sanctuary B.C.*, Mol. Phys., **49**, 785 (1983); *Sanctuary B.C.*, *Halstead T.K.*, J. Magn. Reson., **53**, 187 (1983).
- 2.19. *Edmonds A.R.*, Angular momentum in quantum mechanics, 2nd edn., Princeton University Press, Princeton (1974).
- 2.20. *Rose M.E.*, Elementary theory of angular momentum, Wiley, New York (1957).
- 2.21. *Brink D.M.*, *Satchler C.R.*, Angular momentum, Clarendon, Oxford (1962).
- 2.22. *Schäublin S.*, *Höhener A.*, *Ernst R.R.*, J. Magn. Reson., **13**, 196 (1974).
- 2.23. *Memory J.D.*, Quantum theory of magnetic resonance parameters, McGraw-Hill, New York (1968); *Ando I.*, *Webb G.A.*, Theory of NMR parameters, Academic Press, New York (1983).
- 2.24. *Haeberlen U.*, High resolution NMR in solids, Adv. Magn. Reson. Suppl., **1** (1976).
- 2.25. *Mehring M.*, High resolution NMR spectroscopy in solids, 2nd edn., Springer, Berlin (1983). [Имеется перевод: *Меринг М.* ЯМР спектроскопия высокого разрешения в твердых телах. — М.: Мир, 1980.]
- 2.26. *Spiess H.W.*, NMR Basic Principles Prog., **15**, 55 (1978).
- 2.27. *Abragam A.*, Principles of nuclear magnetism, Oxford University Press, London (1961). [Имеется перевод: *Абрагам А.* Ядерный магнетизм. — М.: ИЛ, 1963.]
- 2.28. *Redfield A.G.*, Adv. Magn. Reson., **1**, 1 (1965).
- 2.29. *Wolf D.*, Spin temperature and nuclear spin relaxation in matter, Clarendon Press, Oxford (1979).
- 2.30. *Wangsness R.K.*, *Bloch F.*, Phys. Rev., **89**, 728 (1953).
- 2.31. *Hubbard P.S.*, Rev. Mod. Phys., **33**, 249 (1961).
- 2.32. *Redfield A.G.*, IBM J. Res. Develop., **1**, 19 (1957).
- 2.33. *Argyres P.N.*, *Kelley P.N.*, Phys. Rev., **134A**, 98 (1964).
- 2.34. *Bloch F.*, Phys. Rev., **70**, 460 (1946).
- 2.35. *Gutowsky H.S.*, *McCall D.M.*, *Slichter C.P.*, J. Chem. Phys., **21**, 279 (1953).
- 2.36. *Pople J.A.*, *Schneider W.G.*, *Bernstein H.J.*, High-resolution NMR, McGraw-Hill, New York (1959).
- 2.37. *Loewenstein A.*, *Connor T.M.*, Ber. Bunsenges. Physik. Chem., **67**, 280 (1963).

- 2.38. *Delpuech J.*, Bull. Soc. Chim. France, p. 2697 (1964).
- 2.39. *Emsley J.W., Feeney J., Sutcliffe L.H.*, High resolution NMR spectroscopy, Pergamon Press, Oxford (1965).
- 2.40. Dynamic NMR spectroscopy (eds. L.M. Jackman, F.A. Cotton), Academic Press, New York (1975).
- 2.41. *Steigel A.*, NMR Basic Principles Progr., **15**, 1 (1978).
- 2.42. *Martin M.L., Martin G.J., Delpeuch J.J.*, Practical NMR spectroscopy, Heyden, London (1980).
- 2.43. *Kaplan J.I., Fraenkel G.*, NMR of chemically exchanging systems, Academic Press, New York (1980).
- 2.44. *Sandström J.*, Dynamic NMR spectroscopy, Academic Press, London (1982).
- 2.45. *Schaumburg K.*, Dan. Kemi., **47**, 177 (1966).
- 2.46. *Sudmeier J.L., Pesek J.J.*, Inorg. Chem., **10**, 860 (1971).
- 2.47. *Grimaldi J.J., Baldo J., McMurray C., Sykes B.D.*, J. Am. Chem. Soc., **94**, 7641 (1972).
- 2.48. *Fyfe C.A., Cocivera M., Damij S.W.H.*, J. Chem. Soc., Chem. Commun., **743** (1973).
- 2.49. *Cocivera M., Fyfe C.A., Vaish S.P., Chen H.E.*, J. Am. Chem. Soc., **96**, 1611 (1974).
- 2.50. *Lawler R.G., Halfon M.*, Rev. Sci. Instr., **45**, 84 (1974).
- 2.51. *Grimaldi J.J., Sykes B.D.*, J. Biol. Chem., **250**, 1618 (1975); J. Am. Chem. Soc., **97**, 273 (1975); Rev. Sci. Instr., **46**, 1201 (1975).
- 2.52. *Jones D.W., Child T.F.*, Adv. Magn. Reson., **8**, 123 (1976).
- 2.53. *Bargon J., Fischer H., Johnsen U.*, Zs. Naturforsch., **A22**, 1551 (1967).
- 2.54. *Lawler R.G.*, Prog. NMR Spectrosc., **9**, 145 (1973); Chemically induced magnetic polarization (eds. A.R. Lepley and G.L. Closs), Wiley, New York (1973); *Richard C., Granger P.* In: NMR—Basic principles and progress (ed. P. Diehl et al.), vol. 8, Springer, Berlin (1974); *Kaptein R.* In: Advances in free radical chemistry (ed. G.H. Williams), vol. 5, Elek Science, London (1975).
- 2.55. *Schäublin S., Wokaun A., Ernst R.R.*, Chem. Phys., **14**, 285 (1976).
- 2.56. *Schäublin S., Wokaun A., Ernst R.R.*, J. Magn. Reson., **27**, 273 (1977).
- 2.57. *Kühne R.O., Schaffhauser T., Wokaun A., Ernst R.R.*, J. Magn. Reson., **35**, 39 (1979).
- 2.58. *Benson S.W.*, The foundation of chemical kinetics, McGraw-Hill, New York (1960). [Имеется перевод: Бенсон С. Основы химической кинетики. — М.: Мир, 1964.]
- 2.59. *Laidler K.J.*, Chemical kinetics, McGraw-Hill, New York (1965). [Имеется перевод: Лейдлер Кейт Дж. Кинетика органических реакций. — М.: Мир, 1966.]
- 2.60. *Bauder A., Günthard Hs.H.*, Helv. Chim. Acta, **55**, 2263 (1972).
- 2.61. *Reeves L.W., Schneider W.G.*, Can. J. Chem., **36**, 793 (1958).
- 2.62. *Schneider W.G., Reeves L.W.*, Ann. NY Acad. Sci., **70**, 858 (1958).
- 2.63. *Hahn E.L., Maxwell D.E.*, Phys. Rev., **88**, 1070 (1952).
- 2.64. *Arnold J.T.*, Phys. Rev., **102**, 136 (1956).
- 2.65. *McConnell H.M.*, J. Chem. Phys., **28**, 430 (1958).
- 2.66. *Alexander S.*, J. Chem. Phys., **37**, 974 (1962).
- 2.67. *Ernst R.R.*, J. Chem. Phys., **59**, 989 (1973).
- 2.68. *Binsch G.*, J. Am. Chem. Soc., **91**, 1304 (1969).
- 2.69. *Freeman R., Wittekoek S., Ernst R.R.*, J. Chem. Phys., **52**, 1529 (1970).

## Глава 3

- 3.1. *Ramsey N.F., Pound R.V.*, Phys. Rev., **81**, 278 (1951).

- 3.2. *Weitekamp D.P., Bielecki A., Zax D., Zilm K.W., Pines A.*, Phys. Rev. Lett., **50**, 1807 (1983).
- 3.3. *Bielecki A., Murdoch J.B., Weitekamp D.P., Zax D.B., Zilm K.W., Zimmermann H., Pines A.*, J. Chem. Phys., **80**, 2232 (1984).
- 3.4. *Shirley J.H.*, Phys. Rev., **B138**, 979 (1965).
- 3.5. *Barone S.R., Narcowich M.A., Narcowich F.J.*, Phys. Rev., **A15**, 1109 (1977).
- 3.6. *Suwelack D., Waugh J.S.*, Phys. Rev., **B22**, 5110 (1980).
- 3.7. *Haerberlen U., Waugh J.S.*, Phys. Rev., **175**, 453 (1968).
- 3.8. *Haerberlen U.*, High resolution NMR in solids, Adv. Magn. Reson., Suppl. 1 (1976). [Имеется перевод: Хеберлен У. ЯМР высокого разрешения в твердых телах. Селективное усреднение. — М.: Мир, 1980.]
- 3.9. *Mehring M.*, High resolution NMR spectroscopy in solids, 2nd ed., Springer, Berlin (1983). [Имеется перевод: Меринг М. ЯМР-спектроскопия высокого разрешения в твердых телах. — М.: Мир, 1980.]
- 3.10. *Mansfield P., Orchard M.J., Stalker D.C., Richards K.H.B.*, Phys. Rev., **B7**, 90 (1973).
- 3.11. *Rhim W.K., Elleman D.D., Vaughan R.W.*, J. Chem. Phys., **59**, 3740 (1973).
- 3.12. *Rhim W.K., Elleman D.D., Schreiber L.B., Vaughan R.W.*, J. Chem. Phys., **60**, 4595 (1974).
- 3.13. *Burum D.P., Rhim W.K.*, J. Chem. Phys., **71**, 944 (1979).
- 3.14. *Burum D.P., Linder M., Ernst R.R.*, J. Magn. Reson., **44**, 173 (1981).
- 3.15. *Levitt M.H., Freeman R.*, J. Magn. Reson., **43**, 502 (1981).
- 3.16. *Levitt M.H., Freeman R., Frenkiel T.*, J. Magn. Reson., **47**, 328 (1982).
- 3.17. *Levitt M.H., Freeman R., Frenkiel T.*, J. Magn. Reson., **50**, 157 (1982).
- 3.18. *Levitt M.H., Freeman R., Frenkiel T.*, Adv. Magn. Reson., **11**, 47 (1983).
- 3.19. *Shaka A.J., Keeler J., Frenkiel T., Freeman R.*, J. Magn. Reson., **52**, 335 (1983).
- 3.20. *Shaka A.J., Keeler J., Freeman R.*, J. Magn. Reson., **53**, 313 (1983).
- 3.21. *Ellett J.D., Waugh J.S.*, J. Chem. Phys., **51**, 2851 (1969).
- 3.22. *Aue W.P., Ernst R.R.*, J. Magn. Reson., **31**, 533 (1978).
- 3.23. *Munowitz M., Aue W.P., Griffin R.G.*, J. Chem. Phys., **77**, 1686 (1982).
- 3.24. *Aue W.P., Ruben D.J., Griffin R.G.*, J. Magn. Reson., **46**, 354 (1982).
- 3.25. *Carr H.Y., Purcell E.M.*, Phys. Rev., **94**, 630 (1954).
- 3.26. *Waugh J.S.*, Proc. 4th Ampère Int. Summer School, Pula, Yugoslavia (1976).
- 3.27. *Dyson F.J.*, Phys. Rev., **75**, 486 (1949); Phys. Rev., **75**, 1736 (1949).
- 3.28. *Feynman R.P.*, Phys. Rev., **84**, 108 (1951).
- 3.29. *Magnus W.*, Commun. Pure Appl. Math., **7**, 649 (1954).
- 3.30. *Wilcox R.M.*, J. Math. Phys., **8**, 962 (1967).
- 3.31. *Waugh J.S., Huber L.M., Haerberlen U.*, Phys. Rev. Lett., **20**, 180 (1968).
- 3.32. *Wang C.H., Ramshaw J.D.*, Phys. Rev., **B6**, 3253 (1972).
- 3.33. *Abragam A., Goldman M.*, Nuclear magnetism: order and disorder, Clarendon Press, Oxford (1982). [Имеется перевод: Абрагам А., Гольдман М. Ядерный магнетизм: порядок и беспорядок. — М.: Мир, 1984.]
- 3.34. *Kumar Anil, Ernst R.R.*, J. Magn. Reson., **24**, 425 (1976).
- 3.35. *Maricq M.M.*, Phys. Rev., **B25**, 6622 (1982).
- 3.36. *Zur Y., Vega S.*, J. Chem. Phys., **79**, 548 (1983).
- 3.37. *Zur Y., Levitt M.H., Vega S.*, J. Chem. Phys., **78**, 5293 (1983).
- 3.38. *Levitt M.H., Bodenhausen G., Ernst R.R.*, J. Magn. Reson., **53**, 443 (1983).

## Глава 4

- 4.1. *Ernst R.R., Anderson W.A.*, Rev. Sci. Instrum., **37**, 93 (1966).
- 4.2. *Ernst R.R.*, Adv. Magn. Reson., **2**, 1 (1966).

- 4.3. *Farrar T.C., Becker E.D.*, Pulse and Fourier transform NMR, Academic Press, New York (1971).
- 4.4. *Shaw D.*, Fourier transform NMR spectroscopy, 2nd edn., Elsevier, Amsterdam (1984).
- 4.5. *Mehring M.*, High resolution NMR spectroscopy in solids, 2nd edn., Springer, Berlin, (1983).
- 4.6. *Haeblerlen U.*, High resolution NMR in solids, Academic Press, New York (1976).
- 4.7. *Goldman S.*, Information theory, Prentice Hall, Englewood Cliffs, New Jersey (1953). [Имеется перевод: *Голдман С.* Теория информации. — М.: ИЛ, 1957.]
- 4.8. *Davenport W.B., Root W.L.*, An introduction to the theory of random signals and noise, McGraw-Hill, New York (1958). [Имеется перевод: *Давенпорт В., Рут В.* Введение в теорию случайных сигналов и шумов. — М.: ИЛ, 1960.]
- 4.9. *Zadeh L.A., Desoer C.A.*, Linear system theory, the state space approach, McGraw-Hill, New York (1963).
- 4.10. *Guillemin E.A.*, Theory of linear physical systems, Wiley, New York (1963).
- 4.11. *Brown B.M.*, The mathematical theory of linear systems, Science Paperbacks, Chapman and Hall, London (1965).
- 4.12. *Deutsch R.*, System analysis techniques, Prentice Hall, Englewood Cliffs, New Jersey (1969).
- 4.13. *Bogart T.F.*, Basic concepts in linear systems: theory and experiments, J. Wiley, New York (1984).
- 4.14. *Wiener N.*, Nonlinear problems in random theory, J. Wiley, New York (1958).
- 4.15. *Deutsch R.*, Nonlinear transformations of random processes, Prentice Hall, Englewood Cliffs, New Jersey (1962).
- 4.16. *Schetzen M.*, The Volterra and Wiener theories of nonlinear systems, J. Wiley, New York (1980).
- 4.17. *Rugh W.J.*, Nonlinear system theory: the Volterra/Wiener approach, Johns Hopkins Univ. Press, Baltimore (1981).
- 4.18. *Bracewell R.M.*, The Fourier transform and its applications, McGraw-Hill, New York (1965).
- 4.19. *Abragam A.*, The principles of nuclear magnetism, Oxford University Press, Oxford (1960). [Имеется перевод: *Абрагам А.* Ядерный магнетизм. — М.: ИЛ, 1963.]
- 4.20. *Slichter C.P.*, Principles of magnetic resonance, 2nd edn., Springer, Berlin (1978).
- 4.21. *Bartholdi E., Ernst R.R.*, J. Magn. Reson., **11**, 9 (1973).
- 4.22. *Champeney D.C.*, Fourier transforms and their physical applications, Academic Press, New York (1973).
- 4.23. *Achilles D.*, Die Fourier-Transformation in der Signal-verarbeitung, Springer, Berlin (1978).
- 4.24. *Ziessow D.*, On-line Rechner in der Chemie, Grundlagen und Anwendung in der Fourierspektroskopie, de Gruyter, Berlin (1973).
- 4.25. *Max J.*, Méthodes et techniques de traitement du signal, Masson et Cie., Paris (1972).
- 4.26. *Lindon J.C., Ferrige A.G.*, Prog. NMR Spectrosc., **14**, 27 (1980).
- 4.27. *Freeman*, неопубликованные расчеты.
- 4.28. *Rabiner L.R., Gold B.*, Theory and application of digital signal processing, Prentice Hall, Englewood Cliffs, New Jersey (1975).
- 4.29. *Oppenheim A.V., Schaffer R.W.*, Digital signal processing, Prentice Hall, Englewood Cliffs, New Jersey (1975).
- 4.30. *Papoulis A.*, Signal analysis, McGraw-Hill, New York (1977).
- 4.31. *Stanley W.D.*, Digital signal processing, Reston Publ. Reston, Va (1975).
- 4.32. *Brault J.W., White O.R.*, Astron. Astrophys., **13**, 169 (1971).

- 4.33. *Jacquinot P., Roizen-Dossier B.*, Progress in optics (ed. E. Wolf), Vol. III, p. 31, North-Holland, Amsterdam (1964).
- 4.34. *Vanasse G.A., Sakai H.*, Progress in optics (ed. E. Wolf), Vol. VI, p. 261, North-Holland, Amsterdam (1967).
- 4.35. *Norton R.H., Beer R.*, J. Opt. Soc. Am., **66**, 259 (1976).
- 4.36. *Schau H.C.*, Infrared Phys., **19**, 65 (1979).
- 4.37. *Fourier, Hadamard and Hilbert transforms in chemistry* (ed. A.G. Marshall), Plenum Press, New York, (1982).
- 4.38. *Dolph C.L.*, Proc. IRE, **35**, 335 (1946).
- 4.39. *Helms H.D.*, IEEE Trans. Audio and Electroacoustics, **AU16**, 336 (1968).
- 4.40. System analyses by digital computer (eds. Kuo F.F., Kaiser J.F.), J. Wiley, New York (1967).
- 4.41. *Makhoul J.*, Proc. IEEE, **63**, 561 (1975); *Makhoul J.* In: Modern spectral analysis (ed. D.G. Childers) pp. 99—118, IEEE Press, Wiley, New York (1978).
- 4.42. *Kumaresan R., Tufts D.W.*, IEEE Trans., **ASSP-30**, 833 (1982).
- 4.43. *Barkhuijsen H., de Beer R., Bovée W.M.M.J., van Ormondt D.*, J. Magn. Reson., **61**, 465 (1985).
- 4.44. *Gull S.F., Daniell G.J.*, Nature, **272**, 686 (1978); *Gull S.F., Skilling J.*, Proc. IEE (F), **131**, 646 (1984).
- 4.45. *Sibisi S.*, Nature, **301**, 134 (1983); *Sibisi S., Skilling J., Brereton R.G., Laue E.D., Staunton J.*, Nature, **311**, 466 (1984); *Laue E.D., Skilling J., Staunton J., Sibisi S., Brereton R.G.*, J. Magn. Reson., **62**, 437 (1985).
- 4.46. *Campbell I.D., Dobson C.D., Williams R.J.P., Xavier A.V.*, J. Magn. Reson., **11**, 172, (1973).
- 4.47. *Ferrige A.G., Lindon J.C.*, J. Magn. Reson., **31**, 337 (1978).
- 4.48. *DeMarco A., Wüthrich K.*, J. Magn. Reson., **24**, 201 (1976).
- 4.49. *Guéron M.*, J. Magn. Reson., **30**, 515 (1978).
- 4.50. *Wittbold W.M., Fischman A.J., Ogle C., Cowburn D.*, J. Magn. Reson., **39**, 127 (1980).
- 4.51. *Volterra V.*, Theory of functionals, Dover, New York (1959).
- 4.52. *Wiener N.*, Nonlinear problems in random theory, J. Wiley, New York (1958). [Имеется перевод: *Вунер Н.* Нелинейные задачи в теории случайных процессов. — М.: ИЛ, 1961.]
- 4.53. *Schetzen M.*, Int. J. Contr., **1**, 251 (1965).
- 4.54. *Lee Y.W., Schetzen M.*, Int. J. Contr., **2**, 237 (1965).
- 4.55. *Deutsch R.*, Nonlinear transformations of random processes, Prentice Hall, Englewood Cliffs, New Jersey (1962).
- 4.56. *Bedrosian E., Rice S.O.*, Proc. IEEE, **59**, 1688 (1971).
- 4.57. *Schetzen M.*, The Volterra and Wiener theories of non-linear systems, J. Wiley, New York (1980).
- 4.58. *Ernst R.R.*, Chimia, **26**, 53 (1972).
- 4.59. *Ernst R.R.*, J. Magn. Reson., **3**, 10 (1970).
- 4.60. *Kaiser R., Knight W.R.*, J. Magn. Reson., **50**, 467 (1982).
- 4.61. *Kubo R., Tomita K.*, J. Phys. Soc. Japan, **9**, 888 (1954).
- 4.62. *Kubo R.*, J. Phys. Soc. Japan, **12**, 570 (1957).
- 4.63. *Asdente M., Pascucci M.C., Ricca A.M.*, Nuovo Cim., **32B**, 369 (1976).
- 4.64. *Ernst R.R., Primas H.*, Helv. Phys. Acta, **36**, 583 (1963).
- 4.65. *Ernst R.R.*, J. Chem. Phys., **45**, 3845 (1966).
- 4.66. *Kaiser R.*, J. Magn. Reson., **3**, 28 (1970).
- 4.67. *Bartholdi E., Wokaun A., Ernst R.R.*, Chem. Phys., **18**, 57 (1976).
- 4.68. *Blümich B., Ziessow D.*, Bull. Magn. Reson., **2**, 299 (1981).

- 4.69. Blümich B., Ziessow D., J. Magn. Reson., **46**, 385 (1982).  
4.70. Blümich B., Ziessow D., Ber. Bunsenges. Phys. Chem., **84**, 1090 (1980).  
4.71. Kaiser R., Knight W.R., J. Magn. Reson., **50**, 467 (1982).  
4.72. Blümich B., Ziessow D., Mol. Phys., **48**, 955 (1983).  
4.73. Blümich B., Ziessow D., J. Chem. Phys., **78**, 1059 (1983).  
4.74. Blümich B., Ziessow D., J. Magn. Reson., **52**, 42 (1983).  
4.75. Blümich B., Kaiser R., J. Magn. Reson., **54**, 486 (1983).  
4.76. Blümich B., Mol. Phys., **51**, 1283 (1984).  
4.77. Blümich B., Kaiser R., J. Magn. Reson., **58**, 149 (1984).  
4.78. Blümich B., J. Magn. Reson., **60**, 37 (1984).  
4.79. Blümich B., Bull. Magn. Reson., **7**, 5 (1985).  
4.80. Aue W.P., Bartholdi E., Ernst R.R., J. Chem. Phys., **64**, 2229 (1976).  
4.81. Grad H., Commun. Pure Appl. Math., **2**, 325 (1949).  
4.82. Zadeh L.A., IRE Wescon Conv. Record, Part 2, 105 (1957).  
4.83. Primas H., Helv. Phys. Acta, **34**, 36 (1961).  
4.84. Meakin P., Jesson J.P., J. Magn. Reson., **10**, 296 (1973).  
4.85. Levitt M.H., Freeman R., J. Magn. Reson., **33**, 473 (1979).  
4.86. Freeman R., Kempell S.P., Levitt M.H., J. Magn. Reson., **38**, 453 (1980).  
4.87. Levitt M.H., Ernst R.R., J. Magn. Reson., **55**, 247 (1983).  
4.88. Redfield A.G., Gupta R.K., J. Chem. Phys., **54**, 1418 (1971).  
4.89. Plateau P., Dumas C., Guéron M., J. Magn. Reson., **54**, 46 (1983).  
4.90. Redfield A.G., Kunz S.D., Ralph E.K., J. Magn. Reson., **19**, 114 (1975).  
4.91. Plateau P., Guéron M., J. Am. Chem. Soc., **104**, 7310 (1982).  
4.92. Hore P., J. Magn. Reson., **54**, 539 (1983); **55**, 283 (1983).  
4.93. Jones D.E., Sternlicht H., J. Magn. Reson., **6**, 167 (1972).  
4.94. Freeman R., Hill H.D.W., J. Magn. Reson., **4**, 366 (1971).  
4.95. Ernst R.R., Anderson W.A., Rev. Sci. Instr., **37**, 93 (1966).  
4.96. Bradford R., Clay C., Strick E., Phys. Rev., **84**, 157 (1951).  
4.97. Carr H.Y., Phys. Rev., **112**, 1693 (1958).  
4.98. Kaufmann J., Schwenk A., Phys. Lett., **24A**, 115 (1967).  
4.99. Waldstein P., Wallace W.E., Rev. Sci. Instr., **42**, 437 (1971).  
4.100. Hinshaw W.S., Phys. Lett., **48A**, 87 (1984).  
4.101. Hinshaw W.S., J. Appl. Phys., **47**, 3709 (1976).  
4.102. Kaiser R., Bartholdi E., Ernst R.R., J. Chem. Phys., **60**, 2966 (1974).  
4.103. Schwenk A., J. Magn. Reson., **5**, 376 (1971).  
4.104. Ernst R.R., US patent 3968424.  
4.105. Hainmüller I., Wiss. Arbeit, Phys. Instr. der Universität Tübingen (1976).  
4.106. Levitt M.H., J. Magn. Reson., **48**, 234 (1982).  
4.107. Levitt M.H., J. Magn. Reson., **50**, 95 (1982).  
4.108. Levitt M.H., Freeman R., J. Magn. Reson., **43**, 65 (1982).  
4.109. Levitt M.H., Freeman R., J. Magn. Reson., **43**, 502 (1981).  
4.110. Levitt M.H., Freeman R., Frenkiel T., J. Magn. Reson., **47**, 328 (1982).  
4.111. Levitt M.H., Freeman R., Frenkiel T., J. Magn. Reson., **50**, 157 (1982).  
4.112. Levitt M.H., Freeman R., Frenkiel T., Adv. Magn. Reson., **11**, 47 (1983).  
4.113. Waugh J.S., J. Magn. Reson., **49**, 517 (1982).  
4.114. Waugh J.S., J. Magn. Reson., **50**, 30 (1982).  
4.115. Shaka A.J., Keeler J., Frenkiel T., Freeman R., J. Magn. Reson., **52**, 335 (1983).  
4.116. Shaka A.J., Keeler J., Freeman R., J. Magn. Reson., **53**, 313 (1983).  
4.117. Levitt M.H., Ernst R.R., Mol. Phys., **50**, 1109 (1983).  
4.118. Levitt M.H., Suter D., Ernst R.R., J. Chem. Phys., **80**, 3064 (1984).  
4.119. Baum J., Tycko R., Pines A., J. Chem. Phys., **79**, 4643 (1983).

- 4.120. Tycko R., Phys. Rev. Lett., **51**, 775 (1983).  
4.121. Shaka A.J., Freeman R., J. Magn. Reson., **55**, 487 (1983).  
4.122. Meiboom S., Gill D., Rev. Sci. Instrum., **29**, 688 (1958).  
4.123. Freeman R., Frenkiel T.A., Levitt M.H., J. Magn. Reson., **44**, 409 (1981).  
4.124. Pearson E.S., Biometrika, **24**, 404 (1932).  
4.125. Courant R., Hilbert D., Methods of mathematical physics, Interscience Publ., New York (1953).  
4.126. Waugh J.S., J. Mol. Spectrosc., **35**, 298 (1970).  
4.127. Ernst R.R., Anderson W.A., Rev. Sci. Instrum., **36**, 1696 (1965).  
4.128. Anderson W.A., Rev. Sci. Instrum., **33**, 1160 (1962).  
4.129. Haworth O., Richards R.E., Prog. NMR Spectrosc., **1**, 1 (1966).  
4.130. Ernst R.R. In: The application of computer techniques in chemical research, p. 61, Inst. of Petroleum, London (1972).  
4.131. Schäublin S., Höhener A., Ernst R.R., J. Magn. Reson., **13**, 196 (1974).  
4.132. Sørensen O.W., Eich G.W., Levitt M.H., Bodenhausen G., Ernst R.R., Prog. NMR Spectrosc., **16**, 163 (1983).  
4.133. Bodenhausen G., Freeman R., J. Magn. Reson., **36**, 221 (1979).  
4.134. Adrian F.J., J. Chem. Phys., **53**, 3374 (1970); J. Chem. Phys., **54**, 3912 (1970).  
4.135. Hatanaka H., Yannoni C.S., J. Magn. Reson., **42**, 330 (1981).  
4.136. Burum D.P., неопубликованные расчеты.  
4.137. Schwenk A., Zs. Phys., **213**, 482 (1968).  
4.138. Schwenk A., Phys. Lett., **31A**, 513 (1970).  
4.139. Carr H.Y., Purcell E.M., Phys. Rev., **94**, 630 (1954).  
4.140. Allerhand A., Cochran D.W., J. Am. Chem. Soc., **92**, 4482 (1970).  
4.141. Becker E.D., Ferretti J.A., Farrar T.C., J. Am. Chem. Soc., **91**, 7784 (1969).  
4.142. Shoup R.R., Becker E.D., Farrar T.C., J. Magn. Reson., **8**, 298 (1972).  
4.143. Hartmann S.R., Hahn E.L., Phys. Rev., **128**, 2042 (1962).  
4.144. Pines A., Gibby M.G., Waugh J.S., J. Chem. Phys., **59**, 569 (1973).  
4.145. Anderson A.G., Hartmann S.R., Phys. Rev., **128**, 2023 (1962).  
4.146. Goldman M., Spin temperature and NMR in solids, Oxford University Press, London (1970). [Имеется перевод: Гольдман М. Спиновая температура и ЯМР в твердых телах. — М.: Мир, 1972.]  
4.147. Noggle J.H., Schirmer R.E., The nuclear Overhauser effect, chemical applications, Academic Press, New York (1971).  
4.148. Sørensen S., Hansen R.S., Jakobsen H.J., J. Magn. Reson., **14**, 243 (1974).  
4.149. Jakobsen H.J., Linde S.A., Sørensen S., J. Magn. Reson., **15**, 385 (1974).  
4.150. Morris G.A., Freeman R., J. Am. Chem. Soc., **101**, 760 (1979).  
4.151. Burum D.P., Ernst R.R., J. Magn. Reson., **39**, 163 (1980).  
4.152. Levitt M.H., Freeman R., J. Magn. Reson., **39**, 533 (1980).  
4.153. Le Cocq C., Lallemant J.-Y., J. Chem. Soc., Chem. Commun. p. 150 (1981).  
4.154. Cookson D.J., Smith B.E., Org. Magn. Reson., **16**, 111 (1981).  
4.155. Brown D.W., Nakashima T.T., Rabenstein D.L., J. Magn. Reson., **45**, 302 (1981).  
4.156. Bendall M.R., Doddrell D.M., Pegg D.T., J. Am. Chem. Soc., **103**, 4603 (1981).  
4.157. Patt S.L., Shoolery J.H., J. Magn. Reson., **46**, 535 (1982).  
4.158. Feng-Kui Pei, Freeman R., J. Magn. Reson., **48**, 318 (1982).  
4.159. Jakobsen H.J., Sørensen O.W., Brey W.S., Kanyha P., J. Magn. Reson., **48**, 328 (1982).  
4.160. Bildsøe H., Dønstrup S., Jakobsen H.J., Sørensen O.W., J. Magn. Reson., **53**, 154 (1983).  
4.161. Sørensen O.W., Dønstrup S., Bildsøe H., Jakobsen H.J., J. Magn. Reson., **55**, 347 (1983).

- 4.162. *Doddrell D.M., Pegg D.T., Bendall M.R.*, J. Magn. Reson., **48**, 323 (1982).  
4.163. *Bendall M.R., Pegg D.T.*, J. Magn. Reson., **53**, 272 (1983).  
4.164. *Sørensen O.W., Ernst R.R.*, J. Magn. Reson., **51**, 477 (1983).  
4.165. *Bax A., Freeman R., Kempell S.P.*, J. Am. Chem. Soc., **102**, 4849 (1980).  
4.166. *Bodenhausen G., Dobsen C.M.*, J. Magn. Reson., **44**, 212 (1981).  
4.167. *Hore P.J., Zuiderweg E.R.P., Nicolay K., Dijkstra K., Kaptein R.*, J. Am. Chem. Soc., **104**, 4286 (1982).  
4.168. *Hore P.J., Scheek R.M., Volbeda A., Kaptein R.*, J. Magn. Reson., **50**, 328 (1982).  
4.169. *Hore P.J., Scheek R.M., Volbeda A., Kaptein R., van Boom J.H.*, J. Magn. Reson., **50**, 328 (1982).  
4.170. *Hore P.J., Scheek R.M., Kaptein R.*, J. Magn. Reson., **52**, 339 (1983).  
4.171. *Piantini U., Sørensen O.W., Ernst R.R.*, J. Am. Chem. Soc., **104**, 6800 (1982).  
4.172. *Shaka A.J., Freeman R.*, J. Magn. Reson., **51**, 169 (1983).  
4.173. *Sørensen O.W., Levitt M.H., Ernst R.R.*, J. Magn. Reson., **55**, 104 (1983).  
4.174. *Levitt M.H., Ernst R.R.*, Chem. Phys. Lett., **100**, 119 (1983).  
4.175. *Levitt M.H., Ernst R.R.*, J. Chem. Phys., **83**, 3297 (1985).  
4.176. *Mansfield P., Grannell P.K.*, J. Phys., **C4**, L197 (1971).  
4.177. *Bleich H.E., Redfield A.G.*, J. Chem. Phys., **67**, 5040 (1977).  
4.178. *Maudsley A.A., Müller L., Ernst R.R.*, J. Magn. Reson., **28**, 463 (1977).  
4.179. *Müller L., Ernst R.R.*, Mol. Phys., **38**, 963 (1979).  
4.180. *Bertrand R.D., Moniz W.B., Garroway A.N., Chingas G.C.*, J. Am. Chem. Soc., **100**, 5227 (1978).  
4.181. *Chingas G.C., Garroway A.N., Bertrand R.D., Moniz W.B.*, J. Chem. Phys., **74**, 127 (1981).  
4.182. *McArthur D.A., Hahn E.L., Waistedt R.E.*, Phys. Rev., **188**, 609 (1969).  
4.183. *Demco D.E., Tegenfeldt J., Waugh J.S.*, Phys. Rev., **B11**, 4133 (1975).  
4.184. *Tegenfeldt J., Haeberlen U.*, J. Magn. Reson., **36**, 453 (1979).  
4.185. *Müller L., Kumar Anil, Baumann T., Ernst R.R.*, Phys. Rev. Lett., **32**, 1402 (1974).  
4.186. *Caravatti P., Bodenhausen G., Ernst R.R.*, Chem. Phys. Lett., **89**, 363 (1982).  
4.187. *Caravatti P., Braunschweiler L., Ernst R.R.*, Chem. Phys. Lett., **100**, 305 (1983).  
4.188. *Vold R.L., Vold R.R.*, Prog. NMR Spectrosc., **12**, 79 (1978).  
4.189. *Freeman R., Hill H.D.W.* In: Dynamic NMR spectroscopy (eds. L.M. Jackman, F.A. Cotton), p. 131, Academic Press, New York (1975).  
4.190. *Wright D.A., Axelson D.E., Levy G.C.*, Top. <sup>13</sup>C NMR Spectrosc., **3**, 104 (1979).  
4.191. *Martin M.L., Delpuech J.-J., Martin G.J.*, Practical NMR Spectroscopy, Heyden, London (1980).  
4.192. *Vold R.L., Waugh J.S., Klein M.P., Phelps D.E.*, J. Chem. Phys., **48**, 3831 (1968).  
4.193. *Freeman R., Hill H.D.W.*, J. Chem. Phys., **53**, 4103 (1970).  
4.194. *Freeman R., Hill H.D.W.*, J. Chem. Phys., **54**, 3367 (1971).  
4.195. *Look D.C., Locker D.R.*, Rev. Sci. Instrum., **41**, 250 (1970).  
4.196. *Kaptein R., Dijkstra K., Tarr C.E.*, J. Magn. Reson., **24**, 295 (1976).  
4.197. *Demco D.E., van Hecke P., Waugh J.S.*, J. Magn. Reson., **16**, 467 (1974).  
4.198. *Vold R.R., Bodenhausen G.*, J. Magn. Reson., **39**, 363 (1980).  
4.199. *Levy G.C., Peat I.R.*, J. Magn. Reson., **18**, 500 (1975).  
4.200. *Canet D., Levy G.C., Peat I.R.*, J. Magn. Reson., **L8**, 199 (1975).  
4.201. *Hanssum H.*, J. Magn. Reson., **45**, 461 (1981).  
4.202. *Gupta R., Ferretti J., Becker E.D., Weis G.*, J. Magn. Reson., **38**, 447 (1980).  
4.203. *Markley J.L., Horsley W.J., Klein M.P.*, J. Chem. Phys., **55**, 3604 (1971).  
4.204. *Freeman R., Hill H.D.W.*, J. Chem. Phys., **54**, 3367 (1971).  
4.205. *Gupta R.K.*, J. Magn. Reson., **25**, 231 (1977).

- 4.206. Christensen K.A., Grant D.M., Schulman E.M., Walling C., J. Chem. Phys., **78**, 1971 (1974).
- 4.207. Luzikov Y.N., Sergeyev N.M., Levkovitch M.G., J. Magn. Reson., **21**, 359 (1976).
- 4.208. Freeman R., Wittekoek S., Ernst R.R., J. Chem. Phys., **52**, 1529 (1970).
- 4.209. Forsèn S.H., Hoffman R.A., J. Chem. Phys., **39**, 2892 (1963).
- 4.210. Forsèn S.H., Hoffman R.A., J. Chem. Phys., **40**, 1189 (1964).
- 4.211. Forsèn S.H., Hoffman R.A., J. Chem. Phys., **45**, 2049 (1966).
- 4.212. Brown T.R., Ogawa S., Proc. Nat. Acad. Sci., USA, **74**, 3627 (1977).
- 4.213. Bothner-By A.A. In: Magnetic resonance studies in biology (ed. R.G. Shulman), p. 177, Academic Press, New York (1979).
- 4.214. Kalk A., Berendsen H.J.C., J. Magn. Reson., **24**, 343 (1976).
- 4.215. Dubs A., Wagner G., Wüthrich K., Biochem. Biophys. Acta, **577**, 177 (1979).
- 4.216. Wagner G., Wüthrich K., J. Magn. Reson., **33**, 675 (1979).
- 4.217. Hahn E.L., Phys. Rev., **80**, 580 (1950).
- 4.218. Stejskal E.O., Tanner J.E., J. Chem. Phys., **42**, 288 (1965).
- 4.219. Vold R.L., Chan S.O., J. Chem. Phys., **53**, 449 (1970).
- 4.220. Freeman R., Hill H.D.W., J. Chem. Phys., **54**, 301 (1971).
- 4.221. Allerhard A., J. Chem. Phys., **44**, 1 (1966).
- 4.222. Kumar Anil, Ernst R.R., Chem. Phys. Lett., **37**, 162 (1976).
- 4.223. Vold R.R., Vold R.L., J. Chem. Phys., **64**, 320 (1976).
- 4.224. Kumar Anil, Ernst R.R., J. Magn. Reson., **24**, 425 (1976).
- 4.225. Loewenstein A., Connor T.M., Ber. Bunsenges. Physik. Chem., **67**, 280 (1963).
- 4.226. Delpuech J., Bull. Soc. Chim. France, p. 2697 (1964).
- 4.227. Dynamic NMR spectroscopy, Academic Press (eds. Jackman L.M., Cotton F.A.), New York (1975).
- 4.228. Steigel A. In: Dynamic NMR spectroscopy, NMR basic principles and progress, **15**, 1 (1978).
- 4.229. Spiess H.W., NMR basic principles and progress, **15**, 55 (1978).
- 4.230. Kaplan J.I., Fraenkel G., NMR of chemically exchanging systems, Academic Press, New York (1980).
- 4.231. Sandström J., Dynamic NMR spectroscopy, Academic Press, London (1982).
- 4.232. Kaplan J.I., J. Chem. Phys., **28**, 278 (1958).
- 4.233. Harris R.K., Pyper N.C., Richards R.E., Schults G.W., Mol. Phys., **19**, 145 (1970).
- 4.234. Harris R.K., Pyper N.C., Mol. Phys., **20**, 467 (1971); Mol. Phys., **23**, 277 (1971).
- 4.235. Harris R.K., Worvill K.M., J. Magn. Reson., **9**, 383 (1973); J. Magn. Reson., **9**, 394 (1973).
- 4.236. Fraenkel G., Kaplan J.I., Yang P.P., J. Chem. Phys., **60**, 2574 (1974).
- 4.237. Kühne R.O., Schaffhauser T., Wokaun A., Ernst R.R., J. Magn. Reson., **35**, 39 (1979).
- 4.238. Schädlin S., Wokaun A., Ernst R.R., J. Magn. Reson., **27**, 273 (1977).
- 4.239. Eigen M., De Maeyer L. In: Techniques of chemistry, Vol. VI, Part II (ed. G.G. Hammes), p. 63, Wiley, New York (1974); Hammes G.G. (Ed.) In: Techniques of chemistry, Vol. VI, Part II, p. 147, Wiley, New York (1974).
- 4.240. Greene E.F., Toennies J.P., Chemical reactions in shock waves, Academic Press, New York (1964); Knoche W. In: Techniques of chemistry, Vol. VI, Part II (ed. G.G. Hammes), p. 187, Wiley, New York (1974).
- 4.241. Porter G., West M.A. In: Techniques of chemistry, Vol. VI, Part II (ed. G.G. Hammes), p. 367, Wiley, New York (1974).
- 4.242. Verma N.C., Fessenden R.W., J. Chem. Phys., **65**, 2139 (1976).
- 4.243. Trifunac A.D., Johnson K.W., Lowers R.H., J. Am. Chem. Soc., **98**, 6067 (1976).

- 4.244. *Hartridge H., Roughton F.J.W.*, Proc. R. Soc., **A104**, 376, 395 (1923).
- 4.245. *Chance B.*, J. Franklin Inst., **229**, 455, 613, 737 (1940).
- 4.246. Rapid Mixing and sampling techniques in biochemistry (eds. B. Chance, R.H. Eisenhardt, Q.H. Gibson, K.K. Lonberg-Holm), Academic Press, New York (1964).
- 4.247. *Jones D.W., Child T.F.*, Adv. Magn. Reson., **8**, 123 (1976).
- 4.248. *Schaumburg K.*, Dan. Kemi., **47**, 177 (1966).
- 4.249. *Sudmeier J.L., Pesek J.J.*, Inorg. Chem., **10**, 860 (1971).
- 4.250. *Grimaldi J.J., Baldo J., McMurray C., Sykes B.D.*, J. Am. Chem. Soc., **94**, 7641 (1972).
- 4.251. *Fyfe C.A., Cocivera M., Damij S.W.H.*, J. Chem. Soc., Chem. Commun., 743 (1973).
- 4.252. *Cocivera M., Fyfe C.A., Vaish S.P., Chen H.E.*, J. Am. Chem. Soc., **96**, 1611 (1974).
- 4.253. *Lawler R.G.*, Prog. NMR Spectrosc., **9**, 145 (1975).
- 4.254. *Grimaldi J.J., Sykes B.D.*, J. Biol. Chem., **250**, 1618 (1975); J. Am. Chem. Soc., **97**, 273 (1975); Rev. Sci. Instr., **46**, 1201 (1975).
- 4.255. *Bargon J., Fischer H., Johnsen U.*, Zs. Naturforsch., **A22**, 1551 (1967).
- 4.256. *Lawler R.G., Halfon M.*, Rev. Sci. Instr., **45**, 84 (1974).
- 4.257. *Schäublin S., Wokaun A., Ernst R.R.*, Chem. Phys., **14**, 285 (1976).
- 4.258. *Overhauser A.W.*, Phys. Rev., **92**, 411 (1953).
- 4.259. *Pound R.V.*, Phys. Rev., **79**, 685 (1950).
- 4.260. *Freeman R., Anderson W.A.*, J. Chem. Phys., **37**, 2053 (1962).
- 4.261. *Hoffman R.A., Forsén S.*, Prog. NMR Spectrosc., **1**, 15 (1966).
- 4.262. *Anderson W.A., Freeman R.*, J. Chem. Phys., **37**, 85 (1963); *Anderson W.A., Nelson F.A.*, J. Chem. Phys., **39**, 183 (1963).
- 4.263. *Krishna N.R., Gordon S.L.*, Phys. Rev., **A6**, 2059 (1972).
- 4.264. *Ernst R.R., Aue W.P., Bartholdi E., Höferier A., Schäublin S.*, Pure Appl. Chem., **37**, 47 (1974).
- 4.265. *Krishna N.R.*, J. Chem. Phys., **63**, 4329 (1975).
- 4.266. *McClung R.E.D., Krishna N.R.*, J. Magn. Reson., **29**, 573 (1978).
- 4.267. *Freeman R., Hill H.D.W., Kaptein R.*, J. Magn. Reson., **7**, 327 (1972).
- 4.268. *Bloom A.L., Shoolery J.H.*, Phys. Rev., **97**, 1261 (1955).
- 4.269. *Wokaun A., Ernst R.R.*, Mol. Phys., **38**, 1579 (1979).
- 4.270. *Reich H.J., Jautelat M., Messe M.T., Weigert F.J., Roberts J.D.*, J. Am. Chem. Soc., **91**, 7445 (1969).
- 4.271. *Johnson L.F.*, Tenth Experimental NMR Conference, Pittsburgh, Pa. (1969).
- 4.272. *Birdsall B., Birdsall N.J.M., Feeney J.*, J. Chem. Soc., Chem. Commun., 316 (1972).
- 4.273. *Breitmaier E., Voelter W.*, <sup>13</sup>C NMR Spectroscopy, Verlag Chemie, Weinheim (1974).
- 4.274. *Tanabe M., Hamasaki T., Thomas D., Johnson L.F.*, J. Am. Chem. Soc., **93**, 273 (1971).
- 4.275. *Aue W.P., Ernst R.R.*, J. Magn. Reson., **31**, 533 (1978).
- 4.276. *Morris G.A., Naylor G.L., Shaka A.J., Keeler J., Freeman F.*, J. Magn. Reson., **58**, 155 (1984).
- 4.277. *Jesson J.P., Meakin P., Kneissel G.*, J. Am. Chem. Soc., **95**, 618 (1973).
- 4.278. *Rhim W.-K., Burum D.P., Elleman D.D.*, Phys. Rev. Lett., **37**, 1764 (1976).
- 4.279. *Rhim W.-K., Burum D.P., Elleman D.D.*, J. Chem. Phys., **68**, 692 (1978).
- 4.280. *Rhim W.-K., Burum D.P., Elleman D.D.*, Phys. Lett., **62A**, 507 (1977).
- 4.281. *Burum D.P., Elleman D.D., Rhim W.-K.*, J. Chem. Phys., **68**, 1164 (1978).
- 4.282. *Mansfield P., Richards K.H.B., Ware D.*, Phys. Rev., **B1**, 2048 (1970).
- 4.283. *Stoll M.E., Rhim W.-K., Vaughan R.W.*, J. Chem. Phys., **64**, 4808 (1976).

- 4.284. Grutzner J.B., Santini R.E., J. Magn. Reson., **19**, 173 (1975).  
4.285. Basus V.J., Ellis P.D., Hill H.D.W., Waugh J.S., J. Magn. Reson., **35**, 19 (1979).  
4.286. Ellett J.D., Waugh J.S., J. Chem. Phys., **51**, 2851 (1969).  
4.287. Aue W.P., Ruben D.J., Griffin R.G., J. Magn. Reson., **46**, 354 (1982).  
4.288. Aue W.P., Burum D.P., Ernst R.R., J. Magn. Reson., **38**, 376 (1980).  
4.289. Burum D.P., неопубликованная работа.  
4.290. Levitt M.H., Bodenhausen G., Ernst R.R., J. Magn. Reson., **53**, 443 (1983).  
4.291. Turner D.L., D. Phil. thesis, Oxford University (1977).  
4.292. Pegg D.T., Bendall M.R., Doddrell D.M., J. Magn. Reson., **49**, 32 (1982).  
4.293. Hamilton W.R., Proc. R. Irish Acad., **2**, 424 (1944). In: Hamilton W.R., Mathematical papers, Vol. 3, Cambridge University Press (1967).  
4.294. Blümich B., Spiess H., J. Magn. Reson., **61**, 356 (1985).  
4.295. Counsell C., Levitt M.H., Ernst R.R., J. Magn. Reson., **63**, 133 (1985).  
4.296. Elliott J.P., Dawber P.G., Symmetry in physics, Vol. 2, pp. 480-3, Macmillan, London (1979).  
4.297. Rhim W.K., Burum D.P., Elleman D.D., Phys. Rev. Lett., **37**, 1764 (1976).  
4.298. Jeener J., Broekaert P., Phys. Rev., **157**, 232 (1967).

## Глава 5

- 5.1. Yatsiv S., Phys. Rev., **113**, 1522 (1959).  
5.2. Anderson W.A., Freeman R., Reilly C.A., J. Chem. Phys., **39**, 1518 (1963).  
5.3. Hatanaka H., Terao T., Hashi T., J. Phys. Soc. Japan, **39**, 835 (1975).  
5.4. Hatanaka H., Hashi T., J. Phys. Soc. Japan, **39**, 1139 (1975).  
5.5. Hatanaka H., Ozawa T., Hashi T., J. Phys. Soc. Japan, **42**, 2069 (1977).  
5.6. Hatanaka H., Hashi T., Phys. Lett., **67A**, 183 (1978).  
5.7. Vega S., Shattuck T.W., Pines A., Phys. Rev. Lett., **37**, 43 (1976).  
5.8. Vega S., Pines A., J. Chem. Phys., **66**, 5624 (1977).  
5.9. Pines A., Wemmer D., Tang J., Sinton S., Bull. Am. Phys. Soc., **23**, 21 (1978).  
5.10. Drobny G., Pines A., Sinton S., Weitekamp D., Wemmer D., Faraday Div. Chem. Soc. Symp., **13**, 49 (1979).  
5.11. Warren W.S., Sinton S., Weitekamp D.P., Pines A., Phys. Rev. Lett., **43**, 1791 (1979).  
5.12. Sinton S., Pines A., Chem. Phys. Lett., **76**, 263 (1980).  
5.13. Tang J., Pines A., J. Chem. Phys., **72**, 3290 (1980).  
5.14. Warren W.S., Weitekamp D.P., Pines A., J. Chem. Phys., **73**, 2084 (1980).  
5.15. Warren W.S., Pines A., J. Chem. Phys., **74**, 2808 (1981).  
5.16. Warren W.S., Pines A., Chem. Phys. Lett., **88**, 441 (1982).  
5.17. Murdoch J.B., Pines A., J. Am. Chem. Soc., **103**, 3578 (1981).  
5.18. Garbow J.R., Weitekamp D.P., Pines A., J. Chem. Phys., **79**, 5301 (1983).  
5.19. Weitekamp D.P., Garbow J.R., Pines A., J. Magn. Reson., **46**, 529 (1982).  
5.20. Weitekamp D.P., Garbow J.R., Pines A., J. Chem. Phys., **77**, 2870 (1982).  
5.21. Zax D., Pines A., J. Chem. Phys., **78**, 6333 (1983).  
5.22. Aue W.P., Bartholdi E., Ernst R.R., J. Chem. Phys., **64**, 2229 (1976).  
5.23. Wokaun A., Ernst R.R., Chem. Phys. Lett., **52**, 407 (1977).  
5.24. Wokaun A., Ernst R.R., J. Chem. Phys., **67**, 1752 (1977).  
5.25. Wokaun A., Ernst R.R., Mol. Phys., **36**, 317 (1978).  
5.26. Wokaun A., Ernst R.R., Mol. Phys., **38**, 1579 (1979).  
5.27. Brunner P., Reinhold M., Ernst R.R., J. Chem. Phys., **73**, 1086 (1980).  
5.28. Minoretti A., Aue W.P., Reinhold M., Ernst R.R., J. Magn. Reson., **40**, 175 (1980).  
5.29. Macura S., Huang Y., Suter D., Ernst R.R., J. Magn. Reson., **43**, 259 (1981).  
5.30. Reinhold M., Brunner P., Ernst R.R., J. Chem. Phys., **74**, 184 (1981).

- 5.31. *Hintermann M., Braunschweiler L., Bodenhausen G., Ernst R.R.*, J. Magn. Reson., **50**, 316 (1982).
- 5.32. *Macura S., Wüthrich K., Ernst R.R.*, J. Magn. Reson., **46**, 269 (1982).
- 5.33. *Macura S., Wüthrich K., Ernst R.R.*, J. Magn. Reson., **47**, 351 (1982).
- 5.34. *Piantini U., Sørensen O.W., Ernst R.R.*, J. Am. Chem. Soc., **104**, 6800 (1982).
- 5.35. *Sørensen O.W., Levitt M.H., Ernst R.R.*, J. Magn. Reson., **55**, 104 (1983).
- 5.36. *Kessler H., Oschkinat H., Sørensen O.W., Kogler H., Ernst R.R.*, J. Magn. Reson., **55**, 329 (1983).
- 5.37. *Braunschweiler L., Bodenhausen G., Ernst R.R.*, Mol. Phys., **48**, 535 (1983).
- 5.38. *Sørensen O.W., Eich G.W., Levitt M.H., Bodenhausen G., Ernst R.R.*, Prog. NMR Spectrosc., **16**, 163 (1983).
- 5.39. *Levitt M.H., Ernst R.R.*, Chem. Phys. Lett., **100**, 119 (1983).
- 5.40. *Bodenhausen G., Kogler H., Ernst R.R.*, J. Magn. Reson., **58**, 370 (1984).
- 5.41. *Rance M., Sørensen O.W., Bodenhausen G., Wagner G., Ernst R.R., Wüthrich K.*, Biochem. Biophys. Res. Commun., **117**, 479 (1983).
- 5.42. *Poupko R., Vold R.L., Vold R.R.*, J. Magn. Reson., **34**, 67 (1979).
- 5.43. *Bodenhausen G., Szeverenyi N.M., Vold R.L., Vold R.R.*, J. Am. Chem. Soc., **100**, 6265 (1978).
- 5.44. *Bodenhausen G., Vold R.L., Vold R.R.*, J. Magn. Reson., **37**, 93 (1980).
- 5.45. *Vold R.L., Vold R.R., Poupko R., Bodenhausen G.*, J. Magn. Reson., **38**, 141 (1980).
- 5.46. *Bodenhausen G.*, J. Magn. Reson., **34**, 357 (1979).
- 5.47. *Jaffe D., Vold R.L., Vold R.R.*, J. Chem. Phys., **78**, 4852 (1983).
- 5.48. *Bax A., Freeman R., Kemsell S.P.*, J. Am. Chem. Soc., **102**, 4849 (1980).
- 5.49. *Bax A., Freeman R., Kemsell S.P.*, J. Magn. Reson., **41**, 349 (1980).
- 5.50. *Bax A., Freeman R.*, J. Magn. Reson., **41**, 507 (1980).
- 5.51. *Bax A., Freeman R., Frenkiel T.*, J. Am. Chem. Soc., **103**, 2102 (1981).
- 5.52. *Bax A., Freeman R., Frenkiel T., Levitt M.H.*, J. Magn. Reson., **43**, 478 (1981).
- 5.53. *Freeman R., Frenkiel T., Rubin M.B.*, J. Am. Chem. Soc., **104**, 5545 (1982).
- 5.54. *Mareci T.H., Freeman R.*, J. Magn. Reson., **48**, 158 (1982).
- 5.55. *Mareci T.H., Freeman R.*, J. Magn. Reson., **51**, 531 (1983).
- 5.56. *Shaka A.J., Freeman R.*, J. Magn. Reson., **51**, 169 (1983).
- 5.57. *Vega S.*, J. Chem. Phys., **68**, 5518 (1978).
- 5.58. *Vega S., Naor Y.*, J. Chem. Phys., **75**, 75 (1981).
- 5.59. *Zur Y., Vega S.*, J. Chem. Phys., **79**, 548 (1983).
- 5.60. *Bodenhausen G.*, Prog. NMR Spectrosc., **14**, 137 (1981).
- 5.61. *Weitekamp D.P.*, Adv. Magn. Reson., **11**, 111 (1983).
- 5.62. *Hewitt R.C., Meiboom S., Snyder L.C.*, J. Chem. Phys., **58**, 5089 (1973); *Snyder L.C., Meiboom S.*, J. Chem. Phys., **58**, 5096 (1973).
- 5.63. *Pines A., Ruben D.J., Vega S., Mehring M.*, Phys. Rev. Lett., **36**, 110 (1976).
- 5.64. *Pines A., Vega S., Mehring M.*, Phys. Rev., **B18**, 112 (1978).
- 5.65. *Corio P.L.*, Structure of high-resolution NMR spectra, Academic Press, New York, 1966.
- 5.66. *Jones R.G.*, NMR Basic Principles Prog., **1**, 100 (1969).
- 5.67. *Bucci P., Ceccarelli G., Veracini C.A.*, J. Chem. Phys., **50**, 1510 (1969).
- 5.68. *Kaplan J.I., Meiboom S.*, Phys. Rev., **106**, 499 (1957).
- 5.69. *Cohen A.D., Whiffen D.H.*, Mol. Phys., **7**, 449 (1964).
- 5.70. *Musher J.I.*, J. Chem. Phys., **40**, 983 (1964).
- 5.71. *Martin M.L., Martin G.J., Couffignal R.*, J. Chem. Phys., **49**, 1985 (1968).
- 5.72. *Abragam A.*, Principles of nuclear magnetism, Oxford Univ. Press, London, 1961. [Имеется перевод: *Абрагам А.* Ядерный магнетизм. — М.: ИЛ, 1963.]

- 5.73. *Rance M., Sorensen O.W., Leupin W., Kogler H., Wüthrich K., Ernst R.R.*, J. Magn. Reson., **61**, 67 (1985).
- 5.74. *Wokaun A.*, Ph.D. Thesis, ETH, Zurich (1978).
- 5.75. *Levitt M.H., Ernst R.R.*, J. Chem. Phys., **83**, 3297 (1985).
- 5.76. *Rhim W.K., Pines A., Waugh J.S.*, Phys. Rev. Lett., **25**, 218 (1970).
- 5.77. *Rhim W.K., Pines A., Waugh J.S.*, Phys. Rev., **B3**, 684 (1971).
- 5.78. *Sanctuary B.C.*, J. Chem. Phys., **64**, 4352 (1976).
- 5.79. *Sanctuary B.C.*, J. Chem. Phys., **73**, 1048 (1980).
- 5.80. *Sanctuary B.C., Garisto F.*, J. Chem. Phys., **73**, 2927 (1980).
- 5.81. *Sanctuary B.C.*, Mol. Phys., **48**, 1155 (1983).
- 5.82. *Sanctuary B.C., Halstead T.K., Osment P.A.*, Mol. Phys., **49**, 753 (1983).
- 5.83. *Bain A.D.*, Chem. Phys. Lett., **57**, 281 (1978).
- 5.84. *Bain A.D.*, J. Magn. Reson., **39**, 336 (1980).
- 5.85. *Bain A.D., Brownstein S.*, J. Magn. Reson., **47**, 409 (1982).
- 5.86. *Bain A.D.*, J. Magn. Reson., **56**, 418 (1984).
- 5.87. *Spiess H.W.* In: NMR Basic Principles Prog., **15** (1980).
- 5.88. *Hsi S., Zimmermann H., Luz Z.*, J. Chem. Phys., **69**, 4126 (1978).
- 5.89. *Worvill K.M.*, J. Magn. Reson., **18**, 217 (1975).
- 5.90. *Vega S., Pines A.* In: Proc. 19th Ampère Congress, Heidelberg, 1976 (ed. H. Brunner, K.H. Hausser, D. Schweizer), p. 395 (1976).
- 5.91. *Maudsley A.A., Wokaun A., Ernst R.R.*, Chem. Phys. Lett., **55**, 9 (1978).

## Глава 6

- 6.1. *Jeener J.*, Ampère International Summer School, Basko Polje, Yugoslavia (1971).
- 6.2. *Ernst R.R.*, Vllth International Conference on Magnetic Resonance in Biological Systems, Kandersteg, Switzerland (1974).
- 6.3. *Ernst R.R.*, Chimia, **29**, 179 (1975).
- 6.4. *Müller L., Kumar Anil, Ernst R.R.*, J. Chem. Phys., **63**, 5490 (1975).
- 6.5. *Aue W.P., Barthold E., Ernst R.R.*, J. Chem. Phys., **64**, 2229 (1976).
- 6.6. *Blümich B., Ziessow D.*, Ber. Bunsenges. Phys. Chem., **84**, 1090 (1980).
- 6.7. *Blümich B., Ziessow D.*, J. Chem. Phys., **78**, 1059 (1983).
- 6.8. *Bain A.D.*, J. Magn. Reson., **56**, 418 (1984).
- 6.9. *Bodenhausen G., Kogler H., Ernst R.R.*, J. Magn. Reson., **58**, 370 (1984).
- 6.10. *Wokaun A., Ernst R.R.*, Chem. Phys. Lett., **52**, 407 (1977).
- 6.11. *Bodenhausen G., Freeman R., Turner D.L.*, J. Magn. Reson., **27**, 511 (1977).
- 6.12. *Nagayama K., Kumar Anil, Wüthrich K., Ernst R.R.*, J. Magn. Reson., **40**, 321 (1980).
- 6.13. *Bax A., Morris G.A.*, J. Magn. Reson., **42**, 501 (1981).
- 6.14. *Bolton P.H., Bodenhausen G.*, J. Magn. Reson., **46**, 306 (1982).
- 6.15. *Bracewell R.*, The Fourier transform and its applications, McGraw-Hill, New-York (1965).
- 6.16. *Champeney D.C.*, Fourier transforms and their physical application, Academic Press, New York (1973).
- 6.17. *Nagayama K., Bachmann P., Wüthrich K., Ernst R.R.*, J. Magn. Reson., **31**, 133 (1978).
- 6.18. *Bartholdi E., Ernst R.R.*, J. Magn. Reson., **11**, 9 (1973).
- 6.19. *Bracewell R.N.*, Aust. J. Phys., **9**, 198 (1956).
- 6.20. *Merserau R.M., Oppenheim A.V.*, Proc. IEEE, **62**, 1319 (1974).
- 6.21. *Bachmann P., Aue W.P., Müller L., Ernst R.R.*, J. Magn. Reson., **28**, 29 (1977).

- 6.22. Bodenhausen G., Freeman R., Niedermeyer R., Turner D.L., J. Magn. Reson., **26**, 133 (1977).
- 6.23. Levitt M.H., Bodenhausen G., Ernst R.R., J. Magn. Reson., **58**, 462 (1984).
- 6.24. Maudsley A.A., Wokaun A., Ernst R.R., Chem. Phys. Lett., **55**, 9 (1978).
- 6.25. Bax A., Freeman R., J. Magn. Reson., **44**, 542 (1981).
- 6.26. Braunschweiler L., Bodenhausen G., Ernst R.R., Mol. Phys., **48**, 535 (1983).
- 6.27. Freeman R., Kampsell S.P., Levitt M.H., J. Magn. Reson., **34**, 663 (1979).
- 6.28. States D.J., Harberkorn R.A., Ruben D.J., J. Magn. Reson., **48**, 286 (1982).
- 6.29. Bolton P.H. In: Biological magnetic resonance (ed. L.J. Berliner, J. Reuben), Plenum, New York (1984).
- 6.30. Bax A., Mehlkopf A.F., Smidt J., J. Magn. Reson., **35**, 373 (1979).
- 6.31. Bax A., Freeman R., Morris G.A., J. Magn. Reson., **43**, 333 (1981).
- 6.32. Shaka A.J., Keeler J., Freeman R., J. Magn. Reson., **56**, 294 (1984).
- 6.33. Blümich B., Ziessow D., J. Magn. Reson., **49**, 151 (1982).
- 6.34. Ernst R.R., Adv. Magn. Reson., **2**, 1 (1966).
- 6.35. Aue W.P., Bachmann P., Wokaun A., Ernst R.R., J. Magn. Reson., **29**, 523 (1978).
- 6.36. Max J., Traitement du signal, Masson, Paris (1972).
- 6.37. Ferrige A.G., Lindon J.C., J. Magn. Reson., **31**, 337 (1978).
- 6.38. Lindon J.C., Ferrige A.G., Prog. NMR Spectrosc., **14**, 27 (1982).
- 6.39. Bax A., Two-dimensional nuclear magnetic resonance in liquids, Delft Univ. Press, Dordrecht (1982). [Имеется перевод: Бакс Э. Двумерный ядерный магнитный резонанс в жидкости. — Новосибирск: Наука (Сибирское отделение), 1988.]
- 6.40. de Marco A., Wüthrich K., J. Magn. Reson., **24**, 201 (1976).
- 6.41. Wagner G., Wüthrich K., Tschesche H., Eur. J. Biochem., **86**, 67 (1978).
- 6.42. Clin B., de Bony J., Lalanne P., Biais J., Lemaireau B., J. Magn. Reson., **33**, 457 (1979).
- 6.43. Wider G., Macura S., Kumar Anil, Ernst R.R., Wüthrich K., J. Magn. Reson., **56**, 207 (1984).
- 6.44. Bax A., Mareci T.H., J. Magn. Reson., **53**, 360 (1983).
- 6.45. Bax A., Griffey R.H., Hawkins B.L., J. Magn. Reson., **55**, 301 (1983).
- 6.46. Aue W.P., Karhan J., Ernst R.R., J. Chem. Phys., **64**, 4226 (1976).
- 6.47. Redfield A.G., Kunz S.D., J. Magn. Reson., **19**, 250 (1975).
- 6.48. Bodenhausen G., Freeman R., Morris G.A., Niedermeyer R., Turner D.L., J. Magn. Reson., **25**, 559 (1977).
- 6.49. Drobny G., Pines A., Sinton S., Weitekamp D., Wemmer D., Faraday Div. Chem. Soc. Symp., **13**, 49 (1979).
- 6.50. Bodenhausen G., Vold R.L., Vold R.R., J. Magn. Reson., **37**, 93 (1980).
- 6.51. Weitekamp D.P., Adv. Magn. Reson., **11**, 111 (1983).
- 6.52. Baumann R., Kumar Anil, Ernst R.R., Wüthrich K., J. Magn. Reson., **44**, 76 (1981).
- 6.53. Baumann R., Wider G., Ernst R.R., Wüthrich K., J. Magn. Reson., **44**, 402 (1981).
- 6.54. Meier B.U., Bodenhausen G., Ernst R.R., J. Magn. Reson., **60**, 161 (1984); Pfändler P., Bodenhausen G., Meier B.U., Ernst R.R., Analyt. Chem., **57**, 2510 (1985).
- 6.55. Turner D.L., J. Magn. Reson., **49**, 175 (1982).
- 6.56. Turner D.L., J. Magn. Reson., **53**, 259 (1983).
- 6.57. Sørensen O.W., Eich G.W., Levitt M.H., Bodenhausen G., Ernst R.R., Prog. NMR Spectrosc., **16**, 163 (1983).
- 6.58. Bodenhausen G., Bolton P.H., J. Magn. Reson., **39**, 399 (1980).
- 6.59. Bodenhausen G., Ernst R.R., J. Am. Chem. Soc., **104**, 1304 (1982).
- 6.60. Bax A., de Jong P.G., Mehlkopf A.F., Smidt J., Chem. Phys. Lett., **69**, 567 (1980).
- 6.61. Bertie J.E. In: Analytical applications of Fourier transform infrared spectroscopy to molecular and biological systems (ed. J.R. Durig), p. 25, Reidel, Dordrecht (1980).

- 6.62. *Sørensen O.W., Rance M., Ernst R.R.*, J. Magn. Reson., **56**, 527 (1984).  
6.63. *Counsell C.J.R., Levitt M.H., Ernst R.R.*, J. Magn. Reson., **64**, 470 (1985).  
6.64. *Ernst R.R., Aue W.P., Bachmann P., Karhan J., Kumar Anil, Müller L.*, Proc. 4th Ampère Int. Summer School, Pula, Yugoslavia, 89 (1976).

## Глава 7

- 7.1. *Müller L., Kumar A., Ernst R.R.*, J. Chem. Phys., **63**, 5490 (1975).  
7.2. *Aue W.P., Karhan J., Ernst R.R.*, J. Chem. Phys., **64**, 4226 (1976).  
7.3. *Nagayama K., Backmann P., Wüthrich J., Ernst R.R.*, J. Magn. Reson., **31**, 133 (1978).  
7.4. *Aue W.P., Ernst R.R.*, J. Magn. Reson., **31**, 533 (1978).  
7.5. *Bax A., Mehlkopf A.F., Smidt J.*, J. Magn. Reson., **35**, 167 (1979).  
7.6. *Carr H.Y., Purcell E.M.*, Phys. Rev., **94**, 630 (1954).  
7.7. *Allerhand A.*, J. Chem. Phys., **44**, 1 (1966).  
7.8. *Bax A., Mehlkopf A.F., Smidt J.*, J. Magn. Reson., **40**, 213 (1980).  
7.9. *Nagayama K.*, J. Chem. Phys., **71**, 4404 (1979).  
7.10. *Bodenhausen G., Freeman R., Niedermeyer R., Turner D.L.*, J. Magn. Reson., **26**, 133 (1977).  
7.11. *Bodenhausen G., Freeman R., Turner D.L.*, J. Magn. Reson., **27**, 511 (1977).  
7.12. *Bodenhausen G., Kogler H., Ernst R.R.*, J. Magn. Reson., **58**, 370 (1984).  
7.13. *Müller L.*, J. Magn. Reson., **36**, 301 (1979).  
7.14. *Nagayama K., Kumar A., Wüthrich K., Ernst R.R.*, J. Magn. Reson., **40**, 321 (1980).  
7.15. *Bodenhausen G., Freeman R., Turner D.L.*, J. Chem. Phys., **65**, 839 (1976).  
7.16. *Bodenhausen G., Freeman R., Niedermeyer R., Turner D.L.*, J. Magn. Reson., **24**, 291 (1976).  
7.17. *Müller L., Kumar A., Ernst R.R.*, J. Magn. Reson., **25**, 383 (1977).  
7.18. *Freeman R., Morris G.A., Turner D.L.*, J. Magn. Reson., **26**, 373 (1977).  
7.19. *Freeman R., Kempell S.P., Levitt M.H.*, J. Magn. Reson., **34**, 663 (1979).  
7.20. *Bodenhausen G., Freeman R., Morris G.A., Turner D.L.*, J. Magn. Reson., **28**, 17 (1977).  
7.21. *Bax A., Freeman R.*, J. Am. Chem. Soc., **104**, 1099 (1982).  
7.22. *Garbow J.R., Weitekamp D.P., Pines A.*, Chem. Phys. Lett., **93**, 504 (1982).  
7.23. *Bax A.*, J. Magn. Reson., **53**, 517 (1983).  
7.24. *Bauer C., Freeman R., Wimperis S.*, J. Magn. Reson., **58**, 526 (1984).  
7.25. *Sørensen O.W., Eich G.W., Levitt M.H., Bodenhausen G., Ernst R.R.*, Progress in NMR Spectroscopy, **16**, 163 (1983).  
7.26. *Rutar V.*, J. Magn. Reson., **56**, 87 (1984).  
7.27. *Bodenhausen G., Turner D.L.*, J. Magn. Reson., **41**, 200 (1980).  
7.28. *Freeman R., Keller J.*, J. Magn. Reson., **43**, 484 (1981).  
7.29. *Bachmann P., Aue W.P., Müller L., Ernst R.R.*, J. Magn. Reson., **28**, 29 (1977).  
7.30. *Bodenhausen G., Freeman R., Morris G.A., Turner D.L.*, J. Magn. Reson., **31**, 75 (1978).  
7.31. *Wider G., Baumann R., Nagayama K., Ernst R.R., Wüthrich K.*, J. Magn. Reson., **42**, 73 (1981).  
7.32. *Kumar A., Khetrapal C.L.*, J. Magn. Reson., **30**, 137 (1978).  
7.33. *Khetrapal C.L., Kumar A., Kunwar A.C., Mathias P.C., Ramanathan K.V.*, J. Magn. Reson., **37**, 349 (1980).  
7.34. *Emsley J.W.*, 7th European Experimental NMR Conference, Palermo (1984).  
7.35. *Kumar A., Ernst R.R.*, Chem. Phys. Lett., **37**, 162 (1976).  
7.36. *Vold R.R., Vold R.L.*, J. Chem. Phys., **64**, 320 (1976).

- 7.37. Kumar A., Ernst R.R., J. Magn. Reson., **24**, 425 (1976).
- 7.38. Hester R.R., Ackerman J.L., Neff B.L., Waugh J.S., Phys. Rev. Lett., **36**, 1081 (1976).
- 7.39. Rybaczewski E.F., Neff B.L., Waugh J.S., Sherfinski J.S., J. Chem. Phys., **67**, 1231 (1977).
- 7.40. Stoll M.E., Vega A.J., Vaughan R.W., J. Chem. Phys., **65**, 4093 (1976).
- 7.41. Haeberlen U., High resolution NMR in solids, Adv. Magn. Reson. Suppl. 1 (1976). [Имеется перевод: Хеберлен У., Меринг М. ЯМР высокого разрешения в твердых телах. — М.: Мнр, 1980.]
- 7.42. Mehring M., High resolution NMR spectroscopy in solids, 2nd edn., Springer, Berlin (1983). (Имеется перевод 1-го издания, см. [7.41].)
- 7.43. Schuff N., Haeberlen U., J. Magn. Reson., **52**, 267 (1983).
- 7.44. Burum D.P., Linder M., Ernst R.R., J. Magn. Reson., **44**, 173 (1981).
- 7.45. Caravatti P., Bodenhausen G., Ernst R.R., Chem. Phys. Lett., **89**, 363 (1982).
- 7.46. Caravatti P., Braunschweiler L., Ernst R.R., Chem. Phys. Lett., **100**, 305 (1983).
- 7.47. Bodenhausen G., Stark R.E., Ruben D.J., Griffin R.G., Chem. Phys. Lett., **67**, 424 (1979).
- 7.48. Lee M., Goldburg W.I., Phys. Rev., **A140**, 1261 (1965).
- 7.49. Linder M., Höhener A., Ernst R.R., J. Chem. Phys., **73**, 4959 (1980).
- 7.50. Munowitz M.G., Griffin R.G., Bodenhausen G., Huang T.H., J. Am. Chem. Soc., **103**, 2529 (1981).
- 7.51. Griffin R.G., Bodenhausen G., Haberkorn R.A., Huang T.H., Munowitz M.G., Osredkar R., Ruben D.J., Stark R.E., Willigen H., Phil. Trans. R. Soc., London, **A299**, 547 (1981).
- 7.52. Munowitz M.G., Griffin R.G., J. Chem. Phys., **76**, 2848 (1982).
- 7.53. Munowitz M.G., Griffin R.G., J. Chem. Phys., **78**, 613 (1983).
- 7.54. Munowitz M.G., Aue W.P., Griffin R.G., J. Chem. Phys., **77**, 1686 (1982).
- 7.55. Aue W.P., Ruben D.J., Griffin R.G., J. Chem. Phys., **80**, 1729 (1984).
- 7.56. Schaefer J., McKay R.A., Stejskal E.O., Dixon W.T., J. Magn. Reson., **52**, 123 (1983).
- 7.57. Maricq M.M., Waugh J.S., J. Chem. Phys., **70**, 3300 (1979).
- 7.58. Herzfeld J., Berger A.M., J. Chem. Phys., **73**, 6021 (1980).
- 7.59. Zilm K.W., Grand D.M., J. Magn. Reson., **48**, 524 (1982).
- 7.60. Terao T., Miura H., Saika A.K., J. Am. Chem. Soc., **104**, 5228 (1982).
- 7.61. Mayne C.L., Pugmire R.J., Grand D.M., J. Magn. Reson., **56**, 151 (1984).
- 7.62. Lippmaa T., Alla M., Tuherm T. In: Proc. 19th Ampère Congress, Heidelberg, 1976.
- 7.63. Yarin-Agaev Y., Tatumjian P.N., Waugh J.S., J. Magn. Reson., **47**, 51 (1982).
- 7.64. Bax A., Szeverenyi N.M., Maciel G.E., J. Magn. Reson., **51**, 400 (1983).
- 7.65. Aue W.P., Ruben D.J., Griffin R.G., J. Magn. Reson., **43**, 472 (1981).
- 7.66. Bax A., Szeverenyi N.M., Maciel G.E., J. Magn. Reson., **55**, 494 (1983).
- 7.67. Bax A., Szeverenyi N.M., Maciel G.E., J. Magn. Reson., **52**, 147 (1983).
- 7.68. Meier B.H., Graf F., Ernst R.R., J. Chem. Phys., **76**, 767 (1982).
- 7.69. Kumar A., Aue W.P., Bachmann P., Karhan J., Müller L., Ernst R.R., Proc. 19th Ampère Congress, Heidelberg, p. 473 (1976).

## Глава 8

- 8.1. Jeener J., Ampère International Summer School, Basko Polje, Yugoslavia (1971).
- 8.2. Aue W.P., Bartholdi E., Ernst R.R., J. Chem. Phys., **64**, 2229 (1975).
- 8.3. Nagayama K., Wüthrich K., Ernst R.R., Biochem. Biophys. Res. Commun., **90**, 305 (1979).
- 8.4. Wagner G., Kumar Anil, Wüthrich K., Eur. J. Biochem., **114**, 375 (1981).

- 8.5. Bax A., Freeman R., J. Magn. Reson., **44**, 542 (1981).
- 8.6. Eich G.W., Bodenhausen G., Ernst R., J. Am. Chem. Soc., **104**, 3731 (1982).
- 8.7. Bolton P.H., Bodenhausen G., Chem. Phys. Lett., **89**, 139 (1982).
- 8.8. Braunschweiler L., Bodenhausen G., Ernst R.R., Mol. Phys., **48**, 535 (1983).
- 8.9. Maudsley A.A., Ernst R.R., Chem. Phys. Lett., **50**, 368 (1977).
- 8.10. Maudsley A.A., Müller L., Ernst R.R., J. Magn. Reson., **28**, 463 (1977).
- 8.11. Bodenhausen G., Freeman R., J. Magn. Reson., **28**, 471 (1977).
- 8.12. Bodenhausen G., Ruben D.J., Chem. Phys. Lett., **69**, 185 (1980).
- 8.13. Bax A., Griffey R.H., Hawkins B.L., J. Magn. Reson., **55**, 301 (1983).
- 8.14. Bodenhausen G., Freeman R., J. Magn. Reson., **36**, 221 (1979).
- 8.15. Sørensen O.W., Eich G.W., Levitt M.H., Bodenhausen G., Ernst R.R., Prog. NMR Spectrosc., **16**, 163 (1983).
- 8.16. Schäublin S., Höhener A., Ernst R.R., J. Magn. Reson., **13**, 196 (1974).
- 8.17. Wagner G., Wüthrich K., J. Mol. Biol., **155**, 347 (1982).
- 8.18. Marion D., Wüthrich K., Biochem. Biophys. Res. Commun., **113**, 967 (1983).
- 8.19. Brèvard C., Schimpf R., Tourne G., Tourne C.M., J. Am. Chem. Soc., **105**, 7059 (1983).
- 8.20. Venable T.L., Hutton W.C., Grimes R.N., J. Am. Chem. Soc., **104**, 4716 (1982); **106**, 29 (1984).
- 8.21. Bodenhausen G., Bolton P.H., J. Magn. Reson., **39**, 399 (1980).
- 8.22. Nagayama K., Kumar Anil, Wüthrich K., Ernst R.R., J. Magn. Reson., **40**, 321 (1980).
- 8.23. Nagayama K., Wüthrich K., Ernst R.R., Biochem. Biophys. Res. Commun., **90**, 305 (1979).
- 8.24. Wider G., Macura S., Kumar Anil, Ernst R.R., Wüthrich K., J. Magn. Reson., **56**, 207 (1984).
- 8.25. Sørensen O.W., Rance M., Ernst R.R., J. Magn. Reson., **56**, 527 (1984).
- 8.26. Bax A., Freeman R., J. Magn. Reson., **44**, 542 (1981).
- 8.27. Rance M., Wagner G., Sørensen O.W., Wüthrich K., Ernst R.R., J. Magn. Reson., **59**, 250 (1984).
- 8.28. Piantini U., Sørensen O.W., Ernst R.R., J. Am. Chem. Soc., **104**, 6800 (1982).
- 8.29. Shaka A.J., Freeman R., J. Magn. Reson., **51**, 169 (1983).
- 8.30. Rance M., Sørensen O.W., Bodenhausen G., Wagner G., Ernst R.R., Wüthrich K., Biochem. Biophys. Res. Commun., **117**, 479 (1983).
- 8.31. Meier B.U., Bodenhausen G., Ernst R.R., J. Magn. Reson., **60**, 161 (1984).
- 8.32. Sørensen O.W., Levitt M.H., Ernst R.R., J. Magn. Reson., **55**, 104 (1983).
- 8.33. Weitekamp D.P., Garbow J.R., Murdoch J.B., Pines A., J. Am. Chem. Soc., **103**, 3578 (1981).
- 8.34. Garbow J.R., Weitekamp D.P., Pines A., J. Chem. Phys., **79**, 5301 (1983).
- 8.35. Weitekamp D.P., Adv. Magn. Reson., **11**, 111 (1983).
- 8.36. Levitt M.H., Ernst R.R., Chem. Phys. Lett., **100**, 119 (1983).
- 8.37. Levitt M.H., Ernst R.R., J. Chem. Phys., **83**, 3297 (1985).
- 8.38. Wagner G., J. Magn. Reson., **55**, 151 (1983).
- 8.39. Wagner G., J. Magn. Reson., **57**, 497 (1984).
- 8.40. King G., Wright P.E., J. Magn. Reson., **54**, 328 (1983).
- 8.41. Sørensen O.W., Ernst R.R., J. Magn. Reson., **55**, 338 (1983).
- 8.42. Kogler H., Sørensen O.W., Bodenhausen G., Ernst R.R., J. Magn. Reson., **55**, 157 (1983).
- 8.43. Cohen A.D., Freeman R., McLauchlan K.A., Whiffen D.H., Mol. Phys., **7**, 45 (1963).
- 8.44. Hoffman R.A., Gestblom B., Forsén S., J. Mol. Spectrosc., **13**, 221 (1964).
- 8.45. Braunschweiler L., Ernst R.R., J. Magn. Reson., **53**, 521 (1983).

- 8.46. Bax A., Davies D.G., Sarkar S.K., J. Magn. Reson., **63**, 230 (1985).  
8.47. Hartmann S.R., Hahn E.L., Phys. Rev., **128**, 2042 (1962).  
8.48. Pines A., Gibby M.G., Waugh J.S., J. Chem. Phys., **59**, 569 (1973).  
8.49. Bertrand R.D., Moniz W.B., Garroway A.N., Chingas G.C., J. Am. Chem. Soc., **100**, 5227 (1978).  
8.50. Müller L., Ernst R.R., Mol. Phys., **38**, 963 (1979).  
8.51. Warren W.S., Weitekamp D.P., Pines A., J. Chem. Phys., **73**, 2084 (1980).  
8.52. Weitekamp D.P., Garbow J.R., Pines A., J. Magn. Reson., **46**, 520 (1982).  
8.53. Rance M., Sørensen O.W., Leupin W., Kogler H., Wüthrich K., Ernst R.R., J. Magn. Reson., **61**, 67 (1985).  
8.54. Bax A., Freeman R., Kempell S.P., J. Am. Chem. Soc., **102**, 4849 (1980).  
8.55. Bax A., Freeman R., Kempell S.P., J. Magn. Reson., **41**, 349 (1980).  
8.56. Bax A., Freeman R., J. Magn. Reson., **41**, 507 (1980).  
8.57. Bax A., Freeman R., Frenkiel T., J. Am. Chem. Soc., **103**, 2102 (1981).  
8.58. Bax A., Freeman R., Frenkiel T., Levitt M.H., J. Magn. Reson., **43**, 478 (1981).  
8.59. Freeman R., Frenkiel T., Rubin M.B., J. Am. Chem. Soc., **104**, 5545 (1982).  
8.60. Mareci T.H., Freeman R., J. Magn. Reson., **48**, 158 (1982).  
8.61. Bax A., Two-dimensional nuclear magnetic resonance in liquids, Delft University Press/Reidel, Dordrecht (1982). [Имеется перевод: Бакс Э. Двумерный ядерный магнитный резонанс в жидкости. — Новосибирск: Наука (Сибирское отделение), 1988.]  
8.62. Turner D.L., J. Magn. Reson., **49**, 175 (1982).  
8.63. Turner D.L., J. Magn. Reson., **53**, 259 (1983).  
8.64. Bax A., Mareci T.H., J. Magn. Reson., **53**, 360 (1983).  
8.65. Bodenhausen G., Kogler H., Ernst R.R., J. Magn. Reson., **58**, 370 (1984).  
8.66. Pouzard G., Sukumar S., Hall L.D., J. Am. Chem. Soc., **103**, 4209 (1981).  
8.67. Wagner G., Züderweg E.R.P., Biochem. Biophys. Res. Commun., **113**, 857 (1983).  
8.68. Boyd J.B., Dobson C.M., Redfield C., J. Magn. Reson., **55**, 170 (1983).  
8.69. Emid S., Bax A., Konijnendijk J., Smidt J., Pines A., Physica, **B96**, 333 (1979); Emid S., Smidt J., Pines A., Chem. Phys. Lett., **73**, 496 (1980); Yen Y.-S., Pines A., J. Chem. Phys., **78**, 3579 (1983).  
8.70. Sinton S., Pines A., Chem. Phys. Lett., **76**, 263 (1980). Rhim W.K., Pines A., Waugh J.S., Phys. Rev. Lett., **25**, 218 (1970).  
8.71. Rhim W.K., Pines A., Waugh J.S., Phys. Rev., **B3**, 684 (1971).  
8.72. Drobny G., Pines A., Sinton S., Weitekamp D., Wemmer D., Faraday Div. Chem. Soc. Symp., **13**, 49 (1979).  
8.73. Bodenhausen G., Vold R.L., Vold R.R., J. Magn. Reson., **37**, 93 (1980).  
8.74. Warren W.S., Sinton S., Weitekamp D.P., Pines A., Phys. Rev. Lett., **43**, 1791 (1979).  
8.75. Warren W.S., Pines A., J. Chem. Phys., **74**, 2808 (1981).  
8.76. Vega S., Pines A., J. Chem. Phys., **66**, 5624 (1977).  
8.77. Vega S., Shattuck T.W., Pines A., Phys. Rev. Lett., **37**, 43 (1976).  
8.78. Maricq M.M., Waugh J.S., J. Chem. Phys., **70**, 3300 (1979).  
8.79. Eckman R., Alla M., Pines A., J. Magn. Reson., **41**, 440 (1980).  
8.80. Eckman R., Müller L., Pines A., Chem. Phys. Lett., **74**, 376 (1980).  
8.81. Müller L., J. Am. Chem. Soc., **101**, 4481 (1979).  
8.82. Minoretti A., Aue W.P., Reinhold M., Ernst R.R., J. Magn. Reson., **40**, 175 (1980).  
8.83. Bodenhausen G., J. Magn. Reson., **39**, 175 (1980).  
8.84. Morris G.A., J. Magn. Reson., **44**, 277 (1981).  
8.85. Müller L., Chem. Phys. Lett., **91**, 303 (1982).  
8.86. Yen Y.S., Weitekamp D.P., J. Magn. Reson., **47**, 476 (1982).

- 8.87. Bolton P.H., J. Magn. Reson., **48**, 336 (1982).  
8.88. Kessler H., Bernd M., Kogler H., Zarbock J., Sørensen O.W., Bodenhausen G., Ernst R.R., J. Am. Chem. Soc., **105**, 6944 (1983).  
8.89. Redfield A.G., Chem. Phys. Lett., **96**, 537 (1983).  
8.90. Bolton P.H., J. Magn. Reson., **52**, 326 (1983).  
8.91. Bolton P.H., J. Magn. Reson., **54**, 333 (1983).  
8.92. Levitt M.H., Sørensen O.W., Ernst R.R., Chem. Phys. Lett., **94**, 540 (1983).  
8.93. Delsuc M.A., Guittet E., Trotin N., Lallemand J.Y., J. Magn. Reson., **56**, 163 (1984).  
8.94. Neuhaus D., Wider G., Wagner G., Wüthrich K., J. Magn. Reson., **57**, 164 (1984).  
8.95. Wimperis S., Freeman R., J. Magn. Reson., **58**, 348 (1984).  
8.96. Kessler H., Griesinger C., Zarbock J., Loosli H.R., J. Magn. Reson., **57**, 331 (1984).  
8.97. Müller L., Kumar Anil, Baumann T., Ernst R.R., Phys. Rev. Lett., **32**, 1402 (1974).  
8.98. Caravatti P., Braunschweiler L., Ernst R.R., Chem. Phys. Lett., **100**, 305 (1983).  
8.99. Weitekamp D.P., Garbow J.R., Pines A., J. Chem. Phys., **77**, 2870 (1982).  
8.100. Chingas G.C., Garroway A.N., Bertrand R.D., Moniz W.R., J. Chem. Phys., **74**, 127 (1981).  
8.101. Brunner P., Reinhold M., Ernst R.R., J. Chem. Phys., **73**, 1086 (1980).  
8.102. Reinhold M., Brunner P., Ernst R.R., J. Chem. Phys., **74**, 184 (1981).  
8.103. Caravatti P., Bodenhausen G., Ernst R.R., Chem. Phys. Lett., **89**, 363 (1982).  
8.104. Roberts J.E., Vega S., Griffin R.G., J. Am. Chem. Soc., **106**, 2506 (1984).  
8.105. Bain A.D., J. Magn. Reson., **56**, 418 (1984).  
8.106. Kogler H., Ph. D. Thesis, Frankfurt University (1984).  
8.107. Bax A., Morris G.A., J. Magn. Reson., **42**, 501 (1981).  
8.108. Bolton P.H., Bodenhausen G., J. Magn. Reson., **46**, 306 (1982).  
8.109. Burum D.P., Ernst R.R., J. Magn. Reson., **39**, 163 (1980).  
8.110. Bolton P.H., J. Magn. Reson., **51**, 134 (1983).  
8.111. Shaka A.J., Keeler J., Freeman R., J. Magn. Reson., **53**, 313 (1983).  
8.112. Bolton P.H., Bodenhausen G., J. Am. Chem. Soc., **101**, 1080 (1979).  
8.113. Bolton P.H. In: NMR of newly accessible nuclei (ed. P. Laszlo), vol. I, Ch. 2, Academic Press, 1983.  
8.114. Bolton P.H., J. Magn. Reson., **45**, 239 (1981).  
8.115. Garbow J.R., Weitekamp D.P., Pines A., Chem. Phys. Lett., **93**, 504 (1982).  
8.116. Bax A., J. Magn. Reson., **53**, 517 (1983).  
8.117. Rutar V., J. Magn. Reson., **56**, 87 (1984).  
8.118. Roberts M.F., Vidusek D.A., Bodenhausen G., FEBS Lett., **117**, 311 (1980).  
8.119. Vidusek D.A., Roberts M.F., Bodenhausen G., J. Am. Chem. Soc., **104**, 5452 (1982).  
8.120. Bax A., Griffey R.H., Hawkins B.L., J. Am. Chem. Soc., **105**, 7188 (1983).  
8.121. Hawkins B.L., Yamaizumi Z., Nishimura S., Proc. Nat. Acad. Sci. (USA) **80**, 5895 (1983).  
8.122. Burum D.P., Linder M., Ernst R.R., J. Magn. Reson., **44**, 173 (1981).  
8.123. Ernst R.R., Aue W.P., Bachmann P., Karhan J., Kumar Anil, Müller L., Proc. 4th Ampère Int. Summer School, Pula, Yugoslavia, **89** (1976).

## Глава 9

- 9.1. Jeener J., Meier B.H., Bachmann P., Ernst R.R., J. Chem. Phys., **71**, 4546 (1979).  
9.2. Meier B.H., Ernst R.R., J. Am. Chem. Soc., **101**, 6441 (1979).  
9.3. Bodenhausen G., Ernst R.R., J. Am. Chem. Soc., **104**, 1304 (1982).  
9.4. Bodenhausen G., Kogler H., Ernst R.R., J. Magn. Reson., **58**, 370 (1984).  
9.5. Macura S., Ernst R.R., Mol. Phys., **41**, 95 (1980).

- 9.6. Macura S., Huang Y., Suter D., Ernst R.R., J. Magn. Reson., **43**, 259 (1981).
- 9.7. Macura S., Wüthrich K., Ernst R.R., J. Magn. Reson., **47**, 351 (1982).
- 9.8. Sørensen O.W., Eich G.W., Levitt M.H., Bodenhausen G., Ernst R.R., Prog. NMR Spectrosc., **16**, 163 (1983).
- 9.9. Jeener J., Broekaert P., Phys. Rev., **157**, 232 (1967).
- 9.10. Bodenhausen G., Wagner G., Rance M., Sørensen O.W., Wüthrich K., Ernst R.R., J. Magn. Reson., **59**, 542 (1984).
- 9.11. Macura S., Wüthrich K., Ernst R.R., J. Magn. Reson., **46**, 269 (1982).
- 9.12. Rance M., Bodenhausen G., Wagner G., Wüthrich K., Ernst R.R., J. Magn. Reson., **62**, 497 (1985).
- 9.13. Nagayama K., J. Magn. Reson., **51**, 84 (1983).
- 9.14. Bodenhausen G., Ernst R.R., Mol. Phys., **47**, 319 (1982).
- 9.15. Kumar Anil, Wagner G., Ernst R.R., Wüthrich K., J. Am. Chem. Soc., **103**, 3654 (1981).
- 9.16. Bodenhausen G., Ernst R.R., J. Magn. Reson., **45**, 367 (1981).
- 9.17. Jensen F.R., Beck B.H., Tetrahedron Lett., **1966**, 4523 (1966).
- 9.18. Dalling D.K., Grant D.M., Johnson L.F., J. Am. Chem. Soc., **93**, 3678 (1971).
- 9.19. Dale J., Topics Stereochem., **9**, 258 (1976).
- 9.20. Huang Y., Macura S., Ernst R.R., J. Am. Chem. Soc., **103**, 5327 (1981).
- 9.21. Solomon I., Phys. Rev., **99**, 559 (1955).
- 9.22. Noggle J.H., Schirmer R.E., The nuclear Overhauser effect, chemical applications, Academic Press, New York (1971).
- 9.23. Campbell I.D., Freeman R., J. Magn. Reson., **11**, 143 (1973).
- 9.24. Bothner-By A.A. In: Magnetic resonance studies in biology (ed. R.G. Shulman), p. 177, Academic Press, New York (1979).
- 9.25. Kaiser R., J. Chem. Phys., **42**, 1838 (1965).
- 9.26. Kalk A., Berendsen H.J.C., J. Magn. Reson., **24**, 343 (1976).
- 9.27. Richarz R., Wüthrich K., J. Magn. Reson., **30**, 147 (1978).
- 9.28. Kumar Anil, Ernst R.R., Wüthrich K., Biochem. Biophys. Res. Commun., **95**, 1 (1980).
- 9.29. Kumar Anil, Wagner G., Ernst R.R., Wüthrich K., Biochem. Biophys. Res. Commun., **96**, 1156 (1980).
- 9.30. Wagner G., Wüthrich K., J. mol. Biol., **155**, 347 (1982).
- 9.31. Dubs A., Wagner G., Wüthrich K., Biochem. Biophys. Acta, **577**, 177 (1979).
- 9.32. Jackman L.M., Cotton F.A. (Eds.), Dynamic NMR spectroscopy, Academic Press, New York (1975).
- 9.33. Kaplan J.I., Fraenkel G., NMR of chemically exchanging systems, Academic Press, New York (1980).
- 9.34. Koptiyug V.A., Shubin V.G., Rezbukhin A.I., Korchogina D.V., Tretyakov V.P., Rudakov E.S., Dokl. Chem., **171**, 1109 (1966).
- 9.35. Derendyaev B.D., Mamatyuk V.I., Koptiyug V.A., Bull. Acad. Sci. USSR, Chem. Sci., **5**, 972 (1971).
- 9.36. Saunders M. In: Magnetic resonance in biological systems, (eds. A. Ehrenberg, B.G. Malmström, T. Vänngård), p. 85, Pergamon Press, Oxford (1967).
- 9.37. Freeman R., Wittekoek S., Ernst R.R., J. Chem. Phys., **52**, 1529 (1970).
- 9.38. Vold R.L., Vold R.R., Prog. NMR Spectrosc., **12**, 79 (1978).
- 9.39. Huang Y., Bodenhausen G., Ernst R.R., J. Am. Chem. Soc., **103**, 6988 (1981).
- 9.40. Bloembergen N., Shapiro S., Pershan P.S., Artman J.O., Phys. Rev., **114**, 445 (1959).
- 9.41. Lowe I.J., Gade S., Phys. Rev., **156**, 817 (1967).
- 9.42. Redfield A.G., Yu W.N., Phys. Rev., **169**, 443 (1968).
- 9.43. Portis A.M., Phys. Rev., **104**, 584 (1956).

- 9.44. *Jeffries C.D.*, Dynamic nuclear orientation, Wiley, New York (1963). [Имеется перевод: *Джеффрис К.* Динамическая ориентация ядер. — М.: Мир, 1965.]
- 9.45. *Kevan L., Kispert L.D.*, Electron spin double resonance spectroscopy, Wiley, New York (1976).
- 9.46. *Hartmann S.R., Hahn E.L.*, Phys. Rev., **128**, 2042 (1962).
- 9.47. *McArthur D.A., Hahn E.L., Walstedt R.E.*, Phys. Rev., **188**, 609 (1969).
- 9.48. *Demco D.E., Tegenfeldt J., Waugh J.S.*, Phys. Rev., **B11**, 4133 (1975).
- 9.49. *Szeverenyi N.M., Sullivan M.J., Maciel G.E.*, J. Magn. Reson., **47**, 462 (1982).
- 9.50. *Suter D., Ernst R.R.*, Phys. Rev., **B25**, 6038 (1982).
- 9.51. *Caravatti P., Deli J.A., Bodenhausen G., Ernst R.R.*, J. Am. Chem. Soc., **104**, 5506 (1982).
- 9.52. *Caravatti P., Bodenhausen G., Ernst R.R.*, J. Magn. Reson., **55**, 88 (1983).
- 9.53. *Bronniman C.E., Szeverenyi N.M., Maciel G.E.*, J. Chem. Phys., **79**, 3694 (1983).
- 9.54. *VanderHart D.L., Garroway A.N.*, J. Chem. Phys., **71**, 2773 (1979).
- 9.55. *Virlet J., Chesquieres D.*, Chem. Phys. Lett., **73**, 323 (1980).
- 9.56. *Caravatti P., Neuenschwander P., Ernst R.R.*, Macromolecules, **18**, 119 (1985).
- 9.57. *Abragam A.*, Principles of nuclear magnetism, Oxford University Press, London (1961). [Имеется перевод: *Абрагам А.* Ядерный магнетизм. — М.: ИЛ, 1963.]

## Глава 10

- 10.1. *Lauterbur P.C.*, Bull. Am. Phys. Soc., **18**, 86 (1972).
- 10.2. *Lauterbur P.C.*, Nature, **242**, 190 (1973).
- 10.3. *Damadian R.*, Science, **171**, 1151 (1971).
- 10.4. *Damadian R.*, U.S. Patent 3.789.832.
- 10.5. *Ledley R.S., Chiro G.Di, Luessenhop A.J., Twigg H.L.*, Science, **186**, 207 (1974).
- 10.6. *Robinson A.L.*, Science, **190**, 542, 647 (1975).
- 10.7. *Brooks R.A., Chiro G.Di*, Phys. Med. Biol., **21**, 689 (1976).
- 10.8. *Ter-Pogossian M.M.*, Sem. Nucl. Med., **7**, 109 (1977).
- 10.9. *Erikson K.R., Fry F.J., Jones J.P.*, IEEE Trans. Sonics Ultrasonics, **SU-21**, 144 (1974).
- 10.10. *Brunner P., Ernst R.R.*, J. Magn. Reson., **33**, 83 (1979).
- 10.11. *Hoult D.I., Lauterbur P.C.*, J. Magn. Reson., **34**, 425 (1979).
- 10.12. *Ernst R.R.*, Adv. Magn. Reson., **2**, 1 (1966).
- 10.13. *Hinshaw W.S.*, Phys. Lett., **A48**, 87 (1974).
- 10.14. *Hinshaw W.S.*, Proc. 18th Ampère Congress, Nottingham, p. 433 (1974).
- 10.15. *Hinshaw W.S.*, J. Appl. Phys., **47**, 3709 (1976).
- 10.16. *Damadian R., Goldsmith M., Minkoff L.*, Physiol. Chem. Phys., **9**, 97 (1977).
- 10.17. *Damadian R., Minkoff L., Goldsmith M., Koutcher J.A.*, Naturwiss., **65**, 250 (1978).
- 10.18. *Hinshaw W.S., Bottomley P.A., Holland G.N.*, Nature, **270**, 722 (1977).
- 10.19. *Hinshaw W.S., Andrew E.R., Bottomley P.A., Holland G.N., Moore W.S., Worthington B.S.*, Br. J. Radiol., **51**, 273 (1978).
- 10.20. *Holland G.N., Bottomley P.A., Hinshaw W.S.*, J. Magn. Reson., **28**, 133 (1977).
- 10.21. *Brooker H.R., Hinshaw W.S.*, J. Magn. Reson., **30**, 129 (1978).
- 10.22. *Hinshaw W.S.*, Proc. IEEE, **71**, 338 (1983).
- 10.23. *Andrew E.R., Bottomley P.A., Hinshaw W.S., Holland G.N., Moore W.S., Simaraj C.*, Phys. Med. Biol., **22**, 971 (1977).
- 10.24. *Andrew E.R., Bottomley P.A., Hinshaw W.S., Holland G.N., Moore W.S., Simaraj C.*, Proc. 20th Ampère Congress, Tallinn (1978).
- 10.25. *Mansfield P., Grannell P.K.*, J. Phys., **C6**, L422 (1973).
- 10.26. *Mansfield P., Grannell P.K.*, Phys. Rev., **B12**, 3618 (1975).
- 10.27. *Mansfield P., Grannell P.K., Maudsley A.A.*, Proc. 18th Ampère Congress, Nottingham, p. 431 (1974).

- 10.28. *Mansfield P., Maudsley A.A., Baines T.*, J. Phys., **E9**, 271 (1976).
- 10.29. *Mansfield P., Maudsley A.A.*, Proc. 19th Ampère Congress, Heidelberg, p. 247 (1976).
- 10.30. *Garroway A.N., Grannell P.K., Mansfield P.*, J. Phys. C: Solid State Phys., **7**, L457 (1974).
- 10.31. *Mansfield P., Maudsley A.A.*, Phys. Med. Biol., **21**, 847 (1976).
- 10.32. *Mansfield P., Maudsley A.A.*, Br. J. Radiol., **50**, 188 (1977).
- 10.33. *Mansfield P.*, Contemp. Phys., **17**, 533 (1976).
- 10.34. *Mansfield P., Pykett I.L.*, J. Magn. Reson., **29**, 355 (1978).
- 10.35. *Hutchison J.M.S., Goll C.C., Mallard J.R.*, Proc. 18th Ampère Congress, Nottingham, p. 283 (1974).
- 10.36. *Sutherland R.J., Hutchison J.M.S.*, J. Phys. E: Sci. Instrum., **11**, 79 (1978).
- 10.37. *Hutchison J.M.S., Sutherland R.J., Mallard J.R.*, J. Phys. E: Sci. Instrum., **11**, 217 (1978).
- 10.38. *Lauterbur P.C.*, Proc. First Int. Conf. on Stable Isotopes in Chem., Biol., and Medicine, May 9–11, 1973.
- 10.39. *Lauterbur P.C.*, Pure appl. Chem., **40**, 149 (1974).
- 10.40. *Lauterbur P.C.*, Proc., 18th Ampère Congress, Nottingham, p. 27 (1974).
- 10.41. *Lauterbur P.C.* In: NMR in biology (eds. R.A. Dwek, I.D. Campbell, R.E. Richards, R.J. Williams), p. 323, Academic Press, London (1977).
- 10.42. *Lauterbur P.C., Kramer D.M., House W.V., Chen C.-N.*, J. Am. Chem. Soc., **97**, 6866 (1975).
- 10.43. *Lauterbur P.C.*, IEEE Trans. Nucl. Sci., **NS26**, 2808 (1979).
- 10.44. *Mansfield P., Maudsley A.A.*, J. Phys. C: Solid State Phys., **9**, L409 (1976).
- 10.45. *Mansfield P., Maudsley A.A.*, J. Magn. Reson., **27**, 101 (1977).
- 10.46. *Mansfield P.*, J. Phys. C: Solid State Phys., **10**, L55 (1977).
- 10.47. *Kumar Anil, Welti D., Ernst R.R.*, Naturwiss., **62**, 34 (1975).
- 10.48. *Kumar Anil, Welti D., Ernst R.R.*, J. Magn. Reson., **18**, 69 (1975).
- 10.49. *Hoult D.I.*, J. Magn. Reson., **33**, 183 (1979).
- 10.50. *Brunner P., Ernst R.R.*, J. Magn. Reson., **33**, 83 (1979).
- 10.51. *Bradford R., Clay C., Strick E.*, Phys. Rev., **84**, 157 (1951).
- 10.52. *Carr H.Y.*, Phys. Rev., **112**, 1693 (1958).
- 10.53. *Gordon R.E., Hanley P.E., Shaw D.*, Prog. NMR Spectrosc., **15**, 1 (1982).
- 10.54. *Ackerman J.H., Grove T.H., Wong G.G., Gadian D.G., Radda G.K.*, Nature, **283**, 167 (1980).
- 10.55. *Gordon R.E., Hanley P.E., Shaw D., Gadian D.G., Radda G.K., Styles P., Bore P.J., Chan L.*, Nature, **287**, 736 (1980).
- 10.56. *Gadian D.G.* Nuclear magnetic resonance and its applications to living systems, Oxford University Press, Oxford (1982).
- 10.57a. *Ackerman J.J.H., Grove T.H., Wong G.G., Gadian D.G., Radda G.K.*, Nature, **283**, 167 (1980); *Evelhoch J.L., Growley M.G., Ackerman J.J.H.*, J. Magn. Reson., **56**, 110 (1984).
- 10.57b. *Aue W.P., Müller S., Cross T.A., Seelig J.*, J. Magn. Reson., **56**, 350 (1984); *Bendall M.R.*, J. Magn. Reson., **59**, 406 (1984); *Shaka A.J., Keeler J., Smith M.B., Freeman R.*, J. Magn. Reson., **61**, 175 (1985).
- 10.58. *Tomlinson B.L., Hill H.D.W.*, J. Chem. Phys., **59**, 1775 (1973).
- 10.59. *Hoult D.I.*, J. Magn. Reson., **26**, 165 (1977).
- 10.60. *Mansfield P., Maudsley A.A., Morris P.G., Pykett I.L.*, J. Magn. Reson., **33**, 261 (1979).
- 10.61. *Edelstein W.A., Hutchison J.M.S., Johnson G., Redpath T.W.*, Phys. Med. Biol., **25**, 751 (1980).

- 
- 10.62. *Johnson G., Hutchison J.M.S., Redpath T.W., Eastwood L.M.*, J. Magn. Reson., **54**, 374 (1983).
- 10.63. *Mansfield P., Morris P.G.*, NMR imaging in biomedicine. Adv. Magn. Reson., Suppl. 2 (1982).
- 10.64. *Jaklovsky J.*, NMR imaging, a comprehensive bibliography, Addison Wesley, Reading. Mass. (1983).
- 10.65. *Kaufman L., Crooks L.E., Margulis A.R.*, Nuclear magnetic resonance imaging in medicine, Igakun-Shoin, Tokyo (1981).
- 10.66. *Kernresonanz-Tomographie in der Medizin* (eds. S. Wende, M. Thelen), Springer, Berlin (1984).
- 10.67. *Roth K.*, NMR-Tomographie und Spektroskopie in der Medizin, Springer, Berlin (1984).
- 10.68. *Morris P.G.*, Nuclear magnetic resonance imaging in medicine and biology, Oxford University Press, Oxford (1986).

# Предметный указатель

- Абсолютного значения 2М-спектры 391  
— представления нелинейности 391  
Адиабатическое перемангличивание 237  
— размагничивание 237  
Аккордеонная спектроскопия  
— — анализ по нормальным модам 606  
— — обратное фурье-преобразование 606  
— — понижение размерности 603  
— — прямой анализ формы линии 606  
— — форма линии 604  
Активная константа взаимодействия 499  
Амплитуда временного сигнала, средняя 419  
Амплитуда шума среднеквадратичная 189  
Анализ подспектров 499, 532  
Анизотропные химические сдвиги 69  
Аномалии интенсивности 165, 166  
Антикоммутатор 55  
Антиэхэ 380  
Апериодические возмущения 100, 113  
Аподизация 133  
— функция 424  
Артефакты 447  
Асимметричные спектры 456  
Базисные функции симметризованные 482, 506  
*Бейкера—Хаусдорфа* разложение 101  
Билинейное вращение 443  
— — развязка 564  
— — сандвич 443  
*Блоха—Зигерта* сдвиг 308  
*Блоха* уравнение 150  
— — в лаб. системе координат 150  
— — во вращающейся системе координат 150  
Боковые сигналы от вращения 471  
*Больцман* распределение 35  
Бра 30  
Быстродействие методов интроскопии 664  
Вероятность переходов дальних 376  
— — дипольных 72  
— — зеемановских 69  
— — квадратичных 73  
— — квадрупольных, спектры порошков 551  
— — электрических квадрупольных 73  
*Вигнера* матрица вращения 327  
Виртуальные взаимодействия 506  
Влияние угла поворота в 2М-спектрах 499  
Внерезонансные эффекты 154  
Возбуждение, см. также Импульсный сандвич  
— многоквантовых переходов 313, 324  
— однородное 316  
Возмущение аperiодическое 113  
— зависящее от времени 99  
— независящее от времени 99  
— оператор 302  
— периодическое 106  
— разложение по возмущениям 302  
— теория 111, 305  
— циклическое 105  
Восстанавливающий импульс 234  
Восстановление продольной намагниченности 159  
Восстановления изображения метод  
— — — итерационный 649  
— — — обратного проецирования с фильтрацией 649  
— — — обратной проекции 649  
— — — *Фурье* 649  
Вращающаяся система координат 70  
— — — интроскопия 655  
Вращение  
— билинейное 50, 61  
— индуцирование квадрупольными взаимодействиями 54  
— молекул, анизотропное 335  
— оператор 65  
— составное 220  
Второго порядка сдвиги 76  
Выборка синхронная 458, 469

- Гамильтониан 68  
 — асимметричная часть 117  
 — билинейный 51, 71  
 — дипольный 72  
 — изотропно смешивающий 528  
 — квадратичный 73  
 — линейный 69  
 — периодический, зависящий от времени 471  
 — релаксационный 81  
 — симметричная часть 117  
 — смешивающий 527  
 — совокупность некоммутирующих членов 118  
 — средний 100  
 — — в многоимпульсных экспериментах 106  
 — — спин-эхо экспериментах 116  
 — — сокращение несущественных членов 119  
 — — условие существования 116  
 — Флоке 112  
 — эффективный 428
- Гауссов случайный процесс 146  
 Гашения эффекты 394  
 Гейзенберга оператор 34  
 — представление 34  
 Гетероядерная корреляция, 2М-спектроскопия 376  
 — — включающая двойной переиос 570  
 — — в твердых телах 573  
 — перенос поляризации 224  
 Гильбертово пространство 30, 68  
 — преобразование 127  
 Главные оси  
 — — значение тензора экранирования 69  
 Гомоядерная корреляционная спектроскопия 477  
 Градиент магнитного поля 168, 636  
 — импульс 167  
 — синусоидально модулированный 639  
 Группа одномерных вращений, неприводимое представление 353
- Дайсона оператор, упорядочивающий во времени 33, 103  
 Двумерная спектроскопия  
 корреляционная 322, 355, 477  
 — — — гетероядерная 558  
 — — — гомоядерная 484  
 — — — модифицированные эксперименты 508  
 — — — полная 527  
 — — — сильная связь 502  
 — — — с фиксированным временем эволюции 510  
 — — — эстафетная 521  
 — — — гетероядерная 567  
 — — химического обмена 621  
 — — — в твердых телах 629  
 — — — косвенная регистрация 626  
 Двумерное разделение  
 — — структур сигналов 416  
 — — двухчастотные эксперименты 342  
 — — — основные принципы 342  
 — — — формальная теория 346  
 Двухквантовое возбуждение 551  
 — — квадрупольных ядер 550  
 Двухспиновая система, 2М-корреляция 484  
 — — релаксация 333  
 — — сильно овязанная 502  
 Детектирование  
 — квадратурное фазовое 127, 189, 200, 218  
 Детектор фазочувствительный 324  
 Джинера—Бройккерта метод 598  
 Диагональ косая 536, 548  
 — пик 488, 506  
 Динамические процессы  
 — — в твердых телах 629  
 — — поляризация ядер 630  
 — — химическое равновесие 579, 592  
 Дипольный порядок 597  
 — тензор 462  
 Дирака дельта-функция 125  
 Дисперсии сигнал 153  
 Дисперсионные соотношения 127  
 Диффузия 199  
 — влияние на формирование эха 432  
 — трансляционная 167
- Задержка, подготовительная согласованная 316  
 Заполнение нулевое 138  
 Звездообразный эффект 373  
 Знаков чередование для кросс-пиковых мультиплетов 413



- — регистрация 313
- — релаксация 332
- — трансформационные свойства 326
- — частота прецессии 324, 329
- — четных и нечетных порядков 316
- — число переходов 298
- мультиплетная 353
- нуль-квантовая 67
- одноквантовая 67
- перенос 67, 37
- — амплитуда 350, 384
- — многократный 359
- — эхо 379
- полная спиновая 520
- порядок 62, 67, 299, 324
- противофазная 50, 480, 486
- синфазная 50
- спина полигого 329
- спин-инверсия 329
- трехспиновая 216
- путь, «векторизация» 356
- — выбор 355
- — зеркальное отображение 410
- — наложение 357
- — представление векторное 385
- Коллапсирование 623
- Коллективные спиновые моды 528
- Комплексная амплитуда 2М-спектров 349, 352
- Компоненты РЧ-поля, вращение в противоположных направлениях 151
- Компромисс между разрешением и чувствительностью 194
- Константа скорости потери намагниченности 590, 612
- спин-спинового взаимодействия 483
- Коррекция наложения 130
- Коррелированное состояние 239
- Корреляция время 609, 618
- коэффициент 334
- Кристаллы жидкие 324
- Кросс-корреляция, функция 337
- Кросс-пик 413
- амплитуда 498
- мультиплет 486, 498
- отсутствие 482
- противофазный 484
- синфазный 529
- фаза 498
- Кросс-поляризация 230
- адиабатическая 554
- во вращающейся системе координат 230
- измерение 232
- константа скорости 234
- многоквантовая 577
- многократные контакты 232, 233
- повышение чувствительности 233
- с точки зрения аппаратуры 237
- твердые тела 251
- Кросс-релаксация 586, 591, 608
- виутримолекулярная 609
- в системе с эквивалентными спинами 615
- константа скорости 590, 612
- матрица 610
- межмолекулярная 616
- предел движения быстрого 613, 615
- — — медленного 614
- Ларморова частота 69
- Линейная зависимость операторов 59
- Линейное сканирование, метод 644
- Линейный отклик, теория 124, 159
- Линии комбинационные 217
- простые 303
- Лиувилля пространство 38, 62
- — взаимодействия 92
- — молекулярное 94
- — составное 94
- Лоренц-гауссово преобразование 396
- Лоренцев пик 372
- Магический угол 461
- вращение образца 468, 472
- скачки вокруг магической оси 476
- смена оси вращения 475
- Магнитная эквивалентность 482, 506, 543
- — поле эффективное 155
- — резонанс в нулевом поле 99
- Магнуса разложение 101, 104
- Мак-Конела уравнение 87
- Максимальное усиление поляризации 229
- Масштабирование гетероядерных взаимодействий 292
- равномерное 288
- Матрица Вигнера 327
- вращения 155
- зонная структура 403
- кинетическая 87
- плотности 36

- представление 31, 36
- релаксационного супероператора 78
- стехеометрическая 84
- Методы регистрации переходов  
многоквантовых 302, 305
- Микроскопическая обратимость 90
- Многоимпульсная дипольная развязка  
573, 574
- Многоканальный спектрометр 24
- эксперимент 127
- Многоквантовая когерентность 31
- — гетероядерная 571
- — кросс-поляризация 577
- релаксация 332
- спектроскопия 311, 328
- — в жидкокристаллических раство-  
рителях 549
- — во временной области 311
- — двумерная 532
- — дипольно связанных спинов 549
- — скалярно взаимодействующих  
спинов 540
- — стационарный метод регистрации  
302, 309
- частота 324, 328
- Многоквантовые фильтры 515
- Многоквантовый двойной резонанс 332
- импульс 313
- переход 296
- — зависимость от расстройки 311
- — интенсивность 305
- — насыщение 307
- — сдвиг уровня 308
- — спин-решеточная релаксация 304
- — ширина линии 304, 310
- — эффективное разрешение 310
- Модуляция амплитудная 381
- Мультиплет диагональный 382
- Мультиплетные операторы 329, 500, 507
  
- Найквиста* частота 138, 190
- Наклонная система координат 235
- Наложение 403
- Намагниченность, вектор 89
- — комплексная форма 153
- поперечная 67, 201
- стационарная 162, 166, 198
- Населенности 31, 57
- неравновесные 318
- Насыщение 310
- в стационарном ЯМР 307
- параметр 195, 307
- прогрессивное 173
- уширение вследствие насыщения 310
- Насыщение-восстановление 173
- Начальной скорости приближение 581,  
591, 617
- Неоднородное уширение 255
- — РЧ-поле 170
- — спад 482
- Неприводимый тензорный оператор 64,  
82
- Неравновесное состояние второго рода  
207
- — когерентное 207
- — некогерентное 207, 212
- — первого рода 203, 207
- — создание 270
- Неравновесность некогерентная 203, 207
- Нульквантовой когерентности подавле-  
ние 595
  
- Обмен 87
- в системах со спин-спиновым взаимо-  
действием 592
- константы скорости 606
- кросс-пики 592
- между многими положениями 591
- процессы 259
- пути переходов 591
- разностная спектроскопия 600
- сужение 623
- схема 622
- уширение 259, 623
- Обменная спектроскопия 579
- в системах со спин-спиновым  
взаимодействием 592
- разностная спектроскопия 600
- Обратная спиновая температура 228
- Обращение времени 322
- Объем действующий 419
- Огибающая гауссова 399
- сигнала свободной индукции (ССИ)  
139
- функция, взвешенная 419
- Однопереходные операторы 39, 61
- Окно *Дольфа—Чебышева* 135, 142
- косинусное 135
- синусное колоколообразное 141
- согласованное 192
- *Ханнинга* 136
- *Хэмминга* 136, 142

- Оператор, алгебра 39, 48  
 — вращения, матричное представление 155, 326  
 Оператор  
 — графическое представление произведений 218  
 — декартов однопереходный 57  
 — идемпотентный 44  
 — мультиплетности 329  
 — — одноэлементный 56, 330  
 — — полного спина 298  
 — неприводимый, ранг 327  
 — — трансформационные свойства 327  
 — неэрмитов 54  
 — однопереходный 214  
 — — сдвига 39, 61  
 — односпиновый 214  
 — одноэлементный 56  
 — перестановки 448  
 — плотности 29, 30  
 — — идемпотентный 32  
 — — описание фурье-экспериментов 199  
 — — разложение по базисным операторам 40  
 — — составной 94  
 — — уравнение 32  
 — повышающий 55  
 — поляризации 53, 56  
 — понижающий 55  
 — порождающий 48  
 — проекционный 43  
 — произведение декартовых операторов 215  
 — сдвига 55  
 — спектральный набор 43  
 — сопряженный 39  
 — среднее значение 33, 39  
 — углового момента 47  
 Основное уравнение, населенность 74  
 — — составной оператор плотности 94  
 Остановленная струя 270  
 Отклик  
 — квадратичный 143, 144  
 — теория 123  
 — — квантовомеханическая 144  
 — — Кубо 145  
 — — линейного 124  
 — — нелинейного 142  
 — — стохастического 148  
 Отношение сигнал/шум 422  
 — — 1М-спектроскопия 190  
 — — 2М-спектроскопия 422  
 — — — спектр медленного прохождения  
 — — максимально достижимое 195  
 — — «очищающий» импульс 243  
 Параллельный переход 493  
 Параметр асимметрии 73  
 Пассивная константа спин-спинового взаимодействия 500  
 Паули матрица 58  
 Перенос когерентности 37, 67  
 — — адиабатический 228  
 — — в многоквантовой спектроскопии 542, 545  
 — — гетероядерный 553  
 — диаграмма 478  
 — — изотропным смешиванием 528  
 — — карта 478  
 — — комплексной намагниченности 574  
 — — одноквантовый 541  
 — — правила отбора 479, 515  
 — — путь  
 — — — в гетероядерных системах 556  
 — — — эстафетном переносе 523  
 — — — для многоквантовой спектроскопии 533  
 — — радиочастотными импульсами 553  
 — — синфазная намагниченность 560  
 — — синфазные компоненты 529  
 — — через прямые константы 561  
 — — эхо при переносе когерентности гетероядерной 341  
 Переход, вероятность 610  
 — — релаксации двухквантовой 611  
 — — — одноквантовой 611  
 — — двухквантовый 298  
 — — лестница связанных переходов 318  
 — — непосредственно не связанный 495  
 — параллельный 210  
 — порядок 298  
 — — связанность прогрессивная 284  
 — — — регрессивная 284  
 — связанный 283, 493  
 Пики аксиальные 348  
 Плотности оператор, разложение по однопереходным операторам 351  
 Плотность спиновых состояний 299  
 Поглощение, двумерное чистое 380  
 Подавление виглей 135  
 Подвижные боковые цепи 618  
 Подтягивания спинов метод 654

- Поле магнитное эффективное 155  
 — случайное, корреляция 333  
 — флуктуирующее 82  
 — циклирование 99  
 — эффективное наклонное 154, 161, 170  
 Полиномы Эрмита стохастические 147  
 Полная корреляционная спектроскопия 527, 528  
 Поляризация 215  
 — перенос 224, 579, 582  
 — — адиабатический 237  
 — — во вращающейся системе координат 230  
 — — гетероядерный 224  
 — — за счет эффекта *Оверхаузера* 229  
 — — РЧ-импульсами 239  
 — ядерная динамическая, индуцированная химически 84  
 Помехи нульквантовые 594  
 Порядок скалярный продольный двух-спиновый 208, 218  
 — — — трехспиновый 216  
 Последовательная идентификация сигналов 622  
 Последовательность импульсная  
 — — гетероядерная корреляция сдвигов в твердых телах 575  
 — — — 2М-спектроскопия 558  
 — — гетероядерный эстафетный перенос намагниченности 568  
 — — измерения спиновой диффузии 630  
 — — *Карра—Парселла* 198  
 — — корреляционная спектроскопия с многоквантовой фильтрацией 515  
 — — — — спинового эха 509  
 — — — с фиксированным временем 511  
 — — разностная 2М-спектроскопия 601  
 — — с альтернированием фазы 170  
 — — — симметрией типа «сэндвич» 222  
 — — эстафетная корреляционная 2М-спектроскопия 523  
 — с рефокусировкой 242, 359  
 — BR-24458  
 — MREV-8458  
 — WHH-4458  
 Предельный случай быстрого движения 609, 611  
 — — медленного обмена 582, 589  
 Преобразование высокочастотного шума в низкочастотную область 190  
 — во вращающуюся систему координат 151  
 — типа сдвига 403  
 — ядерных спиновых гамльтонианов 98  
 Прецессия свободная стационарная 165  
 Принцип линейного предсказания 139  
 — причинности 125, 143  
 Продольная релаксация 74  
 — — спиновый порядок 597  
 Проекционный оператор 32  
 Проекция спектров абсолютного значения 395  
 — — — — косая 367  
 — — — — фронтальная (теневая) 395  
 Произведение функций отдельных спинов 482  
 Произведений базис 63  
 Произведения операторы 47, 55  
 Пропагатор 355  
 — подготовки 314  
 — смешивания 314  
 — со сдвигом фазы 356  
 Процесс динамический 249  
 — случайный бинарный 146  
 Псевдодвухквантовые спектры 527  
 Псевдо-эхо, огибающая 399  
 Пульсации сигнала («вигли») 133  
 Пути переноса (когерентности) в обменной 2М-спектроскопии 583  
 Равновесная намагниченность 229  
 Развязка 184  
 — билинейным вращением 564  
 — внерезонансная 286  
 — гомоядерная широкополосная 434  
 — дипольная в твердом теле 100  
 — иллюзии 293  
 — многоимпульсная 291, 458, 461  
 — при непрерывном облучении 293  
 — рефокусирующими импульсами 561  
 — с прерыванием 441  
 — с разделением во времени 289  
 — широкополосная 290, 439  
 Разделение взаимодействий 428  
 Разложение функциональное *Вольтерры* 142  
 Разностная спектроскопия 588, 600  
 Разрешение по переменной 425  
 — увеличение 396

- Ранг неприводимого тензора 269  
 Распознавание спиновой конфигурации 226  
 Растворитель нематический 335  
 Расщепление квадрупольное, устранение 550  
 Реакции химические 83  
 — — описание с помощью оператора плотности 91, 96  
 — — первого порядка 87, 96  
 Регистрация задержания 130  
 — косвенная 225, 230, 232  
 — одиоканальная 414  
 — период 345  
 Редактирование спектров 225  
*Редфилда* релаксационная суперматрица 79  
 Резонанс двойной 271  
 — — аномалии фазы и интенсивности 277  
 — — в период регистрации 273  
 — — — сильно связанной системе 277  
 — — — слабо связанной системе 278  
 — — непрерывное облучение 276  
 — — спиновая развязка 284  
 — — теоретические основы 272  
 — — усреднение сигнала 275  
 Релаксация 74  
 — квадрупольная 83  
 — полуклассическая теория 75  
 — дипольная 82  
 — продольная 74  
 — — матрица 74, 79  
 — — механизмы 81  
 — супероператор 36, 77, 78  
 Рентгеновская томография 635, 647  
 Решетки степени свободы 35  
 Рефокусировка 182  
 — гетероядерных взаимодействий 441  
 — химических сдвигов 221  
 Свертка, теорема 366  
 Свободная прецессия 152  
 Связанность 493  
 — непосредственная 387  
 — параллельная 493, 497, 505  
 — прогрессивная 495, 505  
 — регрессивная 493, 505  
 — удаленная 387  
 Сдвиг уровней в стационарном ЯМР 308, 319  
 — химический 69  
 Секулярные вклады 77  
 Селективная инверсия населенностей 225  
 — передача населенностей 225  
 — — — импульс 213  
 Селективность возбуждения 583  
 Сетка точек выборки 653  
 Сечение 367  
 — теорема о связи с проекцией 367  
 — центральное 649  
 Сигнал  
 — комплексный 153  
 — средняя мощность 192  
 — фаза 163  
 — функция огибающей 188  
 — энергия 192  
 Сильная связь, 2М-корреляция 502  
 Симметризация 409  
 Симметричное возбуждение и регистрация 314  
 Симметричные циклы 108  
 Симметрия оператора 301  
 — ограничения на перенос когерентности 480  
 Системный оператор 123  
 Скалярное произведение операторов 40  
 — — функций состояния 30  
 Скажность приемника 191  
 Следящая система координат 105  
 Случайное поле  
 — — модель 82  
 — — релаксация 82  
 Случайный процесс эргодический 190  
 Смесь полимеров 633  
 Смешивания оператор 589  
 Собственный базис 63  
 — — состояния слабо связанных спиновых систем 210  
 — — функции линейной системы 126  
 Соломона обозначения 610  
 Соотношения вход/выход 123  
 — *Хартмана—Хана* 231, 236  
 Состояние когерентное 67  
 Состояния смешанные 450  
 — спиновые одетые 113  
 Спад свободной индукции (ССИ) 153  
 Спектральная плотность мощности 76, 82  
 Спектральной плотности функция 337

- Спектральных элементов количество 197  
 Спектр двухквантовый 337  
 — комплексный 153, 204  
 — линейчатый мультиплета 220  
 Спектров редактирование 225  
 Спектры высокого разрешения в неодио-  
 родных полях 338  
 — порошков 380, 466  
 Спин активный 298, 329  
 — пассивный 329  
 Спин-вращательное взаимодействие 81  
 Спин-локинг 175  
 Спин-ноттинг 174  
 Спиновая диффузия  
 — — во вращающейся системе координат 630  
 — — — изотропно разбавленными спинами 632  
 — — между распространенными спинами 630  
 — — — ядрами двух разных типов 630  
 — развязка  
 — — в жидкости 100  
 — система  
 — — AMX 210  
 — — AX 210  
 — энтропия 227  
 селективная импульсная последовательность для возбуждения 314  
 — — селективное возбуждение 320  
 Спинный гамма-тоналон 68  
 — порядок 227  
 Спин-спиновое взаимодействие, косвенное 71  
 Спин-спиновые связи с «пассивными» ядрами 594  
 Спин-тиклинг 276  
 Спины, активно участвующие 299, 328, 329  
 Средние значения 33  
 Статистический ансамбль 67  
 Стационарная свободная прецессия 639  
 — намагниченность 640  
 Стационарный метод в одномерной спектроскопии 195  
 Стехиометрическая матрица 85  
 Структуры молекул в растворе 609  
 — — мультиплетные 414  
 — — распознавание 412  
 — — — избыточность 412  
 Сумма состояний 35  
 Суперматрица 40, 63  
 Супероператор 40  
 Суперпозиция сигналов 375  
 — собственных функций когерентная 67  
 Суперцикл 185  
 Сферические гармоники 337  
 Температура спиновая 209  
 — обратная 202  
 Тензор второго ранга 458  
 — градиента электрического поля 73  
 — дипольного взаимодействия 72  
 — квадрупольного взаимодействия 73  
 — химического экранирования 71  
 Тензорный оператор  
 — — неприводимый 64, 72  
 — — — ранг 66  
 Теорема о проекции центрального сечения 649  
 — отсчетов 137  
 — о центральном сечении 649  
 — Флоке 100, 111  
 Тепловое равновесие 34  
 Теплоемкость дипольного резервуара 237  
 Тест на число присоединенных протонов 225  
 Тиклинг 271  
 Топология сети взаимодействий 320  
 — схемы энергетических уровней 493  
 Трехмерная группа вращений, неприводимое представление 65  
 — спектроскопия 437  
 Увеличение чувствительности, двойной перенос 572  
 Угол поворота 152, 213  
 — — импульса оптимальный 160, 163, 193  
 — — номинальный 172  
 — — оптимальный 193  
 — — эффект самокомпенсации 174  
 — нутиции эффективный 155  
 Удаленная связанность 543  
 Ультразвуковой микроскоп 635  
 Умножение триангуляционное 410  
 Управляемое равновесное фурье-преобразование 198  
 Уравнение Блоха модифицированное 87  
 — Шредингера, зависящее от времени 30

- Уровни энергии, антипересечение и отталкивание 302
- — соотношение 310
- Усечение внутренних взаимодействий 109
- Усиление без искажений путем переноса поляризации 181
- Усреднение по ансамблю 31
- с помощью зависящих от времени возмущений 104
- Фаза, альтернирование 170
- аномалии 165, 166
- в эстафетном переносе когерентности 525
- модуляция 381
- ошибка 156
- подстройка 371
- преобразования в смешанной частотно-временной области 405
- сдвиг 223
- цикл 169, 223, 585
- циклирование 580
- Фазовращатель 184
- Фазовый сдвиг, зависящий от частоты 126, 163
- — импульса 55
- Фазочувствительная запись
- — спектров 490
- — корреляционная, 2М-спектры 519
- Феноменологическое уравнение *Блоха* 74
- Фиксированное время, корреляционная спектроскопия 510
- Фильтр спиновый 513
- — «высоких частот» 514
- — двухквантовый 360
- — многоквантовый 515
- — селективный по топологии спинов 514
- — согласованный 192
- — «полосовой» 514, 520
- — «строительные блоки» 514
- — ядра 143, 147
- Фильтрация двумерная 396
- линейная 131
- многоквантовая 393
- сверткой 188
- селективная по спиновой системе 521
- согласованная 192, 195
- Флип-флоп переходы 614
- Форма линии 134, 153
- — абсолютного значения 399
- — анализ 621
- — поглощения 153
- — при обратимой химической реакции 266
- — — односторонней химической реакции 260
- — — равновесном химическом обмене 259
- пика в 2М-спектрах 373
- — 2М-дисперсии 373
- — 2М-поглощения 373
- — смешанная 374
- — «твист-форма» 374
- Функция автокорреляционная 76
- весовая
- — для повышения разрешения 140
- — оптимальная 141
- — прямоугольная 133
- —, согласованная 192
- ядра 143, 147
- Фурье-анализ 360
- — в выборе путей 357
- Фурье-интроскопия 651
- — алгоритм восстановления 649
- Фурье-преобразование 128
- дискретное 138
- теорема мощности 130
- — о производной 130
- — — свертке 130
- — — сдвиге 129
- — подобия 129
- Фурье-спектроскопия
- зависимость от угла поворота импульса 212
- «квадрига» 169
- квантовомеханическое описание 199
- недостатки 122
- неравновесных систем 207
- преимущества 122
- формализм оператора плотности 199
- четырехфазная 169
- чувствительность 187
- Хана* эхо 208
- Характеристика импульсная 125, 131, 145
- высших порядков 143
- переходная 125

- Химические реакции, исследование с помощью 2М-спектроскопии 621
- — соединения, антаманид 530
  - — 2-ацетонафтаден 565
  - — бычий семенной ингибитор 491
  - — глюкоза 569
  - — ментол 566
  - — метильные группы 462
  - — дигидрат щавелевой кислоты 551
  - — основной ингибитор панкреатического трипсина (ОПИТ) 490, 522, 512, 525
  - — панамин 538
  - — треоии 576
- Химический обмен 586, 621
- в твердом теле 629
- Химическое равновесие 259
- экранирование 462, 469
- Хроматография 428
- Частота отсечки фильтра нижних частот 189
- прецессии во вращающейся системе координат 152
- Частотная характеристика 126, 131
- Частоты вектор 49
- Число переворотов спинов 210
- Чувствительной линии метод 643
- точки метод 641
- Чувствительность 187, 190
- в гетероядерном переносе когерентности 555
  - максимальная 196
  - методов интроскопии 660
  - оптимизация в 2М-экспериментах 427
  - повышение, интегродифференциальный метод 140
  - — лоренц-гауссово преобразование 140
  - — предельное в отсутствие пульсаций 142
  - — синусная колоколообразная функция 141
  - — периодическим восстановлением намагниченности 198
  - сравнение для 1М- и 2М-спектров 422
- — *Фурье* и медленного прохождения 196
  - — улучшение 396
- Ширина линии неоднородная 338
- — спектрометра 189
- Шрёдингера представление 34
- Шум белый 146
- в единичной полосе 192
  - гауссов 144
- Эволюции период 345
- Эквивалентность методов медленного прохождения и фурье-спектроскопии 203
- Экранирование химическое 69
- — тензор 69
- Элемент объема 638
- Энергия активации 607
- Эрмитовы операторы 39
- Эстафетная гетероядерная корреляционная спектроскопия 567
- Эстафетный перенос когерентности 521, 540, 568
- Эффекты магнитной восприимчивости 634
- Эхо, амплитуда 118
- вторичное 258
  - вынужденное 258
  - от вращения 469
  - первичное 258
  - под действием  $\pi$ -импульса 442, 448
  - хановское 255
- Эхо-линейное сканирование 646
- Эхо-планарный метод интроскопии 658
- Эхо-спектроскопия переноса когерентности полного спина 550
- Ядерный эффект *Оверхаузера* 225, 229, 271
- — — знак 610, 614
  - — — нестационарный 609
  - — — стационарный 609
- Ядра-зоиды 626
- Ядра магнитно-эквивалентные 300

# Оглавление

|                                                                                                                           |           |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| Предисловие редактора перевода .....                                                                                      | 5         |
| Предисловие к русскому изданию .....                                                                                      | 7         |
| Предисловие .....                                                                                                         | 10        |
| Символы, преобразования и сокращения .....                                                                                | 14        |
| <b>Глава 1. Введение .....</b>                                                                                            | <b>21</b> |
| <b>Глава 2. Динамика ядерных спиновых систем .....</b>                                                                    | <b>29</b> |
| 2.1. Уравнение движения .....                                                                                             | 29        |
| 2.1.1. Оператор плотности .....                                                                                           | 29        |
| 2.1.2. Матричное представление основного уравнения в<br>явном виде .....                                                  | 36        |
| 2.1.3. Пространство оператора Лиувилля .....                                                                              | 38        |
| 2.1.4. Супероператоры .....                                                                                               | 40        |
| 2.1.5. Произведения декартовых спиновых операторов .....                                                                  | 47        |
| 2.1.6. Произведения, содержащие операторы сдвига .....                                                                    | 55        |
| 2.1.7. Операторы поляризации .....                                                                                        | 56        |
| 2.1.8. Декартовы однопереходные операторы .....                                                                           | 57        |
| 2.1.9. Однопереходные операторы сдвига .....                                                                              | 61        |
| 2.1.10. Неприводимые тензорные операторы .....                                                                            | 64        |
| 2.1.11. Перенос когерентности .....                                                                                       | 67        |
| 2.2. Ядерный спиновый гамильтониан .....                                                                                  | 68        |
| 2.2.1. Взаимодействия ядерных спинов .....                                                                                | 69        |
| 2.3. Релаксационный супероператор .....                                                                                   | 74        |
| 2.3.1. Полуклассическая теория релаксации .....                                                                           | 75        |
| 2.3.2. Матричное представление супероператора релакса-<br>ции .....                                                       | 78        |
| 2.3.3. Конкретные механизмы релаксации .....                                                                              | 81        |
| 2.4. Спиновая динамика, обусловленная химическими реак-<br>циями .....                                                    | 83        |
| 2.4.1. Описание схем реакций в классической кинетике ....                                                                 | 84        |
| 2.4.2. Обмен в системах без спин-спинового взаимодейст-<br>вия .....                                                      | 87        |
| 2.4.3. Применение оператора плотности для описания об-<br>менивающихся систем со спин-спиновым взаимо-<br>действием ..... | 91        |
| 2.4.4. Уравнение для оператора плотности и суперопера-<br>тор обмена для реакций первого порядка .....                    | 96        |
| <b>Глава 3. Преобразования ядерных спиновых гамильтонианов .....</b>                                                      | <b>98</b> |
| 3.1. Методы преобразований .....                                                                                          | 98        |
| 3.2. Теория среднего гамильтониана .....                                                                                  | 100       |
| 3.2.1. Точный расчет среднего гамильтониана $\mathcal{H}$ .....                                                           | 101       |
| 3.2.2. Кумулятивное разложение пропагатора .....                                                                          | 102       |
| 3.2.3. Усреднение с помощью зависящих от времени воз-<br>мущений .....                                                    | 104       |

|                                                                                                      |            |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------|
| 3.2.4. Усечение внутренних гамльтоннанов .....                                                       | 109        |
| 3.2.5. Теория Флоке .....                                                                            | 111        |
| 3.3. Средний гамльтоннан для аперодических возмущений ...                                            | 113        |
| 3.3.1. Общие условия существования среднего гамильто-<br>нана .....                                  | 114        |
| 3.3.2. Средний гамильтониан в спин-эхо экспериментах ...                                             | 116        |
| 3.3.3. Сокращение несущественных членов .....                                                        | 119        |
| <b>Глава 4. Одномерная фурье-спектроскопия .....</b>                                                 | <b>122</b> |
| 4.1. Теория отклика .....                                                                            | 123        |
| 4.1.1. Теория линейного отклика .....                                                                | 124        |
| 4.1.2. Временное и частотное представления .....                                                     | 128        |
| 4.1.3. Линейная обработка данных .....                                                               | 131        |
| 4.1.4. Теория нелинейного отклика .....                                                              | 142        |
| 4.1.5. Квантовомеханическая теория отклика .....                                                     | 144        |
| 4.1.6. Теория стохастического отклика .....                                                          | 146        |
| 4.2. Классическое описание фурье-спектроскопии .....                                                 | 150        |
| 4.2.1. Уравнения Блоха во вращающейся системе координат .....                                        | 150        |
| 4.2.2. Идеальный импульсный эксперимент .....                                                        | 152        |
| 4.2.3. Нерезонансные эффекты, обусловленные конечной амплитудой импульса .....                       | 154        |
| 4.2.4. Продольная интерференция в экспериментах с повторяющимися импульсами .....                    | 159        |
| 4.2.5. Поперечная интерференция в экспериментах с повторяющимися импульсами .....                    | 160        |
| 4.2.6. Способы коррекции фазовых и амплитудных искажений, обусловленных поперечной интерференцией .. | 166        |
| 4.2.7. Способы коррекции искажений, обусловленных неидеальностью импульсов: составные импульсы ..... | 170        |
| 4.3. Чувствительность фурье-спектроскопии .....                                                      | 187        |
| 4.3.1. Отношение сигнал/шум в фурье-спектрах .....                                                   | 188        |
| 4.3.2. Отношение сигнал/шум в спектрах медленного прохождения .....                                  | 195        |
| 4.3.3. Сравнение чувствительности методов медленного прохождения и фурье-спектроскопии .....         | 196        |
| 4.3.4. Повышение чувствительности с помощью периодического восстановления намагниченности .....      | 198        |
| 4.4. Квантовомеханическое описание фурье-спектроскопии .....                                         | 199        |
| 4.4.1. Оператор плотности применительно к фурье-спектроскопии .....                                  | 199        |
| 4.4.2. Эквивалентность спектроскопии медленного прохождения и фурье-спектроскопии .....              | 203        |
| 4.4.3. Фурье-спектроскопия неравновесных систем .....                                                | 207        |
| 4.4.4. Селективные и полуселективные импульсы .....                                                  | 213        |
| 4.4.5. Физический смысл составляющих оператора плотности .....                                       | 215        |
| 4.4.6. Составные вращения .....                                                                      | 220        |
| 4.5. Гетероядерный перенос поляризаций .....                                                         | 224        |
| 4.5.1. Перенос спинового порядка .....                                                               | 226        |

|                                                                                                           |            |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------|
| 4.5.2. Перенос поляризации за счет ядерного эффекта<br>Оверхаузера .....                                  | 229        |
| 4.5.3. Кросс-поляризация во вращающейся системе координат .....                                           | 230        |
| 4.5.4. Адиабатический перенос поляризации .....                                                           | 237        |
| 4.5.5. Перенос поляризации РЧ-импульсами .....                                                            | 239        |
| 4.5.6. Перенос поляризации как метод редактирования спектров .....                                        | 245        |
| 4.6. Исследование динамических процессов, релаксации и химического обмена .....                           | 249        |
| 4.6.1. Продольная релаксация .....                                                                        | 249        |
| 4.6.2. Поперечная релаксация .....                                                                        | 255        |
| 4.6.3. Химические реакции и процессы обмена .....                                                         | 259        |
| 4.7. Фурье-спектроскопия двойного резонанса .....                                                         | 271        |
| 4.7.1. Теоретические основы фурье-спектроскопии двойного резонанса .....                                  | 272        |
| 4.7.2. Фурье-эксперименты двойного резонанса в системе с двумя взаимодействующими спинами $I = 1/2$ ..... | 277        |
| 4.7.3. Спин-тиклинг .....                                                                                 | 282        |
| 4.7.4. Описание спиновой развязки в рамках теории среднего гамилтониана .....                             | 284        |
| 4.7.5. Развязка с разделением во времени .....                                                            | 289        |
| 4.7.6. Широкополосная развязка и масштабирование гетероядерных взаимодействий .....                       | 290        |
| 4.7.7. Иллюзии развязки .....                                                                             | 293        |
| <b>Глава 5. Многоквантовые переходы .....</b>                                                             | <b>296</b> |
| 5.1. Число переходов .....                                                                                | 298        |
| 5.2. Регистрация многоквантовых переходов стационарными методами ЯМР .....                                | 302        |
| 5.2.1. Интенсивность многоквантовых переходов .....                                                       | 305        |
| 5.2.2. Насыщение многоквантовых переходов .....                                                           | 307        |
| 5.2.3. Сдвиг уровней многоквантовых переходов .....                                                       | 308        |
| 5.2.4. Ширины линий многоквантовых переходов .....                                                        | 309        |
| 5.2.5. Применения стационарного многоквантового ЯМР .....                                                 | 310        |
| 5.3. Временная многоквантовая спектроскопия .....                                                         | 311        |
| 5.3.1. Возбуждение и регистрация многоквантовой когерентности .....                                       | 313        |
| 5.3.2. Зависимость частот многоквантовых переходов от расстройки и разделение порядков .....              | 324        |
| 5.3.3. Структура многоквантовых спектров .....                                                            | 328        |
| 5.3.4. Многоквантовый двойной резонанс .....                                                              | 332        |
| 5.4. Релаксация многоквантовой когерентности .....                                                        | 332        |
| 5.4.1. Коррелированные внешние случайные поля .....                                                       | 333        |
| 5.4.2. Квадрупольная релаксация .....                                                                     | 335        |
| 5.4.3. Измерение скоростей многоквантовой релаксации и влияние неоднородности магнитного поля .....       | 337        |
| <b>Глава 6. Двумерная фурье-спектроскопия .....</b>                                                       | <b>342</b> |
| 6.1. Основные принципы .....                                                                              | 342        |
| 6.2. Формальная теория двумерной спектроскопии .....                                                      | 346        |

|                                                                                                   |            |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------|------------|
| 6.2.1. Явное матричное представление .....                                                        | 349        |
| 6.2.2. Разложение оператора плотности по операторам<br>отдельных переходов .....                  | 351        |
| 6.3. Пути переноса когерентности .....                                                            | 353        |
| 6.3.1. Выбор путей переноса когерентности .....                                                   | 355        |
| 6.3.2. Многократный перенос .....                                                                 | 359        |
| 6.4. Двумерное фурье-преобразование .....                                                         | 362        |
| 6.4.1. Свойства комплексного 2М-фурье-преобразования ...                                          | 364        |
| 6.4.2. Гиперкомплексное двумерное фурье-преобразование                                            | 370        |
| 6.5. Формы пиков двумерных спектров .....                                                         | 372        |
| 6.5.1. Основные формы линий .....                                                                 | 373        |
| 6.5.2. Неоднородное уширение и интерференция соседних<br>пиков в смешанной моде .....             | 375        |
| 6.5.3. Методы получения двумерных пиков чистого по-<br>глощения .....                             | 380        |
| 6.5.4. Спектры абсолютных значений .....                                                          | 391        |
| 6.5.5. Проекция 2М-спектров .....                                                                 | 393        |
| 6.5.6. Двумерная фильтрация .....                                                                 | 396        |
| 6.6. Способы преобразования 2М-спектров .....                                                     | 402        |
| 6.6.1. Преобразования типа сдвига .....                                                           | 403        |
| 6.6.2. Регистрация с задержкой .....                                                              | 405        |
| 6.6.3. Приращение фазы, пропорциональное времени .....                                            | 407        |
| 6.6.4. Симметризация .....                                                                        | 409        |
| 6.6.5. Распознавание структур .....                                                               | 412        |
| 6.6.6. Одноканальная регистрация .....                                                            | 414        |
| 6.7. Операторы и виды мультиплетных структур в<br>2М-спектрах .....                               | 414        |
| 6.8. Чувствительность 2М-фурье-спектроскопии .....                                                | 417        |
| 6.8.1. Огибающая сигнала .....                                                                    | 418        |
| 6.8.2. Тепловой шум и $t_1$ -шум .....                                                            | 420        |
| 6.8.3. Чувствительность .....                                                                     | 421        |
| 6.8.4. Сравнение чувствительности в одно- и двумерных<br>экспериментах .....                      | 422        |
| 6.8.5. Оптимизация двумерных экспериментов .....                                                  | 424        |
| <b>Глава 7. Двумерное разделение взаимодействий .....</b>                                         | <b>428</b> |
| 7.1. Основные принципы .....                                                                      | 428        |
| 7.2. Разделение химических сдвигов и скалярных взаимодейст-<br>вий в изотропных средах .....      | 431        |
| 7.2.1. Гомоядерные системы .....                                                                  | 431        |
| 7.2.2. Двумерное разделение в гетероядерных системах ...                                          | 438        |
| 7.2.3. Эффекты сильного взаимодействия в экспериментах<br>с рефокусировкой .....                  | 448        |
| 7.2.4. Модуляция эха взаимодействием нерезонансных<br>ядер .....                                  | 457        |
| 7.3. Разделение химических сдвигов и дипольных взаимодейст-<br>вий в ориентированных средах ..... | 457        |
| 7.3.1. Гомоядерные спектры раздельных локальных полей                                             | 457        |
| 7.3.2. Спектры раздельных локальных полей .....                                                   | 459        |
| 7.3.3. Корреляция тензоров химического экранирования и                                            |            |

|                                                                                                                       |            |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------|
| дипольного взаимодействия в неподвижных порош-<br>кообразных образцах .....                                           | 462        |
| 7.3.4. Разделение $\mathcal{H}_S$ и $\mathcal{H}_Z$ в экспериментах с вращением<br>образца под магическим углом ..... | 468        |
| 7.4. Разделение изотропных и анизотропных химических сдви-<br>гов .....                                               | 472        |
| 7.4.1. Синхронизация импульсов с вращением образца .....                                                              | 473        |
| 7.4.2. Синхронная выборка с изменением масштаба хими-<br>ческих сдвигов .....                                         | 474        |
| 7.4.3. Смена оси вращения .....                                                                                       | 475        |
| 7.4.4. Скачки вокруг магической оси .....                                                                             | 476        |
| <b>Глава 8. Двумерные корреляционные методы, основанные на пе-<br/>реносе когерентности .....</b>                     | <b>477</b> |
| 8.1. Перенос когерентности в 2М-спектроскопии: амплитуды и<br>правила отбора .....                                    | 479        |
| 8.2. Гомоядерная корреляционная 2М-спектроскопия .....                                                                | 484        |
| 8.2.1. Слабо связанные двухспиновые системы .....                                                                     | 484        |
| 8.2.2. Применения к сложным спектрам .....                                                                            | 490        |
| 8.2.3. Связанность и мультиплетные эффекты в слабо<br>связанных системах .....                                        | 493        |
| 8.2.4. Сильная связь в корреляционной 2М-спектроскопии .....                                                          | 502        |
| 8.2.5. Магнитная эквивалентность .....                                                                                | 506        |
| 8.3. Модифицированные эксперименты в корреляционной<br>2М-спектроскопии .....                                         | 508        |
| 8.3.1. Регистрация с задержкой: корреляционная спектро-<br>скопия спинного эха .....                                  | 508        |
| 8.3.2. Корреляционная спектроскопия с фиксированным<br>временем: $\omega_1$ -развязка .....                           | 510        |
| 8.3.3. Фильтрация и редактирование .....                                                                              | 513        |
| 8.3.4. Эстафетный перенос когерентности .....                                                                         | 521        |
| 8.3.5. Перенос когерентности в полной корреляционной<br>спектроскопии, описываемый средним гамильтониа-<br>ном .....  | 527        |
| 8.4. Гомоядерная многоквантовая 2М-спектроскопия .....                                                                | 532        |
| 8.4.1. Возбуждение и регистрация многоквантовой коге-<br>рентности .....                                              | 532        |
| 8.4.2. Двухквантовые спектры двухспиновых систем .....                                                                | 534        |
| 8.4.3. Многоквантовые спектры систем со скалярным вза-<br>имодействием в изотропной среде .....                       | 540        |
| 8.4.4. Многоквантовые спектры дипольно-связанных ядер<br>в анизотропной среде .....                                   | 549        |
| 8.4.5. Двухквантовые спектры квадрупольных ядер со<br>спином $S = 1$ в анизотропной среде .....                       | 550        |
| 8.5. Гетероядерный перенос когерентности .....                                                                        | 553        |
| 8.5.1. Вопросы чувствительности .....                                                                                 | 554        |
| 8.5.2. Пути переноса когерентности .....                                                                              | 556        |
| 8.5.3. Гетероядерная корреляционная 2М-спектроскопия в<br>изотропной среде .....                                      | 558        |
| 8.5.4. Эстафетная гетероядерная корреляционная спектро-<br>скопия .....                                               | 567        |

|                                                                                                    |            |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------|------------|
| 8.5.5. Эксперименты с двойным переносом в гетероядерной корреляционной спектроскопии .....         | 570        |
| 8.5.6. Гетероядерная корреляция в твердых телах .....                                              | 573        |
| <b>Глава 9. Изучение динамических процессов с помощью обменной 2М-спектроскопии .....</b>          | <b>579</b> |
| 9.1. Перенос поляризации в одно- и двумерном методе .....                                          | 579        |
| 9.2. Выбор путей переноса когерентности .....                                                      | 583        |
| 9.3. Обмен и кросс-релаксация в системах с неразрешенным спин-спиновым взаимодействием .....       | 586        |
| 9.3.1. Медленный обмен .....                                                                       | 589        |
| 9.3.2. Системы с двумя положениями .....                                                           | 589        |
| 9.3.3. Обмен между многими положениями .....                                                       | 591        |
| 9.4. Обменная 2М-спектроскопия в системах со спин-спиновым взаимодействием .....                   | 592        |
| 9.4.1. Рассмотрение с помощью оператора плотности .....                                            | 592        |
| 9.4.2. Нульквантовые помехи .....                                                                  | 594        |
| 9.4.3. Продольные скалярный и дипольный порядки .....                                              | 597        |
| 9.4.4. Подавление J-кросс-пиков .....                                                              | 598        |
| 9.5. Обменная разностная 2М-спектроскопия .....                                                    | 600        |
| 9.6. Определенные константы скорости с помощью «аккордеонной» спектроскопии .....                  | 602        |
| 9.7. Кросс-релаксация и ядерный эффект Оверхаузера .....                                           | 608        |
| 9.7.1. Внутримолекулярная кросс-релаксация .....                                                   | 609        |
| 9.7.2. Внутримолекулярная кросс-релаксация в двухспиновой системе .....                            | 612        |
| 9.7.3. Внутримолекулярная кросс-релаксация в системе с эквивалентными спинами .....                | 615        |
| 9.7.4. Межмолекулярная кросс-релаксация .....                                                      | 616        |
| 9.7.5. Кросс-релаксация в предельном случае медленного движения: применения к макромолекулам ..... | 617        |
| 9.8. Химический обмен .....                                                                        | 621        |
| 9.9. Косвенная регистрация продольной релаксации в многоуровневой спиновой системе .....           | 626        |
| 9.10. Динамические процессы в твердых телах .....                                                  | 629        |
| <b>Глава 10. Интроскопия ЯМР .....</b>                                                             | <b>635</b> |
| 10.1. Классификация методов формирования изображения .....                                         | 637        |
| 10.2. Последовательная выборка по точкам .....                                                     | 639        |
| 10.2.1. Метод чувствительной точки .....                                                           | 639        |
| 10.2.2. ЯМР с фокусирующим полем (FONAR) и локальный ЯМР .....                                     | 641        |
| 10.3. Последовательная выборка по линиям .....                                                     | 642        |
| 10.3.1. Метод чувствительной линии или множества чувствительных точек .....                        | 643        |
| 10.3.2. Линейное сканирование .....                                                                | 644        |
| 10.3.3. Эхо-линейное сканирование .....                                                            | 646        |
| 10.4. Методы последовательной выборки по плоскостям .....                                          | 646        |
| 10.4.1. Метод восстановления по проекциям .....                                                    | 647        |
| 10.4.2. Фурье-интроскопия .....                                                                    | 651        |
| 10.4.3. Метод подтягивания спинов .....                                                            | 654        |

---

|                                                                                                         |     |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| 10.4.4. ЯМР-интроскопия во вращающейся системе координат .....                                          | 655 |
| 10.4.5. Плоскостные и многоплоскостные методы интроскопии .....                                         | 655 |
| 10.4.6. Эхо-планарный метод интроскопии .....                                                           | 658 |
| 10.5. Сравнительный анализ чувствительности и быстрого действия различных методов ЯМР-интроскопии ..... | 660 |
| 10.5.1. Чувствительность .....                                                                          | 660 |
| 10.5.2. Быстродействие .....                                                                            | 664 |
| Литература .....                                                                                        | 666 |
| Предметный указатель .....                                                                              | 692 |

Научное издание

**Ричард Р. Эрнст, Джеффри Боденхаузен, Александр Воккун**

**ЯМР В ОДНОМ И ДВУХ ИЗМЕРЕНИЯХ**

Заведующий редакцией профессор А. Н. Матвеев

Зам. зав. редакцией С. М. Жебровский

Ст. научный редактор А. Н. Куксенко

Мл. научные редакторы: Г. Г. Сорокина, В. Н. Цлаф,

Р. Х. Зацепина, В. И. Аксенова, И. А. Зиновьева

Художественный редактор К. В. Радченко

Технические редакторы Л. С. Тимофеева, М. А. Анциферова

Корректор Р. Л. Вибке

ИБ № 7177

Подписано к печати 24.04.90. Формат 60×90<sup>1</sup>/<sub>16</sub>.

Бумага офсетная № 2. Гарнитура таймс. Печать офсетная.

Объем 22, 25 бум. л. Усл. печ. л. 44,50. Усл. кр.-отт. 44,50.  
Уч.-изд. л. 44,93. Изд. № 2/6709. Тираж 2800 экз. Зак. 309

Цена 5 р. 90 к.

ИЗДАТЕЛЬСТВО «МИР» В/О «Совэксспорткнига»

Государственного комитета СССР по печати.

Набрано в Межиздательском фотонаборном центре  
издательства «Мир».

129820, ГСП, Москва И-110, 1-й Рижский пер., 2.

Тульская типография Государственного комитета СССР  
по печати.

300600, Тула, проспект им. В. И. Ленина, 109.

**Уважаемый читатель!**

**Ваши замечания о содержании книги, ее оформлении, качестве перевода и др. просим присылать по адресу:**

**129820, Москва, И-110, ГСП, 1-й Рижский пер.,  
д. 2, издательство «Мир»**

Издательство «Мир»  
выпустит в 1991 г. книгу:

**Физика визуализации изображений в медицине: В 2-х томах. Пер. с англ., 45 л., 6 р. 90 к. за комплект.**

Книга посвящена изложению физических основ получения изображений для целей медицинской диагностики. Она написана группой ведущих исследователей объединенного физического отдела Института онкологических исследований и Королевского госпиталя Мардсена (Великобритания) под редакцией С. Уэбба — известного специалиста в области медицинской визуализации. По существу книга представляет собой энциклопедию современных методов получения изображений в медицине.

Для специалистов — биологов, медиков, физиков, инженеров различных специальностей, занимающихся проектированием и производством медицинской техники.

**Уважаемый читатель!**

Заказы на книги издательства «Мир» принимаются в магазинах научно-технической литературы.

**Помните!**

Тираж книг определяется числом собранных заказов. Только своевременно оформленный заказ гарантирует Вам приобретение интересующих Вас книг.

Отсканировал Семенюченко Владимир  
chem\_vova@mail.univ.kiev.ua; vova2002@mail.ru

Р. Эрнст, Дж. Боденхаузен, А. Вокаун

---

# ЯМР В ОДНОМ И ДВУХ ИЗМЕРЕНИЯХ



Издательство «Мир»