

AX 体系多量子弛豫时间的直接探测

杨继春 吴钦义 叶朝辉

(中国科学院武汉物理研究所)

1985 年 1 月 18 日收到

提 要

本文建议了一种直接测量 AX 系统多量子弛豫的方法。不用作二维谱, 测量过程类似于常规弛豫时间测量, 实验简便、准确。由所测得的单量子和多量子弛豫时间可以导出起伏场的交叉相关系数, 这提供了单量子 NMR 所不能获得的信息。本文还讨论了 AX 体系多量子弛豫机理的特殊性。

一、引 言

近年来, 由于时域多量子 NMR 的兴起^[1-3], 多量子弛豫的研究工作^[4-7]得到了重视。多量子弛豫包含有比单量子弛豫更多的信息, 例如, 在弱耦合系统中, 寻常容许的单量子弛豫只包含起伏自相关信息, 而多量子弛豫还包含了局部场起伏的交叉相关信息, 这对于 NMR 动力学的研究是极有意义的。通常, 多量子讯号不能直接观测到。实验上是把多量子相干性转变为单量子相干性并借助于二维谱来显示, 这样, 多量子弛豫时间就以相应的多量子谱线宽度来量度。这种用二维谱研究多量子弛豫的方法常常是耗费时间且在实验上容易引进大的误差, 例如外加磁场的非均匀性对多量子谱线宽度的影响与多量子的阶数成正比。虽然通过 TPPI (time proportional phase increment 与时间成比例的相移增量) 方法^[2,3]可以克服这个问题, 但实验就更复杂了。

AX 体系是一种典型的弱耦合 NMR 体系, 磁共振的许多物理现象都可以用这种体系得到充分的说明^[8]。Stoll 等人^[9]曾首先用相干双共振方法间接测量了 AX 体系的多量子弛豫时间, 我们认为这种间接测量的方法计算复杂, 也容易引进严重的误差。

本文建议一种直接测量 AX 体系多量子弛豫的方法。这种方法避免了磁场非均匀性造成的影响, 不需要作二维 Fourier 变换, 类似于常规单量子弛豫测量, 可以分别直接测量零量子 and 双量子弛豫时间。利用所测量的结果, 对于典型的情形导出了起伏场交叉相关系数, 这对于 NMR 的动力学研究是宝贵的信息。

二、测 量 方 法

设所选的脉冲系列如下:

$$\begin{aligned}
 \text{I 核} \quad & \frac{\pi}{2}(\phi_1) - \frac{T}{2} - \pi(y) - \frac{T}{2} - \frac{\tau}{2} - \pi(x) - \frac{\tau}{2} - \frac{\pi}{2}(\phi_2) \\
 \text{S 核} \quad & -\frac{T}{2} - \pi(y) - \frac{T}{2} - \frac{\pi}{2}(y) - \frac{\tau}{2} - \pi(x) - \frac{\tau}{2} - \text{ACQ}(\phi_3),
 \end{aligned}$$

其中 $\frac{\pi}{2}$ 或 π 表示共振射频场产生的磁化矢量在旋转坐标轴中的偏转角度, 括号中的字母表示共振射频场的相位(如图 1)。在取数期间(ACQ)获得的可观测的单量子 NMR 讯号受到演化期零量子及双量子相干性的调制。这里观测到的零量子及双量子相干性的相位取决于脉冲相位 ϕ_1 和 ϕ_2 以及所观测的磁化强度的分量(这取决于 ϕ_3)。我们把某一给定相位 $\phi_1-\phi_3$ 的实验称为一次循环。选择适当的相位组合把每次循环所得的 NMR 讯号迭加, 有可能得到单纯受零量子或双量子调制的讯号。为达此目的, 实际上有多种相位循环的方式, 这里只给出一种典型的例子示于表 1 和表 2。表 1 相应于获得零量子调制讯号的相位循环, 表 2 则为双量子情形。为了获得无干扰纯多量子调制讯号, 我们采用了四次循环累加讯号的方式。下面对所述的脉冲程序给以理论解释。

利用积算符理论^[10]很容易证明, 在

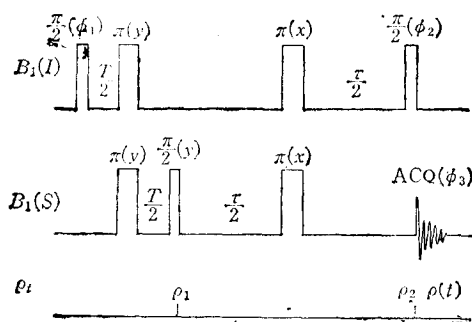


图 1 直接观测 AX 体系多量子弛豫的脉冲系列

表 1 零量子相位循环

循环次数 \ 相位	ϕ_1	ϕ_2	ϕ_3
1	x	x	x
2	x	y	y
3	-x	x	-x
4	-x	y	-y

表 2 双量子相位循环

循环次数 \ 相位	ϕ_1	ϕ_2	ϕ_3
1	x	x	x
2	x	-y	y
3	-x	x	-x
4	-x	-y	-y

多量子相干的准备期即 I 核第一个脉冲 $\frac{\pi}{2}(\phi_1)$ 和 S 核第一个 $\frac{\pi}{2}(y)$ 脉冲之后体系的密度矩阵 ρ_1 与 $\pm 2I_x S_x$ 成正比, 这表示零量子及双量子相干性。准备期中间的 I 核及 S

核的 π 脉冲消除了磁场非均匀性以及化学位移的影响。

$$\text{密度矩阵 } \rho_1 \text{ 可表示为 } \rho_1 = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, \quad (1a)$$

在演化期结束,则可表示为

$$\rho_2 = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 0 & e^{-\frac{\tau}{T_{14}}} \\ e^{-\frac{\tau}{T_{23}}} & 0 \end{pmatrix}, \quad (1b)$$

式中 T_{23} 和 T_{14} 分别为零量子 and 双量子弛豫时间。演化期中间的 I 核和 S 核 π 脉冲也同样消除了外加磁场和化学位移的影响。

探测期 I 核的 $\frac{\pi}{2}(\phi_3)$ 脉冲把多量子相干性转变为可以观测的单量子相干性,该脉冲的传递算符可以写为

$$U(x) = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 & 0 & -i & 0 \\ 0 & 1 & 0 & -i \\ -i & 0 & 1 & 0 \\ 0 & -i & 0 & 1 \end{pmatrix}, \quad (2)$$

$$U(y) = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 & 0 & -1 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & -1 \\ -1 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & -1 & 0 & 1 \end{pmatrix}, \quad (3)$$

式中 x 和 y 相应于 ϕ_3 的相位。由此可以导出取数期间的密度矩阵为

$$\rho_x(t) = \begin{pmatrix} 0 & -iAe^{i\pi Jt} & 0 & B \\ iAe^{-i\pi Jt} & 0 & B & 0 \\ 0 & B & 0 & iAe^{-i\pi Jt} \\ B & 0 & -iAe^{i\pi Jt} & 0 \end{pmatrix}, \quad (4)$$

$$\rho_y(t) = \begin{pmatrix} 0 & -Be^{i\pi Jt} & 0 & A \\ -Be^{-i\pi Jt} & 0 & A & 0 \\ 0 & A & 0 & Be^{-i\pi Jt} \\ A & 0 & Be^{i\pi Jt} & 0 \end{pmatrix}, \quad (5)$$

式中 $A = e^{-\frac{\tau}{T_{23}}} - e^{-\frac{\tau}{T_{14}}}$, $B = e^{-\frac{\tau}{T_{23}}} + e^{-\frac{\tau}{T_{14}}}$, J 为耦合常数。

ϕ_3 取 x 和 y 位相时相应的观测讯号为 $\langle S_x \rangle$ 和 $\langle S_y \rangle$ 。当 $\phi_3 = x$ 时,

$$\begin{aligned} \langle S_x \rangle &= \text{Tr}[\rho_x(t)S_x] \\ &= \frac{i}{4} Ae^{-i\pi Jt} - \frac{i}{4} Ae^{i\pi Jt}. \end{aligned} \quad (6)$$

当 $\phi_2 = y$ 时,

$$\begin{aligned}\langle S_y \rangle &= \text{Tr}[\rho_y(t)S_y] \\ &= \frac{i}{4} B e^{-i\pi Jt} - \frac{i}{4} B e^{i\pi Jt}.\end{aligned}\quad (7)$$

从而得出

$$\langle S_x \rangle + \langle S_y \rangle = e^{-\frac{T}{T_{13}}} \sin \pi Jt. \quad (8)$$

这与表 1 中的前两次循环的累加讯号相对应,是纯零量子调制的讯号或称为零量子讯号. 如果取两次循环讯号相减即有

$$\langle S_x \rangle - \langle S_y \rangle = e^{-\frac{T}{T_{14}}} \sin \pi Jt, \quad (9)$$

这相应于表 2 中的前两次循环的累加讯号,是纯双量子讯号.

用上述脉冲系列观测的是从 I 核的极化转移到 S 核的多量子相干性. 在 AX 弱耦合体系中 S 核的初始极化强度会造成最终探测讯号的干扰. 为了消除这种干扰,把表 1 和表 2 中的第 3 和第 4 次循环的讯号分别与上述过程的讯号再迭加,其过程的分析此处从略.

(8)和(9)式相应的讯号的 Fourier 变换是间隔为 J 的双线,其幅度受到相应多量子弛豫的调制. 显然,改变演化期长度就可以计算出相应的多量子弛豫时间,这与常规单量子 NMR 情形类似.

三、实验及结果讨论

我们选择的 AX 系统是亚磷酸水溶液中的 $^1\text{H}-^{31}\text{P}$ 基团,这是两个自旋 $-1/2$ 核的弱耦合体系. 质子共振频率为 80.1MHz, ^{31}P 共振频率为 34.4MHz. 用建议的脉冲系列,实验测得

$$T_{23}(^1\text{H}-^{31}\text{P}) = 0.128 \pm 0.004\text{s},$$

$$T_{14}(^1\text{H}-^{31}\text{P}) = 0.108 \pm 0.004\text{s}.$$

用相应的异核多量子二维谱测得的数据为

$$(T_{23})_{2D} = 0.11 \pm 0.01\text{s},$$

$$(T_{14})_{2D} = 0.08 \pm 0.01\text{s}.$$

二维谱测得的结果稍小于建议的直接测量结果,因为常规二维多量子谱受到磁场非均匀性影响. 此外,该方法的测量精度亦稍低.

我们还测量了甲酸中的 $^1\text{H}-^{13}\text{C}$ 多量子弛豫时间,

$$T_{23}(^1\text{H}-^{13}\text{C}) = 1.29 \pm 0.05\text{s},$$

$$T_{14}(^1\text{H}-^{13}\text{C}) = 1.14 \pm 0.04\text{s}.$$

对于 $^1\text{H}-^{31}\text{P}$ 和 $^1\text{H}-^{13}\text{C}$ 体系所测得的双量子弛豫时间都比零量子弛豫时间短. 理论上这一定性的结论对于同核以及旋磁比同号的异核, AX 体系都应当成立. 实际上,虽然 AX 体系的弛豫机制本质上都是偶极弛豫,我们可大体上把弛豫分成两部分:一部分是 AX 偶极耦合产生的偶极弛豫;另一部分是核位置上随机起伏磁场引起的弛豫. 偶

极弛豫机制使 AX 体系的双量子弛豫比零量子弛豫有效, 这一结论我们在附录中讨论. 在下一节中我们将指出, 对于旋磁比同号的 AX 体系随机起伏场引起的双量子弛豫也比零量子弛豫有效. 这两种因素的总和仍然是说对于 AX 体系, 双量子弛豫时间比零量子弛豫时间短. 这一结论与 Ernst^[4] 和 Pines^[5] 等人的实验测量定性符合. Stoll^[9] 用干涉双共振间接得到的结果是 $T_{23}({}^1\text{H}-{}^{13}\text{C}) < T_{14}({}^1\text{H}-{}^{13}\text{C})$ (其区别仅仅是 91%¹³C 加丰的甲酸钠中的 ${}^1\text{H}-{}^{13}\text{C}$ 体系), 我们相信是测量误差所致.

四、确定 AX 体系的交叉相关系数

已如前述, 对于 AX 体系, 由多量子弛豫可以获得有关交叉相关的信息. 以往有关的工作都限于同核, 我们这里试图处理异核体系. 对于异核体系, 外部起伏场随机哈密顿量写为

$$H_I(t) = -\gamma_I \mathbf{B}_I(t) \cdot \mathbf{I} - \gamma_S \mathbf{B}_S(t) \cdot \mathbf{S}, \quad (10)$$

其中 γ_I, γ_S 分别为 I 核和 S 核的旋磁比, B_I 和 B_S 分别为 I 核和 S 核处的随机起伏场.

在液体中通常满足 $\omega_{I,S}\tau_c \ll 1$ 条件, 因此可以合理地假定起伏场的 z 分量 $B_{Iz}(t)$ 与 $B_{Sz}(t)$ 有相同的自相关时间 τ_c , 从而可以定义随机起伏场的交叉相关系数为

$$C_{IS} = \frac{\overline{B_{Iz}(t)B_{Sz}(t)}}{(\overline{B_{Iz}^2} \overline{B_{Sz}^2})^{1/2}}. \quad (11)$$

交叉相关系数 c_{IS} 反映了 I, S 核的运动相关程度, 其变化范围为 0 到 1, 对应于完全不相关和完全相关两种极端情形.

应用 Redfield^[11] 理论于 AX 体系, 我们可以导出相应的弛豫速率为

$$R_{12} = R_{34} = \frac{1}{T_{12}} = \tau_c(\gamma_S^2 \overline{B_{Sx}^2} + \gamma_I^2 \overline{B_{Ix}^2} + \gamma_S^2 \overline{B_{Sz}^2}), \quad (12)$$

$$R_{13} = R_{24} = \frac{1}{T_{13}} = \tau_c(\gamma_I^2 \overline{B_{Ix}^2} + \gamma_S^2 \overline{B_{Sx}^2} + \gamma_I^2 \overline{B_{Iz}^2}), \quad (13)$$

$$R_{23} = \frac{1}{T_{23}} = \tau_c[\gamma_I^2(\overline{B_{Iz}^2} + \overline{B_{Ix}^2}) + \gamma_S^2(\overline{B_{Sx}^2} + \overline{B_{Sz}^2}) - 2c_{IS}\gamma_I\gamma_S(\overline{B_{Iz}^2} \overline{B_{Sz}^2})^{1/2}], \quad (14)$$

$$R_{14} = \frac{1}{T_{14}} = \tau_c[\gamma_I^2(\overline{B_{Iz}^2} + \overline{B_{Ix}^2}) + \gamma_S^2(\overline{B_{Sx}^2} + \overline{B_{Sz}^2}) + 2c_{IS}\gamma_I\gamma_S(\overline{B_{Iz}^2} \overline{B_{Sz}^2})^{1/2}]. \quad (15)$$

这里 T_{12} 即为 S 核的 T_2 , T_{13} 即为 I 核的 T_2 , 都对应于单量子弛豫. 由(14)和(15)式可以看到当 γ_I 和 γ_S 同号时, 双量子弛豫时间应比零量子弛豫时间短. ${}^1\text{H}-{}^{13}\text{C}$ 和 ${}^1\text{H}-{}^{31}\text{P}$ 体系正是这种情形.

由(12)–(15)式可以导出

$$c_{IS} = \frac{R_{14} - R_{23}}{2} [(R_{14} + R_{23} - 2R_{12})(R_{14} + R_{23} - 2R_{13})]^{-1/2}. \quad (16)$$

在前述甲酸水溶液中加入 0.01% 的顺磁性弛豫试剂 $\text{Cr}(\text{AcAc})_3$, 我们用极化转移方法测量得到 $^1\text{H}-^{13}\text{C}$ 体系的质子 T_2 与 $^1\text{H}-^{12}\text{C}$ 体系的质子 T_2 相同. 这说明此时 $^1\text{H}-^{13}\text{C}$ 体系的弛豫是随机起伏场为主的. 所得数据如下:

$$T_{13} = T_2(^1\text{H}) = 0.34 \pm 0.01\text{s},$$

$$T_{12} = T_2(^{13}\text{C}) = 0.70 \pm 0.02\text{s},$$

$$T_{23} = 0.40 \pm 0.02\text{s},$$

$$T_{14} = 0.28 \pm 0.01\text{s}.$$

由此得到

$$c_{IS} = 0.69 \pm 0.20.$$

实验过程中得到邵倩芬、许奎钊和黄玉珍同志的协助, 谨此致谢.

附 录

AX 体系的偶极弛豫

偶极相互作用哈密顿量可以写为

$$\mathcal{H}_D = \sum_{q=-2}^2 F^q(t) A^q, \quad (\text{A} \cdot 1)$$

式中 $F^q(t)$ 为时间相关的函数, A^q 为相互作用的算符部分. 其中

$$F^0 = \frac{\gamma_I \gamma_S}{r^3} (1 - 3 \cos^2 \theta), \quad (\text{A} \cdot 2)$$

$$F^{\pm 1} = -\frac{3}{2} \frac{\gamma_I \gamma_S}{r^3} \sin \theta \cos \theta e^{\pm i \phi}, \quad (\text{A} \cdot 3)$$

$$F^{\pm 2} = -\frac{3}{4} \frac{\gamma_I \gamma_S}{r^3} \sin^2 \theta e^{\pm 2i \phi}, \quad (\text{A} \cdot 4)$$

$$A^0 = I_z S_z - \frac{1}{4} (I_+ S_- + I_- S_+), \quad (\text{A} \cdot 5)$$

$$A^{\pm 1} = I_z S_{\pm} + I_{\pm} S_z, \quad (\text{A} \cdot 6)$$

$$A^{\pm 2} = I_{\pm} S_{\pm}. \quad (\text{A} \cdot 7)$$

对于非简并跃迁, 弛豫速率可表为^[4]

$$\begin{aligned} R_{\alpha\beta} = & \frac{1}{2} \int_{-\infty}^{\infty} d\tau \left\{ [\langle \alpha | \mathcal{H}_D | \alpha \rangle - \langle \beta | \mathcal{H}_D | \beta \rangle] [\langle \alpha | \mathcal{H}_D(t-\tau) | \alpha \rangle - \langle \beta | \mathcal{H}_D(t-\tau) | \beta \rangle] \right. \\ & + \sum_{r \neq \alpha} \overline{\langle \alpha | \mathcal{H}_D(t) | r \rangle \langle r | \mathcal{H}_D(t-\tau) | \alpha \rangle} e^{i\omega_{r\alpha}\tau} \\ & \left. + \sum_{r \neq \beta} \overline{\langle \beta | \mathcal{H}_D(t-\tau) | r \rangle \langle r | \mathcal{H}_D(t) | \beta \rangle} e^{i\omega_{\beta r}\tau} \right\}, \end{aligned} \quad (\text{A} \cdot 8)$$

$$\text{式中 } \omega_{r\alpha} = \frac{(E_\alpha - E_r)}{\hbar}, \quad \omega_{\beta r} = \frac{(E_r - E_\beta)}{\hbar}.$$

引进相关函数 $G^q(\tau)$ 和谐密度函数 $J^q(\omega)$,

$$G^q(\tau) = \overline{F^q(t) F^q(t-\tau)}, \quad (\text{A} \cdot 9)$$

$$J^q(\omega) = \int_{-\infty}^{\infty} G^q(\tau) e^{-i\omega\tau} d\tau. \quad (\text{A} \cdot 10)$$

可以得出

$$R_{23} = \frac{1}{4} \left[J^1(\omega_I) + J^1(\omega_S) + \frac{1}{4} J^0(\omega_I - \omega_S) \right], \quad (\text{A} \cdot 11)$$

$$R_{14} = \frac{1}{4} [J^1(\omega_I) + J^1(\omega_S) + 4J^2(\omega_I + \omega_S)]. \quad (\text{A} \cdot 12)$$

为了估计 R_{23} 和 R_{14} 的相对大小, 必须求出 $J^q(\omega)$ 的表达式.

引进 $G^q(\tau)$ 的自相关时间 τ_c , 则有^[12]

$$G^q(\tau) = G^q(0)e^{-\frac{|\tau|}{\tau_c}}, \quad (\text{A} \cdot 13)$$

此中

$$G^q(0) = \overline{|F^q(t)|^2}. \quad (\text{A} \cdot 14)$$

因此, 由 (A·10) 式导出

$$J^q(\omega) = G^q(0) \frac{2\tau_c}{1 + \omega^2\tau_c^2}, \quad (\text{A} \cdot 15)$$

式中

$$G^1(0) = G^2(0) = \frac{6}{16} G^0(0). \quad (\text{A} \cdot 16)$$

将 (A·15) 和 (A·16) 式代入 (A·11) 和 (A·12) 式, 并注意

$$\omega_I\tau_c, \omega_S\tau_c \ll 1,$$

则有

$$R_{23} = \frac{1}{T_{23}} = \frac{1}{2} G^0(0)\tau_c, \quad (\text{A} \cdot 17)$$

$$R_{14} = \frac{1}{T_{14}} = \frac{9}{8} G^0(0)\tau_c. \quad (\text{A} \cdot 18)$$

显然可见在两个自旋 $-1/2$ 核的弱耦合系统中, 偶极耦合引起的双量子弛豫时间总是小于单量子弛豫时间.

参 考 文 献

- [1] G. Bodenhausen, *Prog. NMR Spectr.*, **14**(1981), 137.
- [2] D. Weitekamp, *Adv. Mag. Res.*, **11**(1983), 11.
- [3] 叶朝辉, J. Tang and A. Pines, *波谱学杂志*, **1**(1983), 11.
- [4] A. Wokaun and R. R. Ernst, *Mol. Phys.*, **36**(1978), 317.
- [5] J. Tang and A. Pines, *J. Chem. Phys.*, **72**(1980), 3290.
- [6] G. Bodenhausen, R. L. Vold and R. R. Vold, *J. Mag. Res.*, **37**(1980), 93.
- [7] R. L. Vold, R. R. Vold, R. Poupko and G. Bodenhausen, *J. Mag. Res.*, **38**(1980), 141.
- [8] 叶朝辉, *物理*, **11**(1982), 133.
- [9] M. E. Stoll, A. J. Vega and R. W. Vaughan, *J. Chem. Phys.*, **67**(1977), 2029.
- [10] O. W. Sorensen, G. W. Eich, M. H. Levitt, G. Bodenhausen and R. R. Ernst, *Prog. NMR Spectr.*, **16**(1983), 163.
- [11] A. G. Redfield, *Adv. Mag. Res.*, **1**(1965), 11.
- [12] A. Abragam, *The Principles of Nuclear Magnetism*, (Oxford University Press, London 1961), Chapt. 8.

DIRECT MEASUREMENT OF MULTIPLE QUANTUM RELAXATION TIME IN AX SYSTEM

YANG JI-CHUN WU QIN-YI YE CHAO-HUI

(Wuhan Institute of Physics, Academia Sinica)

ABSTRACT

A direct measuring method of multiple quantum relaxation in the AX systems without 2D is proposed. The approach like those of routine measurements of relaxation time is simple and accurate. The cross correlation coefficient of fluctuation magnetic field, which is not obtainable with single quantum NMR alone, is deduced from the multiple quantum relaxation times measured by this method. The unique mechanism of multiple quantum relaxation in AX systems is also discussed.