МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
УНИВЕРСИТЕТ имени М.В. Ломоносова

Константинова Елизавета Александровна

Введение в теорию Ядерного Магнитного Резонанса

Уравнения БЛОХА

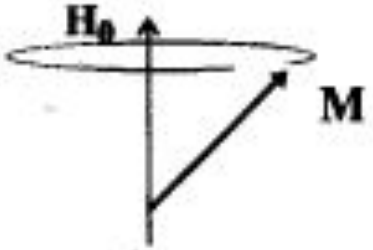
$$\mathbf{M_0} = \chi \mathbf{H_0}, \qquad \text{где} \quad \chi = \frac{N g_N^2 \beta_N^2 I(I+1)}{3kT}$$

$$\frac{d\mathbf{M}}{dt} = \gamma \mathbf{M} \times \mathbf{H}$$

$H=\{0, 0, H_0\}=\text{const}$, $\omega_0=\gamma H_0$

$$\begin{cases} \dfrac{dM_x}{dt} = \omega_0 M_y, \\ \dfrac{dM_y}{dt} = -\omega_0 M_x \\ \dfrac{dM_z}{dt} = 0. \end{cases}$$

$$M_x(t) = M_x(0)\cos\omega_0 t + M_y(0)\sin\omega_0 t,$$
$$M_y(t) = -M_x(0)\sin\omega_0 t + M_y(0)\cos\omega_0 t,$$
$$M_z(t) = M_z(0).$$



Уравнения БЛОХА

$$\frac{dM_x}{dt} = \omega_0 M_y - \frac{M_x}{T_2},$$

$$\frac{dM_y}{dt} = -\omega_0 M_x - \frac{M_y}{T_2},$$

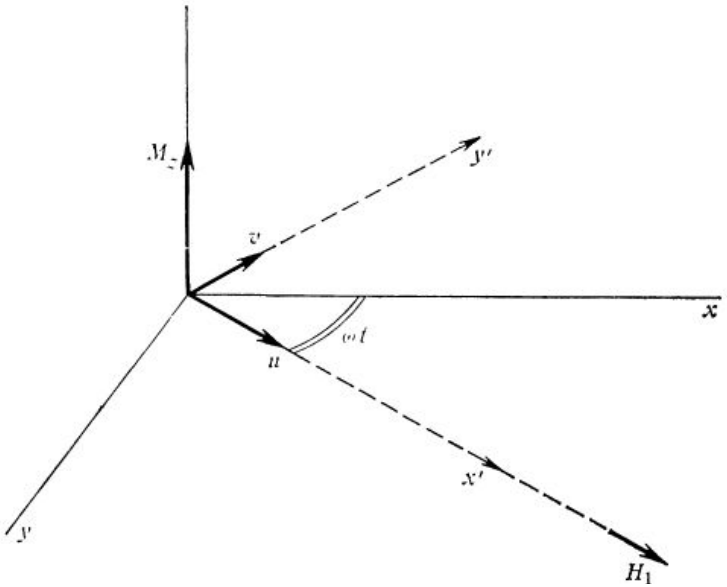
$$\frac{dM_z}{dt} = -\frac{(M_z - M_0)}{T_1}.$$

$$\frac{dM_z}{dt} = -\frac{(M_z - M_0)}{T_1}.$$

$$\frac{dM_x}{dt} = -\frac{M_x}{T_2},$$

$$\frac{dM_y}{dt} = -\frac{M_y}{T_2}.$$

Вращающаяся система координат



$$\mathbf{M}' = \mathbf{i}'u + \mathbf{j}'v + \mathbf{k}'M_z,$$
$$\mathbf{H}_1' = \mathbf{i}'H_1,$$
$$\boldsymbol{\omega}' = -\omega\mathbf{k}'.$$

$$\frac{d\mathbf{M}}{dt} = \gamma_N(\mathbf{M}\times\mathbf{H}_0) + \gamma_N(\mathbf{M}\times\mathbf{H}_1) - \frac{(\mathbf{i}M_x + \mathbf{j}M_y)}{T_2} - \frac{\mathbf{k}(M_z - M_0)}{T_1},$$

где $\mathbf{i}$, $\mathbf{j}$, $\mathbf{k}$ — единичные векторы вдоль осей x, y, z и

$$\mathbf{H}_1 = H_1(\mathbf{i}\cos\omega t - \mathbf{j}\sin\omega t).$$

Вращающаяся система координат

$$\mathbf{M}' = \mathbf{i}'u + \mathbf{j}'v + \mathbf{k}'M_z,$$
$$\mathbf{H}_1' = \mathbf{i}'H_1,$$
$$\boldsymbol{\omega}' = -\omega\mathbf{k}'.$$

$$\mathbf{i}'\frac{du}{dt} + \mathbf{j}'\frac{dv}{dt} + \mathbf{k}'\frac{dM_z}{dt}.$$

$$\frac{d\mathbf{i}'}{dt} = \boldsymbol{\omega}' \times \mathbf{i}'.$$

$$\frac{d\mathbf{M}}{dt} = \left(\mathbf{i}'\frac{du}{dt} + \mathbf{j}'\frac{dv}{dt} + \mathbf{k}'\frac{dM_z}{dt}\right) + \left(u\frac{d\mathbf{i}'}{dt} + v\frac{d\mathbf{j}'}{dt} + M_z\frac{d\mathbf{k}'}{dt}\right) = \frac{\delta\mathbf{M}'}{\delta t} + \boldsymbol{\omega}' \times \mathbf{M}'.$$

$$\frac{\delta\mathbf{M}'}{\delta t} = \gamma_N\mathbf{M}' \times (\mathbf{H}_0' + \boldsymbol{\omega}'/\gamma_N) + \gamma_N(\mathbf{M}' \times \mathbf{H}_1') - \frac{\mathbf{i}'u + \mathbf{j}'v}{T_2} - \frac{\mathbf{k}'(M_z - M_0)}{T_1}$$

Компоненты вектора $\mathbf{M}'$ равны соответственно

$$\frac{du}{dt} = (\omega_0 - \omega)\,v - \frac{u}{T_2},$$
$$\frac{dv}{dt} = -(\omega_0 - \omega)\,u + \gamma_N H_1 M_z - \frac{v}{T_2},$$
$$\frac{dM_z}{dt} = -\gamma_N H_1 v - \frac{(M_z - M_0)}{T_1}.$$

Вращающаяся система координат

$$u = M_0 \frac{\gamma_N H_1 T_2^2 (\omega_0 - \omega)}{1 + T_2^2 (\omega_0 - \omega)^2 + \gamma_N^2 H_1^2 T_1 T_2},$$

$$v = M_0 \frac{\gamma_N H_1 T_2}{1 + T_2^2 (\omega_0 - \omega)^2 + \gamma_N^2 H_1^2 T_1 T_2},$$

$$M_z = M_0 \frac{1 + T_2^2 (\omega_0 - \omega)^2}{1 + T_2^2 (\omega_0 - \omega)^2 + \gamma_N^2 H_1^2 T_1 T_2}.$$

ВВЕДЕНИЕ

***ЯМР* — это физическое явление, используемое для изучения свойств молекул материи путем облучения ядер атомов радиоволнами в магнитном поле**

Использование ЯМР

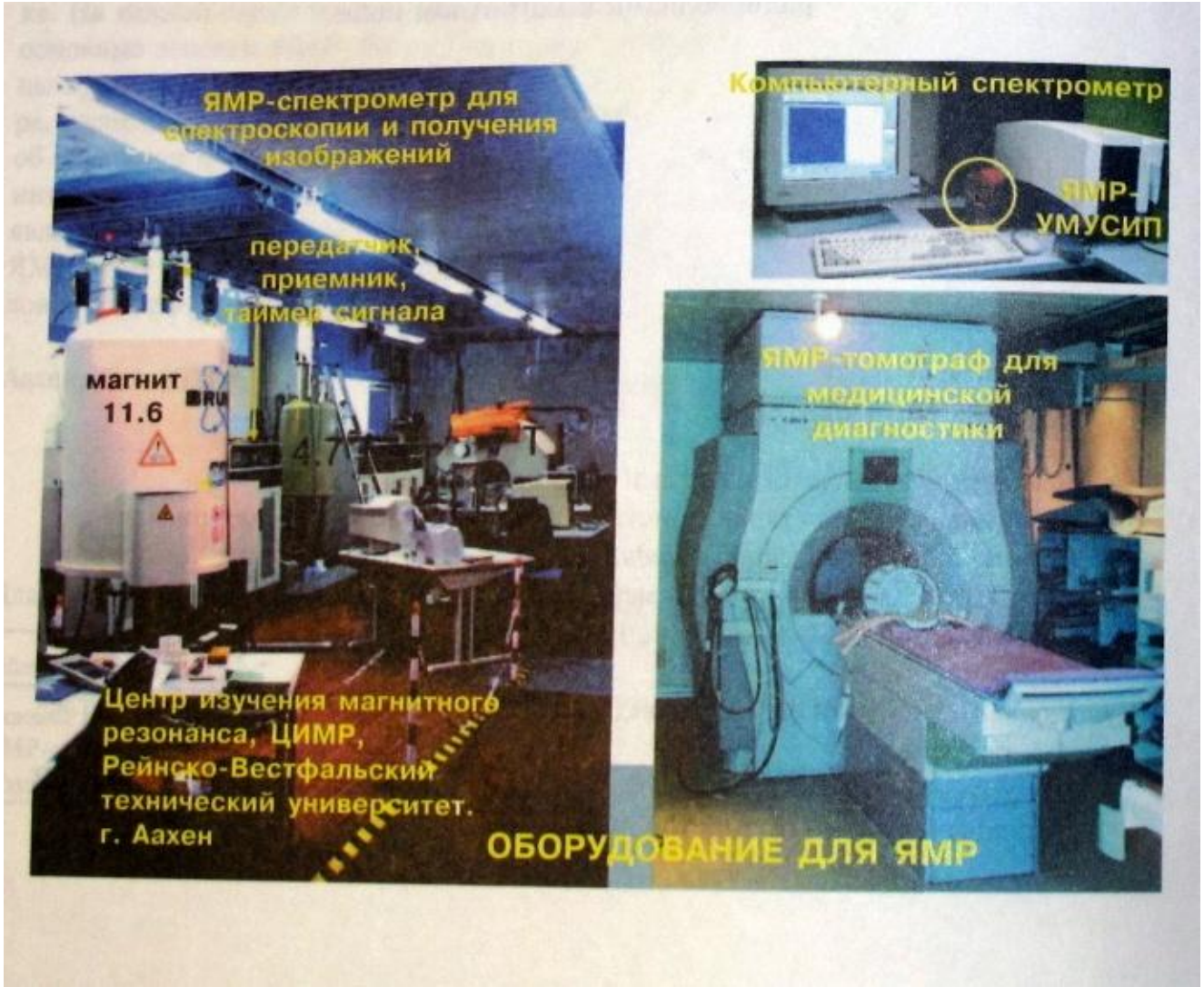
- *Химический анализ:* структура и динамика молекул
- *Материаловедение:* характеристики физических свойств материалов
- *Получение изображений в медицине:* магнитно-резонансная томография (самая большая область применения)
- *Химическая инженерия:* измерение диффузии, сечений потока и распределения скоростей
- *Каротаж* в геофизике и разведка нефти: получение характеристик углеводородов в горных породах
- *Контроль процесса производства и качества продукции* при помощи ЯМР со слабым полем и односторонних ЯМР-сенсоров

ОБОРУДОВАНИЕ для ЭПР

Получение изображения: ЯМР-томограф, состоящий из магнита, радиочастотного передатчика, приемника, модулятора для магнитных градиентных полей и компьютера

- Контроль процесса производства и качества: компьютерный спектрометр или *мобильный ЯМР-спектрометр* с соответствующими ЯМР-сенсорами

Спектроскопия: ЯМР-спектрометр, состоящий из магнита, СВЧ-источника, приемника и компьютера



История ЯМР:

Стоимость некоторых услуг в ЯМР:
Спектроскопия 250 000-4000 000 Евро
Получение изображений 250 000-2000 000 Евро
ЯМР для контроля процесса производства и качества 25 000-100 000 Евро

Дипломная работа 20 000 Евро
Кандидатская диссертация, включая стоимость оборудования 200 000 Евро

1945: Первое успешное определение сигналов ЯМР Феликсом Блохом (Felix Bloch) (Стэнфорд) и Эдвардом Парселлом (Edward Purcell) (Гарвард): Нобелевская премия в области физики в 1952 г.

1949: Открытие Эрвином Ханом (Erwin Hahn) *ЯМР-эха*

1951: Открытие *химических сдвигов* Дж.Т. Арнольдом (J.T. Arnold) и Ф.С. Ю (F.C. Yu)

1951: Открытие *непрямого спин-спинового взаимодействия* У.Дж. Проктором (W.G. Proctor)

1953: *ЯМР поля Земли* для каротажа Шлюмбергера-Долла (Schlumberger-Doll)

1966: Введение *метода Фурье в обработку спектра ЯМР* Ричардом Эрнстом (Richard Ernst), Нобелевская премия в области химии в 1991 г.

1971: *Двумерный ЯМР* Жана Жене (Jean Jeener), позже — многомерный ЯМР Ричарда Эрнста

1972: Получение *ЯМР-изображений* Полом Лотербюром (Paul Lauterbur) и Питером Мэнсфилдом (Peter Mansfield), Нобелевская премия по медицине в 2003 г.

1975: *Мультиквантовый ЯМР* и спектроскопия, разработанная Т. Хэши (T. Hachi), позднее — Алексом Пайнезом (Alex Pines) и Ричардом Эрнстом

1977: *ЯМР-спектроскопия высокого разрешения для твердых тел* Джона Во (John Waugh), Эда Стеджскела (Ed Stejskal) и Джека Шефера (Jack Schaefer)

1979: *Двумерный обменный ЯМР* Жана Жене. Курт Вютрих (Kurt Wuthrich) применил его для анализа белков в молекулярной биологии, Нобелевская премия по химии в 2002 г.

1980: *Односторонний ЯМР* для контроля процесса производства и для медицинских целей Джаспера Джэксона (Jasper Jackson)

1984: Гиперполяризация ксенона Вильямом Хэппером (William Happer)

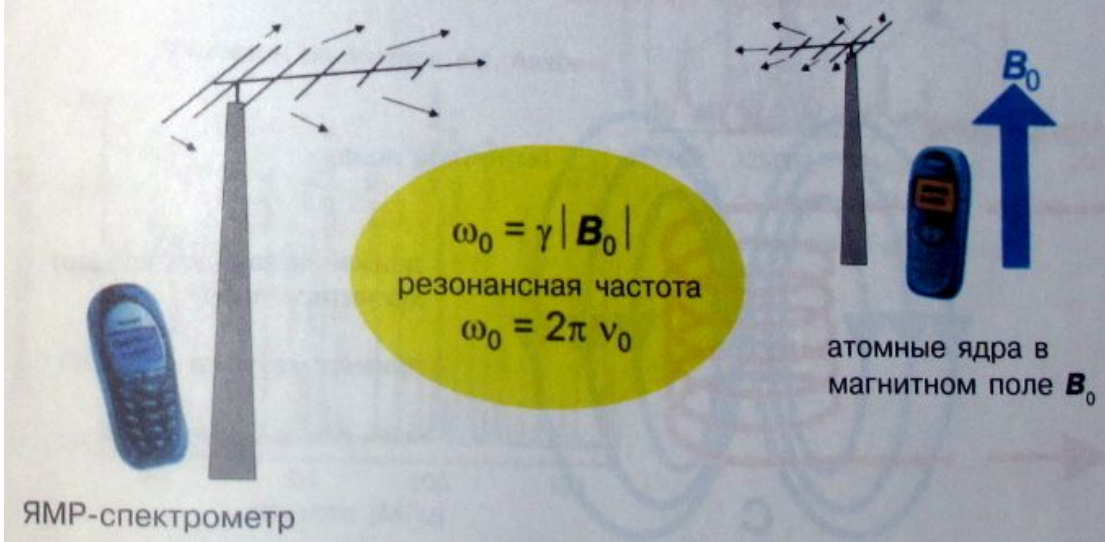
1995: Коммерциализация ЯМР-каротажа компанией NUMAR

Основные принципы ЯМР

- При воздействии внешнего магнитного поля атомные ядра могут получать и испускать радиоволны. Их *частота* ν_0 пропорциональна силе B_0 магнитного поля: $\omega_0 = 2\pi\nu_0 = \gamma B_0$
- Коэффициентом пропорциональности является *гиромагнитное отношение* γ. Это величина, постоянная для данного ядерного изотопа
- Содержание некоторых изотопов в природе и соответствующие частоты излучения приведены ниже:

ядерные изотопы	содержание в природе	ν_0 при B_0 = 1,0 Тл
^{1}H	99,98%	42,57 МГц
^{14}N	99,63%	3,08 МГц
^{19}F	100,00%	40,05 МГц
^{13}C	1,108%	10,71 МГц
^{129}Xe	26,44%	11,78 МГц

ЯМР как форма телекоммуникации в магнитном поле

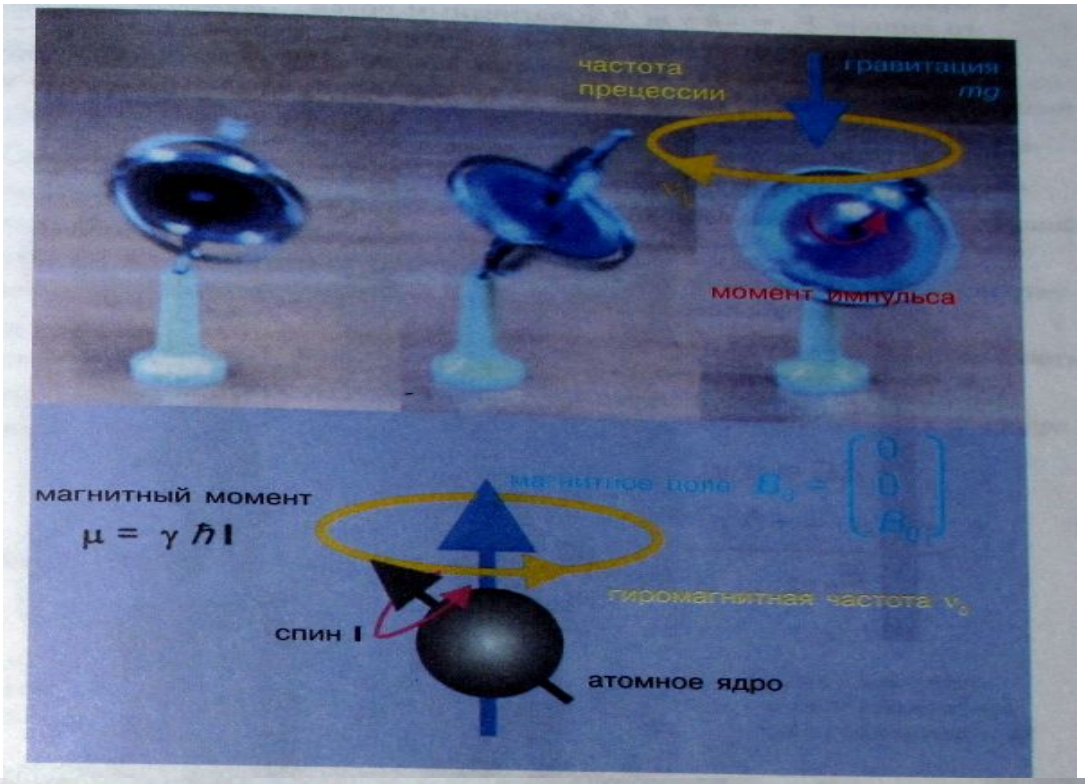


Химический сдвиг

- Индуцированное магнитное поле приводит к сдвигу резонансной частоты:
$$\omega_L = 2\pi\nu_L = \gamma(1 - \sigma)B_0$$
- Величина σ — *постоянная магнитного экранирования* для данной химической группы
- Величина $\delta = (\nu_L - \nu_{эт})/\nu_{эт}$ — это *химический сдвиг* данной группы. Он не зависит от силы магнитного поля B_0
- Химический сдвиг можно вычислить по таблицам инкрементов химического сдвига, а также на основе законов квантовой механики
- Величина $\nu_{эт}$ — это эталонная частота, например, резонансная частота тетраметилсилана (ТМС) для ЯМР ^1H и ^{13}C
- В разных группах химических элементов величина химического сдвига различается
- В жидкостях резонансный сигнал обычно имеет ширину 0,1 Гц
- Распределение резонансных частот образует *ЯМР-спектр*
- ЯМР-спектр отображает структуру молекулы, так же как распространение радиоволн на определенной территории говорит о географических особенностях местности
- Выявление ЯМР-спектра молекул в растворах является стандартным методом анализа для последующего химического синтеза

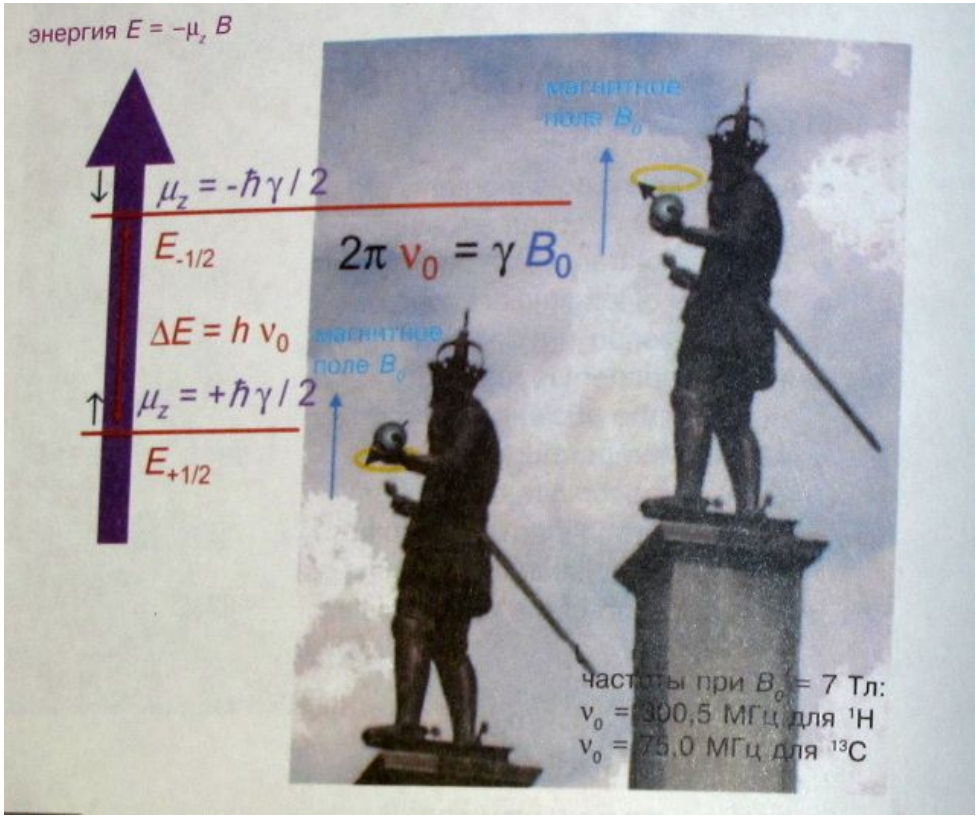
Ядерный магнетизм

- В образце вещества можно обнаружить примерно 10^{23} атомных ядер на моль
- Некоторые атомные ядра обладают свойствами *магнитного диполя*
- Например: ^{1}H, ^{2}H, ^{13}C, ^{14}N, ^{19}F, ^{31}P, ^{129}Xe
- Так как атомные ядра состоят из небольшого количества элементарных частиц, к ним нельзя применять законы классической физики. В них действуют законы *квантовой механики*
- Согласно положениям квантовой механики, элементарный магнитный диполь с дипольным моментом m также имеет *момент импульса* $\hbar I$, или *спин* I
- В законах физики элементарных частиц используется постоянная Планка h или $\hbar = h/(2\pi)$
- Классическим объектом, имеющим момент импульса, является *вращающийся волчок*
- Вращающийся в гравитационном поле волчок формально подчиняется тем же законам, что и спин в магнитном поле: он прецессирует вокруг направления поля
- В ЯМР частота прецессии называется *гиромагнитной (ларморовой) частотой*



- Согласно принципу неопределенности Гейзенберга, можно измерить только составляющую спина в направлении магнитного поля
- Из квантовой механики известно, что спин со *спиновым квантовым числом* I может принимать $2I + 1$ стабильных ориентаций в магнитном поле
- Проекция момента импульса спина на направление магнитного поля пропорциональна *магнитному квантовому числу* m, где $m = I, I - 1, ..., -I$
- Уравнение $I = 1/2$ верно для ядер ^{1}H, ^{13}C, ^{19}F, ^{31}P, ^{129}Xe, а $I = 1$ — для ядер ^{2}H, ^{14}N
- Для ядра со спином $I = 1/2$ возможны две ориентации его проекции по отношению к оси магнитного поля: ↑ и ↓

- Ориентации отличаются по энергии взаимодействия ядерного магнитного диполя $E_m = -\hbar\,\gamma\,m\,B_0$ с магнитным полем
- Согласно формуле Бора $\Delta E = h\,\nu_0$, разница энергий $\Delta E = E_{-1/2} - E_{+1/2} = \hbar\,\gamma B_0$, связанная с ориентациями, соответствует частоте $\omega_0 = 2\pi\nu_0 = \gamma B_0$
- В этом случае ν_0 является частотой прецессии ядерного спина в магнитном поле



Ядерная намагниченностьв условиях ТД равновесия

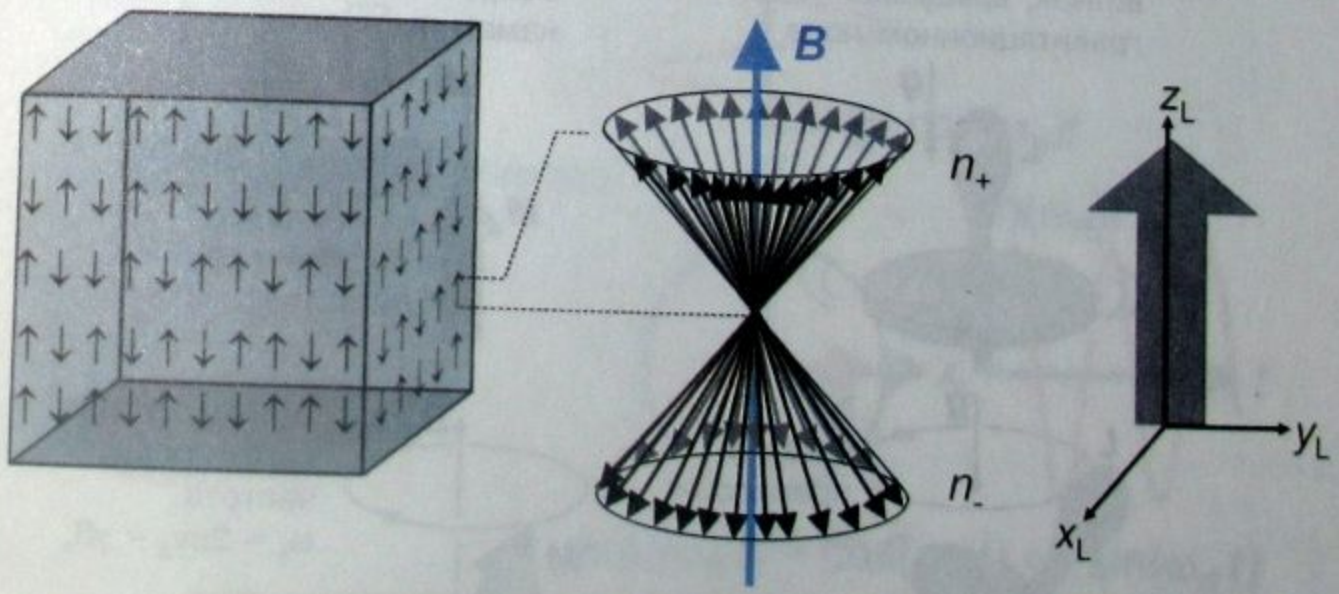
- Все магнитные дипольные моменты складываются как векторы; их составляющие в каждом направлении пространства являются аддитивными
- Сумма поперечных компонентов (если таковые имеются) равна нулю
- Сумма продольных компонентов создает *продольную намагниченность*
- Эти компоненты называются *магнитной поляризацией* ядер или *ядерной намагниченностью*
- При комнатной температуре только около 10^8 спинов из 10^{23} способствуют макроскопическому ядерному намагничиванию образца
- В состоянии термодинамического равновесия ядерная намагниченность ориентирована параллельно направлению магнитного поля
- Направление магнитного поля совпадает с направлением оси *z лабораторной системы координат ЛСК* (индекс L)

Макроскопическое намагничивание

макроскопический образец: 10^{23} ядерных спинов

$n_-/n_+ = \exp\{-\Delta E/k_B T\}$

сумма векторов: макроскопическая намагниченность ***M***



Уравнение Блоха

- Когда намагниченность $\boldsymbol{M}$ не совпадает с осью z_L, она прецессирует вокруг z_L с частотой ν_0, аналогично прецессии вращающегося волчка в гравитационном поле $\boldsymbol{g}$
- Эта прецессия описана уравнением для магнитного *вращающегося волчка*:

$$\frac{d}{dt}\boldsymbol{M} = \gamma \boldsymbol{M} \times \boldsymbol{B}$$

- Согласно этому уравнению, любое изменение $d\boldsymbol{M}$ намагниченности $\boldsymbol{M}$ перпендикулярно $\boldsymbol{M}$ и $\boldsymbol{B}$; следовательно, $\boldsymbol{M}$ прецессирует
- В общем, любое макроскопическое прецессирующие движение является затухающим. Поэтому Феликс Блох ввел феноменологические члены затухания:

$$\boldsymbol{R} = \begin{pmatrix} 1/T_2 & 0 & 0 \\ 0 & 1/T_2 & 0 \\ 0 & 0 & 1/T_1 \end{pmatrix}$$

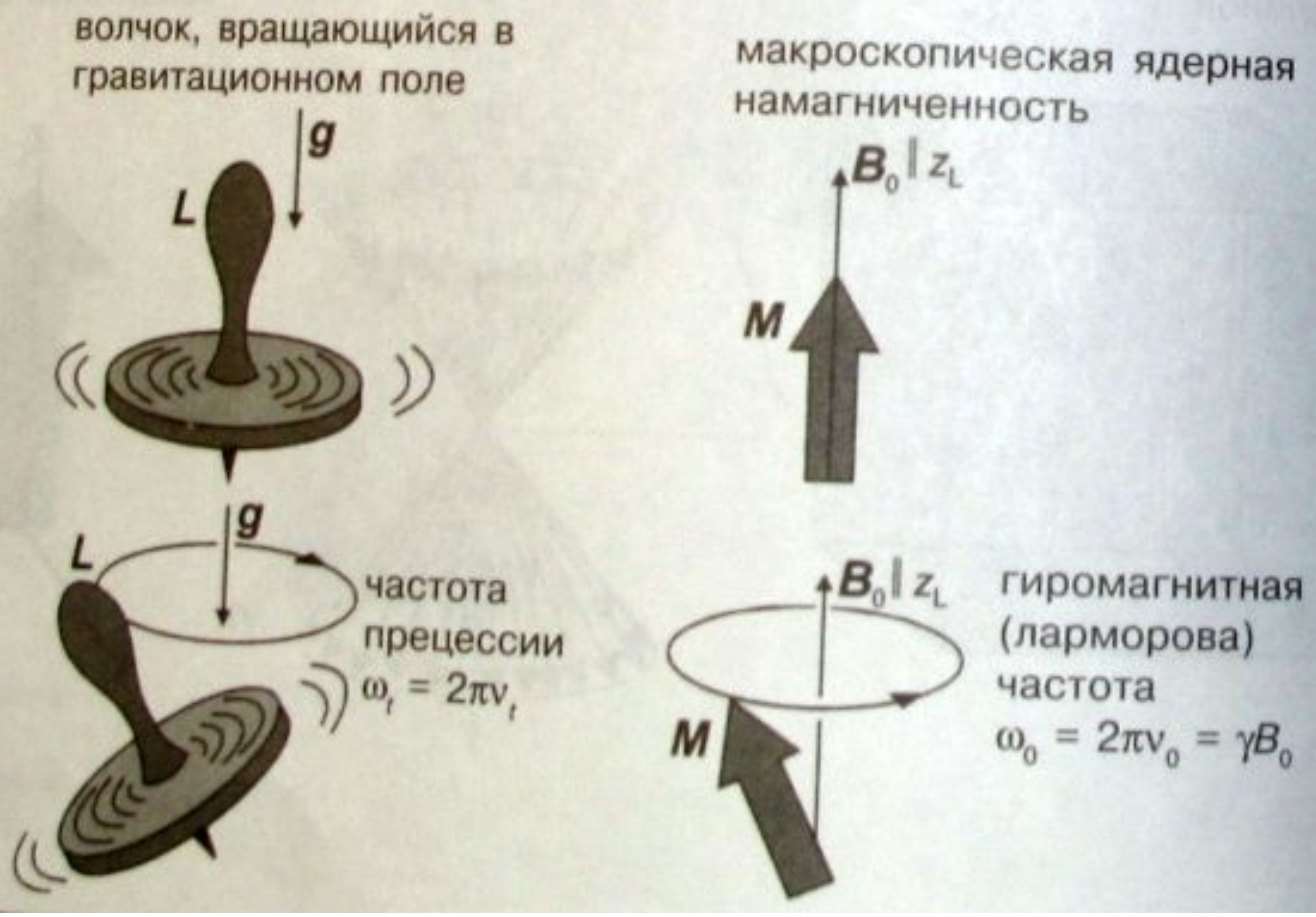
Конечное уравнение и является *уравнением Блоха*,

$$\frac{d}{dt}\boldsymbol{M} = \gamma \boldsymbol{M} \times \boldsymbol{B} - \boldsymbol{R}\,(\boldsymbol{M} - \boldsymbol{M}_0)$$

где $\boldsymbol{M}_0$ — начальная намагниченность, T_1 — время продольной релаксации, T_2 — время поперечной релаксации

Примечание: уравнение Блоха выражает левое вращение поперечной намагниченности. Но для удобства в этой работе, как и в большинстве литературы, будет рассматриваться правое вращение

Прецессия ядерной намагниченности



Контактная ядерная намагниченность

- Ядерная намагниченность может быть отклонена от направления z_L поляризации магнитного поля $\boldsymbol{B}_0$ посредством радиочастотного (РЧ) излучения
- Таким образом происходит генерация магнитного поля, которое вращается вокруг $\boldsymbol{B}_0$ с частотой $\omega_{рч}$
- Для максимального взаимодействия вращающегося поля с ядерной намагниченностью выбирается *режим резонанса* $\omega_{рч} = \omega_0$
- Так как $\nu_0 = \omega_0/2\pi$ — радиочастота, вращающееся магнитное поле является электромагнитной *радиочастотной волной*
- Высокочастотные электромагнитные волны излучаются передающими антеннами или колебательными электронными РЧ-контурами
- *Электронный осциллятор* состоит из *катушки* с индуктивностью L, конденсатора с емкостным сопротивлением C и резистора с сопротивлением R
- Катушка генерирует линейно поляризованное осциллирующее магнитное поле $2B_1 \sin \omega_{рч} t$
- Две ортогональных линейно поляризованных волны $\cos \omega_{рч} t$ и $\sin \omega_{рч} t$ генерируют вращающуюся волну
- Линейно поляризованная волна $\sin \omega_{рч} t$ может быть разложена на волну правового вращения $1/2 \exp\{i\, \omega_{рч} t\}$ и волну левого вращения $1/2 \exp\{-i\, \omega_{рч} t\}$
- Чтобы оптимально использовать осциллирующее магнитное поле, образец исследуемого вещества помещают внутрь катушки

Вращающаяся система координат

- При преобразовании одной системы координат в другую меняется точка наблюдения, то есть они изменяются математически, но не физически
- Так как прецессия ядерной намагниченности является вращательным движением и РЧ-возбуждение является вращающейся волной, намагниченность проще изучать во *вращающейся системе координат* (ВСК)
- Собака на кольцевой дороге помещена в *лабораторную систему координат* (ЛСК): для нее велосипеды движутся по кольцу с угловой скоростью $\omega_{рч}$ и $\omega_{рч} + \Omega$
- Велосипедисты видят местность вокруг из ВСК. Они находятся в состоянии покоя в соответствующей ВСК
- Для велосипедиста слева внизу местность вращается против направления движения его велосипеда с угловой скоростью $-\omega_{рч}$
- Для велосипедиста слева внизу верхний велосипедист едет с угловой скоростью Ω в его ВСК
- Вектор, соединяющий центр кольцевой дороги и точку, в которой находятся велосипедисты, совпадает с вектором намагниченности в поперечной плоскости *xy*
- Угловая скорость ВСК относительно ЛСК соответствует частоте $\omega_{рч}$ РЧ-волны

Координатное преобразование

лабораторная система координат x_L, y_L, z_L: собака смотрит на велосипедистов

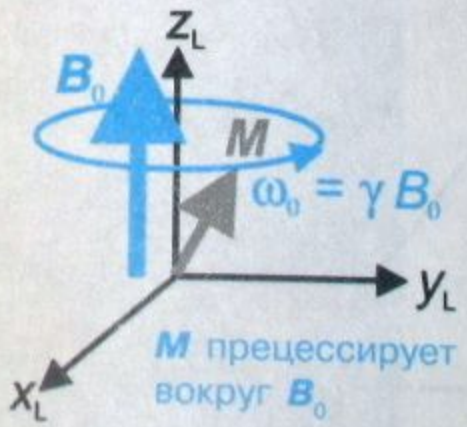
вращающаяся система координат x, y, z: велосипедист слева внизу смотрит на собаку

Радиочастотные импульсы

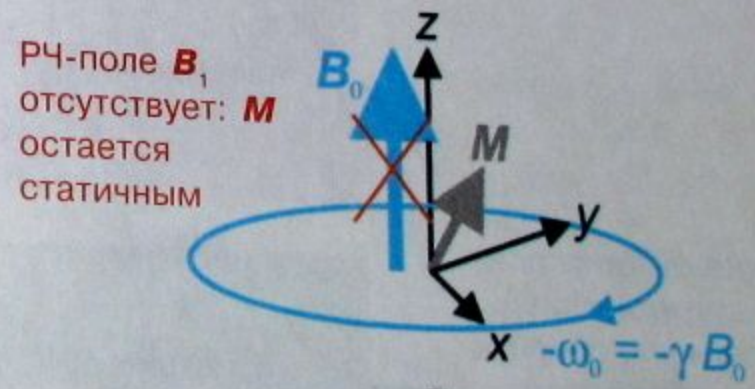
- В системе координат, которая вращается с частотой ω_0 вокруг оси z, намагниченность $\boldsymbol{M}$ остается в состоянии покоя, даже если она не параллельна магнитному полю $\boldsymbol{B}_0$
- Если намагниченность не вращается, то в данной системе координат нет активного магнитного поля, создающего вращающий момент намагниченности
- При резонансе $\omega_{рч} = \omega_0$ и РЧ-поле $\boldsymbol{B}_1$ не зависит от времени и является статичным при повороте в ВСК
- В ВСК, которая вращается в ЛСК с $\omega_{рч} = \omega_0$ вокруг $\boldsymbol{B}_0$, намагниченность вращается вокруг поля $\boldsymbol{B}_1$ с частотой $\omega_1 = \gamma\,|\boldsymbol{B}_1|$ аналогично вращению в ЛСК вокруг поля $\boldsymbol{B}_0$ с частотой $\omega_0 = \gamma\,|\boldsymbol{B}_0|$
- Если B_1 поворачивается в импульсном режиме за время $t_и$, то 90° импульс определяется для $\omega_1\, t_и = 90°$, а 180° импульс для $\omega_1\, t_и = 180°$
- Фаза φ_0 *вращающегося РЧ-поля* B_1 $\exp\{i\,\omega_{рч} t + i\,\omega_0\}$ определяет направление поля B_1 в плоскости xy в ВСК
- Используя эту фазу, намагниченность можно вращать в ВСК вокруг разных осей, например, $90°_y$ означает положительное вращение на 90° вокруг оси y в ВСК, а $180°_x$ — положительное вращение вокруг оси x

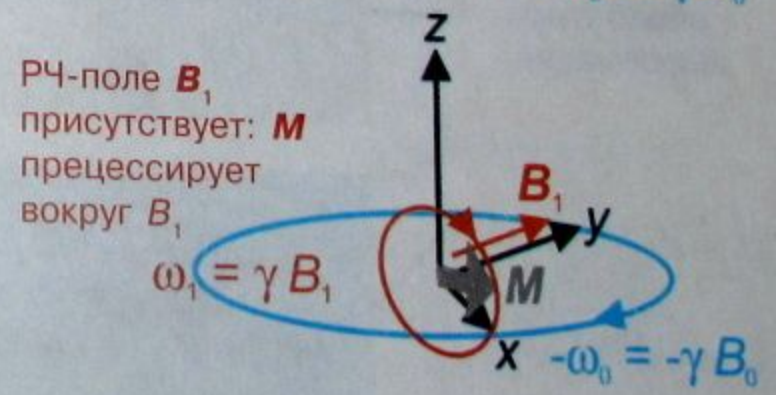
Действие РЧ-импульса

лабораторная система координат



вращающаяся система координат

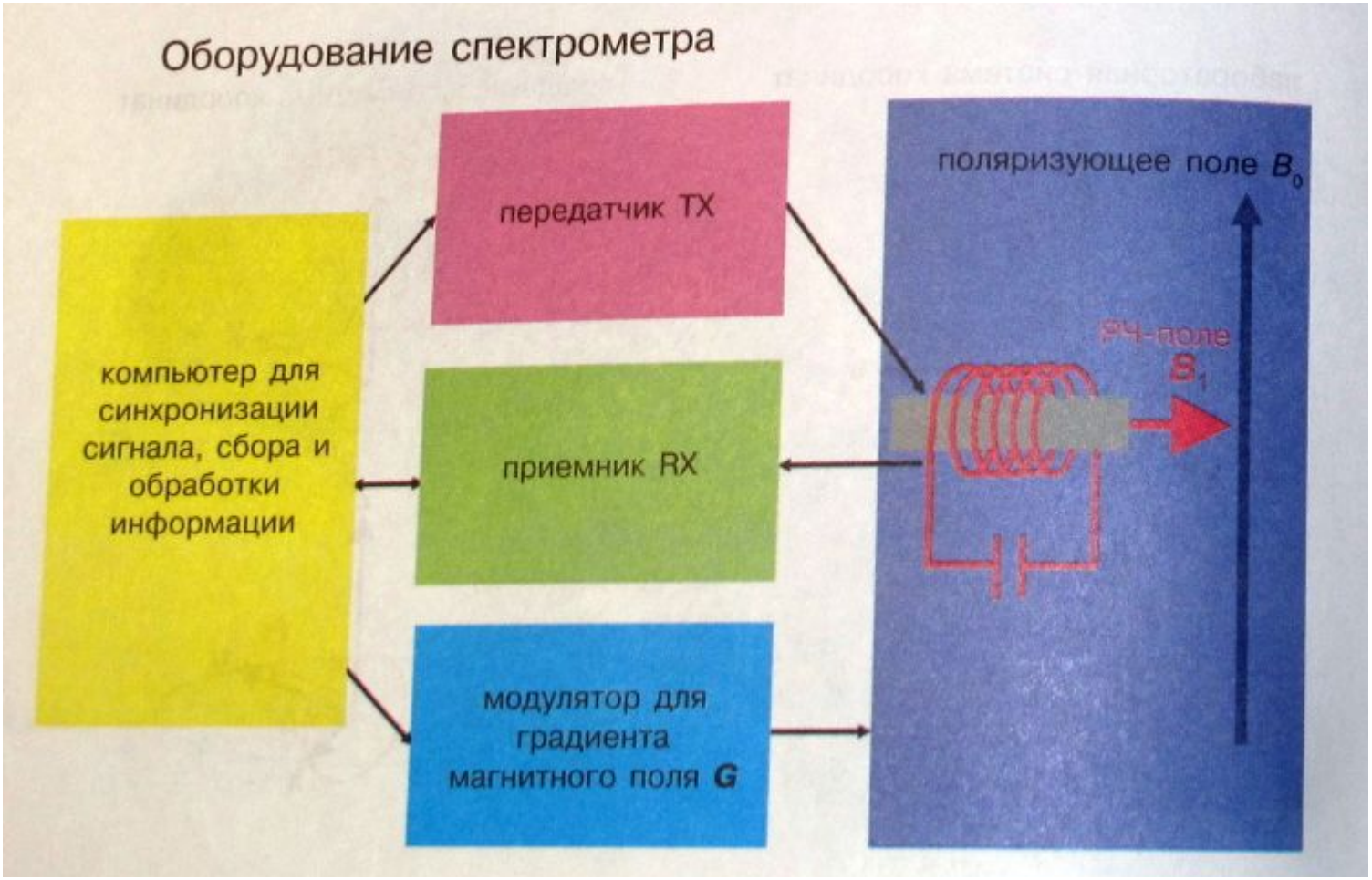




90°-ный импульс: $\omega_1 t_и = \pi/2$
180°-ный импульс: $\omega_1 t_и = \pi$

ЯМР-спектрометр

- Образец помещается в магнитное поле $\boldsymbol{B}_0$ внутри РЧ-катушки, которая является частью *РЧ-осциллятора*, настроенного на частоту $\omega_{рч}$
- Осциллятор, контролируемый компьютером, соединяется с РЧ-*передатчиком* (TX) или с *приемником* (RX)
- РЧ-импульс в 90° из передатчика изменяет направление намагниченности с z_L, сонаправленного с $\boldsymbol{B}_0$, в поперечную плоскость
- Под воздействием импульса поперечные компоненты намагниченности прецессируют вокруг оси z_L в ЛСК с частотой ω_0
- Согласно принципу динамо, прецессирующая намагниченность индуцирует электрическое напряжение в катушке, осциллирующей с частотой ω_0
- В приемнике этот сигнал смешивается с соответствующей волной с частотой $\omega_{рч}$, и тогда аудиосигнал определенной частоты отфильтровывается для приема
- Этот этап является переходом во *вращающуюся систему координат*
- В зависимости от фазы $\phi_0 = 0°$ и 90° основной волны $\sin(\omega_{рч}t + \phi_0)$, в ВСК измеряются *квадратурные составляющие* поперечной намагниченности $\sin(\omega_0 - \omega_{рч})t$ и $\cos(\omega_0 - \omega_{рч})t$, соответственно
- Обычно оба компонента квадратуры измеряются одновременно
- Для получения изображений и измерений потока спектрометр оснащен переключаемыми градиентными полями в направлениях x_L, y_L и z_L в ЛСК


Оборудование спектрометра
компьютер для синхронизации сигнала, сбора и обработки информации
передатчик TX
приемник RX
модулятор для градиента магнитного поля G
поляризующее поле B_0
РЧ-поле B_1

Импульсное возбуждение

- За пределами магнитного поля моменты ядерного магнитного диполя ориентированы в пространстве случайным образом
- При помещении образца в магнитное поле $\boldsymbol{B}_0$, *продольная намагниченность* $\boldsymbol{M}_0$ образует параллель с $\boldsymbol{B}_0$ за константу времени T_1, определяемую согласно распределению Больцмана $M_z(t) = M_0(1 - \exp\{-t/T_1\})$ для ядерных магнитных моментов
- РЧ-импульс под углом 90° от передатчика поворачивает намагниченность в плоскость, перпендикулярную направлению z магнитного поля $\boldsymbol{B}_0$ в ВСК
- После РЧ-импульса поперечные составляющие намагничивания M_i прецессируют вокруг оси z в ВСК с различными частотами $\Omega_i = \omega_{Li} - \omega_{рч}$
- Каждая составляющая M_i соответствует различным химическим сдвигам или другим особенностям образца с различным полем магнитной поляризации
- Векторная сумма составляющих *поперечной намагниченности* затухает в течение константы времени T_2^* благодаря интерференции составляющих с различными частотами прецессии Ω_i
- T_2^* — это время поперечной релаксации, которое определяется зависящими или не зависящими от времени локальными магнитными полями
- Затухание сигнала часто экспоненциально: $M_{xy}(t) = M_z(0) \exp\{-t/T_2^*\}$
- Сигнал, индуцируемый в катушке после возбуждения импульса — *это спад свободной индукции* (*ССИ*)
- Анализ частоты ССИ при помощи *преобразования Фурье* дает возможность получения *ЯМР-спектра* с шириной линии $\Delta\Omega = 1/(\pi T_2^*)$

Метод Фурье для ЯМР
z
B_0
M_0
y
B_1
x
Импульс под углом 90°C
B_0
M
индуцированый сигнал ССИ
$\exp\{-t/T_2^*\}$
время
T_1 релаксация
спад свободной индукции
преобразование Фурье
B_0
T_2^* релаксация
B_0
амплитуда
$1/(\pi T_2^*)$
Ω_i
Ω_j
частота

Преобразование Фурье

- При изучении теплопроводности Фурье ввел преобразование, названное впоследствии его именем
- *Преобразование Фурье* (ПФ) — это разложение функции $s(t)$ на гармонические волны $\exp\{i\,\omega t\} = \cos\omega t + i\sin\omega t$ с изменяющейся частотой ω
- В процессе ЯМР спад свободной индукции $s(t)$ преобразуется в спектр $S(\omega)$ синусоидных и косинусоидных волн: $S(\omega) = \int s(t)\,\exp\{-i\,\omega t\}\,dt$
- *Спектр* $S(\omega) = U(\omega) + i\,V(\omega)$ состоит из действительной части $U(\omega)$ и мнимой части $V(\omega)$
- Часто используется только магнитный спектр $|S(\omega)| = [U(\omega)^2 + V(\omega)^2]^{1/2}$
- Преобразование Фурье аналогично трансформации акустического сигнала в оттенки звука при прослушивании
- Для дискретного преобразования Фурье существует быстрый алгоритм, который был заново открыт в 1965 году Дж.У. Кули (J.W. Cooley) и Дж.У. Тьюки (J.W. Tukey)

Алгоритм требует дискретного представления функции времени $s(t)$ и спектра $S(\omega)$ с шагом Δt и $\Delta\omega$ переменных t и ω

Абсцисса дискретного спектра аналогична клавиатуре пианино

Амплитуда спектра аналогична громкости заданного тона

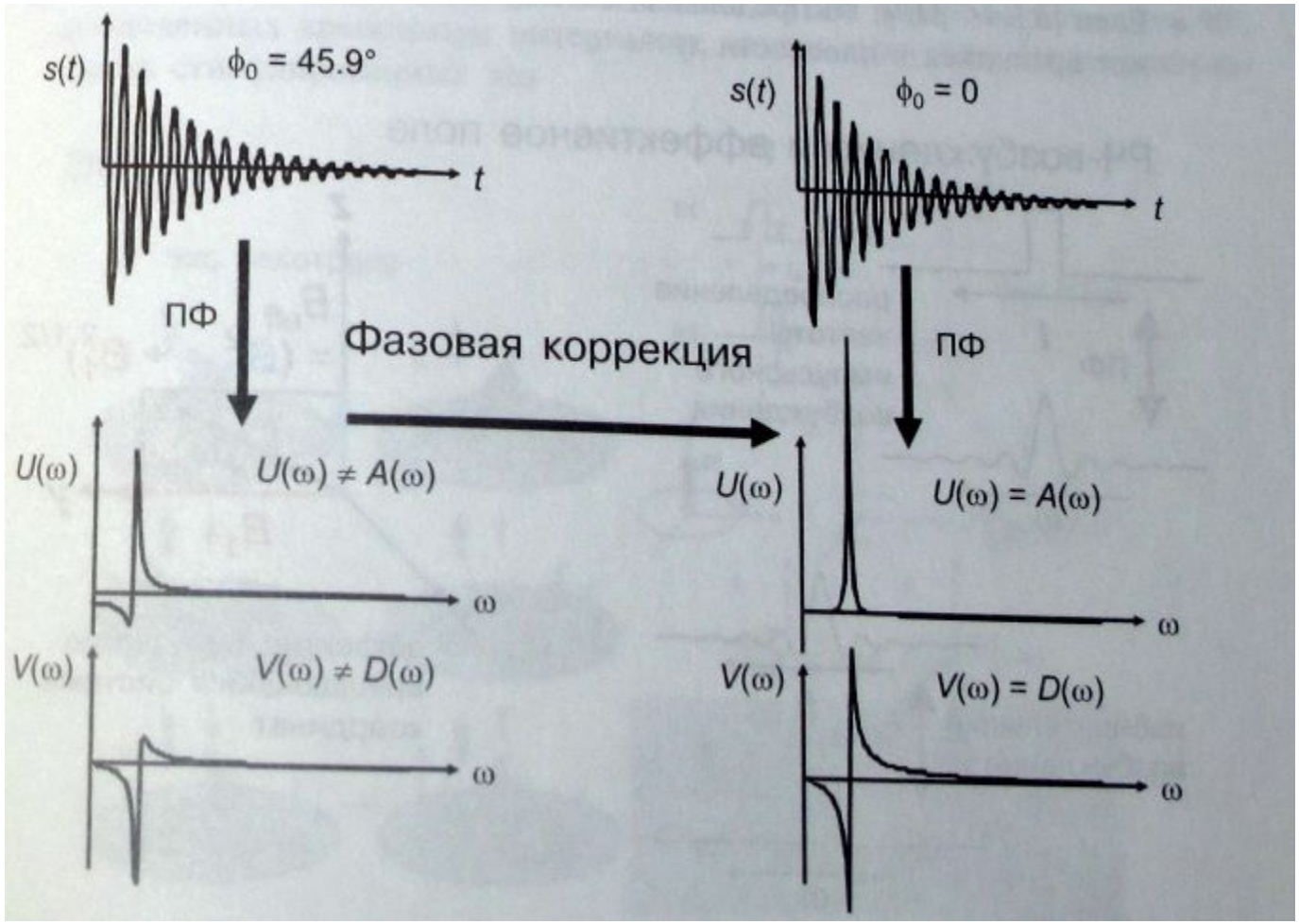
В ЯМР с импульсным возбуждением преобразование Фурье является частью процесса обработки информации

Импульсный ЯМР также называется *ЯМР-Фурье-спектроскопия*

Произведение двух Фурье-сопряженных переменных, например, t и ω, всегда дает угол. Он называется *фазой*.

Обработка сигнала

- В зависимости от фазы ϕ_0 *вращающейся системы координат*, *ССИ* измеряется как сумма импульсных откликов $s(t) = s(0) \exp\{-[1/T_2 - i\Omega]t + i\,\phi_0\}$ для каждой компоненты намагниченности с различными Ω в ВСК
- При $\phi_0 = 0$ действительной частью $U(\omega)$ *преобразования Фурье* $S(\omega)$ является *абсорбционный сигнал* $A(\omega)$, а мнимой частью $V(\omega)$ — *дисперсионный сигнал* $D(\omega)$
- При $\phi \neq 0$ абсорбционная и дисперсионная компоненты смешиваются в $U(\omega)$ и $V(\omega)$, а суммарный комплексный спектр $S(\omega) = U(\omega) + i\,V(\omega) = [A(\omega) + i\,D(\omega)]\exp\{i\,\phi_0\}$ должен быть скорректирован в фазе путем умножения на $\exp\{-\,i\,\phi_0\}$
- *Фазовая коррекция* ϕ_0 состоит из частотно-зависимого и частотно-независимого членов
- Частотно-независимый член корректируется с помощью программного обеспечения перед получением данных с использованием РЧ базовой фазы спектрометра
- Частотно-зависимый член определяется временем, в течение которого сигнал проходит через спектрометр, а также *мертвым временем* приемника после импульсного возбуждения
- Для оптимального разрешения требуется чисто абсорбционная мода спектра
- Частотная фазовая коррекция спектра является обычной процедурой в процессе обработки информации в ЯМР-спектроскопии высокого разрешения


s(t)
ϕ0 = 45.9°
t
ПФ
Фазовая коррекция
U(ω)
U(ω) ≠ A(ω)
ω
V(ω)
V(ω) ≠ D(ω)
ω
s(t)
ϕ0 = 0
t
ПФ
U(ω)
U(ω) = A(ω)
ω
V(ω)
V(ω) = D(ω)
ω

Таким образом, есть принципиальное сходство методов ЭПР и ЯМР, заключающееся в условии парамагнитного резонанса. Но система регистрации сигнала поглощения различна в этих двух методах.