

射频场强度对稳态核 Overhauser 效应增强的影响*

周进元 傅日强 李丽云 叶朝辉

(中国科学院武汉物理研究所波谱与原子分子物理国家重点实验室, 武汉 430071)

(1993年8月23日收到)

通过分析在 RF 场照射下自旋体系的稳态特性, 指出了区分稳态和饱和态的概念是非常必要的。用推广的 Solomon 方程描述稳态 NOE 实验, 给出了稳态 NOE 实验增强因子的修正表达式, 并用实验证明了它的正确性。

PACC: 3325; 3340; 7660; 7670

1 引言

核 Overhauser 效应 (NOE) 或交叉弛豫已经成为 NMR 波谱学十分重要的实验技术, 它可以提供物质微观结构和运动的宝贵信息。通常, 人们用 Solomon 方程^[1]来描述 NOE 实验^[2-4]。对于二自旋体系,

$$\frac{d\langle I_z \rangle(t)}{dt} = -\rho_I [\langle I_z \rangle(t) - \langle I_z \rangle^{eq}] - \sigma_{IS} [\langle S_z \rangle(t) - \langle S_z \rangle^{eq}], \quad (1)$$

$$\frac{d\langle S_z \rangle(t)}{dt} = -\sigma_{SI} [\langle I_z \rangle(t) - \langle I_z \rangle^{eq}] - \rho_S [\langle S_z \rangle(t) - \langle S_z \rangle^{eq}]. \quad (2)$$

其中 $\langle I_z \rangle^{eq}$ 和 $\langle S_z \rangle^{eq}$ 分别为自旋算符 I_z 和 S_z 的平衡态期望值, ρ_I 和 ρ_S 为自旋—晶格弛豫速率, 而 σ_{IS} 和 σ_{SI} 为交叉弛豫速率。在传统的稳态 NOE 实验, 施加强 RF 场, 使 S 核饱和, $\langle S_z \rangle^{ss} = 0$ 。利用(1)式,

$$\langle I_z \rangle^{ss} - \langle I_z \rangle^{eq} = \frac{\sigma_{IS}}{\rho_I} \langle S_z \rangle^{eq}. \quad (3)$$

上述 $\langle I_z \rangle^{ss}$ 和 $\langle S_z \rangle^{ss}$ 分别为自旋算符 I_z 和 S_z 的稳态期望值。则 NOE 增强因子

$$\eta = \frac{\langle I_z \rangle^{ss} - \langle I_z \rangle^{eq}}{\langle I_z \rangle^{eq}} = \frac{\sigma_{IS} \langle S_z \rangle^{eq}}{\rho_I \langle I_z \rangle^{eq}} = \frac{\gamma_S}{\gamma_I} \frac{\sigma_{IS}}{\rho_I}. \quad (4)$$

事实上, 用 Solomon 方程来描述稳态 NOE 实验有一个内在矛盾。把 $\langle S_z \rangle^{ss} = 0$ 代入(2)式,

$$\langle I_z \rangle^{ss} - \langle I_z \rangle^{eq} = \frac{\rho_S}{\sigma_{SI}} \langle S_z \rangle^{eq}. \quad (5)$$

* 国家自然科学基金资助的课题。

一般说来,(3)式和(5)式是不能同时成立的。虽然 NOE 长期以来得到人们的普遍重视,但是直到最近这个佯谬才被 Boulat 和 Bodenhausen 提出来^[5],当然另外一些有关的工作已经涉及到这个问题^[6-8]。

本文将进一步解析这个佯谬的根源,并给出稳态 NOE 增强因子的修正表达式,并用实验证明射频场强度对稳态 NOE 增强的影响。

2 理论分析

首先考虑描述单自旋体系动力学过程的 Bloch 方程,

$$\frac{d\langle S_z \rangle(t)}{dt} = -\rho_s[\langle S_z \rangle(t) - \langle S_z \rangle^{eq}] - \omega_1 \langle S_x \rangle(t), \quad (6)$$

$$\frac{d\langle S_y \rangle(t)}{dt} = \omega_1 \langle S_z \rangle(t) - \rho_s' \langle S_x \rangle(t) - \Delta\omega \langle S_y \rangle(t), \quad (7)$$

$$\frac{d\langle S_x \rangle(t)}{dt} = \Delta\omega \langle S_y \rangle(t) - \rho_s' \langle S_y \rangle(t). \quad (8)$$

其中偏共振 $\Delta\omega = \omega_0 - \omega$, RF 场相位沿 y 轴方向, $\omega_1 = -\gamma B_1$, ρ_s' 为自旋-自旋弛豫速率, ρ_s 为自旋-晶格弛豫速率。它的稳态解为

$$\langle S_x \rangle^{ss} = \frac{\rho_s \rho_s' \omega_1}{\rho_s(\Delta\omega^2 + \rho_s'^2) + \rho_s' \omega_1^2} \langle S_z \rangle^{eq}, \quad (9)$$

$$\langle S_y \rangle^{ss} = \frac{\rho_s \Delta\omega \omega_1}{\rho_s(\Delta\omega^2 + \rho_s'^2) + \rho_s' \omega_1^2} \langle S_z \rangle^{eq}, \quad (10)$$

$$\langle S_z \rangle^{ss} = \frac{\rho_s(\Delta\omega^2 + \rho_s'^2)}{\rho_s(\Delta\omega^2 + \rho_s'^2) + \rho_s' \omega_1^2} \langle S_z \rangle^{eq}. \quad (11)$$

可见随着 RF 场增强,自旋算符 S_x, S_y, S_z 的稳态期望值逐渐减小,并以不同的速度趋于零,

$$\lim_{\omega_1 \rightarrow \infty} \langle S_i \rangle^{ss} \rightarrow 0 \quad (i = x, y, z), \quad (12)$$

$$\lim_{\omega_1 \rightarrow \infty} \omega_1 \langle S_i \rangle^{ss} \neq 0 \quad (i = x, y), \quad (13)$$

而

$$\lim_{\omega_1 \rightarrow \infty} \omega_1 \langle S_z \rangle^{ss} = 0, \quad (14)$$

因此,在 RF 场的照射下自旋体系将达到一个稳态,这个稳态不同于没有 RF 场照射的平衡态(因为 $\langle S_x \rangle^{ss}, \langle S_y \rangle^{ss} \neq 0, \langle S_z \rangle^{ss} \neq \langle S_z \rangle^{eq}$),也不一定是饱和态(因为 $\langle S_z \rangle^{ss} \neq 0$)。只有在 RF 场很强时,自旋体系才能达到饱和态。

然后考虑 Solomon 方程(1),(2),当 $\delta^2 = \rho_I \rho_S - \sigma_{IS} \sigma_{SI} \neq 0$ 时,它的稳态解为

$$\langle I_z \rangle^{ss} = \langle I_z \rangle^{eq}, \quad (15)$$

$$\langle S_z \rangle^{ss} = \langle S_z \rangle^{eq}. \quad (16)$$

显然对应的稳态不是饱和态。(因为 $\langle I_z \rangle^{ss} \neq 0, \langle S_z \rangle^{ss} \neq 0$),而是没有 RF 场照射的平衡态。因此 Solomon 方程不适用于有 RF 场照射的情形,严格说来它不能用来描述传

统的稳态 NOE 实验。

为了揭示 Solomon 方程带来的佯谬, Boulat 和 Bodenhausen 推广了 Solomon 方程^[3]。对于二自旋体系, RF 场沿 y 轴照射 S 核, 综合方程(1),(2),(6)–(8),

$$\frac{d\langle I_z \rangle(t)}{dt} = -\rho_I [\langle I_z \rangle(t) - \langle I_z \rangle^{eq}] - \sigma_{IS} [\langle S_z \rangle(t) - \langle S_z \rangle^{eq}], \quad (17)$$

$$\frac{d\langle S_z \rangle(t)}{dt} = -\sigma_{SI} [\langle I_z \rangle(t) - \langle I_z \rangle^{eq}] - \rho_S [\langle S_z \rangle(t) - \langle S_z \rangle^{eq}] - \omega_1 \langle S_x \rangle(t), \quad (18)$$

$$\frac{d\langle S_x \rangle(t)}{dt} = \omega_1 \langle S_z \rangle(t) - \rho'_S \langle S_x \rangle(t) - \Delta\omega \langle S_y \rangle(t), \quad (19)$$

$$\frac{d\langle S_y \rangle(t)}{dt} = \Delta\omega \langle S_x \rangle(t) - \rho'_S \langle S_y \rangle(t). \quad (20)$$

当 $\sigma_{SI} = \sigma_{IS}, \Delta\omega = 0$, 方程(17)–(19)将回到 Boulat 和 Bodenhausen 的方程, 而(20)式能够单独解出。应该指出, 上述方程(17)–(20)非常类似于 Grad 和 Bryant 等人在所谓的 Z 谱研究中所用的方程^[8]。(17)–(20)式的稳态解为

$$\langle I_z \rangle^{ss} - \langle I_z \rangle^{eq} = \frac{\sigma_{IS} \rho'_S \omega_1^2}{\delta^2(\Delta\omega^2 + \rho_S'^2) + \rho_I \rho_S' \omega_1^2} \langle S_z \rangle^{eq}, \quad (21)$$

$$\langle S_z \rangle^{ss} = \frac{\delta^2(\Delta\omega^2 + \rho_S'^2)}{\delta^2(\Delta\omega^2 + \rho_S'^2) + \rho_I \rho_S' \omega_1^2} \langle S_z \rangle^{eq}, \quad (22)$$

$$\langle S_x \rangle^{ss} = \frac{\delta^2 \rho_S' \omega_1}{\delta^2(\Delta\omega^2 + \rho_S'^2) + \rho_I \rho_S' \omega_1^2} \langle S_z \rangle^{eq}, \quad (23)$$

$$\langle S_y \rangle^{ss} = \frac{\delta^2 \Delta\omega \omega_1}{\delta^2(\Delta\omega^2 + \rho_S'^2) + \rho_I \rho_S' \omega_1^2} \langle S_z \rangle^{eq}. \quad (24)$$

显然当 $\omega_1 \rightarrow \infty$ 时, 自旋 S 的稳态期望值满足(12)–(14)式, 而自旋 I 满足(3)式。

稳态 NOE 增强因子为

$$\begin{aligned} \eta' &= \frac{\langle I_z \rangle^{ss} - \langle I_z \rangle^{eq}}{\langle I_z \rangle^{eq}} = \frac{\gamma_S}{\gamma_I} \frac{\sigma_{IS} \rho'_S \omega_1^2}{\delta^2(\Delta\omega^2 + \rho_S'^2) + \rho_I \rho_S' \omega_1^2} \\ &= \eta \frac{\rho_I \rho_S' \omega_1^2}{\delta^2(\Delta\omega^2 + \rho_S'^2) + \rho_I \rho_S' \omega_1^2}. \end{aligned} \quad (25)$$

当 $\Delta\omega = 0$ 时,

$$\eta' = \frac{\gamma_S}{\gamma_I} \frac{\sigma_{IS} \omega_1^2}{\delta^2 \rho_S' + \rho_I \omega_1^2} = \eta \frac{\rho_I \omega_1^2}{\delta^2 \rho_S' + \rho_I \omega_1^2}. \quad (26)$$

可见, NOE 增强因子 η' 不仅与观察核 I 的弛豫参数 ρ_I, σ_{IS} 有关, 而且与照射核 S 的弛豫参数 $\rho_S, \sigma_{SI}, \rho_S'$ 以及偏共振 $\Delta\omega$, RF 场强度 ω_I 有关。显然

$$\lim_{\omega_1 \rightarrow \infty} \eta' = \eta. \quad (27)$$

因此, 通常人们所用的结果(3),(4)式只是一种极限情形。图 1 是根据(26)式算出的稳态 NOE 增强因子 η' 随 RF 场强度 ω_1 的变化曲线, 其中横坐标的刻度是用对数标出的。计算时取 $\delta^2 = 1s^{-2}$, 弛豫参数 ρ_I 和 ρ_S' 分别为 $a: 0.1s^{-1}$ 和 $1s^{-1}$, $b: 1s^{-1}$ 和 $1s^{-1}$, $c: 10$

0.1s⁻¹和1s⁻¹,d:0.1s⁻¹和1000s⁻¹,e:1s⁻¹和1000s⁻¹,f:10s⁻¹和1000s⁻¹.

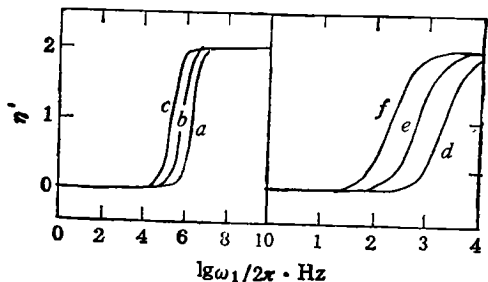


图1 稳态 NOE 增强因子 η' 随 RF 场强度 ω_1 变化的理论曲线 横坐标的刻度是用以 10 为底的对数标出的,左图坐标零点对应的 RF 场强度为 $2\pi \times 2.6 \times 10^{-7}\text{Hz}$, 右图坐标零点为 $2\pi \times 8 \times 10^{-3}\text{Hz}$

3 实验结果和讨论

实验是在 Bruker 公司 MSL-400 超导 NMR 谱仪上进行的,它的 ¹H 和 ¹³C 的共振频率为 400.13MHz 和 100.63MHz,测试在室温下进行.

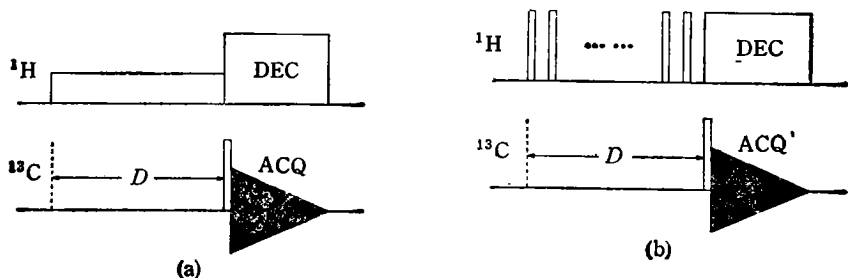


图2 观测稳态 NOE 增强的脉冲序列 (a) 适用于液体实验 (b) 适用于固体实验

液体: 实验所用样品缬氨酸 (L-Val) 为美国 Aldrich 化学试剂公司产品,溶剂为重水 D₂O。所用的脉冲序列见图 2(a),观测核 I 和照射核 S 分别为 ¹³C 和 ¹H,考虑到所观测的 ¹³C 的自旋-晶格弛豫时间 T_1^C 为 1—2s (羧基碳的 T_1^C 很长,为了节省时间,这里不予考虑),为了使它们有足够的时间达到稳态,延迟 D 取为 30s,去耦场强为 5.0kHz,样品旋转速度为 8Hz,累加次数为 32。

图 3 是在不同的 RF 场强度 ω_1 照射下 L-Val 的去耦谱,其中图 3 谱线 a 对应的 RF 场强度为零,谱线 b—g 对应的 ω_1 分别为 $2\pi \times 2.6 \times 10^{-7}$, 2.6×10^{-3} , 2.6×10^{-3} , 0.26, 26, 2600Hz。图 4 是稳态 NOE 增强因子 η' 随 RF 场强度 ω_1 的变化曲线,四条曲线对应的 ¹³C 化学位移分别为 60.9, 29.6, 18.5 和 17.2ppm。在我们的实验过程中,测得最强的 RF 场强度 30H 相当于 2600Hz,其它较弱的 RF 场强度是由它计算出来的。

固体: 实验所用的样品缬氨酸 (L-Val) 是粉末状的。所用的脉冲序列如图 2(b) 所示,因为粉末样品中 ¹³C 的自旋-晶格弛豫时间 T_1^C 很长,所以只观察 T_1^C 比较短的甲基

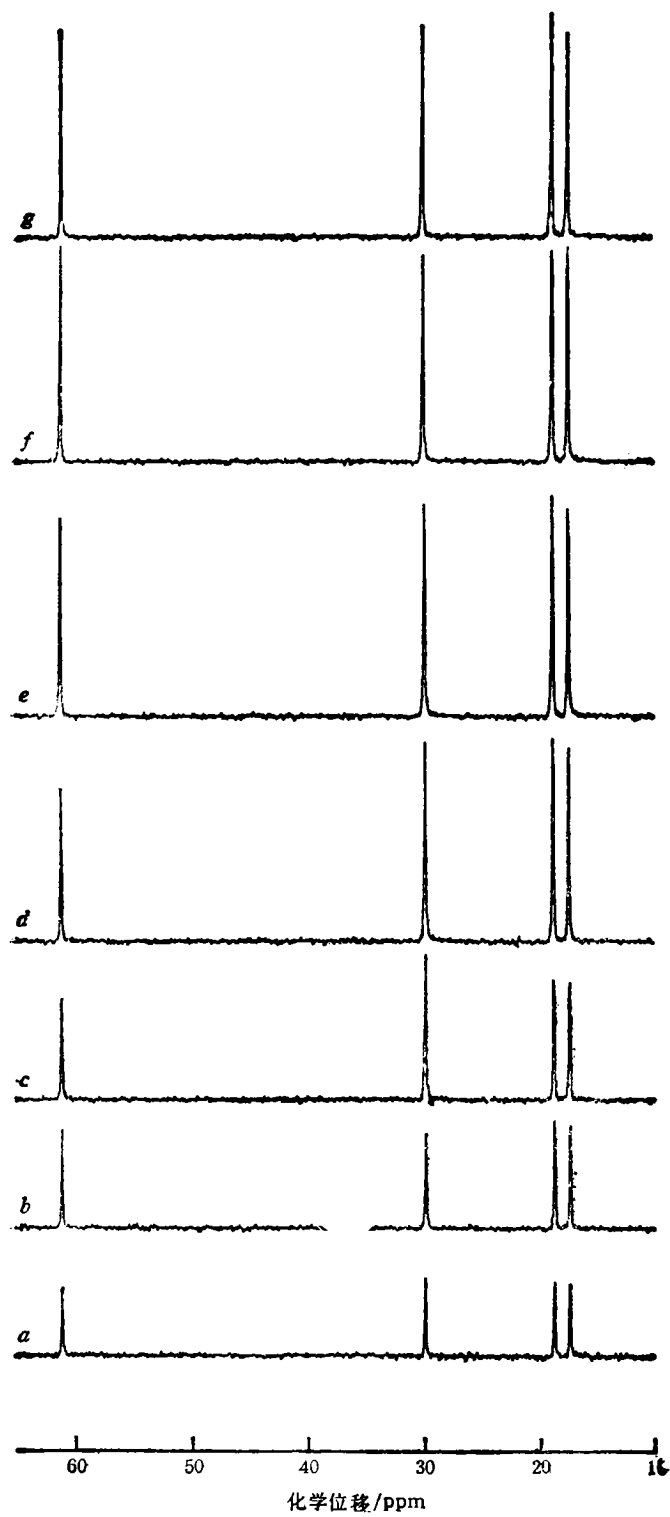


图3 在不同的 RF 场强度照射下 L-Val 的去耦谱

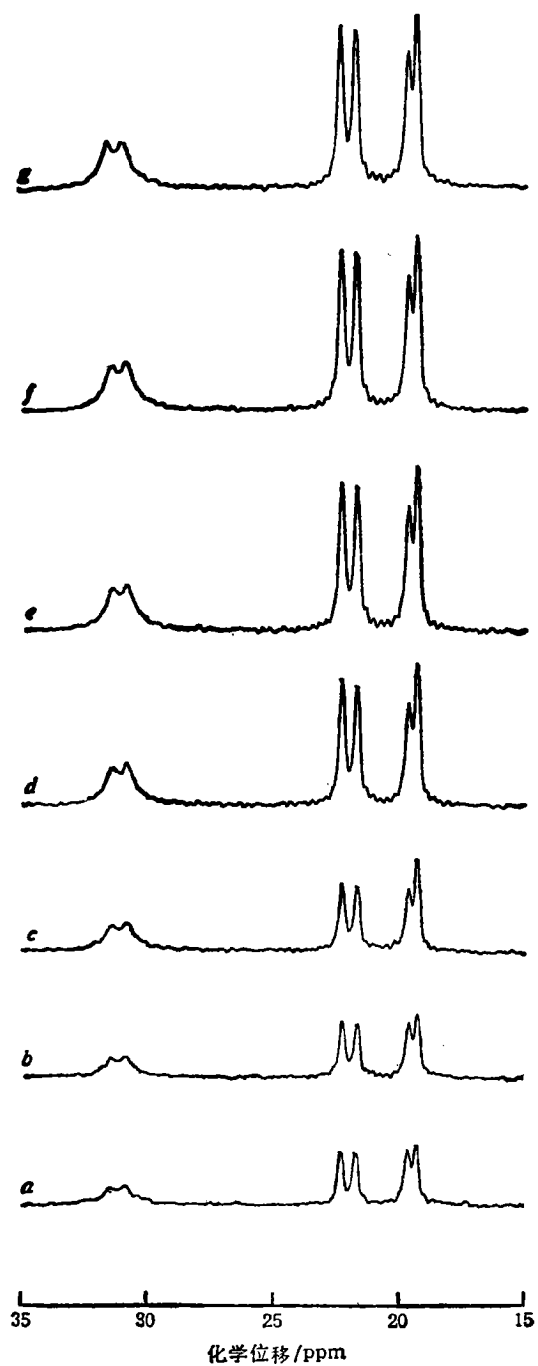


图5 在不同的平均 RF 场强度照射下 L-Val 的 MAS 谱

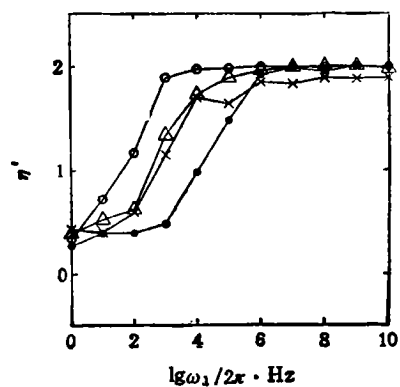


图4 稳态 NOE 增强因子 η' 随 RF 场强度 ω_1 的变化曲线横坐标的刻度是用以 10 为底的对数标出的,坐标零点对应的 RF 场强度为 $2\pi \times 2.6 \times 10^{-7}$ Hz
● 为化学位移 60.9 ppm; ○ 为化学位移 29.6 ppm; × 为化学位移 18.5 ppm;
△ 为化学位移 17.2 ppm

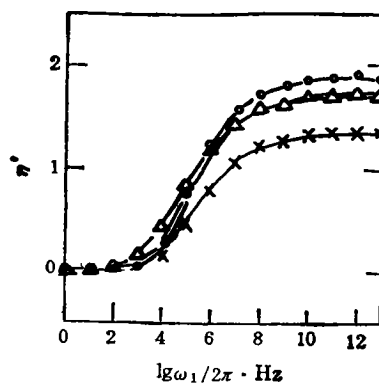


图6 稳态 NOE 增强因子 η' 随平均 RF 场强度 $\bar{\omega}_1$ 的变化曲线横坐标的刻度是用以 2 为底的对数标出的,坐标零点对应的 RF 场强度为 $2\pi \times \frac{1}{15} \times 10^{-4}$ Hz.
● 为化学位移 22.1 ppm; ○ 为化学位移 21.6 ppm; × 为化学位移 19.5 ppm
△ 为化学位移 19.2 ppm

碳, L-Val 甲基碳的四个共振峰分别为 22.1, 21.6, 19.5 和 19.2ppm, 延迟 D 也取 30s, 去耦场强为 50kHz, MAS 旋转速度为 3720Hz, 转子稳定度 $\pm 5\text{Hz}$, 累加次数为 24。

图 5 是在不同的平均 RF 场强度 $\bar{\omega}_1$ 照射下 L-Val 的 MAS 谱, 其中图 5 谱线 a—g 对应的 $\bar{\omega}_1$ 分别为 $2\pi \times 0, 3.33 \times 10^{-2}, 0.13, 0.53, 2.13, 8.53$ 和 68.27Hz 。图 6 是稳态 NOE 增强因子 η' 随平均 RF 场强度 $\bar{\omega}_1$ 的变化曲线, 四条曲线对应的 ^{13}C 化学位移分别为 22.1, 21.6, 19.5 和 19.2ppm。在实验过程中, 改变 90° 脉冲串的间隔就可以改变平均 RF 场强度, $\bar{\omega}_1 \approx 2\pi \cdot \frac{1}{4\tau}$, τ 为脉冲间隔。

从图 3—6 可以看出: 随着 RF 场强度 ω_1 (或平均 RF 场强度 $\bar{\omega}_1$) 的增强, 所有的 ^{13}C 信号强度逐渐增强, 对应的 NOE 增强因子也逐渐增大。在整个变化过程中, ^{13}C 信号强度和 NOE 增强因子的变化不是线性的。当 RF 场强度 ω_1 非常弱时, 增大的速度很小; 当 RF 场强度 ω_1 比较强(还是很弱)时, 它们很快就趋于最大值; 只在很小的范围内, 它们有显著的增大。如果横坐标不用对数刻度画出而改为均匀的刻度, 那么将更容易看出这个结论。此外, 液体和固体样品的稳态 NOE 增强因子随 RF 场强度的变化规律基本相同, 理论和实验也基本一致, 图 1 曲线 a—c 类似于液体情形而曲线 d—f 类似于固体情形。

如果 RF 场强度 ω_1 为零, 即门控去耦技术, 它是没有 NOE 增强的去耦谱(或 MAS 谱)。而通常人们进行稳态 NOE 实验时, 所加的 RF 场强度都比较强, 对于我们的谱仪, 可以强于 30H (液体实验)。上述理论和实验告诉我们, 从没有 NOE 增强到有 NOE 增强的过程中, 只要很弱的 RF 场强度, NOE 增强因子就能达到最大值, 这就是人们通常不计及 RF 场强度 ω_1 对 NOE 影响的原因。另外, 在上述(12)—(14), (27)式中, $\omega_1 \rightarrow \infty$ 显然是从数学角度出发的, 事实上 ω_1 比较强时, 它们就可以成立。

- [1] I., Solomon *Phys. Rev.*, **99**(1955), 559.
- [2] D. Neuhaus and M. P., Williamson *The Nuclear Overhauser Effect*, (VCH, New York, 1989).
- [3] A., Naito S., Ganaapathy K., Akasaka and C. A., McDowell *J. Magn. Reson.*, **54**(1983), 226.
- [4] A. Findlay and R. K., Harris *Magn. Reson. Chem.*, **28**, (1990) S104.
- [5] B. Boulat and G., Bodehausen *J. Chem. Phys.*, **97** (1992), 6040.
- [6] J. Grad and R. G., Bryant *J. Magn. Reson.*, **90**(1990), 1.
- [7] W., Grunder *J. Magn. Reson.*, **91**(1991) 113.
- [8] M., Ravikumar R., Shukia and A. A., Bothner-By *J. Chem. Phys.*, **955**(1991), 3092.

EFFECT OF RF FIELD STRENGTH ON STEADY-STATE NOE ENHANCEMENT

ZHOU JIN-YUAN FU RI-QIANG LI LI-YUN YE CHAO-HUI

*(State Key Laboratory of Magnetic Resonance and Atomic and Molecular Physics
Wuhan Institute of Physics, Academia Sinica, Wuhan 430071)*

(Received 23 August 1993)

ABSTRACT

The steady-state properties of a spin system irradiated by RF field are analysed. The steady-state NOE experiment is described by the extended Solomon equations. The steady-state NOE enhancement factor is obtained and verified by the experiments of liquids and solids.

PACC: 3325;3340;7660;7670