第 31 卷 第 9 期 物 理 学 报 Vol. 31, No. 9
1982 年 9 月 ACTA PHYSICA SINICA Sept., 1982

弱耦合自旋 1/2 二核系统二维动态 NMR 谱

黄 永 仁
(华东师范大学物理系)
1981 年 9 月 23 日收到

提 要

二维动态 NMR 谱通常可由三脉冲实验得到. 但如果核系统有标量耦合，就有可能混淆实验所得的信息. 本文在 Liouvelle 空间中求出二核弱耦合系统的二维理论动态谱，给出 $AX(I=1/2)$ 系统中的密度矩阵的解析解. 文中指出: (1)在梯度脉冲作用之后,密度矩阵将留下 z 分量、零量子相干和双量子相干. (2)标量耦合与交换作用、弛豫作用的影响不同. 前者只对零量子相干及双量子相干有贡献. 如果实验得当，有希望消除标量耦合对动态谱的干扰.

理论上的二维核磁共振谱可用密度矩阵求出[1]. 1963 年 Fano 提出在 Liouvelle 空间解 von-Neumann 方程[2]之后,他的方法已被用在散射中的弛豫作用及光泵等问题[3], 并得到良好的结果. 它也可以用来计算 NMR 谱[4]. 在 Liouvelle 空间内,超算符可简化为一般算符. 密度矩阵具有角动量性质,它在 Liouvelle 空间中表现为一个矢量. 这样的表示使得运算可以用普通代数的方法处理而无需进行繁琐的对易计算，从而使二维 NMR 谱的计算机模拟很方便.

一般说来，动态 NMR 谱考虑的是分子内或 (和) 分子间弛豫及核交换对谱的影响. 在一维谱中,有两种方法可用于不同的速度范围. 一是线型分析法,它测量的速度范围约为 $10^{-3}s^{-1}$ 的数量级. 在 NMR 的时标看来称为快交换范围. 另一种是自旋饱和法. 它测量的是慢交换速度,约在 10^{-2}—$10s^{-1}$ 的范围内[5]. 线型理论证明，在结合点附近的线型变化对核交换过程最灵敏,测量精度也高. 但是在化学位移较大时,交换加宽后的谱线强度极弱,所得的知识的精度很差[6]. 自旋饱和法可克服此缺点[7], 但技术上要求比较复杂.

二维谱当然也有线型和化学位移的变化. 但在慢交换的情况下，它可以用类似于互相关联谱的形式给出弛豫和核交换的信息并可直接给出交换矩阵[8], 从而弥补了上述缺陷还增加了新的内容. 本文将从理论上探讨二维动态谱各峰强度随混合时间变化的规律.

通常二维动态谱是用三脉冲(90°)实验取得,如图 1 所示.

第一个脉冲与第二个脉冲之间称为准备期，时间间隔为 t_1. 第二个脉冲与第三个脉冲之间称为混合期,间隔为 τ_m. 在第三个脉冲之后采样，得到 FID. 这段时期称为检测

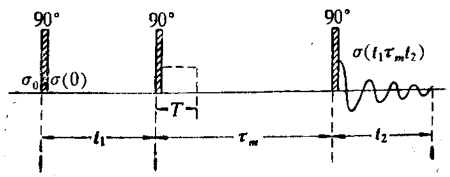

图1 三脉冲实验

期,间隔为 t_2. 准备期与检测期通常比混合期短得多(即 $t_1,t_2\ll\tau_m$). 改变 t_1, 重复做实验,可得一组位相周期变化的 FID. 经两次傅氏变换后即可得到二维谱.

核交换作用在慢速度极限的情况下,主要在混合期中出现. 弛豫将在整个实验内起作用. 在混合期中为了消除无用的横向磁化而加入一个长度为 T 的梯度脉冲.

设外磁场指向 z 轴. 射频场为线偏振沿 y 轴. 开始时自旋系统处于热平衡状态. 这时密度矩阵正比于系统总磁化的 z 分量,

$$\sigma_0\propto F_z=\sum_i I_{zi}. \tag{1}$$

假定脉冲的宽度足够狭,在数学上可用 δ 函数表示. 那么它的作用就相当于一个转动[9]. 把 90° 脉冲超算符记作 $\hat{R}_y(\pi/2)$. 如果在脉冲作用前密度矩阵为 $\sigma(t_0)$, 则在脉冲作用后就变成

$$\sigma(t)=\hat{R}_y\left(\frac{\pi}{2}\right)\sigma(t_0). \tag{2}$$

一般转动矩阵为已知[10],只要化到 Liouvelle 空间上就行. 在两个脉冲之间, 密度矩阵随时间的变化满足 von-Neumann 方程

$$\frac{d}{dt}[\sigma(t)-\sigma_0]=-i\hat{L}[\sigma(t)-\sigma_0], \tag{3}$$

式中

$$\hat{L}=\hat{\mathscr{H}}_0-i\hat{\Gamma}-i\hat{\Sigma}. \tag{4}$$

这里 $\hat{\mathscr{H}}_0$ 为系统哈密顿超算符,它可根据定义[11]由下列关系式求出:

$$\sum_{mn}\mathscr{H}_{kl,mn}\sigma_{mn}=\sum_{\nu}(\mathscr{H}_{k\nu}\sigma_{\nu l}-\sigma_{k\nu}\mathscr{H}_{\nu l}). \tag{5}$$

$\mathscr{H}_{kl,mn}$ 为哈密顿的超矩阵元而 $\mathscr{H}_{k\nu}$ 为其普通矩阵元. $\hat{\Gamma}$ 为弛豫超算符,它可由Redfield 理论[12]求得

$$\begin{aligned}\Gamma_{\alpha\alpha'\beta\beta'}=\frac{1}{2}\Big[&J_{\alpha\beta\alpha'\beta'}(\omega_{\beta'}-\omega_{\alpha'})+J_{\alpha\beta\alpha'\beta'}(\omega_\beta-\omega_\alpha)\\&-\delta_{\alpha\beta}\sum_\gamma J_{\beta'\gamma\alpha'\gamma}(\omega_{\beta'}-\omega_{\gamma'})-\delta_{\alpha'\beta'}\sum_\gamma J_{\alpha\gamma\beta\gamma}(\omega_\alpha-\omega_\beta)\Big].\end{aligned} \tag{6}$$

这里

$$J_{\alpha\beta\alpha'\beta'}(\omega)=\int_{-\infty}^{\infty}\overline{\mathscr{H}^T(t)_{\alpha\beta}[\mathscr{H}^T(t-\tau)]^+_{\beta'\alpha'}}e^{-i\omega\tau}d\tau. \tag{6a}$$

最后,核交换超矩阵 $\hat{\Sigma}$ 由下列方程决定[13]:

$$\hat{\Sigma}\sigma=k[K\sigma K^{-1}-\sigma], \tag{7}$$

式中 k 为交换常数，K 为交换矩阵。

注意到 $t_1, t_2 \ll \tau_m$，在慢交换极限下，核交换作用在演变期及检测期内可以略去。那么，在这些期间内

$$\hat{\hat{L}}_0 = \hat{\hat{\mathscr{H}}}_0 - i\hat{\hat{\Gamma}}. \tag{8}$$

把(4)到(8)式代入(3)式并根据开始条件(1)和(2)式，解方程后即得检测期中的密度矩阵

$$\begin{aligned}&\sigma(t_1, \tau_m, t_2)\\&= e^{-i\hat{\hat{L}}_0 t_2}\hat{\hat{A}}e^{-i\hat{\hat{L}}_0 t_1}\sigma(0) - [e^{-i\hat{\hat{L}}_0 t_2}\hat{\hat{A}}e^{-i\hat{\hat{L}}_0 t_1} - e^{-i\hat{\hat{L}}_0 t_2}(\hat{\hat{A}} - I) + I]\sigma_0.\end{aligned} \tag{9}$$

而

$$\hat{\hat{A}} = \hat{\hat{R}}_y\left(\frac{\pi}{2}\right)e^{-i\hat{\hat{L}}\tau_m}\hat{\hat{P}}\hat{\hat{R}}_y\left(\frac{\pi}{2}\right), \tag{10}$$

I 为单位超矩阵，$\hat{\hat{P}}$ 为消除横向分量的超算符．(9) 式的第二项只对轴峰有贡献[1]与我们将要讨论的二维谱无关，可以不予考虑．这样，我们有

$$\sigma(t_1, \tau_m, t_2) = e^{-i\hat{\hat{L}}_0 t_2}\hat{\hat{A}}e^{-i\hat{\hat{L}}_0 t_1}\sigma(0). \tag{11}$$

被测的 FID 讯号为

$$M^+ = \mathrm{Tr}[F^+\sigma(t_1\tau_m t_2)], \tag{12}$$

$$F^+ = F_x + iF_y. \tag{13}$$

将(12)式对 t_1 和 t_2 作两次傅氏变换后，可得相应的二维动态谱，其谱线强度的矩阵元为

$$I_{kl,mn} = F^+_{lk}A_{kl,mn}\sigma(0)_{mn}. \tag{14}$$

它表示相应于能级 k, l 间及 m, n 间的两个跃迁 ω_1 与 ω_2 所对应的二维谱线强度。

对于 $I=1/2$ 的 AX 二核系统，在弱耦合的情况下在希耳伯特空间的基矢为 $\alpha\alpha$, $\alpha\beta$, $\beta\alpha$, $\beta\beta$. 根据(1)式，平衡态密度矩阵在 Liouvelle 空间为

$$\sigma_D^+ = [100-1\ 0000\ 0000\ 0000]. \tag{15}$$

90° 脉冲经计算后可得

$$\left(\hat{\hat{R}}_y\left(\frac{\pi}{2}\right)\right) = \frac{1}{4}\times\left|\begin{array}{c|c|c|c|c|c|c|c|c|c|c|c|c|c|c|c}
1 & 1 & 1 & 1 & 1 & 1 & -1 & -1 & -1 & -1 & -1 & -1 & -1 & -1 & 1 & 1\\ \hline
1 & 1 & 1 & 1 & -1 & -1 & 1 & -1 & 1 & -1 & -1 & 1 & -1 & 1 & -1 & -1\\ \hline
1 & 1 & 1 & 1 & -1 & -1 & -1 & 1 & -1 & 1 & 1 & -1 & 1 & -1 & -1 & -1\\ \hline
1 & 1 & 1 & 1 & 1 & 1 & 1 & 1 & 1 & 1 & 1 & 1 & 1 & 1 & 1 & 1\\ \hline
1 & -1 & -1 & 1 & 1 & 1 & -1 & 1 & 1 & -1 & -1 & 1 & 1 & -1 & -1 & -1\\ \hline
1 & -1 & -1 & 1 & 1 & 1 & 1 & -1 & -1 & 1 & 1 & -1 & -1 & 1 & -1 & -1\\ \hline
1 & -1 & 1 & -1 & 1 & -1 & 1 & -1 & -1 & -1 & 1 & 1 & 1 & -1 & -1 & 1\\ \hline
1 & 1 & -1 & -1 & -1 & 1 & -1 & 1 & -1 & -1 & 1 & 1 & -1 & 1 & -1 & 1\\ \hline
1 & -1 & 1 & -1 & -1 & 1 & -1 & -1 & 1 & -1 & 1 & -1 & 1 & 1 & 1 & -1\\ \hline
1 & 1 & -1 & -1 & 1 & -1 & -1 & -1 & -1 & 1 & -1 & 1 & 1 & 1 & 1 & -1\\ \hline
1 & 1 & -1 & -1 & 1 & -1 & 1 & 1 & 1 & -1 & 1 & -1 & -1 & -1 & 1 & -1\\ \hline
1 & -1 & 1 & -1 & -1 & 1 & 1 & 1 & -1 & 1 & -1 & 1 & -1 & -1 & 1 & -1\\ \hline
1 & 1 & -1 & -1 & -1 & 1 & 1 & -1 & 1 & 1 & -1 & -1 & 1 & -1 & -1 & 1\\ \hline
1 & -1 & 1 & -1 & 1 & -1 & -1 & 1 & 1 & 1 & -1 & -1 & -1 & 1 & -1 & 1\\ \hline
1 & -1 & -1 & 1 & -1 & -1 & 1 & 1 & -1 & -1 & -1 & -1 & 1 & 1 & 1 & 1\\ \hline
1 & -1 & -1 & 1 & -1 & -1 & -1 & -1 & 1 & 1 & 1 & 1 & -1 & -1 & 1 & 1
\end{array}\right| \tag{16}$$

横向磁化消除超算符 $\hat{\hat{P}}$ 在 Liouvelle 空间的矩阵为

$$(\hat{\hat{P}}) = \left[\begin{array}{cccccccccccccccc}
1 & & & & & & & & & & & & & & & \\
 & 1 & & & & & & & & & & & & & & \\
 & & 1 & & & & & & & & & & & & & \\
 & & & 1 & & & & & & & & & & & & \\
 & & & & 1 & & & & & & & & & & & \\
 & & & & & 1 & & & & & & & & & & \\
 & & & & & & & & & & & & & & & \\
 & & & & & & & & & & & & & & & \\
 & & & & & & & & & & & & & & & \\
 & & & & & & & & & & & & & & & \\
 & & & & & & & & & & & & & & & \\
 & & & & & & & & & & & & & & & \\
 & & & & & & & & & & & & & & & \\
 & & & & & & & & & & & & & & & \\
 & & & & & & & & & & & & & & 1 & \\
 & & & & & & & & & & & & & & & 1
\end{array}\right] \tag{17}$$

根据(7)式求出核交换矩阵为

$$\hat{\hat{\Sigma}} = K \times \left[\begin{array}{cccccccccccccccc}
 & & & & & & & & & & & & & & & \\
 & -1 & 1 & & & & & & & & & & & & & \\
 & 1 & -1 & & & & & & & & & & & & & \\
 & & & & & & & & & & & & & & & \\
 & & & & -1 & 1 & & & & & & & & & & \\
 & & & & 1 & -1 & & & & & & & & & & \\
 & & & & & & -1 & 1 & & & & & & & & \\
 & & & & & & 1 & -1 & & & & & & & & \\
 & & & & & & & & -1 & 1 & & & & & & \\
 & & & & & & & & 1 & -1 & & & & & & \\
 & & & & & & & & & & -1 & 1 & & & & \\
 & & & & & & & & & & 1 & -1 & & & & \\
 & & & & & & & & & & & & -1 & 1 & & \\
 & & & & & & & & & & & & 1 & -1 & & \\
 & & & & & & & & & & & & & & & \\
 & & & & & & & & & & & & & & &
\end{array}\right] \tag{18}$$

对于哈密顿量中与时间无关部分为

$$\mathscr{H}_0 = \omega_A I_{zA} + \omega_B I_{zB} + J\boldsymbol{I}_A \cdot \boldsymbol{I}_B. \tag{19}$$

则它在 Liouvelle 空间中的矩阵在弱耦合的情况下为

$$
\mathscr{H}_0 = \left|\begin{array}{cccccccccccccccc}
 &&&&&&&&&&&&&&& \\
 &&&&&&&&&&&&&&& \\
 &&&&&&&&&&&&&&& \\
 &&&&&&&&&&&&&&& \\
 &&&&\omega_0&&&&&&&&&&& \\
 &&&&&-\omega_0&&&&&&&&&& \\
 &&&&&&\omega_B^-&&&&&&&&& \\
 &&&&&&&\omega_B^+&&&&&&&& \\
 &&&&&&&&-\omega_B^-&&&&&&& \\
 &&&&&&&&&-\omega_B^+&&&&&& \\
 &&&&&&&&&&\omega_A^-&&&&& \\
 &&&&&&&&&&&\omega_A^+&&&& \\
 &&&&&&&&&&&&-\omega_A^-&&& \\
 &&&&&&&&&&&&&-\omega_A^+&& \\
 &&&&&&&&&&&&&&\omega_2& \\
 &&&&&&&&&&&&&&&-\omega_2
\end{array}\right| \tag{20}
$$

式中

$$
\omega_A^\pm = \omega_A \pm \frac{J}{2},\quad \omega_B^\pm = \omega_B \pm \frac{J}{2},
$$

$$
\omega_2 = \omega_A + \omega_B,\ \omega_0 = \omega_A - \omega_B. \tag{21}
$$

至于与时间有关部分则为

$$
\mathscr{H}(t) = \mathscr{H}_d(t) + \mathscr{H}_e(t) + \mathscr{H}_{rf}(t), \tag{22}
$$

其中 $\mathscr{H}_{rf}(t)$ 为高频场一般可不予考虑. $\mathscr{H}_d(t)$ 为分子内磁偶极相互作用，它引起偶极随机场为 $F(t)$，则[14]

$$
\mathscr{H}_d(t) = \sum_{q=-2}^{2} F^{(q)}(t) A^{(q)}. \tag{23}
$$

这里

$$
\begin{aligned}
A^{(0)} &= -\frac{2}{3}\alpha I_{Az} I_{Bz} + \frac{\alpha}{6}(I_A^+ I_B^- + I_A^- I_B^+), \\
A^{(1)} &= \alpha(I_{Az} I_B^+ + I_A^+ I_{Bz}), \\
A^{(2)} &= \frac{\alpha}{2} I_A^+ I_B^+.
\end{aligned} \tag{24}
$$

而且有

$$
A^{(-q)} = A^{(q)+},\ \alpha \equiv -\frac{3}{2}\gamma_A \gamma_B \hbar^2.
$$

$\mathscr{H}_e(t)$ 为分子外的其他一切随机相互作用[15]

$$
\mathscr{H}_e(t) = -\frac{1}{2}\left[\sum_q \gamma_A I_A^{(q)} B_A^{(q)}(t) + \sum_p \gamma_B I_B^{(q)} B_B^{(q)}(t)\right]. \tag{25}
$$

将(23)至(25)式代入(6)和(6a)式，则可求出弛豫矩阵在 Liouvelle 空间中的形式.

$$
(\hat{\Gamma}) = \begin{bmatrix}
\begin{matrix} W^{(1)} & W_1 & W_1 & W_2 \\ W_1 & W^{(2)} & W_0 & W_1 \\ W_1 & W_0 & W^{(2)} & W_1 \\ W_2 & W_1 & W_1 & W^{(1)} \end{matrix} & & & & & & \\
& \begin{matrix} \frac{-1}{T_2^{(0)}} & \\ & \frac{-1}{T_2^{(0)}} \end{matrix} & & & & & \\
& & \begin{matrix} \frac{-1}{T_2^{(0)}} & \\ & \frac{-1}{T_2^{(0)}} \end{matrix} & & & & \\
& & & \begin{matrix} \frac{-1}{T_2^{(1)}} & \\ & \frac{-1}{T_2^{(1)}} \end{matrix} & & & \\
& & & & \begin{matrix} \frac{-1}{T_2^{(1)}} & \\ & \frac{-1}{T_2^{(1)}} \end{matrix} & & \\
& & & & & \begin{matrix} \frac{-1}{T_2^{(1)}} & \\ & \frac{-1}{T_2^{(1)}} \end{matrix} & \\
& & & & & & \begin{matrix} \frac{-1}{T_2^{(2)}} & \\ & \frac{-1}{T_2^{(2)}} \end{matrix}
\end{bmatrix} \tag{26}
$$

式中

$$W^{(1)} = -(2W_1 + W_2),\ W^{(2)} = -(2W_1 + W_0),\ W_0 = \frac{1}{2} q_{AB} J(0),$$

$$W_1 = \frac{3}{4} q_{AB} J(\Omega) + \frac{\gamma_A \gamma_B}{12} J(\Omega) \overline{B_x^2} \quad (x = A, B),$$

$$W_2 = 3 q_{AB} J(2\Omega),$$

$$\frac{1}{T_2^{(0)}} = \frac{q_{AB}}{4} [6J(\Omega) + 2J(0)]$$

$$
\begin{aligned}
&+\frac{1}{6}\left[\left(\gamma_A^2\overline{B_A^2}+\gamma_B^2\overline{B_B^2}-2\gamma_A\gamma_B C\sqrt{\overline{B_A^2}\cdot\overline{B_B^2}}\right)J(0)\right.\\
&\left.+\left(\gamma_A^2\overline{B_A^2}+\gamma_B^2\overline{B_B^2}\right)J(\Omega)\right],\\
&\frac{1}{T_2^{(1)}}=\frac{q_{AB}}{4}\left[5J(0)+6J(\Omega)+6J(2\Omega)\right]\\
&\qquad+\frac{1}{6}\left[\gamma_x^2\overline{B_x^2}(0)J(0)+\frac{1}{2}\left(\gamma_A^2\overline{B_A^2}+\gamma_B^2\overline{B_B^2}\right)J(\Omega)\right]+\gamma_x\Delta Bt,\\
&\frac{1}{T_2^{(2)}}=\frac{q_{AB}}{4}\left[6J(\Omega)+12J(2\Omega)\right]\\
&\qquad+\frac{1}{6}\left[\left(\gamma_A^2\overline{B_A^2}+\gamma_B^2\overline{B_B^2}+2\gamma_A\gamma_B C\sqrt{\overline{B_A^2},\ \overline{B_B^2}}\right)J(0)\right.\\
&\qquad\left.+\left(\gamma_A^2\overline{B_A^2}+\gamma_B^2\overline{B_B^2}\right)J(\Omega)\right]+2\gamma_x\Delta Bt,\\
&q_{AB}\equiv\frac{1}{10}\left(\gamma_A\gamma_B\hbar^2\gamma_{AB}^{-3}\right)^2,\quad C\equiv\overline{B_A}\cdot\overline{B_B}/\sqrt{\overline{B_A^2}\cdot\overline{B_B^2}},\\
&J(q\Omega)=\frac{2\tau_C}{1+q^2\Omega^2\tau_C^2}\quad(q=0,1,2).
\end{aligned}
$$

这里 τ_C 为相关时间，γ_{AB} 为分子内 A 核与 B 核的距离，ΔB 为外磁场的不均匀度，Ω 为谱的平均频率．把(16)至(20)和(26)式代入(4)式得

$$
(\hat{\hat{L}})=\left|\begin{array}{cccc:cc:cccccccc:cc}
a&b&c&d&&&&&&&&&&&&\\
b&e&f&c&&&&&&&&&&&&\\
c&f&e&b&&&&&&&&&&&&\\
d&c&b&a&&&&&&&&&&&&\\
\hdashline
&&&&g&k&&&&&&&&&&\\
&&&&k&i&&&&&&&&&&\\
\hdashline
&&&&&&h&k&&&&&&&&\\
&&&&&&k&l&&&&&&&&\\
&&&&&&&&m&k&&&&&&\\
&&&&&&&&k&n&&&&&&\\
&&&&&&&&&&p&k&&&&\\
&&&&&&&&&&k&q&&&&\\
&&&&&&&&&&&&r&k&&\\
&&&&&&&&&&&&k&s&&\\
\hdashline
&&&&&&&&&&&&&&t&\\
&&&&&&&&&&&&&&&u
\end{array}\right|
\begin{array}{l}
(11)\\(22)\\(33)\\(44)\\(23)\\(32)\\(12)\\(13)\\(21)\\(31)\\(24)\\(34)\\(42)\\(43)\\(14)\\(41)
\end{array}
\qquad(27)
$$

在矩阵中

$$a=-(W_{1A}+W_{1B}+W_2),\ b=W_{1B},c=W_{1A},\ d=W_2,$$
$$e=-(W_0+W_{1A}+W_{1B}+k),\ f=W_0+k,$$
$$g=-i(\Omega_A-\Omega_B)-\frac{1}{T_2^{(0)}}-k,\ h=i\left(\Omega_B-\omega+\frac{J}{2}\right)-\frac{1}{T_{2B}^{(1)}}-k,$$
$$j=i(\Omega_A-\Omega_B)-\frac{1}{T_2^{(0)}}-k,\ l=i\left(\Omega_A-\omega+\frac{J}{2}\right)-\frac{1}{T_{2A}^{(1)}}-k,$$
$$m=-i\left(\Omega_B-\omega+\frac{J}{2}\right)-\frac{1}{T_{2B}^{(1)}}-k,$$
$$n=-i\left(\Omega_A-\omega+\frac{J}{2}\right)-\frac{1}{T_{2A}^{(1)}}-k,$$
$$p=-i\left(\Omega_A-\omega-\frac{J}{2}\right)-\frac{1}{T_{2A}^{(1)}}-k,$$
$$q=-i\left(\Omega_B-\omega-\frac{J}{2}\right)-\frac{1}{T_{2B}^{(1)}}-k,$$
$$r=i\left(\Omega_A-\omega-\frac{J}{2}\right)-\frac{1}{T_{2A}^{(1)}}-k,\ s=i\left(\Omega_B-\omega-\frac{J}{2}\right)-\frac{1}{T_{2B}^{(1)}}-k,$$
$$t=-i(\Omega_A+\Omega_B-2\omega)-\frac{1}{T_2^{(2)}},$$
$$u=i(\Omega_A+\Omega_B-2\omega)-\frac{1}{T_2^{(2)}}. \tag{28}$$

把以上结果代入(10)和(14)式,则谱线强度可求. 在 Liouvelle 空间中弱耦合二核 ($I=1/2$)系统的角动量为

$$F^+=[0000\ 0011\ 0011\ 0000]. \tag{29}$$

把(15)和(16)式代入(2)式得

$$\sigma(0)^+=\frac{1}{2}[0000\ \ 0011\ \ 1111\ \ 1100], \tag{30}$$

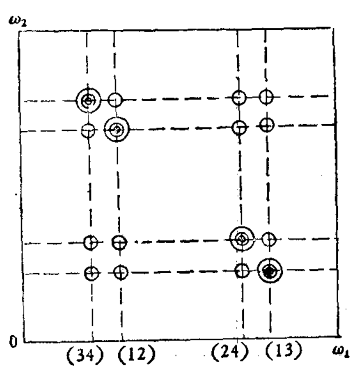

图 2 二维动态谱

式中只有 $\sigma_{12}(0)$, $\sigma_{13}(0)$, $\sigma_{21}(0)$, $\sigma_{31}(0)$, $\sigma_{24}(0)$, $\sigma_{34}(0)$, $\sigma_{42}(0)$, $\sigma_{43}(0)$ 不为零而且一般有 $\sigma_{ij}(0)=\sigma_{ji}(0)$. 因此从(14)式可以期待不为零的谱线如下:

$$\begin{matrix} I_{1212} & I_{1213} & I_{1224} & I_{1234} \\ I_{1312} & I_{1313} & I_{1324} & I_{1334} \\ I_{2412} & I_{2413} & I_{2424} & I_{2434} \\ I_{3412} & I_{3413} & I_{3424} & I_{3434} \end{matrix}$$

把它按 AX 系统的图谱画出，可期待二维谱的形式如图 2.

从上面的计算可以看出,由于$\hat{L}$超矩阵分成块,对应于磁化矢量的 z 分量部分为 4×4 子矩阵，其它为 2×2 子矩阵. 一般说来 4×4 矩阵的本征值只有数值解，很难得到解析表达式. 为了求出这部分的解析式，可用半经典方法来迫近[8]. 用计算机求出的数值解与半经典公式

的结果比较以后，我们发现，它们是相当接近的．其它各子矩阵由于均为 2×2 矩阵，很易求出其本征值．把 $\hat{L}$ 对角化以后，求出 $e^{i\hat{L}\tau_m}$．经过计算整理，最后得到

（1）密度矩阵对角元素的贡献

$$\sigma_{12}^{(z)}(t_1,\tau_m,t_2) = -\frac{1}{2}(\cos\Omega_{B1}t_1 + \cos\Omega_{B2}t_1)e^{-t_1/T_{2B}}e^{-R_L\tau_m}(1-e^{-R_C\tau_m})e^{-i\Omega_{B2}t_2-t_2/T_{2B}},$$

$$\sigma_{13}^{(z)}(t_1,\tau_m,t_2) = \frac{-1}{2}(\cos\Omega_{A1}t_1 + \cos\Omega_{A2}t_1)e^{-t_1/T_{2A}}e^{-R_L\tau_m}(1-e^{-R_C\tau_m})e^{-i\Omega_{B2}t_2-t_2/T_{2B}},$$

$$\sigma_{24}^{(z)}(t_1,\tau_m,t_2) = \frac{-1}{2}(\cos\Omega_{A1}t_1 + \cos\Omega_{A2}t_1)e^{-t_1/T_{2A}}e^{-R_L\tau_m}(1-e^{-R_C\tau_m})e^{-i\Omega_{A1}t_2-t_2/T_{2A}},$$

$$\sigma_{34}^{(z)}(t_1,\tau_m,t_2) = \frac{-1}{2}(\cos\Omega_{B1}t_1 + \cos\Omega_{B2}t_1)e^{-t_1/T_{2B}}e^{-R_L\tau_m}(1-e^{-R_C\tau_m})e^{-i\Omega_{B1}t_2-t_2/T_{2B}}. \quad (31)$$

（2）零量子相干的贡献

$$\begin{aligned}\sigma_{12}^{(0)}(t_1\tau_m t_2) = &-iG(k)[(\sin\Omega_{A1}t_1 - \sin\Omega_{A2}t_1)e^{-t_1/T_{2A}} - (\sin\Omega_{B1}t_1 - \sin\Omega_{B2}t_1)e^{-t_1/T_{2B}}]\\ &\times \cos[(\Omega_A-\Omega_B)\tau_m]e^{-i\Omega_{B2}t_2-t_2/T_{2B}}\cdot e^{-C_0\tau_m},\\ \sigma_{13}^{(0)}(t_1\tau_m t_2) = &-iG(k)[(-\sin\Omega_{A1}t_1 + \sin\Omega_{A2}t_1)e^{-t_1/T_{2A}} + (\sin\Omega_{B1}t_1 - \sin\Omega_{B2}t_1)e^{-t_1/T_{2B}}]\\ &\times \cos[(\Omega_A-\Omega_B)\tau_m]e^{-i\Omega_{A2}t_2-t_2/T_{2A}}\cdot e^{-C_0\tau_m},\\ \sigma_{24}^{(0)}(t_1\tau_m t_2) = &-iG(k)[(\sin\Omega_{A1}t_1 - \sin\Omega_{A2}t_1)e^{-t_1/T_{2A}} - (\sin\Omega_{B1}t_1 - \sin\Omega_{B2}t_1)e^{-t_1/T_{2B}}]\\ &\times \cos[(\Omega_A-\Omega_B)\tau_m]e^{-i\Omega_{A1}t_2-t_2/T_{2A}}\cdot e^{-C_0\tau_m},\\ \sigma_{34}^{(0)}(t_1\tau_m t_2) = &-iG(k)[(-\sin\Omega_{A1}t_1 + \sin\Omega_{A2}t_1)e^{-t_1/T_{2A}} + (\sin\Omega_{B1}t_1 - \sin\Omega_{B2}t_1)e^{-t_1/T_{2B}}]\\ &\times \cos[(\Omega_A-\Omega_B)\tau_m]e^{-i\Omega_{B1}t_2-t_2/T_{2A}}\cdot e^{-C_0\tau_m}. \end{aligned} \quad (32)$$

（3）双量子相干的贡献

$$\begin{aligned}\sigma_{12}^{(2)}(t_1\tau_m t_2) = &\frac{i}{2}[(\sin\Omega_{A1}t_1 - \sin\Omega_{A2}t_1)e^{-t_1/T_{2A}} + (\sin\Omega_{B1}t_1 - \sin\Omega_{B2}t_1)e^{-t_1/T_{2B}}]\\ &\times \cos(\Omega_A+\Omega_B-2\omega)e^{-\tau_m/T_2^{(2)}}\cdot e^{-i\Omega_{B2}t_2-t_2/T_{2B}},\\ \sigma_{13}^{(2)}(t_1\tau_m t_2) = &\frac{i}{2}[(\sin\Omega_{A1}t_1 - \sin\Omega_{A2}t_1)e^{-t_1/T_{2A}} + (\sin\Omega_{B1}t_1 - \sin\Omega_{B2}t_1)e^{-t_1/T_{2B}}]\\ &\times \cos(\Omega_A+\Omega_B-2\omega)e^{-\tau_m/T_2^{(2)}}\cdot e^{-i\Omega_{A2}t_2-t_2/T_{2A}},\\ \sigma_{24}^{(2)}(t_1\tau_m t_2) = &\frac{-i}{2}[(\sin\Omega_{A1}t_1 - \sin\Omega_{A2}t_1)e^{-t_1/T_{2A}} + (\sin\Omega_{B1}t_1 - \sin\Omega_{B2}t_1)e^{-t_1/T_{2B}}]\\ &\times \cos(\Omega_A+\Omega_B-2\omega)e^{-\tau_m/T_2^{(2)}}\cdot e^{-i\Omega_{A1}t_2-t_2/T_{2A}},\\ \sigma_{34}^{(2)}(t_1\tau_m t_2) = &\frac{-i}{2}[(\sin\Omega_{A1}t_1 - \sin\Omega_{A2}t_1)e^{-t_1/T_{2A}} + (\sin\Omega_{B1}t_1 - \sin\Omega_{B2}t_1)e^{-t_1/T_{2B}}]\\ &\times \cos(\Omega_A+\Omega_B-2\omega)e^{-\tau_m/T_2^{(2)}}\cdot e^{-i\Omega_{B1}t_2-t_2/T_{2B}}, \end{aligned} \quad (33)$$

式中

$$R_L \equiv 10q_{AB}\tau_C + \frac{1}{6}\gamma_A\gamma_B\overline{B^2}\tau_C + k - |5q_{AB}\tau_C - k|,$$

$$R_C \equiv 2|5q_{AB}\tau_C - k|,\quad C_0 = \frac{1}{T_2^{(0)}} + k,$$

$$G(k) = \frac{k^2-\omega k}{2(\omega^2+k^2)}.$$

上述密度矩阵公式经两次傅氏变换后，代入（12）式，即求出谱线的强度随混合时间 τ_m 的变化规律．其中 $\sigma^{(z)}$ 呈现出纯指数衰减，而零量子跃迁与双量子跃迁呈现出振荡衰减，二者是不同的．这个结论已被实验所证实[16]．

从计算过程还可以看出一些有趣的结论：第一个脉冲产生的横向磁化在准备期中将在 x, y 平面上进动．第二个脉冲的作用将使磁化矢量离开 x, y 平面，除了余下的横向投影之外还产生 z 投影，零量子相干和双量子相干．在混合期中通过梯度脉冲消除了横向分量之后，由于 J 耦合而引起每个多重结构内各分支之间的相干交换．如果没有弛豫和核交换作用，则这种相干交换会导致磁化 z 分量的消失，只留下零量子相干与双量子相干．经第三个脉冲作用后导致这两种相干的叠加从而传送到单量子跃迁中．由此可见 J 耦合将使谱线强度呈现出随 τ_m 振荡衰减的规律．核交换作用的结果乃是 $\sigma^{(z)}$ 与零量子相干 $\sigma^{(0)}$ 的叠加，而弛豫作用将引起 z 分量，零量子相干和双量子相干的叠合．由此可见，如果我们能设法消除零量子和双量子相干的影响，就可以把动态过程从 J 耦合中分离出来．而这时的二维谱将只反映动态过程所引起的一些规律．在这样的思想指导下曾发展了一些技术方法，取得良好的结果[16]．

参 考 文 献

[1] W. P. Ave, E. Bartholdi & R. R. Ernst, *J. Chem. Phys.*, **64**(1976), 2229.

[2] U. Fano, *Phys. Rev.*, **131**(1963), 259.

[3] Ben Renven, *Phys. Rev.*, **141**(1966), 34; **145**(1966), 7; A. Omont, *Prog. Quantum Eiectronics*, 5 (1977), 69.

[4] A. D. Bain *et al.*, *J. Magn. Res.*, **29**(1978), 125.

[5] L. M. Jackman and F. A. Cotton, Dynamic Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy, (1975); J. I. Kaplan and G. Franenkel, NMR of Chemical Exchange System, (1980).

[6] M. L. Martin *et al.*, Practical NMR Spectroscopy, (1980).

[7] Forsen & R. A. Hoffmann, *J. Chem. Phys.*, **39**(1963), 2892; **40**(1964), 1189.

[8] J. Jeener, B. H. Meier, P. Bachmann & R. R. Ernst, *J. Chem. Phys.*, **71**(1979), 4546; S. Maccura and R. R. Ernst, *Mol. Phys.*, **41**(1980), 95; Y. Huang, S. MACCURA & R. R. Ernst, *J. Amer. Chem. Soc.*, **103**(1981), 5327.

[9] M. J. Clauser & M. Blume, *Phys. Rev. B*, **3**(1971), 583.

[10] 例如：M. E. 洛斯著，万乙译，角动量理论第四章；文献 [1] 以及 *J. Magn. Res.* **37**(1980), 93.

[11] C. N. Banwell & Primas, *Mol. Phys.*, **6**(1963), 225.

[12] Redfield, *IBM Res. DEV*, **1**(1957), 19.

[13] Alexander, *J. Chem. Phys.*, **37**(1962), 67.

[14] A. A. Abragam, The Principle of Nuclear Magnetism, (1961).

[15] R. Freeman *et al.*, *J. Chem. Phys.*, **52**(1970), 1529.

[16] S. Maccura, Y. Huang, D. Suter & R. R. Ernst, *J. Magn. Res.*, **43**(1981), 259.

TWO DIMENSIONAL DYNAMICAL NMR SPECTRUM IN WEAK COUPLED TWO SPIN (I=1/2) SYSTEM

HUANG YONG-REN

(*Department of Physics, The East China Normal University, Shanghai*)

ABSTRACT

In general, two dimensional dynamic NMR spectrum can be obtained by means of three-pulses experiment. But the informations from this experiment may sometimes be obscured if the scalar coupling in the nuclear system appears. In this work, a theoretical 2D dynamic NMR spectrum of weak coupled two spin system is calculated in Liouvelle space. The analytic solutions of density matrix in $AX(I=1/2)$ system is given. It is shown that (1) after applying of gradient pulse, a z-component, a zero-quantum coherence and a double-quantum coherence will be left in the density matrix; (2) the effects of scalar coupling is different from those of exchange and relaxation and the former only contributes to the zero-quantum coherence and double-quantum coherence. Therefore, one can expect that the interference from the scalar coupling would be eliminated in some appropriate experiment.