

自旋置换对称体系多脉冲及二维核 磁共振实验的密度算符描述(II)*

多量子积算符方法

刘爱琢 裴奉奎

中国科学院长春应用化学研究所, 长春, 130022

1989年10月23日收到

在对称化乘积算符(简称 SAPO)方法基础上提出了多量子积算符(简称 MQCPO)方法. 改进的密度算符理论对 $I_n S (I = 1/2, S = 1/2; n \text{ 为任意正整数})$ 自旋体系多脉冲及二维核磁共振实验的描述普遍适用. MQCPO 与 SAPO 从不同角度反映了自旋体系的对称性, 故它们之间存在简单线性关系. 文中给出 $I_n (I = 1/2, n = 2, 3)$ 自旋体系 MQCPO 的 SAPO 表示. MQCPO 有利于自由演化过程的描述, 而脉冲作用的描述则是 SAPO 为佳; 利用 MQCPO 与 SAPO 的线性关系及 SAPO 笛卡儿分量的坐标轮换性质, “ z ”表象下脉冲作用的描述变得简单而直观. 对异核谱剪辑及自旋拓扑滤波 (spin topology filtration) 等实验脉冲序列的分析, 该方法是方便的.

PACC: 7660

一、引 言

过去10年中, 现代多脉冲及二维技术的发展和完美赋予了核磁共振以崭新的生命力. 目前, 该技术已在物理学、化学、生物学、医学等领域得到广泛应用; 对复杂天然产物及生物大分子结构及构象研究的应用更是其它分析手段无法比拟的.

新技术的进步要求理论上的支持, 进而推动了理论方面的进展. 主要表现在两个方面: 1) 以自旋乘积算符为代表的密度算符方法^[1,2]对多脉冲及二维核磁共振实验的描述, 特别是针对弱耦合 $1/2$ 自旋体系, 取得了极大成功. 人们运用“自旋工程”方法^[3]对实验过程中核自旋之间及它们与磁场之间的相互作用动力学行为有了比较深入的认识. 2) 相干传递路径^[4,5]概念的提出深化了人们对相干的脉冲激发、传递、信号检测等实验过程本质的认识, 完善了相位循环技术, 实现了信息的发掘、强化、筛选、剪辑等成套加工工艺. 据此, 设计出了数百种用于各种目的的实验脉冲序列. 目前广泛采用具有各种奇妙功能的脉冲元, 如 “BIRD”^[6] “TANGO”^[7] 等, 进行组合的“积木式”设计. 反过来, 对脉冲序列的定量分析提出更高的要求, 尤其是针对多核体系, 如磁等性和强耦合自旋体系的复杂

* 国家自然科学基金资助的课题.

实验的分析,通常的积算符方法^[3,8,9]也遇到了困难。

本文中,针对磁等性自旋体系,在 SAPO^[10] 的基础上提出了改进的 MQCPO 方法,试图为复杂自旋体系多脉冲实验的定量描述提供一种简单而精确的数学方法。

二、多量子积算符的引入

根据磁等性自旋体系的置换对称性,曾引入 SAPO^[10],它们是 S_n 置换群不可约基算符。由于具有交换对称性的自旋核组中诸自旋是不可分辨的,在对称性附加选择定则约束下,组合粒子表象^[11]能有效地反映由此引起的跃迁禁戒和状态简并。考虑到对称体系 Hilbert 空间自旋函数构成相应自旋拓扑点群的不可约基函数,即群函数,则函数空间通过自共轭映射构造的 Liouville 空间密度算符表象,在自旋翻转及时间反演等对称操作下应具有确定的宇称。

相干传递路径理论中最重要的参数是相干阶及其相位。设 $I_n (I = 1/2; n$ 为任意正整数) 自旋体系磁等性核在外场中第 i 个能态 $|i, s\rangle$ 的自旋磁量子数为 m_i , 而 s 为对称体系不等价不可约表示子空间标记。则 $|i, s\rangle\langle j, s|$ 表示自旋态 $|i, s\rangle$ 和 $|j, s\rangle$ 的相干。由于不同子空间跃迁是禁戒的,则允许相干的 S 标记一定相同。考虑到 Liouville 空间密度算符表象的宇称性质,拟采用一组新的量子数来代替磁量子数做为相干元的标记。引入

$$p_{ij} = m_i - m_j, q_{ij} = m_i + m_j, \quad (1)$$

则量子数 $(m_i, m_j; s)$ 标记的相干 $|i, s\rangle\langle j, s|$ 可用 $(p_{ij}, q_{ij}; s)$ 标记来替代。这样做的好处在于 p_{ij} 和 q_{ij} 不为负的相干元即可构成 Liouville 空间完备基,并且是最小完备基;新标记有明确的物理意义。 p_{ij} 表示相干阶, q_{ij} 是与 p_{ij} 相对应的反对易子系数。

基于以上考虑,与 Weitekamp^[12] 十分相似地如下构造 MQCPO。然而不同之处在于这里采用的是组合粒子自旋算符,而不是单自旋算符,

$$\begin{aligned} \hat{K}_{x^\pm}^{ij} = \hat{I}_x^i \pm \hat{I}_x^j = \frac{1}{2} \sum_i^\oplus \{ & (|i, s\rangle\langle j, s| + |j, s\rangle\langle i, s|) \\ & \pm (|\bar{i}, s\rangle\langle \bar{j}, s| + |\bar{j}, s\rangle\langle \bar{i}, s|) \}, \end{aligned} \quad (2a)$$

$$\begin{aligned} \hat{K}_{y^\pm}^{ij} = \hat{I}_y^i \pm \hat{I}_y^j = \frac{1}{2i} \sum_i^\oplus \{ & (|i, s\rangle\langle j, s| - |j, s\rangle\langle i, s|) \\ & \mp (|\bar{i}, s\rangle\langle \bar{j}, s| - |\bar{j}, s\rangle\langle \bar{i}, s|) \}, \end{aligned} \quad (2b)$$

$$\hat{K}_{z^\pm}^{ij} = \frac{1}{2} \sum_i^\oplus (|i, s\rangle\langle i, s| \pm |\bar{i}, s\rangle\langle \bar{i}, s|), \quad (2c)$$

$$\hat{K}_{o^\pm}^{ij} = \frac{1}{2} \sum_i^\oplus (-1)^{i+s} (|i, s\rangle\langle i, s| \pm |\bar{i}, s\rangle\langle \bar{i}, s|), \quad (2d)$$

式中 (2a), (2b) 两式上角标 ij 表示相干阶 $p_{ij} = m_i - m_j$; 下角标 $x^\pm, y^\pm$ 分别表示 x, y 方向同位相 (+) 和反位相 (-) 相干。当 $q_{ij} = 0$, 即 $m_i = -m_j$ (或写成 m_j) 时, ($p_{ij} \neq 0$, $q_{ij} = 0$) 标记自旋翻转相干^[12,13] (spin inversion coherences 简称 SIC); SIC 的最高阶为全自旋相干 (total spin coherences 简称 TSC), 构成 Liouville 空间辅对角元,因而只有同位相分量,即

$$\hat{K}_x^{ii} = \frac{1}{2} \sum_i^{\oplus} (|i, s\rangle \langle i, s| + |\bar{i}, s\rangle \langle i, s|), \quad (2a')$$

$$\hat{K}_y^{ij} = \frac{1}{2i} \sum_i^{\oplus} (|i, s\rangle \langle \bar{i}, s| - |\bar{i}, s\rangle \langle i, s|). \quad (2b')$$

给定体系最高阶相干 ($p_{ij} = 2n$) 为同位相全自旋相干, 因而一定是 SIC. 下面将讨论 MQCPO 的对易关系问题, 可以证明 SIC 与自旋耦合哈密顿量是对易的^[16], 因此, 其自由进动过程不受耦合调制作用的影响, 这为高阶相干的有效激发提供了一条最佳相干传递路径. 自旋拓扑滤波实验^[13, 15]就是据此设计的. (2c), (2d) 两式分别表示极化态和零量子相干, 其相干阶恒为零. 组合粒子表象下, 它们构成 Liouville 空间主对角元. 极化态不同 s 子空间相应的矩阵元同位相相干叠加, 呈现相长的极化强度; 零量子相干的不同 s 子空间相应的矩阵元反位相相消, 结果不呈现极化强度, 因此对称体系的零量子相干可视为一种特殊的“极化态”. 当体系磁等性自旋数目 n 为偶数时, $p_{ii} = q_{ii} = 0$ 标记的极化态和零量子相干分别用 $\hat{K}_x^{00}$ 和 $\hat{K}_y^{00}$ 表示.

MQCPO 本质上是组合粒子不可约张量算符的厄密组合. 它与 SAPO 从不同角度反映了自旋体系的对称性; 因为置换对称与某种对称操作(如自旋翻转)是等价的, 故它们之间存在简单线性关系.

下面给出的是最常用的 $I_n (I = 1/2; n = 2, 3)$ 自旋体系 MQCPO 的 SAPO 表示.

(1) $I_2 (I = 1/2)$ 自旋体系

极化态

$$\hat{K}_{x-}^{11} = \frac{1}{2} \hat{I}_x^{(2)}, \quad \hat{K}_x^{00} = \frac{1}{2} (\hat{I}^{(2)} - \hat{I}_{zz}^{(2)}), \quad \hat{K}_{z+}^{11} = \frac{1}{2} (\hat{I}^{(2)} + \hat{I}_{zz}^{(2)});$$

零量子相干 ($p_{ij} = 0$)

$$\hat{K}_0^{00} = \frac{1}{\sqrt{2}} (\hat{I}_{xx}^{(2)} + \hat{I}_{yy}^{(2)});$$

单量子相干 ($p_{ij} = 1$)

$$\hat{K}_{x+}^{10} = \frac{1}{2} \hat{I}_x^{(2)}, \quad \hat{K}_{x-}^{10} = \frac{1}{2} \hat{I}_{xx}^{(2)}, \quad \hat{K}_{y+}^{10} = \frac{1}{2} \hat{I}_y^{(2)}, \quad \hat{K}_{y-}^{10} = \frac{1}{2} \hat{I}_{yy}^{(2)};$$

双量子相干 ($p_{ij} = 2$)

$$\hat{K}_x^{11} = \frac{1}{2} (\hat{I}_{xx}^{(2)} - \hat{I}_{yy}^{(2)}), \quad \hat{K}_y^{11} = \frac{1}{2} \hat{I}_{xy}^{(2)}.$$

(2) $I_3 (I = \frac{1}{2})$ 自旋体系

极化态

$$\hat{K}_x^{\frac{3}{2}\frac{3}{2}} = \frac{1}{4} (\hat{I}_x^{(3)} + \hat{I}_{xxx}^{(3)}), \quad \hat{K}_x^{\frac{1}{2}\frac{1}{2}} = \frac{1}{4} (\hat{I}_x^{(3)} - 3\hat{I}_{xxx}^{(3)}),$$

$$\hat{K}_{x+}^{\frac{1}{2}\frac{1}{2}} = \frac{1}{4} (3\hat{I}^{(3)} - \hat{I}_{zz}^{(3)}), \quad \hat{K}_{x+}^{\frac{3}{2}\frac{3}{2}} = \frac{1}{4} (\hat{I}^{(3)} + \hat{I}_{zz}^{(3)});$$

零量子相干 ($p_{ij} = 0$)

$$\hat{K}_{0+}^{\frac{1}{2}\frac{1}{2}} = \frac{1}{4} (\hat{I}_{xx}^{(3)} + \hat{I}_{yy}^{(3)}), \quad \hat{K}_{0-}^{\frac{1}{2}\frac{1}{2}} = \frac{1}{4} (\hat{I}_{xx}^{(3)} + \hat{I}_{yy}^{(3)});$$

单量子相干 ($p_{ij} = 1$)

$$\begin{aligned} \hat{K}_{x+}^{\frac{3}{2}\frac{1}{2}} &= \frac{1}{4\sqrt{3}} (\hat{I}_x^{(3)} + \hat{I}_{xx}^{(3)}), \quad \hat{K}_{x-}^{\frac{3}{2}\frac{1}{2}} = \frac{1}{4\sqrt{3}} \hat{I}_{xx}^{(3)}, \\ \hat{K}_{x+}^{\frac{1}{2}\frac{1}{2}} &= \frac{1}{4} (3\hat{I}_{xx}^{(3)} + \hat{I}_{yy}^{(3)}), \quad \hat{K}_{x-}^{\frac{1}{2}\frac{1}{2}} = \frac{1}{4} (\hat{I}_x^{(3)} - \hat{I}_{xx}^{(3)}); \\ \hat{K}_{y+}^{\frac{3}{2}\frac{1}{2}} &= \frac{1}{4\sqrt{3}} (\hat{I}_y^{(3)} + \hat{I}_{yy}^{(3)}), \quad \hat{K}_{y-}^{\frac{3}{2}\frac{1}{2}} = \frac{1}{4\sqrt{3}} \hat{I}_{yy}^{(3)}, \\ \hat{K}_{y+}^{\frac{1}{2}\frac{1}{2}} &= \frac{1}{4} (\hat{I}_{yx}^{(3)} + 3\hat{I}_{yy}^{(3)}), \quad \hat{K}_{y-}^{\frac{1}{2}\frac{1}{2}} = \frac{1}{4} (\hat{I}_y^{(3)} - \hat{I}_{yy}^{(3)}); \end{aligned}$$

双量子相干 ($p_{ij} = 2$)

$$\begin{aligned} \hat{K}_{x+}^{\frac{3}{2}\frac{1}{2}} &= \frac{1}{4\sqrt{3}} (\hat{I}_{xx}^{(3)} - \hat{I}_{yy}^{(3)}), \quad \hat{K}_{y+}^{\frac{3}{2}\frac{1}{2}} = \frac{1}{4\sqrt{3}} \hat{I}_{xy}^{(3)}, \\ \hat{K}_{x-}^{\frac{3}{2}\frac{1}{2}} &= \frac{1}{4\sqrt{3}} (\hat{I}_{xx}^{(3)} - \hat{I}_{yy}^{(3)}), \quad \hat{K}_{y-}^{\frac{3}{2}\frac{1}{2}} = \frac{1}{4\sqrt{3}} \hat{I}_{yx}^{(3)}; \end{aligned}$$

三量子相干 ($p_{ij} = 3$)

$$\hat{K}_x^{\frac{3}{2}\frac{3}{2}} = \frac{1}{4} (\hat{I}_{xxx}^{(3)} - \hat{I}_{yxx}^{(3)}), \quad \hat{K}_y^{\frac{3}{2}\frac{3}{2}} = \frac{1}{4} (\hat{I}_{xyx}^{(3)} - \hat{I}_{yyx}^{(3)}).$$

其中等号右边为 SAPO 算符^[10]; $\hat{I}_{\mu\nu\cdots\omega}^{(n)}$ 的上角标 n 为体系磁等性自旋数目, 下角标 $\mu, \nu, \cdots, \omega$ 为自旋笛卡儿分量坐标, 其数目为乘积算符阶数. 上面给出的 MQCPO 算符集的完备性可直接从 $I_n (I = 1/2; n = 2, 3)$ 体系 SAPO 算符集的完备性^[10]得到证明. 一般对称体系 MQCPO 与 SAPO 的线性关系将另文发表, 其中的一些公式本文第四节实例中将会用到.

三、MQCPO 对易关系与相干传递路径

密度算符方法的数学基础是自旋体系对称群的李代数问题, 而李代数的核心又是李群生成元的内导子计算问题, 因为李群生成元内导子包含了李代数的全部解.

核磁共振自旋动力学问题是求解 Liouville-von Neumann 方程

$$\dot{\hat{\sigma}}(t) = -i\hat{\mathcal{H}}\hat{\sigma}(0), \quad (3)$$

式中 $\hat{\sigma}(t)$ 为体系状态密度算符, $\hat{\mathcal{H}} = [\hat{\mathcal{H}}, \cdot]$ 为哈密顿量对易子超算符. 将 $\hat{\sigma}$, $\hat{\mathcal{H}}$ 用同一组基算符做展开, 则问题就转化为求解基算符的对易关系, 这正是李群内导子代数问题. 因此首先给出自由哈密顿量 $\hat{\mathcal{H}}_0$ 与 MQCPO 的对易关系 (见表 1), 并据此求出脉冲序列不同区间哈密顿量作用下 MQCPO 的演化规律. 表 1 中给出的对易关系具有循环对易性质, 将它们代入方程 (3), 可直接得到算符演化的解析式^[10]. 显而易见, MQCPO 在自由进动阶段演化解析式的求解是十分简单的.

复杂体系脉冲作用下算符态演化解析式的直接求解通常是困难的. 因为强射频脉冲

表 1 自由哈密顿量 $\mathcal{H}_0$ 下 $I_n S$ ($I = 1/2, S = 1/2; n$ 为任意整数) 自旋体系 MQCPO 的循环对易性质

$[\hat{I}_z^{(n)}, \hat{K}_{x\pm}^{ij}] = i p_{ij} \hat{K}_{y\pm}^{ij}; [2\hat{I}_z^{(n)} \hat{S}_x, 2\hat{K}_{x\pm}^{ij} \hat{S}_x] = i q_{ij} 2\hat{K}_{x\pm}^{ij} \hat{S}_y;$
$[2\hat{I}_z^{(n)} \hat{S}_x, \hat{K}_{x\pm}^{ij}] = i p_{ij} 2\hat{K}_{y\pm}^{ij} \hat{S}_x; [2\hat{I}_z^{(n)} \hat{S}_x, 2\hat{K}_{x\pm} \hat{S}_x] = i p_{ij} \hat{K}_{y\pm}^{ij};$
$[2\hat{I}_z^{(n)} \hat{S}_x, 2\hat{K}_{x\pm}^{ij} \hat{S}_x] = i q_{ij} 2\hat{K}_{x\pm}^{ij} \hat{S}_y; [2\hat{I}_z^{(n)} \hat{S}_x, 2\hat{K}_{y\pm} \hat{S}_x] = i q_{ij} 2\hat{K}_{y\pm}^{ij} \hat{S}_y;$

其中 $p_{ij} = m_i - m_j, q_{ij} = m_i + m_j$; 且 $p_{ij} \geq 0, q_{ij} \geq 0$.

哈密顿量可写成

$$\hat{\mathcal{H}}_{\text{rf}}(\theta) = \theta \hat{I}_z^{(n)}, \quad \nu = x, y; \theta \text{ 为旋转角.} \quad (4)$$

而角动量算符 $\hat{I}_z^{(n)}$ 与 MQCPO 之间一般不存在低阶循环对易关系. 由表 1 知, 算符 $\hat{I}_z^{(n)}$ 与 MQCPO 之间存在循环对易关系. 这为我们提供了一种巧妙的变通办法, 即“ z ”表象变换法求解此时的 Liouville 方程.

所谓的“ z ”表象变换法可按以下三个步骤进行:

(1) 利用 MQCPO 的 SAPO 表达式中诸自旋角动量笛卡儿分量标记的轮换关系, 将“ ν ”表象下的 MQCPO 直接写成“ z ”表象下的 SAPO 表示; 这时 (4) 式射频哈密顿量变换成

$$\hat{\mathcal{H}}_{\text{rf}}^{TR}(\theta) = \theta \hat{I}_z^{(n)}. \quad (5)$$

(2) 利用表 1 给出的对易关系, 求出“ z ”表象下 (5) 式哈密顿量作用后 MQCPO 的演化解析式.

(3) 按照第一个步骤, 将得到的解析式写回到“ ν ”表象.

以上三个步骤简便、直观, 得到的最终算符态解析式即为 (4) 式哈密顿量直接作用的结果. 具体实施过程可见下节的应用实例.

四、MQCPO 方法应用实例

为了说明 MQCPO 方法的功效及其实施步骤, 仅以异核谱剪辑实验的标准 DEPT 脉冲序列^[14]的分析为例.

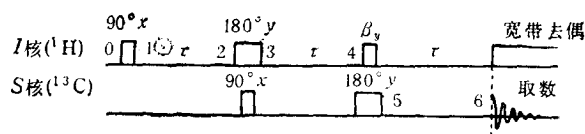


图 1 标准 DEPT 脉冲序列

设异核耦合体系 $I_n S$ ($I = 1/2, S = 1/2; n$ 为任意整数), I 为丰核 (如 ^1H) 核自旋, S 为稀核 (如 ^{13}C) 核自旋. 本实验中, 体系初始态 $\hat{\sigma}(0)$ 只需保留丰核热平衡态, 即

$$\hat{\sigma}(0) = \hat{I}_z^{(n)}. \quad (6)$$

用符号 $\xrightarrow{(\frac{\pi}{2})_x}$ 表示 I 自旋 x 方向 90° 脉冲作用, 则利用自旋角动量笛卡儿分量基本对易

关系直接得到

$$\hat{I}_z^{(n)} \xrightarrow{\left(\frac{\pi}{2}\right)_x^t} -\hat{I}_y^{(n)} = - \sum_{p_{ij}=1} C_{ij}^t \hat{R}_{y+}^{ij} = \hat{\sigma}(1), \quad (7)^{(*)}$$

C_{ij}^t 为适当的展开系数. 理想 DEPT 脉冲序列中化学位移的作用是可以不考虑的^[10,14].

如果脉冲间隔 τ 值的设置刚好使异核耦合作用的演化角为 90° , 可用符号 $\xrightarrow{\left(\frac{\pi}{2}\right)_{xx}^{ts}}$ 表示每个 τ 期间自旋耦合相互作用, 利用表 1 对易关系容易得到

$$\hat{\sigma}(1) \xrightarrow{\left(\frac{\pi}{2}\right)_{xx}^{ts}} 2\hat{S}_x \sum_{p_{ij}=1} C_{ij}^t \hat{R}_x^{ij} = \hat{\sigma}(2), \quad (8)$$

I 自旋 180° 脉冲及 S 自旋 90° 脉冲作用结果可直接得到

$$\hat{\sigma}(2) \xrightarrow{\left(\frac{\pi}{2}\right)_x^t} \xrightarrow{\left(\frac{\pi}{2}\right)_x^t} -2\hat{S}_y \sum_{p_{ij}=1} C_{ij}^t P_y^t \hat{R}_x^{ij} = 2\hat{S}_y \sum_{p_{ij}=1} C_{ij}^t \hat{R}_x^{ij} = \hat{\sigma}(3). \quad (9)$$

这里 $P_y^t = (-1)^{p_{ij}} = -1$ 是 $\hat{R}_x^{ij}$ 在自旋翻转算符 $(\pi)_y^t = \exp(-i\pi\hat{I}_y^{(n)})$ 作用下的宇称系数^[12]. 第二个 τ 期间自旋耦合作用结果为

$$\begin{aligned} \hat{\sigma}(3) &\xrightarrow{\left(\frac{\pi}{2}\right)_{xx}^{ts}} \sum_{p_{ij}=1} C_{ij}^t \left(2\hat{S}_y \hat{R}_x^{ij} \cdot \cos \frac{q_{ij}\pi}{2} - 2\hat{S}_x \hat{R}_x^{ij} \cdot \sin \frac{q_{ij}\pi}{2} \right) \\ &= \begin{cases} 2\hat{S}_y \sum_{p_{ij}=1} (-1)^{\frac{q_{ij}}{2}} C_{ij}^t \hat{R}_x^{ij}, & n = \text{奇数} (q_{ij} = \text{偶数}) \\ 2\hat{S}_x \sum_{p_{ij}=1} (-1)^{\frac{q_{ij}+1}{2}} C_{ij}^t \hat{R}_x^{ij}, & n = \text{偶数} (q_{ij} = \text{奇数}) \end{cases} \end{aligned}$$

$$= \begin{cases} (-1)^{\frac{n-1}{2}} 2\hat{S}_y \hat{I}_{x \dots x}^{(n)}, & n = \text{奇数}; \\ (-1)^{\frac{n}{2}} 2\hat{S}_x \hat{I}_{x \dots x}^{(n)}, & n = \text{偶数}. \end{cases} \quad (10a)^{(*)}$$

$$= \begin{cases} (-1)^{\frac{n-1}{2}} 2\hat{S}_y \hat{I}_{x \dots x}^{(n)}, & n = \text{奇数}; \\ (-1)^{\frac{n}{2}} 2\hat{S}_x \hat{I}_{x \dots x}^{(n)}, & n = \text{偶数}. \end{cases} \quad (10b)^{(*)}$$

观测脉冲 $(\beta)_y^t$ 的作用结果需要进行“ z ”表象变换得到. 由 (10a) 式

$$\begin{aligned} (-1)^{\frac{n-1}{2}} 2\hat{S}_y \hat{I}_{x \dots x}^{(n)} &\xrightarrow{(\text{“}y\text{”表象变换到“}z\text{”表象})} (-1)^{\frac{n-1}{2}} 2\hat{S}_x \hat{I}_{x \dots x}^{(n)} \\ &= (-1)^{\frac{n-1}{2}} 2\hat{S}_x \sum_i C_{ii}^t \hat{R}_y^{ii}, \end{aligned} \quad (*)$$

$$\begin{aligned} &\xrightarrow{(\beta)_y^t} \xrightarrow{(\text{“}z\text{”表象下})} (-1)^{\frac{n-1}{2}} 2\hat{S}_x \sum_i C_{ii}^t (\hat{R}_y^{ii} \cdot \cos p_{ii}\beta - \hat{R}_x^{ii} \cdot \sin p_{ii}\beta) \\ &= f^{(n)}(\sin p_0\beta) 2\hat{S}_x \sum_i \hat{R}_x^{ii} + \text{其他项} \quad p_0 = p_{ii} \in \{1, 3, \dots, n-2, n\} \\ &= f^{(n)}(\sin p_0\beta) 2\hat{S}_x \hat{I}_{x \dots x}^{(n)} + \text{其他项} \end{aligned} \quad (*)$$

$$\xrightarrow{(\text{“}z\text{”表象变换到“}y\text{”表象})} f^{(n)}(\sin p_0\beta) 2\hat{S}_y \hat{I}_{x \dots x}^{(n)} + \text{高阶相干项} \quad n = \text{奇数}. \quad (11a)$$

同理由 (10b) 式得到

$$(-1)^{\frac{n}{2}} 2\hat{S}_x \hat{I}_{z \dots z}^{(n)} \xrightarrow[\substack{\text{"y"表象变换到"x"表象} \\ (n-1)\uparrow}]{(\beta)^{\frac{1}{2}}} \xrightarrow[\text{"z"表象变换到"y"表象}]{(\beta)^{\frac{1}{2}}} f^{(n)}(\sin p_e \beta) 2\hat{S}_x \hat{I}_{z \dots z}^{(n)} + \text{高阶相干项}$$

$$p_e = p_{ii} \in \{0, 2, \dots, n-2, n\}, n = \text{偶数}. \quad (11b)$$

第三个 τ 期间 S 自旋横向磁化分量完全重聚。此时观测 S 核, 得到灵敏度提高的无畸变同位相吸收型耦合劈裂信号。由 (11a) 式

$$\begin{aligned} 2\hat{S}_x \hat{I}_{z \dots z}^{(n)} &= 2\hat{S}_x \sum_i (-1)^{\frac{n-q_{ii}}{2}} \hat{R}_z^{ii-} \xrightarrow{\left(\frac{\pi}{2}\right)_{zz}} \sum_i \left(2\hat{S}_x \hat{R}_z^{ii-} \cdot \cos \frac{q_{ii}\pi}{2} - 2\hat{S}_x \cdot \hat{R}_z^{ii+} \right. \\ &\quad \left. \cdot \sin \frac{q_{ii}\pi}{2} \right) = - \sum_i (-1)^{\frac{n-q_{ii}}{2}} (-1)^{\frac{q_{ii}-1}{2}} 2\hat{S}_x \hat{R}_z^{ii+} \quad (*) \\ &= (-1)^{\frac{n+1}{2}} \hat{S}_x; \quad n = \text{奇数}. \end{aligned} \quad (12a)^{(*)}$$

同理由 (11b) 式得到

$$2\hat{S}_x \hat{I}_{z \dots z}^{(n)} \xrightarrow{\left(\frac{\pi}{2}\right)_{zz}} (-1)^{\frac{n}{2}} \hat{S}_x; \quad n = \text{偶数}. \quad (12b)$$

相应的极化传递系数分别由 (11a), (11b) 式得到。如

$$f^{(2)}(\sin p_e \beta) = \sin 2\beta, \quad n = 2, \quad (13a)$$

$$f^{(3)}(\sin p_e \beta) = \frac{3}{4} (\sin \beta + \sin 3\beta), \quad n = 3, \quad (13b)$$

……等等。

以上推导过程中, 标(*)号的地方用到了一般对称体系 MQCPO 与 SAPO 互换关系的某些公式。这些关系的通式将另文给出。

五、结 论

MQCPO 方法是对 SAPO 方法的改进和完善, 两者的结合运用能简明、有效地描述复杂体系多脉冲及二维核磁共振实验, 并给出脉冲序列分析的定量结果。这里“z”表象变换的灵活运用是至关重要的。MQCPO 有利于自由演化过程的描述, 而脉冲作用的描述则是 SAPO 为佳; 他们的有机结合使相干传递路径过程生动而直观。

尽管 MQCPO 与 SAPO 的引入机理有所区别, 但它们从不同角度反映了对称自旋体系的本质, 因而具有内在的联系, 形成简单的线性关系。

还用该方法对其他复杂体系的自旋拓扑滤波^[13,15]实验脉冲序列进行了分析, 表明该方法是正确和方便的。特别值得指出的是, MQCPO 具有明确的物理意义和直观的图象, 这有利于揭示复杂体系实验过程的微观动态机制。

我们已经得到了 $I_n S_m (I = 1/2, S = 1/2; m, n \text{ 为任意正整数})$ 自旋体系自旋耦合哈密顿量作用下 MQCPO 的演化解析式的通解^[16], 本文给出的方法适用于任何

$$I_n S_m (I = 1/2, S = 1/2; m, n \leq 3)$$

自旋体系脉冲序列的分析, 具体应用将另文发表。关于该方法对其它复杂体系及某些强耦合体系的进一步应用, 本实验室正在研究中。

- [1] R. R. Ernst, G. Bodenhausen and A. Wokaun, *Principles of Nuclear Magnetic Resonance in One and Two Dimensions*, Clarendon Press, Oxford, (1987).
- [2] 裴祖文、裴奉奎, 核磁共振波谱, 科学出版社, 北京(1989).
- [3] O. W. Sorensen, G. W. Eich, M. H. Levitt, G. Bodenhausen and R. R. Ernst, *Progr. NMR Spectrosc.*, **16** (1983), 163.
- [4] A. D. Bain, *J. Magn. Reson.*, **56** (1984), 418.
- [5] G. Bodenhausen, H. Kogler, R. R. Ernst, *J. Magn. Reson.*, **58**(1984), 370.
- [6] J. R. Garbow, D. P. Weitekamp and A. Pines, *Chem. Phys. Lett.*, **93**(1982), 504.
- [7] S. Wimperis and R. Freeman, *J. Magn. Reson.*, **58** (1984), 348.
- [8] K. J. Packer and K. M. Wright, *Mol. Phys.*, **50** (1983), 797.
- [9] F. J. M. van de Ven and C. W. Hilbers, *J. Magn. Reson.*, **54**(1983), 512.
- [10] 刘爱琢、裴奉奎, 物理学报, **37**(1988), 1072.
- [11] P. L. Corio, *Structure of High-Resolution NMR Spectra*, Academic Press, New York, (1966).
- [12] D. P. Weitekamp, *Advan. Magn. Reson.*, **11**(1983), 111.
- [13] M. H. Levitt and R. R. Ernst, *J. Chem. Phys.*, **83** (1985), 3297.
- [14] L. M. Doddrell, D. T. Pegg and M. R. Bendall, *J. Magn. Reson.*, **48**(1982), 323.
- [15] M. H. Levitt and R. R. Ernst, *Chem. Phys. Lett.*, **100** (1983), 119.
- [16] Liu Ai-zhuo and Pei Feng-kui, *Proceedings of third Bceia, Beijing, China.* (1989).

DENSITY OPERATOR FORMALISM FOR SPIN SYSTEMS WITH PERMUTATION SYMMETRY IN MULTIPLE PULSE AND 2D NMR EXPERIMENTS (II)

MULTIPLE QUANTUM PRODUCT OPERATOR FORMALISM

LIU AI-ZHUO PEI FENG-KUI

Changchun Institute of Applied Chemistry, Academia Sinica, Changchun, 130022

(Received 23 October 1989)

ABSTRACT

Based on the Symmetry-Adapted Product Operator (SPO), the Multiple Quantum Coherence Product Operator (MQCPO) formalism is introduced in this paper. The modified density operator theory is universal for the description of modern multiple pulse and two-dimensional NMR experiments performed on I_nS ($I=1/2$, $S=1/2$; n =an arbitray integer number) spin systems. In fact, MQCPO is a Hermitian combination of irreducible tensor operators for a compsite particle, and reveals symmetry properties of the spin system in a different aspect from SAPO. There exist simple linear relations between MQCPO and SAPO for I_n ($I=1/2$, $n=2,3$) spin systems, the SAPO forms of MQCPO are listed as a usual example. MQCPO shows a simple cyclic commutation relationship with the free precession Hamiltonian, but not with the Hamiltonian of a pulse effect. Therefore, MQCPO is convenient for description of evolution period. Using the linear relations between MQCPO and SAPO, as well as the permutation properties for the coordinate indices of Cartesian components in a SAPO, the description of a pulse action turns out to be easy and direct under the "z"-representation. Analyses of the pulse sequences for heteronuclear spectra editing and spin topology filtration have shown the power of this formalism.

PACC: 7660