

利用 Raman 磁共振研究四极核对 AX 体系弛豫行为的影响*

杨代文 叶朝辉

中国科学院武汉物理研究所波谱与原子分子物理实验室, 武汉, 430071

1990年10月23日收到

本文利用一维多量子 Raman 磁共振谱线的线宽测定了氯仿 (CHCl_3) 中碳氢体系的多量子的弛豫时间, 由此得到第二类标量耦合弛豫起主导作用时的碳氢核自旋弛豫的交叉相关系数, 氯核与碳和氢核的标量耦合常数, 以及它们的相对符号。

PACC: 7660; 3325; 3380K

一、引 言

多量子核磁共振 (NMR)^[1-4] 已经大大拓宽 NMR 的应用范围。例如, 在耦合的自旋 $-1/2$ 体系中, 多量子过程涉及同时翻转一组自旋, 因此人们有可能研究这些自旋弛豫过程的相关性, 从而获得有关分子运动的更为详尽的信息。

借助于多量子 NMR, 我们曾经证明^[5]对于异核弱耦合 AX 体系, 在偶极-偶极 (D-D) 弛豫机制为主导时, 该体系中双量子弛豫速率总是大于零量子弛豫速率。对于 AX_n 体系 ($n = 1, 2, 3$) 测量了它们的交叉相关系数 C_{is} ^[6], 结果为: $C_{is}(\text{AX}) \approx 1$, $C_{is}(\text{AX}_2) \approx 0.5$, $C_{is}(\text{AX}_3) \approx 0$ 。以上结果显示一个有趣的事实, 即随着 X 自旋数目的增加, 两种自旋的交叉相关性减小。

在脉冲 Fourier 核磁共振 (NMR) 实验中, 多量子相干通常是不能直接观测的, 通常多量子谱以及相应的自旋体系多量子弛豫测量都是通过二维谱进行的。在文献 [5, 6] 中, 建议一维谱方法直接测量多量子弛豫, 避免较复杂、耗时的二维谱测量。Yannoni 及其同事们^[7]建议 Raman 磁共振 (RMR), 即用弱的 CW 射频监测自旋体系的共振行为。RMR 结合了脉冲 Fourier 变换和连续波 (CW) 慢通过实验, 能够实时地显示自旋体系中的各阶相干性。我们证明 RMR 方法可以用来实现异核 AX 体系各阶多量子的实时显示^[8]。本文进一步讨论计及弛豫相互作用下的 RMR, 并应用以研究第二类标量耦合弛豫^[9]为主导的 AX 体系的自旋弛豫。

实验上我们测量了氯仿 (CHCl_3) 中受到快弛豫四极核影响的 C—H 体系的多量子弛豫和单量子弛豫时间, 从而导出 C—H 交叉相关系数, 确定氯与碳和氢的标量耦合常数及它

* 国家自然科学基金资助的课题。

们的相对符号。除标量耦合常数外,其它信息都不可能由寻常的单量子 NMR 得到。

二、计及弛豫效应的 RMR 观测讯号

在文献 [8] 中描述了观测异核体系 RMR 实验的方案并导出了不考虑弛豫时的观测讯号表达式。如图 1 所示,相隔为 $1/2J$ 的 I 自旋和 S 自旋共振频率的 $\pi/2$ 脉冲使两个

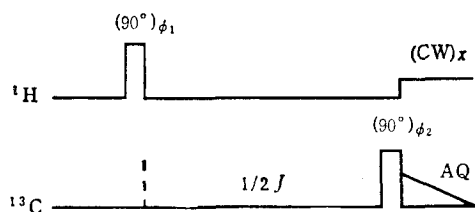


图 1 RMR 脉冲序列

$1/2$ 弱耦合自旋体系最大程度地产生双量子及零量子相干性,在 S 核共振讯号探测期施加的 I 核偏共振 CW 射频场用以实时显示 RMR 讯号。

计及弛豫相互作用 $\mathcal{H}_1(t)$ 及外加磁场非均匀性 ΔB , 在双旋转坐标系中,探测期体系的总 Hamiltonian 为

$$\mathcal{H} = \delta I_x + \gamma_I \cdot \Delta B I_x + \delta_S S_x + \gamma_S \cdot \Delta B S_x + 2\pi J I_x S_x + \omega_I I_x + \mathcal{H}_1(t), \quad (1)$$

式中 δ, δ_S 分别为 I 和 S 核共振偏置, J 为 I - S 自旋耦合常数, $\omega_I = \frac{1}{2} \gamma_I B_1$, B_1 为 CW 射频场强幅值。

由微扰近似可以求得体系在上述相互作用下的密度矩阵的演化。如果忽略不同阶量子之间及同阶单量子之间的交叉弛豫,当质子的共振频率 ω_I 和探测场的频率 ω 之差 $\delta < |J/2|$ 时, S 自旋的 Raman 响应讯号为

$$\begin{aligned} \langle S^-(t) \rangle \approx & \frac{\omega_1}{2} \{ (a+b) \exp(-i\gamma_S \cdot \Delta B t) \cdot [\exp(-i\omega_{13}t) \\ & \cdot \exp(-(R_{13} + \omega_1^2 a^2 R_{23})t) - \exp(-i\omega_{24}t) \cdot \exp(-(R_{24} + \omega_1^2 a^2 R_{14})t)] \\ & - (a-b) \exp(-i(\gamma_S - \gamma_I) \Delta B t) \cdot \exp(-i\omega_{23}t) \\ & \cdot \exp(-(R_{23} + \omega_1^2 a^2 R_{13})t) + (a-b) \exp(-i(\gamma_S + \gamma_I) \Delta B t) \\ & \cdot \exp(-i\omega_{14}t) \cdot \exp[-(R_{14} + \omega_1^2 a^2 R_{24})t] \} \}. \end{aligned} \quad (2)$$

当 $\delta > |J/2|$, 一级近似下的 Raman 响应讯号为

$$\begin{aligned} \langle S^-(t) \rangle \approx & \frac{\omega_1}{2} \{ (a+b) \exp(-i\gamma_S \cdot \Delta B t) \cdot [\exp(-i\omega_{13}t) \\ & \cdot \exp[-(R_{13} + \omega_1^2 b^2 R_{14})t] - \exp(-i\omega_{24}t) \cdot \exp[-(R_{24} + \omega_1^2 b^2 \omega_{23})t] \\ & - (a-b) \exp[-i(\gamma_S - \gamma_I) \Delta B t] \cdot \exp(-i\omega_{23}t) \\ & \cdot \exp[-(R_{23} + \omega_1^2 b^2 R_{24})t] + (a-b) \exp[-i(\gamma_S + \gamma_I) \Delta B t] \\ & \cdot \exp(-i\omega_{14}t) \cdot \exp[-(R_{14} + \omega_1^2 b^2 R_{13})t] \} \}, \end{aligned} \quad (3)$$

式中 ω_{13} 和 ω_{24} 相应为 S 核单量子跃迁频率, 而 ω_{23} 则为零量子跃迁频率, ω_{14} 为双量子跃迁频率, R_{ij} 为相应的弛豫速率, $a = 1/(\delta + J/2)$, $b = 1/(\delta - J/2)$ 。

如果测量条件满足 $\omega_1 a < 0.2$ 或者 $\omega_1 b < 0.2$, 那么可以略去 (2), (3) 式中的 $\omega_1^2 a^2$ 或者 $\omega_1^2 b^2$ 项, 即忽略由探测场引起的弛豫相混合的影响。因为由此引进的误差小于 4%。在这种条件下, 可以将上两式表示成一个物理意义显然的式子。

$$\begin{aligned}
 \langle S^-(t) \rangle \approx & \frac{\omega_1}{2} \{ (a+b) \exp(-i\omega_{13}t) \cdot \exp(-i\gamma_s \cdot \Delta B t) \cdot \exp(-R_{13}t) \\
 & - (a+b) \exp(-i\omega_{24}t) \cdot \exp(-i\gamma_s \Delta B t) \\
 & \cdot \exp(-R_{24}t) + (a-b) \exp[-i(\gamma_s - \gamma_H) \Delta B t] \cdot \exp(-i\omega_{23}t) \\
 & \cdot \exp(-R_{23}t) - (a-b) \exp[-i(\gamma_s + \gamma_I) \Delta B t] \cdot \exp(-i\omega_{14}t) \\
 & \cdot \exp(-R_{14}t) \}. \quad (4)
 \end{aligned}$$

(4) 式表明双量子 and 零量子的 Raman 响应包含双量子、零量子 and 伴随产生的单量子信号; 每个信号有各自的特征频率 ω_{ij} , 并以各自的特征弛豫速率 R_{ij} 衰减, 且受到和量子阶数有关的场不均匀增宽。

非均匀场产生的增宽可以通过测量单量子线宽进行估算, 这样由 RMR 谱线宽度可以导出弛豫速率 R_{ij} 。

实际上, 也可以采用类似于常规 Hahn 回波方法测量单量子横向弛豫时间的方法测量多量子的弛豫时间, 如图 2 所示。回波的幅度不受场非均匀性影响, 改变延迟时间 τ , 可以测定各阶量子的弛豫时间, 因此也就得到相应的弛豫速率。本文就是采用的这种测量方法。

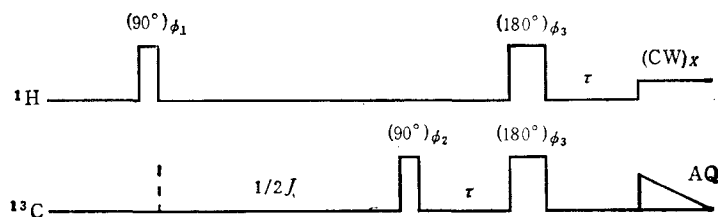


图 2 利用回波测量多量子弛豫时间的 RMR 脉冲序列

三、实验结果与讨论

实验所用氯仿是分析纯的。用 5mm 样品管进行测试, 测前样品经冷冻及真空除气处理。氘锁溶剂是氘代丙酮, 氯仿浓度为 0.6 mol/L 。实验温度控制在 20°C 。

^{13}C 的核 Overhauser 效应为 1.80, 接近极大值 1.98 (C—H 偶极作用决定)。这说明 ^{13}C 的纵向弛豫主要由 C—H 偶极-偶极作用确定, 即样品中的氧气、顺磁杂质及其它影响可忽略不计。

用反转恢复法测得纵向弛豫时间为

$$T_1(\text{H}) = 18.79 \pm 0.04 \text{ s}, \quad (5)$$

$$T_1(^{13}\text{C}) = 19.17 \pm 0.10 \text{ s}. \quad (6)$$

用 CPMG 方法测得横向弛豫时间为

$$T_2(\text{H}) = 5.84 \pm 0.40 \text{ s}, \quad (7)$$

$$T_2(^{13}\text{C}) = 0.29 \pm 0.02 \text{ s}. \quad (8)$$

利用极化转移间接测量和 ^{13}C 直接键连的 ^1H 的纵向弛豫时间^[10]结果为

$$T_1(\text{H}—^{13}\text{C}) = 9.78 \pm 0.02 \text{ s}. \quad (9)$$

测量得到的双量子 and 零量子弛豫时间分别为

$$T_2(\text{双量子}) = 0.44 \pm 0.02 \text{ s}, \quad (10)$$

$$T_2(\text{零量子}) = 0.21 \pm 0.01 \text{ s}. \quad (11)$$

在 Cl-X 体系, Cl 对 X 核的标量耦合弛豫为^[9]

$$R_1 = \frac{8\pi^2 J^2}{3} S(S+1) \frac{\tau_s}{1 + (\omega_I - \omega_S)^2 \tau_s^2}, \quad (12)$$

$$R_2 = \frac{4\pi^2 J^2}{3} S(S+1) (\tau_s / (1 + (\omega_I - \omega_S)^2 \tau_s^2) + \tau_s), \quad (13)$$

式中 τ_s 是 Cl 的弛豫时间, ω_s , ω_I 分别是 Cl 和 X 核的共振频率, J 是 Cl-X 间的标量耦合常数. 由于 $(\omega_I - \omega_s)^2 \tau_s^2 \gg 1$, 因此这种弛豫机制对 R_1 的贡献可以忽略.

氯仿 (CHCl_3) 中含有三个 Cl, 如果每个 Cl 完全相关地产生弛豫, 且弛豫大小相同, 那么有^[11,12]

$$R_1 = 8\pi^2 J^2 S(S+1) (\tau_s / (1 + (\omega_I - \omega_S)^2 \tau_s^2)), \quad (14)$$

$$R_2 = 4\pi^2 J^2 S(S+1) (\tau_s / (1 + (\omega_I - \omega_S)^2 \tau_s^2) + \tau_s). \quad (15)$$

由标量耦合 (SC) 弛豫 Hamiltonian

$$\mathcal{H}_{\text{sc}}(t) = J(t) I_A \cdot I_X \quad (16)$$

可以计算这种弛豫机制对双量子 and 零量子弛豫时间的贡献

$$R(\text{双量子}) = 4\pi^2 S(S+1) \tau_s (J_{\text{H-cl}}^2 + J_{\text{C-cl}}^2 + 2C_{\text{is}} J_{\text{H-cl}} \cdot J_{\text{C-cl}}), \quad (17)$$

$$R(\text{零量子}) = 4\pi^2 S(S+1) \tau_s (J_{\text{H-cl}}^2 + J_{\text{C-cl}}^2 - 2C_{\text{is}} J_{\text{H-cl}} \cdot J_{\text{C-cl}}). \quad (18)$$

由于体系主要受到标量耦合弛豫及次要的 D-D 作用, 因此总的弛豫速率为

$$R_1 = R_1(\text{D-D}) + R_1(\text{SC}), \quad (19)$$

$$R_2 = R_2(\text{D-D}) + R_2(\text{SC}). \quad (20)$$

由 $T_1(\text{H})$ 和 $T_1(\text{H}-^{13}\text{C})$ 可以计算出分子内 D-D 和分子间 D-D 作用对 H 的弛豫贡献

$$R_1(\text{D-D 内}) = 0.05 \text{ s}^{-1}, \quad (21)$$

$$R_1(\text{D-D 间}) = 0.05 \text{ s}^{-1}. \quad (22)$$

这两种 D-D 作用对 R (双量子) 和 R (零量子) 的贡献与 $R_1(\text{D-D 内})$ 相差不多^[13], 因此可以忽略, 而只考虑标量耦合作用.

如果 $J_{\text{H-cl}}$ 和 $J_{\text{C-cl}}$ 的符号相同, 由 (17), (18) 式可见, R (双量子) $>$ R (零量子); 如果它们的符号相反, 则 R (双量子) $<$ R (零量子). 我们的实验结果正好与后一种情形相符合, 因此 $J_{\text{H-cl}}$ 与 $J_{\text{C-cl}}$ 的符号相反. 由简便的 Dirac 向量模型可知, 一键耦合 $J_{\text{C-cl}}$ 为正, 二键耦合 $J_{\text{H-cl}}$ 为负; 实验结果正好与这种预期的一致.

由 (14), (15), (17)–(20) 式可以导出交叉相关系数

$$C_{\text{is}} = \frac{1}{4} (R(\text{零量子}) - R(\text{双量子})) [(R_2(\text{H}) - R_1(\text{H}))(R_2(^{13}\text{C}) - R_1(^{13}\text{C}))]^{-\frac{1}{2}}. \quad (23)$$

代入弛豫数据得到

$$C_{\text{is}} = 0.98 \pm 0.10. \quad (24)$$

交叉相关系数接近 1 的事实说明, 由四极核氯产生的标量耦合起伏场是完全相关地被 C, H 核感受到。

通过测定 ^{35}Cl , ^{37}Cl 的线宽, 计算得到它们的弛豫时间

$$\tau(^{35}\text{Cl}) = 2.68 \times 10^{-5}\text{s}, \quad (25)$$

$$\tau(^{37}\text{Cl}) = 3.96 \times 10^{-5}\text{s}. \quad (26)$$

由 (14), (15) 式以及下式^[9]:

$$(J^2\tau)^{^{35}\text{Cl}}/(J^2\tau)^{^{37}\text{Cl}} = \left(\frac{\gamma^{^{35}\text{Cl}}}{\gamma^{^{37}\text{Cl}}}\right)^2 \left(\frac{Q^{^{37}\text{Cl}}}{Q^{^{35}\text{Cl}}}\right)^2 \approx 0.9 \quad (27)$$

计算得到 ^{35}Cl , ^{37}Cl 和 ^{13}C , ^1H 的耦合常数

$$J^{^{35}\text{Cl}-\text{H}} = 5.5\text{Hz},$$

$$J^{^{37}\text{Cl}-\text{H}} = 4.7\text{Hz}.$$

该结果与文献 [9] 基本一致。

$$J^{^{35}\text{Cl}-^{13}\text{C}} = 28.9\text{Hz},$$

$$J^{^{37}\text{Cl}-^{13}\text{C}} = 25.0\text{Hz}.$$

由氯的四极耦合常数及弛豫时间可以求出氯仿分子的重取向相关时间。对于各向同性运动分子, 可以用这种方法来研究分子的微观运动。

- [1] G. Bodenhausen, *Prog. NMR Spectr.*, **14**(1989), 137.
- [2] D. P. Weitekamp, *Adv. Magn. Reson.*, **11**(1983), 111.
- [3] M. Munowitz and A. Pines, *Adv. Chem. Phys.*, **66**(1987), 1.
- [4] G. Drobny, *Ann. Rev. Phys. Chem.*, **26**(1985), 451.
- [5] 杨继春、吴钦义、叶朝辉, *物理学报*, **35**(1986), 74.
- [6] 叶朝辉、许平, *中国科学(A 辑)*, **11**(1990), 1179.
- [7] C. S. Yannoni, R. D. Kendrick and P. K. Wang, *Phys. Rev. Lett.*, **58**(1987), 345.
- [8] D. Yang and C. Ye, *Chem. Phys. Lett.*, **173**(1990), 216.
- [9] A. Abragam, *The Principles of Nuclear Magnetism*, Oxford university press, London, (1961), **Chapt. 3**.
- [10] A. Morris, *J. Magn. Reson.*, **41**(1980), 185.
- [11] R. L. Vold and R. R. Vold, *Prog. NMR Spectr.*, **14**(1981), 79.
- [12] P. Laszlo, *NMR of Newly Accessible Nuclei*, Vol. 1, Academic press, New York, (1983).
- [13] S. Macura, Y. Huang, D. Suter and R. R. Ernst, *J. Magn. Reson.*, **43**(1981), 259.

EFFECT OF QUADRUPOLEAR NUCLEI ON THE RELAXATION IN AX SYSTEM BY RAMAN MAGNETIC RESONANCE

YANG DAI-WEN YE CHAO-HUI

*Laboratory of Magnetic Resonance and Molecular Physics, Wuhan Institute
of Physics, Academia Sinica, Wuhan, 430071,*

(Received 23 October 1990)

ABSTRACT

Multiple Quantum (MQ) relaxation times of carbon-proton spin coupling system in chloroform(CHCl_3), where the scalar relaxation mechanism of the second kind dominates the relaxation processes, were measured via their relevant MQ line widths in One Dimensional (1D) MQ Raman Magnetic Resonance(RMR). The cross correlation coefficient between carbon and proton spins and their coupling constants to the chlorine spin as well as their relative sign were deduced.

PACC: 7660; 3325; 3380K