

Zeitschrift: Helvetica Physica Acta
Band: 30 (1957)
Heft: IV

Artikel: Ein Kernresonanzspektrograph mit hoher Auflösung. Teil I, Theorie der Liniendeformationen in der hochauflösenden Kernresonanzspektroskopie
Autor: Primas, H.
DOI: <https://doi.org/10.5169/seals-112816>

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist die Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften auf E-Periodica. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Zeitschriften und ist nicht verantwortlich für deren Inhalte. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern beziehungsweise den externen Rechteinhabern. Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen sowie auf Social Media-Kanälen oder Webseiten ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. [Mehr erfahren](#)

Conditions d'utilisation

L'ETH Library est le fournisseur des revues numérisées. Elle ne détient aucun droit d'auteur sur les revues et n'est pas responsable de leur contenu. En règle générale, les droits sont détenus par les éditeurs ou les détenteurs de droits externes. La reproduction d'images dans des publications imprimées ou en ligne ainsi que sur des canaux de médias sociaux ou des sites web n'est autorisée qu'avec l'accord préalable des détenteurs des droits. [En savoir plus](#)

Terms of use

The ETH Library is the provider of the digitised journals. It does not own any copyrights to the journals and is not responsible for their content. The rights usually lie with the publishers or the external rights holders. Publishing images in print and online publications, as well as on social media channels or websites, is only permitted with the prior consent of the rights holders. [Find out more](#)

Download PDF: 16.01.2026

ETH-Bibliothek Zürich, E-Periodica, <https://www.e-periodica.ch>

Ein Kernresonanzspektrograph mit hoher Auflösung

Teil I: Theorie der Liniendeformationen in der hochauflösenden Kernresonanzspektroskopie

von **H. Primas**

Organ.-chem. Laboratorium der Eidg. Technischen Hochschule, Zürich.

Zusammenfassung. Es werden die Deformationen von Kernresonanzsignalen durch inhomogene Magnetfelder (quadratisches Feld und räumlich stochastisches Feld) und durch zeitlich stochastisch schwankende Magnetfelder behandelt. Die für eine bestimmte Auflösung noch zulässigen Magnetfeldschwankungen werden angegeben und die Frage diskutiert, welche Messtechniken die kleinsten Signalverzerrungen ergeben.

Einleitung.

Mit zunehmender Auflösung eines Kernresonanzspektrographen werden eine Reihe äusserer Störungseinflüsse merklich, die zu Liniendeformationen Anlass geben. Von diesen Störeinflüssen sollen im folgenden diejenigen genauer behandelt werden, die durch geeignete experimentelle Massnahmen nicht ohne weiteres auf ein zulässiges Mass reduziert werden können.

Als theoretische Grundlage für die Beschreibung der Kernresonanzerscheinung nehmen wir immer die Gültigkeit der phänomenologischen Blochschen Gleichungen¹⁾ an. Ausser in den Betrachtungen des letzten Kapitels nehmen wir, falls nötig, weiter immer an, dass das Kernresonanzexperiment nach der Blochschen Kreuzspulenmethode mit der stationären Aufnahmetechnik durchgeführt werde, wobei das Absorptionssignal beobachtet werde. Diese Annahme ist ganz unwesentlich, die Resultate können sofort auf andere Techniken übertragen werden.

In Übereinstimmung mit MIE und SOMMERFELD bezeichnen wir den Feldvektor **B** immer als Vektor der magnetischen Feldstärke. Alle Formeln sind durchwegs in einem 4-dimensionalen Mass-System (z. B. Giorgi's MKSQ-System) geschrieben.

Die im folgenden benützten Sätze aus der Theorie der stochastischen Prozesse finden sich alle z. B. bei DOOB²⁾.

11. Liniendeformation durch die Inhomogenität des Magnetfeldes.

Das im Kernresonanzexperiment von aussen angelegte Magnetfeld schreiben wir wie üblich als

$$\mathbf{B} = B_1 \mathbf{e}_x \cdot \cos \omega t - B_1 \mathbf{e}_y \cdot \sin \omega t + B_0 \mathbf{e}_z. \quad (1)$$

Wie man sich leicht überlegt, ist die Annahme, dass diese drei Felder rechtwinklig aufeinander stehen, nicht sehr wesentlich. Eine kleine *Richtungsinhomogenität* bewirkt lediglich, dass die Grösse des wirklichen Störfeldes B_1 etwas geändert wird. Falls, wie wir im folgenden immer annehmen werden, keinerlei Sättigungserscheinungen zu berücksichtigen sind (d. h. wenn $|\gamma B_1| \ll \omega_2 = 1/T_2$ ist), so tritt bei einer beliebigen *Inhomogenität des B_1 -Feldes* weder eine Liniendeformation noch eine Linienverbreiterung auf³⁾. Wir können uns deshalb im folgenden auf die allein wesentliche räumliche Inhomogenität des B_0 -Feldes beschränken. Ist $F(B)$ die Linienform einer Kernresonanzlinie in einem homogenen Magnetfeld B , dann findet man die Linienform $G(B)$ in einem inhomogenen Magnetfeld $B(\mathbf{r})$ *) durch Faltung von F mit der auf 1 normierten Dichte $D(B)$ der Kerne im Magnetfeld $B(\mathbf{r})$:

$$G(B) = \int_{-\infty}^{\infty} F(B') D(B-B') dB' \quad (2)$$

$$\int_{-\infty}^{\infty} D(B') dB' = 1.$$

Die Dichtefunktion $D(B)$ gibt die relative Anzahl der Kerne im Magnetfeld zwischen B und $B + dB$. In einfachen Fällen kann man diese Dichtefunktion durch direkte Integration über diejenigen Volumenelemente erhalten, die sich im Feldbereich $(B, B + dB)$ befinden. Im allgemeinen ist es aber bequemer, einen expliziten Ausdruck für $D(B)$ zu benützen. Einen solchen kann man leicht erhalten, wenn man beachtet, dass die Deltafunktion $\delta(B' - B(\mathbf{r}))$ ein Selektionsoperator ist, der diejenigen Volumenelemente auswählt, bei denen der Wert der magnetischen Feldstärke B' beträgt, wenn das von aussen angelegte, inhomogene Magnetfeld $B(\mathbf{r})$ ist. Somit gilt:

$$D(B') = (1/V) \int_V \delta[B' - B(\mathbf{r})] d\tau \quad (3)$$

*) Unter $B(\mathbf{r})$ sei die z -Komponente des inhomogenen Feldes verstanden. Ein räumlich inhomogenes Feld hat zwar notwendig nichtverschwindende x - resp. y -Komponenten, die jedoch bei kleinen Inhomogenitäten in der Kernresonanz vernachlässigbar sind.

wobei die Integration über das Probenvolumen V zu erstrecken ist. Zur Auswertung dieser Beziehung können Funktionalrelationen der δ -Funktion angewendet werden (siehe weiter unten).

Falls die natürliche Linienbreite sehr klein ist im Vergleich zu der Inhomogenität des Magnetfeldes, so ist $D(B)$ eine gute Näherung für die zu erwartende Linienform eines Absorptionssignals. Im folgenden werden wir die Dichtefunktion für einige praktisch wichtige Fälle angeben.

12. Linienform in einem axialsymmetrischen Feld 2. Ordnung.

Das Feld eines nicht durch Shims korrigierten Magneten lässt sich oft in ausgezeichneter Näherung (vgl. Teil II) durch ein axialsymmetrisches Magnetfeld zweiter Ordnung darstellen:

$$B_z(r, \vartheta, \varphi) = B_0 + B_2 r^2 (1 - 3 \cos^2 \vartheta) \quad (4)$$

$$(x = r \sin \vartheta \cos \varphi, \quad y = r \sin \vartheta \sin \varphi, \quad z = r \cos \vartheta)$$

Benützt man eine kugelförmige Probe vom Radius R , die sich bei $r = 0$ befindet, so lautet die Dichtefunktion $D(B')$ gemäss Glg. (3)

$$D(B') = (3/4 \pi R^3) \int_0^R r^2 dr \int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^\pi \sin \vartheta d\vartheta \delta[B' - B(r, \vartheta, \varphi)] \quad (5)$$

Zur Auswertung dieser Relation wendet man auf die r -Koordinate folgende Relation⁴⁾ der δ -Funktion an

$$\delta[f(r)] = \sum_{(n)} \frac{\delta(r - r_n)}{|\partial f(r)/\partial r|_{r=r_n}} \quad (6)$$

wobei r_n die Stellen sind, bei denen $f(r)$ das Vorzeichen wechselt, d. h. im vorliegenden Falle einfach die Nullstellen. Damit erhält man

$$\delta[B' - B(\mathbf{r})] = \frac{\delta(r - r_1)}{2 B_2 |r_1(1 - 3 \cos^2 \vartheta)|} + \frac{\delta(r - r_2)}{2 B_2 |r_2(1 - 3 \cos^2 \vartheta)|} \quad (7)$$

mit

$$r_{1,2} = \pm (B' - B_0)^{1/2} (B_2 [1 - 3 \cos^2 \vartheta])^{-1/2}.$$

Die verbleibenden Integrationen können nun elementar ausgeführt werden, und man findet für die Dichte $D(B)$:

$$D(B') = (\sqrt{3}/2 R^2 B_2) [1 + (B_0 - B')/B_2 R^2]^{1/2} \quad \text{für } 0 \leq \frac{B' - B_0}{R^2 B_2} \leq 1$$

$$D(B') = (\sqrt{3}/3 R^2 B_2) \{ [1 + (B_0 - B')/B_2 R^2]^{1/2} - \sqrt{3/2} [(B_0 - B')/B_2 R^2]^{1/2} \} \\ \text{für } -2 \leq \frac{B' - B_0}{R^2 B_2} \leq 0 \quad (8)$$

$$D(B') = 0 \quad \text{sonst}$$

Dabei ergibt sich für die Halbwertsbreite der Wert $1,0074 R^2 B_2$. Fig. 1a zeigt eine graphische Darstellung dieser Funktion.

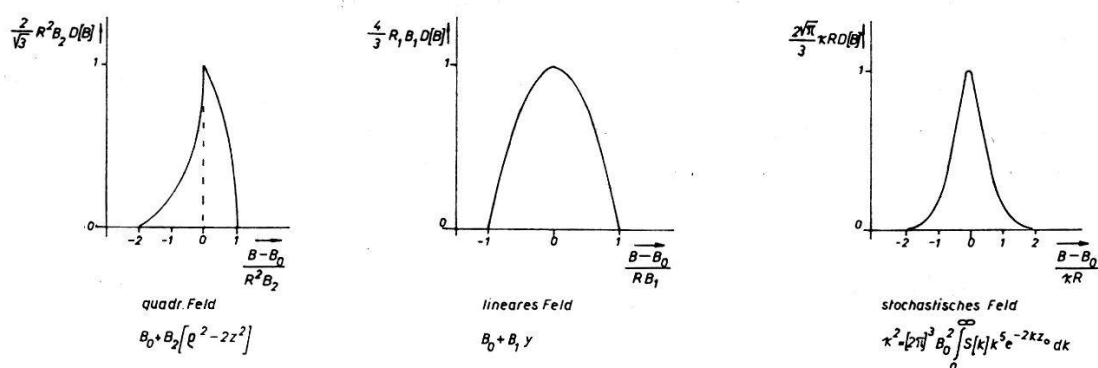


Fig. 1.

Linienform-Dichte $D(B)$ in verschiedenen, räumlich inhomogenen Magnetfeldern. ($D(B)$ ist die Linienform eines Absorptionssignals, falls die natürliche Linienbreite sehr klein ist.)

13. Linienform in einem linearen Magnetfeld.

Wird die zweite Ordnung eines Magnetfeldes durch Shims korrigiert, so können durch unexaktes Zentrieren der Shims leicht Feldinhomogenitäten erster Ordnung eingeführt werden, wobei bei einer Rotation der Probe⁶⁾ in einem Kerninduktionsexperiment nur die lineare Variation in der Rotationsachse berücksichtigt zu werden braucht. Man kann daher für das Feld ansetzen:

$$B(x, y, z) = B_0 + B_1 y. \quad (9)$$

Die resultierende Dichtefunktion kann für eine kugelförmige Probe mit dem Radius R sofort angeschrieben werden:

$$D(B') = (3/4 RB_1) [1 - (B' - B_0)^2 / R^2 B_1^2] \quad \text{für } 0 \leq |B' - B_0| \leq |RB_1| \quad (10)$$

welche Funktion in Fig. 1 b ebenfalls dargestellt ist. Die Halbwertsbreite ergibt sich zu $\sqrt{2} RB_1$.

14. Linienform in einem räumlich stochastischen Magnetfeld.

Soll in einem Kernresonanzexperiment eine sehr hohe Auflösung erreicht werden, so muss meist der quadratische Term korrigiert werden, wobei selbstverständlich darauf geachtet werden muss, dass keine linearen Terme eingeführt werden. Wie in einer folgenden Arbeit gezeigt werden soll, kann diese Korrektur so erfolgen, dass der Anteil der übrig bleibenden höheren Ordnungen ausserordentlich klein ist, so dass das Feld im Mittel als homogen betrachtet

werden kann. Dagegen führen die unvermeidlichen Unebenheiten der Polschuhe zu Feldinhomogenitäten, die wiederum zu Linien-deformation Anlass geben. $\langle \dots \rangle$ bezeichne den Mittelwert in einem Ensemble, das Ziel ist die Berechnung des Erwartungswertes $\langle D(B') \rangle$ der Linienformdichte $D(B')$ in einem stochastischen Feld $B(r)$. Dabei definieren wir $\langle D(B') \rangle$ als

$$\langle D(B') \rangle = (1/V) \int_V d\tau \langle \delta[B' - (B_r - B_0)] \rangle \quad (11)$$

mit

$$B_r = B(\mathbf{r}), \quad B_0 = B(0). \quad (12)$$

Diese Definition von $\langle D(B') \rangle$ ist denjenigen Kernresonanzversuchen angepasst, die nur eine Bestimmung der relativen Lage der Linien bezwecken. Bei absoluten Messungen, z. B. bei einer absoluten Kernmomentmessung, darf B_0 nicht subtrahiert werden.

Setzt man in (3) die Fourierdarstellung der δ -Funktion ein, so erhält man

$$\begin{aligned} \langle D(B') \rangle &= (1/2\pi V) \int_V d\tau \int_{-\infty}^{\infty} \exp(isB') \langle \exp(-isB_r + isB_0) \rangle ds \\ &= (1/2\pi V) \int_V d\tau \int_{-\infty}^{\infty} \exp(isB') \varphi(-s, s) ds \end{aligned} \quad (13)$$

wobei $\varphi(s, t)$ die charakteristische Funktion der 2-dimensionalen Wahrscheinlichkeitsverteilung $W(B_r, B_0)$ ist:

$$\varphi(s, t) = \langle e^{isB_r + itB_0} \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} dx \int_{-\infty}^{\infty} dy e^{isx + ity} W(x, y). \quad (14)$$

(Die Integrale sind immer im Lebesgue-Stieltjesschen Sinne zu verstehen.)

Dabei ist $W(x, y)$ die Wahrscheinlichkeit dafür, dass $B_r = B(\mathbf{r})$ den Wert x und $B_0 = B(0)$ den Wert y aufweist. Setzt man (14) in (13) ein, so erhält man

$$\langle D(B') \rangle = (1/V) \int_V d\tau \int dx W(x, x - B'). \quad (15)$$

Praktisch bedeutet es keine wesentliche Einschränkung, wenn wir im folgenden annehmen, dass die Unebenheiten der Polschuhe einen zweidimensionalen Gauss'schen stochastischen Prozess darstellen. Dann folgt auch (vgl. 5)), dass das Magnetfeld eine Gauss'sche Ver-

teilung hat. Mit den bekannten Beziehungen für eine zweidimensionale Gauss'sche Verteilung $W(x, y)$ mit $\langle x \rangle = \langle y \rangle = 0$

$$W(x, y) = (2\pi\sigma_1\sigma_2\sqrt{1-\varrho^2})^{-1} \exp\left\{\frac{1}{2}(1-\varrho^2)^{-1} \times \right. \\ \left. \times [x^2/\sigma_1^2 + y^2/\sigma_2^2 - 2\varrho xy/\sigma_1\sigma_2]\right\} \quad (16)$$

wobei

$$\sigma_1^2 = \langle x^2 \rangle, \sigma_2^2 = \langle y^2 \rangle, \varrho\sigma_1\sigma_2 = \langle xy \rangle.$$

Damit folgt dann durch elementare Rechnung aus (15):

$$\langle D(B') \rangle = (1/V) \int_V d\tau (\sqrt{2\pi} |\beta(\mathbf{r})|)^{-1} e^{-B'^2/2\beta^2(\mathbf{r})} \quad (17)$$

wobei

$$\beta^2(\mathbf{r}) = \langle [B(\mathbf{r}) - B(0)]^2 \rangle. \quad (18)$$

In einer folgenden Arbeit⁵⁾ werden wir zeigen, dass für alle praktisch wichtigen Fälle die Funktion $\beta(\mathbf{r})$ wie folgt geschrieben werden kann

$$\beta^2(\mathbf{r}) = (z^2 + x^2/2 + y^2/2) \kappa^2 \quad (19)$$

mit

$$\kappa^2 = (2\pi)^3 B_0^2 \int_0^\infty S(k) k^5 e^{-2kz_0} dk \quad (20)$$

wobei B_0 der Mittelwert des Feldes, $2z_0$ der Polschuhabstand und $S(k)$ die Spektraldichte der Polschuh-Randflächen $\zeta(x, y)$ ist ($\langle \zeta(x, y) \rangle_{x, y} = +z_0$ resp. $= -z_0$):

$$S(k) = (1/2\pi)^3 \int_0^\infty K(\varrho) J_0(\varrho k) \varrho d\varrho \quad (21)$$

mit der Korrelationsfunktion $K(\varrho)$

$$K(\varrho) = K(\sqrt{x^2 + y^2}) = \langle \zeta(\xi, \eta) \zeta(\xi + x, \eta + y) \rangle_{\xi, \eta}$$

wobei der Mittelwert über die gesamte Polschuhfläche zu erstrecken ist. (Für eine ausführliche Diskussion vgl. 5).).

Die Ausführung der Integration in Glg. (8) über eine kugelförmige Probe führt auf sehr komplizierte Funktionen, wogegen die Integration über ein Ellipsoid mit den Hauptradien $R_x = R_y = R$ und $R_z = R/\sqrt{2}$ einfach ist und auch für eine kugelförmige Probe genügend genaue Resultate liefert. Durch Einführung von Ellipsoid-

koordinaten $x = Rr \sin \vartheta \cos \psi$, $y = Rr \sin \vartheta \sin \psi$, $z = Rr \cos \vartheta / \sqrt{2}$,
 $d\tau = (R^3/\sqrt{2})r^2 \sin \vartheta dr d\vartheta d\psi$, $0 \leq r \leq 1$, wird

$$\beta = \kappa Rr/\sqrt{2}$$

und damit aus Glg. (17)

$$\begin{aligned} \langle D(B') \rangle &= (3/\kappa R \sqrt{\pi}) \int_0^1 r e^{-B'^2/\kappa^2 r^2 R^2} dr \\ &= (3/2 \kappa R \sqrt{\pi}) \int_1^\infty x^{-2} e^{-x B'^2/\kappa^2 R^2} dx \end{aligned}$$

oder mit $-Ei(-x) = \int_x^\infty (e^{-t}/t) dt$:

$$\langle D(B') \rangle = (3/2 \sqrt{\pi} \kappa R) \{ e^{-B'^2/\kappa^2 R^2} + (B'^2/\kappa^2 R^2) Ei(-B'^2/\kappa^2 R^2) \}. \quad (22)$$

Die Halbwertsbreite beträgt $1,034 \kappa R$, der Funktionsverlauf ist in Fig. 1c dargestellt. Bemerkenswert ist, dass die Linienform im Detail nicht vom Spektrum der Polschuhe abhängig ist, sondern nur von der vom Spektrum der Randflächen abgeleiteten Grösse κ .

15. Linienform in einem stochastischem Magnetfeld bei rotierender Probe.

Verwendet man eine um die y -Achse rotierende Probe⁶⁾ mit dem Zentrum bei x_0, z_0 , so ist das stochastische Feld $B(x, y, z)$ durch seinen Rotationsmittelwert $B^R(P, Z)$

$$B^R(P, Z) = (1/2 \pi) \int_0^\infty B d\varphi \quad (23)$$

$$(x = x_0 + P \cos \varphi, \quad y = Z, \quad z = z_0 + P \sin \varphi)$$

zu ersetzen. Für dieses Feld findet man ⁵⁾ in einer praktisch meist gültigen Approximation (nicht zu grosse Proben) für die Funktion $\beta(\mathbf{r})$ von Glg. (18)

$$\beta^2(\mathbf{r}) = \kappa^2 Z^2/2 + O(\kappa^4 Z^4, \kappa^4 P^4, \kappa^4 Z^2 P^2)$$

mit demselben κ wie in Glg. (20).

Die Integration (17) über eine kugelförmige Probe mit dem Radius R ergibt damit:

$$D(B') = (3/\sqrt{\pi} \kappa R^3) \int_0^R dZ \int_0^{\sqrt{R^2-Z^2}} Z^{-1} e^{-B'^2/\kappa^2 Z^2} P dP.$$

Die Substitution $x = 1/Z^2$ ergibt sofort

$$\langle D(B') \rangle = (3/2 \sqrt{\pi} \kappa R) \{ -(1+B'^2/\kappa^2 R^2) Ei(-B'^2/\kappa^2 R^2) - e^{-B'^2/\kappa^2 R^2} \}.$$

Diese Dichtefunktion divergiert bei $B' = 0$ logarithmisch, erst durch die Faltung (Glg. 2) mit der Linienform in einem homogenen Feld erhält man ein physikalisch sinnvolles, nicht divergentes Resultat. Diese Divergenz zeigt, dass eine bedeutende Verminderung der Einflüsse der Inhomogenität erreicht wurde, da die Divergenz jedoch nur logarithmisch ist, bleiben aber immer noch wesentliche Anteile der Inhomogenitäten. Die Ausführung der Faltung führt auf recht komplizierte Funktionen, i. A. resultieren Linienformen, die in der Umgebung des Maximums sehr schmal sind, aber einen sehr breiten Fuss aufweisen. Solche Linienformen werden experimentell bei sehr hohen Auflösungen oft beobachtet.

2. Liniendeformation durch die zeitliche Instabilität des Magnetfeldes.

21. Einleitung.

Bei der Diskussion der zeitlichen Instabilität des Magnetfeldes können wir uns wiederum auf das B_0 -Feld beschränken, da man durch geeignete experimentelle Massnahmen eine genügend hohe Konstanz des B_1 -Feldes erreichen kann, worauf wir in der folgenden Arbeit noch zurückkommen werden. Dagegen sind die stochastischen Schwankungen des B_0 -Feldes von entscheidender Bedeutung für die maximal erreichbare Auflösung eines Kerninduktionsspektrographen. Im folgenden werden wir zeigen, zu welchen Liniendeformationen ein zeitlich stochastisch variables Feld Anlass gibt und in welchen Grenzen sich die Magnetfeldschwankungen (Magnetfeld-Noise) halten müssen, wenn man eine bestimmte Auflösung erreichen will. Diese Resultate werden z. B. bei der Berechnung eines Magnetfeldstabilisators benötigt⁷⁾.

22. Der Erwartungswert der Magnetisierung in einem stochastischen B_0 -Feld.

Wir führen die Rechnungen auf Grund der Blochschen Gleichungen durch. Für den Fall kleiner B_1 -Felder, der für die hochauflösende Spektroskopie ja allein in Frage kommt, lauten die Blochschen Gleichungen bekanntlich⁸⁾

$$dF/dt + \omega_2 F + i \Delta \omega(t) F = m \quad (1)$$

mit der Lösung

$$F(t) = m \int_{-\infty}^t \exp \left\{ - \int_{\tau}^t (\omega_2 + i \Delta \omega) dT \right\} d\tau \quad (2)$$

mit

$$m = -|\gamma| B_1 M_0$$

$$\omega_2 = 1/T_2$$

$$\Delta\omega(t) = |\gamma| B_0(t) - \omega$$

γ = gyromagnetisches Verhältnis des Kernes

Die Magnetisierung in der y -Richtung ist dann $M_y = \text{Realteil}(Fe^{-i\omega t})$. Das mit γ multiplizierte Magnetfeld $\Delta\omega(t)$ spalten wir nun auf in einen konstanten (resp. zeitlich hinreichend langsam variablen) Anteil $\bar{\omega}$ und in eine stochastische Funktion $g(t)$

$$\Delta\omega(t) = \bar{\omega} + g(t) \quad (3)$$

wobei wir von der Funktion $g(t)$ voraussetzen, dass ihre Verteilungsfunktion Gauss'sch sei. Weiter normieren wir den Mittelwert von g zu Null, $\langle g(t) \rangle = 0$ wobei $\langle \dots \rangle$ wieder den Ensemblemittelwert bedeuten soll. Nun gilt für eine Gauss'sche stochastische Funktion $G(t)$ mit $\langle G \rangle = 0$ bekanntlich immer

$$\langle \exp(iG) \rangle = \exp(-\langle G^2 \rangle / 2).$$

Da mit g auch $G = \int g dt$ eine Gauss'sche stochastische Funktion ist, folgt aus (2) für den Erwartungswert von F

$$\langle F \rangle = m \int_{-\infty}^t \exp \left\{ -(t-\tau) (\omega_2 + i\bar{\omega}) - \left\langle \left(\int_{\tau}^t g(T) dT \right)^2 \right\rangle / 2 \right\} d\tau.$$

Für einen Gauss'schen Prozess gilt weiter

$$\langle g(t_1) g(t_2) \rangle = R(t_1 - t_2)$$

wobei $R(t) = R(-t)$ die Autokorrelationsfunktion von $g(t)$ ist.

$$R(t) = \lim_{T \rightarrow \infty} (1/2T) \int_{-T}^T g(s) g(s+t) ds.$$

Damit findet man nach einer kleinen Umformung für den Erwartungswert von F

$$\langle F(t) \rangle = m \int_0^{\infty} \exp \left\{ -\omega_2 s - i\bar{\omega} s - \int_0^s dx \int_0^x R(y) dy \right\} ds. \quad (4)$$

Gemäss dieser Beziehung ist es also bei Kenntnis des Spektrums der Magnetfeldstörungen leicht möglich, den Erwartungswert der Magnetisierung zu berechnen. Wir wollen hier nur zwei wichtige Spezialfälle genauer diskutieren.

a) *Spezialfall, dass der Magnetfeldnoise „weiss“ ist.* Ist die Spektraldichte des Magnetfeldnoise bis zu einer gewissen hohen Frequenz ω^* konstant, so findet man aus Glg. (4):

$$\langle F \rangle = \frac{m}{i\omega + \omega_2 + \sigma^2/4B} \quad (5)$$

wobei σ^2/B die Varianz von $g(t)$ pro Einheit der Bandbreite B ist. Eine genauere Diskussion zeigt, dass diese Formel gültig ist, falls $\omega^* \gg \bar{\omega}$, $\omega^* \gg \omega_2$, $\omega^* \gg \sigma^2/4B$. Somit zeigt im Fall von *weissem magnetischem Noise* der Erwartungswert der Magnetisierung keine Liniendeformation, dagegen tritt aber eine Linienverbreiterung von ω_2 auf $\omega_2 + \sigma^2/4B$ auf.

b) *Spezialfall, dass der Magnetfeldnoise sehr schmalbandig ist.* Ist der Magnetfeldnoise beinahe monochromatisch mit der Zentrumsfrequenz ω_0 , so ergibt die Auswertung von (4):

$$\langle F \rangle = m e^{-\sigma^2/\omega_0^2} \sum_{n=-\infty}^{\infty} I_n(\sigma^2/\omega_0^2) \frac{1}{\omega_2 + i(\bar{\omega} + n\omega_0)} \quad (6)$$

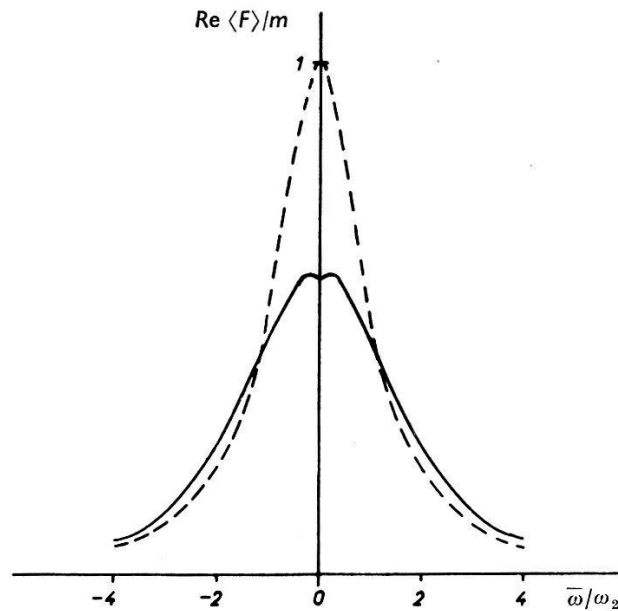


Fig. 2.

Erwartungswert der Linienform eines Absorptionssignals, falls der Magnetfeldnoise beinahe monochromatisch ist. (Zentrumsfrequenz ω_0 , Streuung des Noise σ , $\omega_2 = \omega_2 = \sigma$.) Die gestrichelte Kurve ist die entsprechende Linienform ohne Magnetfeldnoise.

wobei I_n die modifizierten Besselschen Funktionen sind und $\sigma^2 = \langle g^2 \rangle$ die Varianz des Noise bedeutet. Dieser Fall zeigt, dass sehr beträchtliche Liniendeformationen auftreten können. Fig. 2 zeigt als Beispiel die Liniendeformation eines Absorptionssignals, falls $\sigma = \omega_0 = \omega_2$ ist.

23. Zulässige stochastische Schwankungen des Magnetfeldes.

Die Betrachtungen im vorangegangenen Kapitel erlauben die Berechnung der zu erwartenden Linienform bei einer bestimmten Spektraldichte der Magnetfeldschwankungen. Experimentell ist aber meist nicht die gesamte Spektraldichte in Funktion der Frequenz bekannt, so dass es wertvoll ist, andere Kriterien der für ein bestimmtes Auflösungsvermögen des Spektrographen zulässigen Magnetfeldschwankungen zu besitzen.

Als Kriterium für die Güte eines Kernresonanzsignals wählen wir den Ensemblemittelwert des totalen quadratischen Fehlers:

$$f^2 = \left\langle \int_{-\infty}^{\infty} |F(t) - G(t)|^2 dt \right\rangle / \int_{-\infty}^{\infty} |F(t)|^2 dt \quad (1)$$

wobei $F(t)$ das hypothetische Kernresonanzsignal in Abwesenheit der Magnetfeldschwankungen und $G(t)$ das tatsächlich beobachtete Signal ist. Im Gegensatz zu Kap. 22 berücksichtigen wir nun auch, dass üblicherweise zur Aufnahme des Spektrums das B_0 -Feld*) zeitlich variiert wird. Der Einfachheit halber nehmen wir an, dass die absichtliche, nicht stochastische Magnetfeldvariation durch einen *linearen* Sweep erzeugt werde, wobei wir der Sweepgeschwindigkeit im Verlauf der Rechnung keinerlei Einschränkungen auferlegen. Daher setzen wir das Magnetfeld $B_0 = \Delta \omega(t) / |\gamma|$ wie folgt an:

$$\Delta \omega(t) = at + S(t) + p \quad (2)$$

wobei a die Sweepgeschwindigkeit, $S(t)$ das stochastisch schwankende Magnetfeld und p ein adjustierbarer Parameter sei. Ist der Zweck des Kernresonanzexperimentes eine absolute Messung der Lage einer Linie, so ist $p = 0$ zu setzen. Interessiert man sich dagegen lediglich für die relative Lage der einzelnen Kernresonanzlinien zueinander, so erlaubt eine optimale Bestimmung des Parameters p eine solche Zentrierung des Kernresonanzspektrums, dass der Fehler f möglichst klein wird. Diese Zentrierung des Spektrums entspricht genau dem Vorgehen in der praktischen Spektroskopie (z. B. bei Anwendungen auf chemische Probleme), wenn das Spektrum z. B. durch eine Seitenbandtechnik ausgemessen wird. Die Bloch'schen Gleichungen für F resp. G lauten mit Glg. (22.1) somit:

$$dF/dt + \omega_2 F + at F = m \quad (3)$$

$$dG/dt + \omega_2 G + at G + S(t) G + p G = m. \quad (4)$$

*) Man könnte auch die Senderfrequenz zeitlich variieren. Dieser Fall ist nicht ohne weiteres auf den behandelten zurückzuführen, liefert aber für kleine Signalfehler dieselben Schlussresultate.

Eine Fouriertransformation dieser Gleichungen erweist sich als bequem. Überstrichene Grössen bedeuten im folgenden immer die Fouriertransformierten, z. B.

$$\bar{F}(\omega) = (1/2 \pi)^{1/2} \int_{-\infty}^{\infty} e^{i \omega t} F(t) dt. \quad (5)$$

Damit erhält man aus (3):

$$d\bar{F}/d\omega + (\omega_2 - i \omega) \bar{F}/a = \sqrt{2 \pi} m \delta(\omega)/a$$

mit der Lösung

$$\bar{F}(\omega) = \sqrt{2 \pi} (m/a) \exp \{ - \omega \omega_2/a + i \omega^2/2a \} U(\omega)$$

wobei

$$U(\omega) = 0 \text{ für } \omega < 0, \quad U(\omega) = 1 \text{ für } \omega > 0. \quad (6)$$

Aus (4) erhält man

$$d\bar{G}/d\omega + (\omega_2 - i \omega) \bar{G}/a = \sqrt{2 \pi} m \delta(\omega)/a - \\ - (i/a \sqrt{2 \pi}) \int_{-\infty}^{\infty} \bar{G}(\omega - x) \{ \bar{S}(x) + \sqrt{2 \pi} p \delta(x) \} dx. \quad (7)$$

Nehmen wir an, dass der Signalfehler f hinreichend klein sei, so dürfen wir die Integrodifferentialgleichung (7) iterieren und nach dem ersten Iterationsschritt abbrechen. In dieser Näherung ist dann der Signalfehler f linear abhängig von $S(t)$, d. h. ist der Fehler bei einer bestimmten Schwankungsfunktion $S(t)$ gleich f , so ist der Fehler bei $\kappa S(t)$ gleich κf (κ reelle Zahl). In höherer Näherung ist der Fehler eine nichtlineare Funktion von S . Die nullte Näherung von Glg. (7) ist $G(\omega) = F(\omega)$, somit die erste Näherung

$$d\bar{G}/d\omega + (\omega_2 - i \omega) \bar{G}/a = \sqrt{2 \pi} m \delta(\omega)/a - (i/a \sqrt{2 \pi}) \int_{-\infty}^{\infty} \bar{F}(\omega - x) \times \\ \times \{ \bar{S}(x) + \sqrt{2 \pi} p \delta(x) \} dx. \quad (8)$$

Die Integration von Glg. (8) kann sofort ausgeführt werden und ergibt nach Einsetzen von Glg. (6) mit $\bar{G}(\omega) - \bar{F}(\omega) = A(\omega) + pB(\omega)$

$$A(\omega) = -i(m/a^2) e^{-\omega \omega_2/a + i \omega^2/2a} \int_{-\infty}^{\omega} du \int_{-\infty}^u dx \bar{S}(x) e^{x \omega_2/a + i x^2/2a - i u x/a} \quad (9)$$

$$B(\omega) = -i \sqrt{2 \pi} (m/a^2) e^{-\omega \omega_2/a + i \omega^2/2a} \omega U(\omega). \quad (10)$$

Nach dem Parsevalschen Theorem gilt

$$\int_{-\infty}^{\infty} |F(t) - G(t)|^2 dt = \int_{-\infty}^{\infty} |A(\omega) + pB(\omega)|^2 d\omega = \alpha + 2p\gamma + p^2\beta \quad (11)$$

mit

$$\alpha = \int_{-\infty}^{\infty} |A(\omega)|^2 d\omega \quad (12)$$

$$\beta = \int_{-\infty}^{\infty} |B(\omega)|^2 d\omega = \pi m^2 / (2\omega_2^3 a) \quad (13)$$

$$\gamma = \Re \int_{-\infty}^{\infty} A(\omega) B(\omega)^* d\omega. \quad (14)$$

Der Ausdruck (11) stellt den quadratischen Fehler in einem einzelnen Ensemblemitglied dar und hat bei $p = -\gamma/\beta$ den minimalen Wert von $\alpha - \gamma^2/\beta$. Da β keine stochastische Funktion ist, findet man für den Ensemblemittelwert des quadratischen Fehlers bei *optimaler Zentrierung*,

$$f^2 = \langle \alpha \rangle / \eta - \langle \gamma^2 \rangle / \beta \eta \quad (15)$$

mit der Normierungskonstanten η :

$$\eta = \int_{-\infty}^{\infty} |F(t)|^2 dt = \int_{-\infty}^{\infty} |\bar{F}(\omega)|^2 d\omega = \pi m^2 / (\omega_2 a) \quad (16)$$

während *ohne Zentrierung* ($p = 0$) der quadratische Fehler grösser ist und

$$f^2 = \langle \alpha \rangle / \eta \quad (17)$$

beträgt.

Zur Berechnung der Ensemblemittelwerte von α resp. von γ^2 benötigt man die Ensemblemittelwerte $\langle \bar{S}(\omega_1) \bar{S}(\omega_2)^* \rangle$ resp. $\langle \bar{S}(\omega_1) \bar{S}(\omega_2) \rangle$, welche durch Fouriertransformation leicht berechnet werden können. Z. B. ist

$$\langle \bar{S}(\omega_1) \bar{S}(\omega_2)^* \rangle = (1/2\pi) \int_{-\infty}^{\infty} dt_1 \int_{-\infty}^{\infty} dt_2 e^{i\omega_1 t_1 - i\omega_2 t_2} \langle S(t_1) S(t_2) \rangle.$$

Für einen stationären Prozess ist die Korrelationsfunktion $K(t_1 - t_2) = \langle S(t_1) S(t_2) \rangle$ nur von der Differenz $t_1 - t_2$ abhängig, so dass wir nach einer Variablentransformation schreiben können:

$$\langle \bar{S}(\omega_1) \bar{S}(\omega_2)^* \rangle = (1/4\pi) \int_{-\infty}^{\infty} dv e^{iv(x_1 - x_2)/2} \int_{-\infty}^{\infty} du e^{iu(x_1 + x_2)/2} K(u).$$

Das erste Integral ist die δ -Funktion, das zweite Integral ist nach dem Satz von Wiener-Khintchine²⁾¹⁰⁾ die Spektraldichte $P(\omega)$ von $S(t)$

$$P(\omega) = \sqrt{2\pi} \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{2T} |\bar{S}(\omega)|^2$$

somit wird:

$$\langle \bar{S}(\omega_1) \bar{S}(\omega_2)^* \rangle = \sqrt{2\pi} \delta(\omega_1 - \omega_2) P(\omega_1). \quad (18)$$

Genau analog findet man:

$$\langle \bar{S}(\omega_1) \bar{S}(\omega_2) \rangle = \sqrt{2\pi} \delta(\omega_1 + \omega_2) P(\omega_1). \quad (19)$$

Mit Hilfe von (9), (10), (12), (14), (18), (19) können nun die Grössen $\langle \alpha \rangle$ und $\langle \gamma^2 \rangle$ berechnet werden. Es ist dies eine längere, völlig elementare Rechnung, die hier übergangen sei. Das Resultat ist:

$$\langle \alpha \rangle / \eta = (1/2\pi) \cdot 4 \int_0^\infty \frac{P(\omega) d\omega}{4\omega_2^2 + \omega^2} \quad (20)$$

$$\langle \gamma^2 \rangle / \beta \eta = (1/2\pi) \cdot 4 \int_0^\infty \frac{P(\omega)}{4\omega_2^2 + \omega^2} C(\omega) e^{-2\omega\omega_2/a} d\omega \quad (21)$$

mit

$$C(\omega) = \frac{\omega_2^2}{a} \operatorname{Re} \left\{ \omega + \frac{a}{2\omega_2 + i\omega} + \frac{a}{2\omega_2} \right\} \left\{ \frac{1}{2\omega_2} + \frac{1}{2\omega_2 - i\omega} + \frac{2\omega_2 - i\omega}{2i\omega\omega_2} (1 - \exp[-i\omega^2/a]) \right\}. \quad (22)$$

Somit wird der mittlere quadratische Fehler ohne Zentrierung gleich

$$f^2 = (1/2\pi) \cdot 4 \int_0^\infty \frac{P(\omega) d\omega}{4\omega_2^2 + \omega^2} \quad (23)$$

während für optimale Zentrierung der Fehler sich berechnet zu

$$f^2 = (1/2\pi) \cdot 4 \int_0^\infty \frac{P(\omega)}{4\omega_2^2 + \omega^2} \{1 - C(\omega) e^{-2\omega\omega_2/a}\} d\omega. \quad (24)$$

Mit Zentrierung ist der Fehler abhängig von der Sweepgeschwindigkeit a , den kleinsten Fehler erreicht man bei sehr grossen Sweepgeschwindigkeiten, im Grenzfall $a \rightarrow \infty$ findet man:

$$f^2 = (1/2\pi) \cdot 3 \int_0^\infty \frac{P(\omega)}{4\omega_2^2 + \omega^2} \cdot \frac{\omega^2}{4\omega_2^2 + \omega^2} d\omega. \quad (25)$$

Fig. 3 zeigt die Auswertung dieser Relationen, falls $P(\omega)$ nur eine einzige Frequenz ω_0 enthält

$$P(\omega) = \sigma^2 \sqrt{2\pi} [\delta(\omega + \omega_0) + \delta(\omega - \omega_0)]/2 \quad (26)$$

mit der Streuung $\sigma^2 = \langle S(t)^2 \rangle$. Da sich f^2 additiv aus den einzelnen Anteilen der verschiedenen Frequenzen zusammensetzt, kann für ein bestimmtes Powerspektrum $P(\omega)$ der Magnetfeldschwankungen der zugehörige Signalfehler sofort berechnet werden.

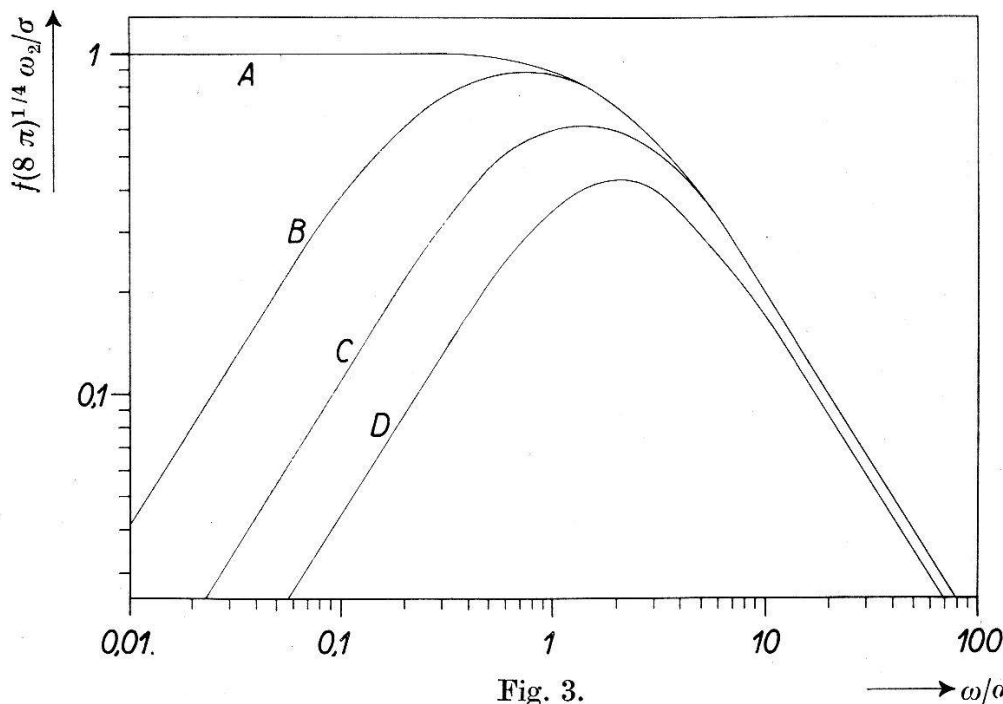


Fig. 3.

Fehler eines Kernresonanzsignals, falls das Powerspektrum des Magnetfeldnoise nur bei der Frequenz ω nicht verschwindet und die Streuung σ aufweist. (Vgl. Glg. 23—26.) $T_2 = 1/\omega_2$ ist die Relaxationszeit, a die Sweepgeschwindigkeit (vgl. Glg. 23—2).

Kurve A: ohne Zentrierung (absolute Messung!)

Kurve A: mit Zentrierung, $a \rightarrow 0$

Kurve C: mit Zentrierung, $a = \omega_2^2$

Kurve B: mit Zentrierung, $a = \omega_2^2/4$

Kurve D: mit Zentrierung, $a \rightarrow \infty$

(Im Falle B treten erstmals keine Einschwingvorgänge (Wiggels) mehr auf.)

In Fig. 3 ist in logarithmischer Darstellung der Fehler gegen die Kreisfrequenz ω_0 aufgetragen. Kurve A gibt den Fehler ohne Zentrierung, wie ersichtlich sind die Anforderungen der Magnetfeldstabilität bei tiefen Frequenzen sehr hoch. Für einen bestimmten Fehler ist in allen Fällen (A, B, C und D) für Kreisfrequenzen $\omega > 2 \omega_2$ eine Zunahme der Streuung σ der Magnetfeldschwankungen von 6dB/Octave mit zunehmender Frequenz zulässig. Kurve D gilt für sehr grosse Sweepgeschwindigkeiten und optimale Zentrierung. In diesem Falle ist ausserdem für $\omega < 2 \omega_2$ für konstanten Fehler eine Vergrösserung von σ um 6d B/Octave mit abnehmender Frequenz zulässig. Die Kurven B resp. C sind für Sweepgeschwindigkeiten von $a = \omega_2^2/4$ resp. $a = \omega_2^2$ und für den Fall optimaler Zentrierung gültig, somit ist für $a = \omega_2^2$ der Fehler bereits nahe dem theoretisch möglichen Minimum.

Zusammenfassend können wir also feststellen:

1. Bei absoluten Messungen (d. h. ohne Zentrierung) ist der quadratische Signalfehler durch die Magnetfeldschwankungen streng unabhängig von der Sweepgeschwindigkeit.

2. Bei Relativmessungen kann durch geeignetere Zentrierung des Spektrums der Signalfehler vermindert werden. Den kleinsten Signalfehler erreicht man dann bei unendlicher Sweepgeschwindigkeit, doch unterscheidet sich der Fehler bei einer Sweepgeschwindigkeit von $a = \omega_2^2$ nur wenig von diesem Minimum. Da bei Sweepgeschwindigkeiten von $a > \omega_2^2/4$ Einschwingvorgänge⁸⁾ (Wiggels) auftreten, die die Interpretation eines Spektrums ausserordentlich erschweren, wird man nicht mit unnötig hohen Sweepgeschwindigkeiten arbeiten.

3. Zur Frage der besten Messtechnik der Kernresonanz.

Es sei noch kurz auf die Frage eingegangen, durch welche Technik eines Kernresonanzexperimentes die optimale Information über ein Kernspinsystem gewonnen werden kann. Als Störquellen seien dabei lediglich stochastische zeitliche Schwankungen des Magnetfeldes und das Johnson- und Shotrauschen des elektronischen Eingangskreises in Betracht gezogen. Dagegen sei das Magnetfeld als exakt homogen vorausgesetzt und es sei ausdrücklich erwähnt, dass die meisten der folgenden Resultate in einem wesentlich inhomogenen Magnetfeld unrichtig werden. Weiter setzen wir voraus, dass der Experimentator die stochastischen Magnetfeldschwankungen weder messen noch beeinflussen könne, und dass bei den verschiedenen zu vergleichenden Methoden die Rauschleistung und der fillingfactor dieselben seien. Das Kernspinsystem sei durch ein System von linearen Differentialgleichungen beschrieben, die den Blochschen Gleichungen analog sind, aber wesentlich komplizierter sein dürfen. Die durch das Experiment zu beschaffende Information sind dann die Konstanten, die zu diesem System von Differentialgleichungen gehören, das seiner prinzipiellen Struktur nach bekannt sei.

Bei der Diskussion dieser Fragen sind zwei Begriffe genau zu unterscheiden: der *Informationsgehalt* und der *Fehler* eines Signals. Information verstehen wir dabei im Sinne von SHANNON⁹⁾, dagegen sei der Fehler als ein Mass (z. B. die mittlere quadratische Abweichung) für den Unterschied des Signals mit den Störeinflüssen und dem hypothetischen Signal ohne Störeinflüsse definiert. Ist der Informationsgehalt eines Signals klein, so ist notwendig der Fehler des Signals gross, wobei aber die Umkehrung nicht wahr zu sein

braucht*). Mit Hilfe der Informationstheorie⁹⁾ und Methoden der mathematischen Statistik²⁾¹⁰⁾ können unter den obigen Voraussetzungen folgende Sätze bewiesen werden:

a) Der optimale Informationsgehalt eines Kernresonanzsignals ist ausschliesslich durch das thermische Rauschen des Eingangskreises bestimmt. Diese optimale Information kann durch die stationäre Messmethodik erreicht werden.

b) Verschiedene Messmethoden, die Signale mit demselben Informationsgehalt liefern, können verschiedene Signalfehler ergeben.

c) Durch realisierbare nichtlineare Filter ist es bei jeder Messmethode, die die maximale Information ergibt, möglich, den durch das schwankende Magnetfeld bewirkten Anteil des Signalfehlers völlig zu eliminieren. Falls das Spektrum der Magnetfeldschwankungen im wesentlichen weiss ist, kann durch lineare Filter keine Verbesserung des durch den magnetischen Noise bedingten Signalfehlers erreicht werden.

Diese Resultate sind für die hochauflösende Kernresonanzspektroskopie von einiger Bedeutung, da dabei oft die maximal erreichbare Auflösung durch das zeitlich schwankende Magnetfeld bestimmt wird.

Der Beweis der obigen Sätze ergibt keinerlei Hinweise, auf welche Weise eine Messmethode abgeändert werden könnte, um einen kleineren Signalfehler zu erhalten. Dieser Sachverhalt war ja zu erwarten, da wir bis heute keine allgemeine Theorie der nichtlinearen elektronischen Filter besitzen. Dagegen ist es für den hypothetischen Fall, dass man das thermische Eingangsrauschen vernachlässigen kann, nicht schwer, Methoden anzugeben, die die Elimination des Signalfehlers ermöglichen. Z. B. erhält man bei der stationären Methode ein trägerfrequentes Signal, das gleichzeitig amplituden- und frequenzmoduliert ist. Sowohl durch AM- als auch durch FM-Demodulation kann man ein Absorptionssignal des Kernspinsystems erhalten, die aber eine voneinander verschiedene funktionelle Abhängigkeit von den Schwankungen des Magnetfeldes B_0 zeigen. Durch gleichzeitige Anwendung der beiden Demodulationsarten und durch eine geeignete, nichtlineare Kombination der beiden Signale kann ein fehlerfreies Absorptionssignal erhalten werden. Eine elektronische Einrichtung, die dies ermöglicht, ist in diesem Fall angebar, aber ziemlich kompliziert. Ausserdem ist die erwähnte Voraussetzung, dass kein thermisches Rauschen zu berücksichtigen sei, sehr wesentlich und die Mitberücksichtigung des Johnson-Rauschens er-

*) Jedes nichtsinguläre Filter ändert den Signalfehler, nicht aber den Informationsgehalt.

gäbe eine ganz wesentliche Komplikation bei der Konstruktion eines nichtlinearen Filters. Eine praktische Konstruktion eines fehlervermindernden nichtlinearen Filters erscheint uns zur Zeit als kaum möglich; die Ausführungen dieses Kapitels sollten lediglich dazu dienen, einige Begriffe des Signalfehlers in Kerninduktionsexperimenten klarzustellen.

Ich danke dem Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der Wissenschaften (Projekt Nr. 201 und 721) und der Firma F. Hoffmann-La Roche & Cie. AG., Basel für die Unterstützung dieser Arbeit. Herrn Prof. Hs. H. GÜNTARD bin ich für viele Diskussionen zu Dank verpflichtet.

Literaturverzeichnis.

- ¹⁾ F. BLOCH, Phys. Rev. **70**, 460 (1946).
 - ²⁾ J. L. DOOB, Stochastic Processes (New York 1953).
 - ³⁾ H. PFEIFFER, Z. angew. Physik **7**, 389 (1955).
 - ⁴⁾ B. VAN DER POL und H. BREMMER, Operational Calculus, S. 79 (Cambridge 1955).
 - ⁵⁾ H. PRIMAS und Hs. H. GÜNTARD, Helv. Phys. Acta, **30**, 331 (1957).
 - ⁶⁾ Die Verwendung einer rotierenden Probe in Kernresonanzexperimenten zur partiellen Eliminierung der Magnetfeldinhomogenitäten wurde von H. Y. CARR, Thesis, Harvard University 1952, und von F. BLOCH, W. A. ANDERSON, J. T. ARNOLD, Phys. Rev. **94**, 497 (1954) vorgeschlagen.
 - ⁷⁾ Rev. Sci. Instr., im Druck, **28**, (July 1957).
 - ⁸⁾ Vgl. z. B. B. A. JACOBSON, R. K. WANGSNESS, Phys. Rev. **73**, 942 (1948).
 - ⁹⁾ C. E. SHANNON, The Mathematical Theory of Communication (Urbana 1949).
 - ¹⁰⁾ N. WIENER, Extrapolation, Interpolation and Smoothing of Stationary Time Series (J. Wiley 1950).
-