

应用积算符理论研究弱耦合双自旋体系的 Raman 磁共振谱^{*}

缪希茹 卢 广 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)

(1996 年 8 月 5 日收到)

从积算符理论和实验上详细地研究了弱耦合双自旋体系(CHCl_3 的 C-H 双自旋体系)的 Raman 磁共振谱. 对不同射频场强度及频偏的 Raman 谱进行了细致的理论和实验研究, 表明积算符理论的计算与实验不仅在弱射频场而且在强射频场时都符合得相当好, 克服了微扰论的局限, 这为进一步研究复杂自旋体系的 Raman 谱提供了强有力的理论方法. 研究还表明, 小的射频频偏将有利于多量子跃迁信号的观测, 而适当的射频场强则会提高多量子峰的强度.

PACC: 7620; 7670; 7660

1 引 言

积算符理论^[1-3]是现代核磁共振波谱学中的一种基本理论方法, 有着广泛的应用. 其优点很多, 比如概念直观、物理图像清晰、处理方法简单. 在该理论的建立之初(1983 年), 只适合应用于弱耦合自旋系统. 1992 年作者在保持该理论的原有风格下把其推广应用于强耦合自旋系统中^[4]. 随后在此基础上又将其应用于含射频场作用的自旋系统中^[5]. Raman 磁共振(简称 RMR)^[6-8]是一种既不同于连续波(CW)方法^[9,10]又不同于二维核磁共振方法(2D NMR)^[11]的一种较为简单的直接检测多量子相干(MQC)或跃迁(MQT)的核磁共振方法. RMR 实验最早由 Yannoni 等^[6]提出, 因其过程与光学中的 Raman 散射过程相类似而得名, 是用一弱射频连续波激发事先制备好的特定阶多量子相干的自旋体系, 并同时观测响应信号. 由于响应信号包含 MQC, 因此可以从一维 Raman 响应谱上直接观测到 MQT. Raman 磁共振实验比 CW 方法优越, 比如灵敏度较高; 它保持 2D NMR 实验的部分特点, 而且实验上省时. 由于 Raman 磁共振实验包含射频场照射过程, 采用一般核磁共振理论如密度矩阵方法比较难于处理, 通常只好采用微扰近似来研究^[6-8]. 对于简单的同核 AX 体系, Yannoni 等^[6]首先用量子力学微扰论处理了弱射频场照射下的 Raman 磁共振谱. 杨代文等^[7,8]对异核 AX_n 体系在弱射频场作用下的 RMR 作了详细研究. 虽然弱射频场下, 用微扰论处理 RMR 响应是方便的^[7,8], 但对于强射频场, 微扰计算不成立, 则必须用准确的密度矩阵方法来处理, 但这样一来就难于得到

^{*} 国家自然科学基金资助的课题.

RMR 响应的解析表达式.最近的研究表明,积算符理论^[1-4]可以用于解析计算在射频场作用下自旋体系的时间演化^[5].这为解析描述 Raman 磁共振信号提供了有力的理论方法^[12].这里着重从理论和实验上研究任意强度射频场照射时的 AX 体系 Raman 响应谱,并对积算符理论结果进行了实验论证.

2 Raman 磁共振谱的积算符理论计算

考虑简单双自旋体系 AX, 假设射频场加在 X 核上, 则在 RMR 实验探测期, 体系的总自旋哈密顿量在双旋转坐标系下可以写为

$$H = \delta S_z + \delta_i I_z + JS_z I_z + \omega_1 S_x, \quad (1)$$

其中参数 ω_1 为外加射频场的强度, δ_i 为 A 核的化学位移, δ 为 X 核的共振频偏, J 为 A 与 X 核间的耦合常数. 则自旋体系的 RMR 响应信号(初始量子态为 $\rho(0)$)可描述为

$$M_y = \text{Tr}[I_y R(t) \rho(0) R^{-1}(t)], \quad (2)$$

其中自旋体系的时间演化传播子为

$$R(t) = \exp(-iHt). \quad (3)$$

如果射频场强度满足如下条件:

$$\omega_1^2 \ll |\delta^2 - J^2/4|,$$

亦即射频场强度不大, 以至它对总哈密顿量 H 的贡献项可以看作微扰项, 则可用含时微扰论来处理 RMR 响应. 迄今 RMR 响应的计算都是在微扰近似的条件下进行的, 而这只有在弱射频场下才有效^[6-8].

事实上用积算符理论可以计算任意射频场强度的 RMR 响应. 积算符理论^[1-3]在核磁共振波谱学中有广泛的应用. 我们曾把积算符理论推广应用于研究强耦合自旋系统的时间演化^[4], 随后我们表明了该理论也能用于研究含射频场作用的自旋系统的时间演化^[5]. 按照该理论, AX_n 自旋体系在射频场作用过程的演化传播子可分解为一系列基元传播子的有序乘积^[4, 5, 12]

$$R(t) = \exp(-i\delta_i I_z t) \exp(-i\alpha_1 S_y) \exp(-i\alpha_2 I_z S_y) \exp(-i\delta' S_z t) \\ \times \exp(-iJ' I_z S_z t) \exp(i\alpha_2 I_z S_y) \exp(i\alpha_1 S_y). \quad (4)$$

把 $R(t)$ 的精确表达式(4) 代入(2) 式可以准确计算出 AX 体系在任意射频强度下的 RMR 响应信号. 如果制备期产生的是零量子相干(ZQT) $\rho(0) = I_x S_x + I_y S_y$, 那么相应的 RMR 响应信号则为

$$M_y(\text{ZQT}) = \text{Tr}[I_y R(t) [I_x S_x + I_y S_y] R^{-1}(t)] \\ = [\cos \alpha_1 \sin(\alpha_2/2) - \sin(\alpha_2/2) \cos(\alpha_2/2)] \exp[-i(\delta_i + \delta') t] \\ + [\sin \alpha_1 \cos(\alpha_2/2) + \sin(\alpha_2/2) \cos(\alpha_2/2)] \exp[-i(\delta_i + J'/2) t] \\ - [\sin \alpha_1 \cos(\alpha_2/2) - \sin(\alpha_2/2) \cos(\alpha_2/2)] \exp[-i(\delta_i - J'/2) t] \\ - [\cos \alpha_1 \sin(\alpha_2/2) + \sin(\alpha_2/2) \cos(\alpha_2/2)] \exp[-i(\delta_i - \delta') t], \quad (5)$$

其中

$$J' = J \cos \alpha_1 \cos(\alpha_2/2) + 2\omega_1 \cos \alpha_1 \sin(\alpha_2/2) - 2\delta \sin \alpha_1 \sin(\alpha_2/2), \quad (6)$$

$$\delta' = \delta \cos \alpha_1 \cos(\alpha_2/2) + \omega_1 \sin \alpha_1 \cos(\alpha_2/2) - (J/2) \sin \alpha_1 \sin(\alpha_2/2), \quad (7)$$

而参数 α_1 和 α_2 由如下决定:

$$\tan \alpha_1 = P - Q \tan(\alpha_2/2), \quad \tan(\alpha_2/2) = B - \sqrt{B^2 + 1},$$

其中 $B = (P^2 - Q^2 + 1)/(2PQ)$, $P = \omega_1/\delta$, $Q = J/(2\delta)$, J' 称为在射频场作用下的 AX 两核的有效耦合常数, δ' 为 X 核的有效化学位移.

从 $M_y(\text{ZQT})$ 的表达式可以看出, 即使在准备期制备的是某一阶量子相干如纯零量子相干, RMR 响应都包括所有可能阶量子跃迁信号. 因此在实验上有可能同时观察到各阶多量子信号.

按照(5)式, 零量子(ZQT), 双量子(DQT), 单量子(SQT₁)和(SQT₂)峰的频率及其相对强度分别应为

$$\rho(0) = I_x S_x + I_y S_y(\text{ZQT}),$$

多量子	共振频率	相对强度
DQT	$\delta_i \pm \delta'$	$\cos \alpha_1 \sin(\alpha_2/2) - \sin(\alpha_2/2) \cos(\alpha_2/2)$
ZQT	$\delta_i - \delta'$	$-\cos \alpha_1 \sin(\alpha_2/2) - \sin(\alpha_2/2) \cos(\alpha_2/2)$
SQT ₁	$\delta_i + J'/2$	$\sin \alpha_1 \cos(\alpha_2/2) + \sin(\alpha_2/2) \cos(\alpha_2/2)$
SQT ₂	$\delta_i - J'/2$	$-\sin \alpha_1 \cos(\alpha_2/2) + \sin(\alpha_2/2) \cos(\alpha_2/2)$

注意, 如果频率的零点设在 δ_i , 则这四个峰的频率分别为 δ' , $-\delta'$, $J'/2$, $-J'/2$.

从(6)和(7)式知, δ' 和 J' 分别是频偏 δ 的奇函数和偶函数. 零量子(ZQT)和双量子(DQT)峰的强度关于 δ 是偶函数. 而当 $\delta \rightarrow -\delta$ 时, SQT₁ 和 SQT₂ 两峰的强度刚好互换, 即

$$\text{SQT}_1(\delta) = \text{SQT}_2(-\delta).$$

若射频场是弱的, 即

$$P^2 \ll |1 - Q^2|,$$

那么可把(6)和(7)式按 $P^2/(1 - Q^2)$ 级数展开,

$$\delta' = \delta(1 + (1/2)\omega_1^2/(\delta^2 - J^2/4) - (1/8)\omega_1^4/(\delta^2 + 3J^2/4)/(\delta^2 - J^2/4)^3 + \dots),$$

$$J' = J(1 - (1/2)\omega_1^2/(\delta^2 - J^2/4) + (1/8)\omega_1^4(3\delta^2 + J^2/4)/(\delta^2 - J^2/4)^3 - \dots).$$

由此近似式算得的四个 RMR 响应峰的共振频率在近似到 ω_1^2 时完全等同于从前用微扰论算得的结果^[7,8].

同样对 RMR 响应峰的相对强度作 $P^2/(1 - Q^2)$ 级数展开,

$$\rho(0) = I_x S_x + I_y S_y(\text{ZQT}),$$

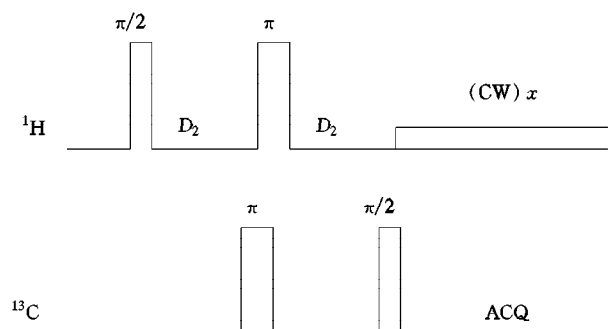
多量子	相对强度
DQT	$(1/2)P^3Q/(1 - Q^2)^2$
ZQT	$2PQ/(1 - Q^2) - (1/2)P^3(5Q + 3Q^3)/(1 - Q^2)^3$
SQT ₁	$P(1 - Q)/(1 - Q^2) - (1/2)P^3(1 - 2Q + 3Q^2 - 2Q^3)/(1 - Q^2)^3$
SQT ₂	$-P(1 + Q)/(1 - Q^2) + (1/2)P^3(1 + 2Q + 3Q^2 + 2Q^3)/(1 - Q^2)^3$

如果近似到 P 的一阶, 那么上述的结果与微扰论的计算^[7,8]完全一致.

可以看到,积算符理论分析 RMR 响应要比微扰论深刻得多,它不仅能取代微扰论描述弱射频场下的 RMR 响应,而且能给出任意射频场强的 RMR 响应.

3 实验方法

实验所用脉冲系列如下:



首先在该脉冲系列的制备期,采用回波及 J-调制并结合相循环技术制备出零量子相干(延迟 $D_2 = 1/(4J)$,以保证制备期最大效率地制得零量子相干, J 是 C-H 之间的耦合常数),然后在连续波的照射下同时进行检测.脉冲系列的相循环如下,

^1H	$\pi/2$ 脉冲	$\text{ph}_1=0$	2	1	3				
	π 脉冲	$\text{ph}_2=0$	2	1	3				
^{13}C	π 脉冲	$\text{ph}_3=0$	2	1	3				
	$\pi/2$ 脉冲	$\text{ph}_4=1$	3	2	0	3	1	0	2
	接收机	$\text{ph}_{31}=0$	0	0	0	2	2	2	2

根据这样的相循环,制备期制得的零量子相干态可用如下的积算符来表示:

$$\rho(0) \propto I_x S_x + I_y S_y$$

本实验所用样品为 CHCl_3 , 溶于氘代 $\text{CH}_3\text{COCH}_3\text{-D}_6$ 中,浓度为 50% (体积比),其中加少量的弛豫试剂乙酰丙酮铬以减少碳(C)和氢核(H)的弛豫时间. CHCl_3 中的 C-H 是一个典型的异核 AX 体系,耦合常数 $J_{\text{C-H}} = 210 \text{ Hz}$. 实验是在 ARX-500 超导核磁共振谱仪上进行,采用 5 mm 样品管.氢的基本共振频率为 500.13 MHz,碳的基本共振频率为 125.76 MHz.样品中氢的 180° 脉冲宽度为 $\text{PW} = 15.8 \mu\text{s}$,谱宽为 $\text{SW} = 16.4 \times 10^{-6}$.而碳的 $\text{PW} = 24.8 \mu\text{s}$, $\text{SW} = 220.9 \times 10^{-6}$.

4 实验结果与讨论

从上述的理论分析结果(5)式知,RMR 响应信号的强度和频率同外加射频场的强度与频偏均有关,在实验过程中适当设定外加射频场的强度与频偏有可能同时观测到所有可能阶多量子跃迁信号.而一级微扰近似无法预言所有阶多量子可以被同时观测到^[6-8].从实验得到的图 1 中可以看到,AX 体系的所有阶量子信号共 4 个峰同时被观

察到了,而且在某些条件下零量子或双量子峰的强度同单量子峰的强度可以相比拟.因此积算符理论的分析是必要的,与实验相符合的.

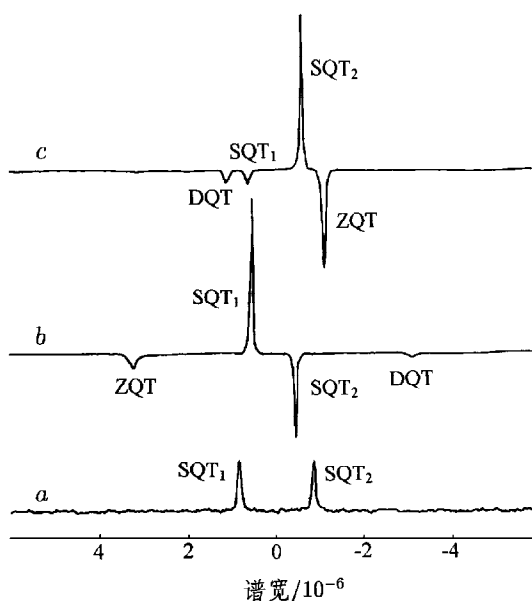


图1 氯仿 CHCl_3 中 C-H 自旋体系典型的 Raman 磁共振谱 照射核是氢,观测核是碳, $\rho(0) \propto I_x S_x + I_y S_y$. *a* 为 CHCl_3 的未去耦常规碳谱; *b* 为射频场频偏是 -250 Hz , 射频场强是 308 Hz 时的 RMR 谱; *c* 为射频场频偏是 100 Hz , 场强是 64 Hz 时的 RMR 谱. *b* 和 *c* 中同时出现四个信号峰, 可见在适当实验条件下, 可以同时观测到所有阶多量子信号, 其中 ZQT 和 DQT 分别代表零量子峰, SQT₁ 和 SQT₂ 分别代表低场和高场单量子峰. 注意, 这里的射频场频偏 $(\delta/2\pi) = ((\omega_0 - \omega_H)/2\pi) \text{ Hz}$, 其中 ω_0 和 ω_H 分别是氢的共振频率和射频场频率

下面考察任意射频场强度及频偏下的 Raman 谱. 首先研究 C-H 耦合体系的多量子跃迁信号与射频场频偏的关系. 保持射频场强度不变, 即 $\omega_1/2\pi = 64 \text{ Hz}$, 使射频场的频偏 (以氢的共振频率为基准, 以下亦相同) 在 -1000 — 1000 Hz 间变化. 实验得到的典型的 RMR 谱列于图 2 中. 图 2 中各个峰的归属如图上所标.

从图 2 中可以看出, 单量子信号总出现在所有的 RMR 谱中, 并总是最强的信号. 在图 2 的 *b* 和 *c* 中还出现弱的双量子峰, 显然这无法用一阶微扰理论来解释. 在频偏大小相等符号相反的对应该谱图中, 如图 2 的 *b* 和 *c*, *d* 和 *e*, *f* 和 *g*, 具有很好的关于中心零频对称性. 注意因零量子峰频率是 $-\delta'$ (δ_i 定为零), 则当射频频偏为正时, 其频率是负的; 反之, 则为正的. 当频偏加大时, 零量子信号由强逐渐变弱, 并逐渐远离中点, 说明零量子峰的共振频率变大了, 至于双量子峰, 亦有相同的趋势, 不过频偏稍大一些, 峰强度就很快减小而观察不到. 当频偏加大, RMR 谱中两条单量子峰的频率向未去耦碳谱 (图 2 中 *a*) 中的两条单量子信号靠拢, 强度也逐渐变弱, 两峰的强度差别减小, 谱的信噪比也下降, 这与微扰论的预言是一致的^[7,8]. 可见当频偏相当大时, 微扰近似条件成立, 微扰论能近似描述实验结果.

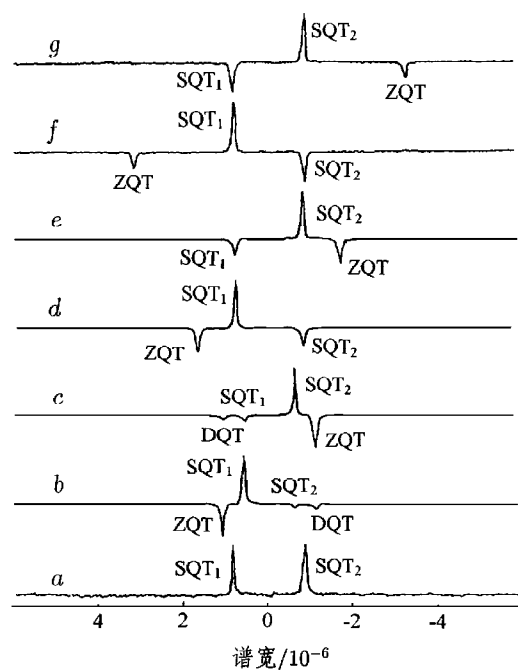


图2 不同射频频偏时 CHCl_3 的 RMR 谱 实验固定射频场强度 $\omega_1/2\pi=64\text{ Hz}$, 照射核为氢, 观测核为碳, $\rho(0) \propto I_x S_x + I_y S_y$. a 为 CHCl_3 的未去耦标准碳谱; b, c 为射频场频偏分别是 -100 和 100 Hz ; d, e 为频偏分别是 -200 和 200 Hz ; f, g 为频偏分别是 -400 和 400 Hz . 其中 b 和 c 谱线有四个信号峰. 注意, RMR 谱关于正负频偏的对称性

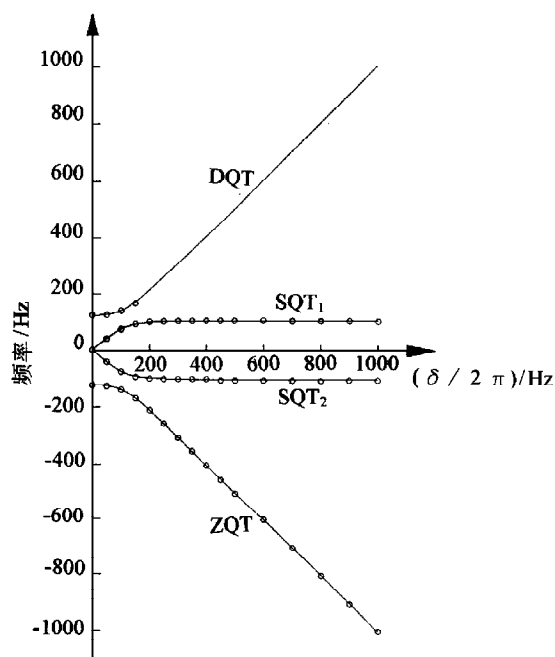


图3 CHCl_3 中 C-H 体系的 RMR 谱的多量子峰频率与射频频偏的关系图 曲线是根据积算符理论计算得的, 而曲线上或附近的圆圈则是实验测定的; 射频场强度 $\omega_1/2\pi=64\text{ Hz}$

我们根据积算符理论推导得到的 RMR 响应公式(5) 对射频频偏的影响进行数值模拟. 模拟结果画于图 3 和图 4 中, 其中 RMR 信号频率与频偏的关系示于图 3, 而强度与频偏的关系则置于图 4 中.

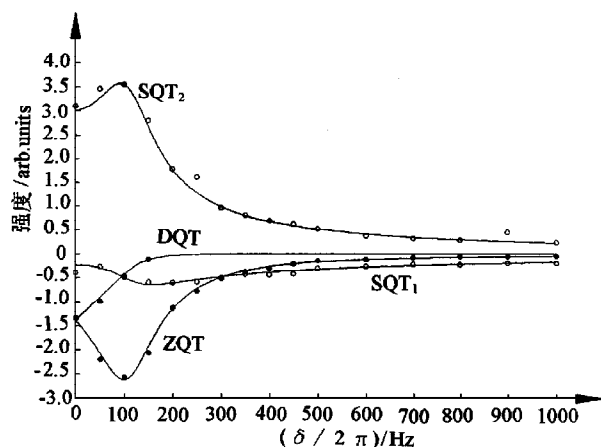


图 4 CHCl_3 中 C-H 体系的 RMR 谱的多量子峰强度与射频频偏的关系图 图注同图 3

由于对称性的关系, 图 3 和图 4 只给出射频频偏为正的情形. 两图中也画出从相应实验得到的结果(图中的圆圈), 以便进行比较. 从图 3 和图 4 中看见, 实验测出的点一般都落在理论模拟的曲线上或其附近, 这在射频频偏为负时亦然, 表明了积算符理论结果与实验符合得相当好. 理论表明, 当射频频偏为零时两条单量子峰重叠在一起, 而从图 3 可以看出, 实验上的确只观察到一条单量子峰. 在零频偏附近, 多量子信号频率随频偏的变化不大. 当频偏加大至大约 300 Hz 后, ZQT 和 DQT 信号频率逐渐偏离中心点, 频率大小和频偏几乎成一条 45° 或 135° 的直线. 而对于两条单量子信号, 其频率刚开始时变化较大, 随后则较快地趋于常规未去耦碳谱的两条单量子信号的频率. 按照 RMR 响应强度与射频频偏的关系(图 4), ZQT 峰强度起初随频偏增大而变大, 在大约 100 Hz 时达到最大, 而后则随频偏的加大很快地衰减至零. DQT 峰强度对频偏的依赖极为敏感, 频偏稍大一些就衰减为零. ZQT 信号强度总比 DQT 的强, 表明了制备期预先制备某一阶多量子相干将有利于该阶量子信号的观测. 在大频偏时 ZQT 和 DQT 峰强度总是比单量子信号的弱, 因此 RMR 实验不宜在大频偏下进行, 这有利于多量子峰的观测.

我们还考察了多量子信号的频率和强度对任意射频场强度的依赖关系. 为了方便, RMR 实验中固定射频频偏 $\delta/2\pi = -250$ Hz, 而使射频场强度从 19 到 3200 Hz 之间变化. 实验得到的典型的 RMR 谱示于图 5 中. 图 5 的特点是, 射频场增强后多量子 ZQT 和 DQT 峰频率就逐渐远离中心零频点, 同时强度逐渐降低, 最后难于观测到, 而两条反相单量子峰 SQT₁ 和 SQT₂ 则相互靠拢, 强度逐渐接近相等.

根据实验数据, 图 6 和图 7 分别给出了 RMR 各响应峰频率和强度与射频场强度之间的关系图. 为了与积算符理论的结果进行比较, 利用 RMR 响应公式(6) 对射频场强度的影响进行数值模拟. 相应的模拟曲线亦分别画于图 6 和图 7 中. 从两图中可见, 实验测

出的点一般都落在理论模拟的曲线上或其附近,表明理论结果与实验符合得相当好.当射频场强较大时,图 7 中两条单量子峰强度与实验有些差异,这可能是因为这两条反相峰靠拢时强度部分相互抵消,导致峰强度测值偏低.图 8 画出了有效耦合常数 J' 与射频场强度关系的理论曲线及实验点.这两者符合得非常好.

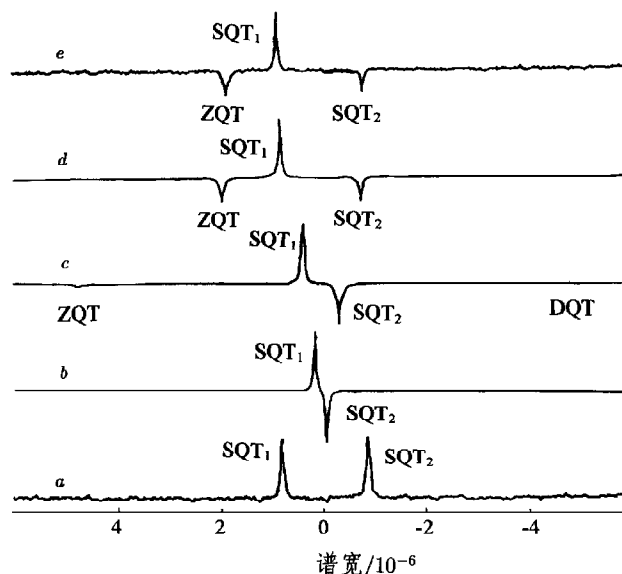


图 5 不同射频场强度时 CHCl_3 的 RMR 谱 实验固定射频场频偏 $\delta/2\pi = -250$ Hz, 照射核为氢, 观测核为碳, $\rho(0) \propto I_x S_x + I_y S_y$; a 为 CHCl_3 的未去耦标准碳谱; b 为射频场强度 $\omega_1/2\pi = 1865$ Hz 时的 RMR 谱; c 为射频场强度 $\omega_1/2\pi = 538$ Hz; d 为射频场强度 $\omega_1/2\pi = 64$ Hz; e 为射频场强度 $\omega_1/2\pi = 19$ Hz. 谱线 c 中除出现强的 SQT_1 和 SQT_2 峰外还有弱的 ZQT 和 DQT 峰

图 6 和图 8 表明,当射频场强度增大时两个单量子峰 $\text{SQT}_1, \text{SQT}_2$ 的共振频率越来越靠近,亦即有效耦合常数 J' 逐渐变小;而从图 8 可知,这两个峰的大小符号相反强度则越来越接近相等.则当射频场足够强时,这两个反相单量子峰会相互抵消而观察不到.这容易想到,为什么在去耦实验^[13,14]中除同相单量子相干可观测外,其余多量子相干包括反相单量子相干都不能观测到,但其含义在这里却比较容易理解.从图 6 至图 8 不难发现,多量子峰在去耦实验中不能观测到是因为其强度随射频场强的增大而减弱,最后消失;而单量子峰不能观测到是因为它们相位相反,相互靠拢时相互抵消而消失掉.注意,这里 RMR 实验的初始量子态是零量子态,而非同相的单量子相干态.

从图 6 可见,当射频场相当大时 ZQT 峰的共振频率与射频场强的关系曲线趋于 45° 的直线,而 DQT 峰的则趋于 135° 的直线.这与在大频偏时 ZQT, DQT 峰频率与射频频偏的关系是一样的.

图 7 表明 ZQT 峰的强度总比相应射频场强下的 DQT 峰的大,在射频场较小时, ZQT 峰强度甚至比 SQT_2 的还大,表明 RMR 实验在制备期预先制备初始零量子相干态将有利于 ZQT 的观测. ZQT 峰强度起初随射频场强的增大而增大,达到最大强度点,而

后则随射频场强的增大逐渐减小,最后趋于零.因此为了从实验上观测到强的 ZQT 峰适当选择射频场强是应该的.

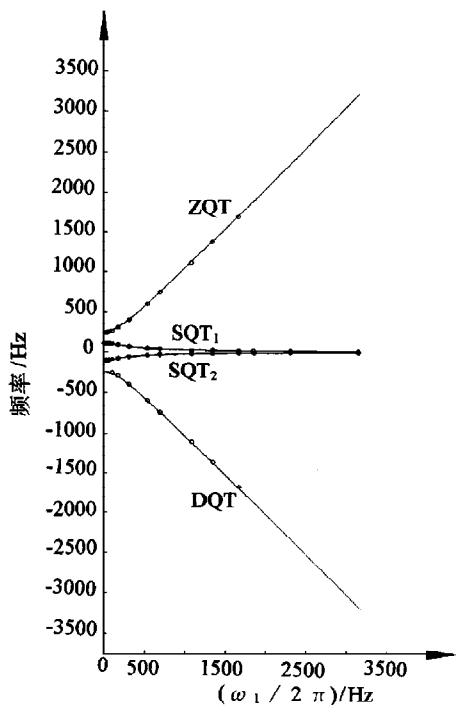


图 6 CHCl_3 中 C-H 体系的 RMR 谱的多量子峰频率与射频场强度 ($\omega_1/2\pi$) 的关系图 射频场频偏 $\delta/2\pi = -250\text{ Hz}$;其余图注同图 3

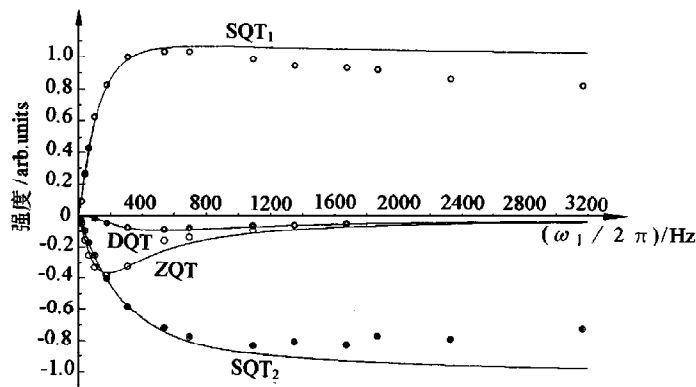


图 7 CHCl_3 中 C-H 体系的 RMR 谱的多量子峰强度与射频场强度 ($\omega_1/2\pi$) 的关系图 图注同图 6

本文通过异核 AX 体系(CHCl_3 的 C-H 自旋体系)从实验上验证了积算符理论对该

体系的 RMR 响应信号的计算. 在 RMR 实验中通过设置一定的外加射频场的频偏和强度, 同时观测到零量子、多量子信号和单量子信号, 这是一阶微扰近似理论所无法解释

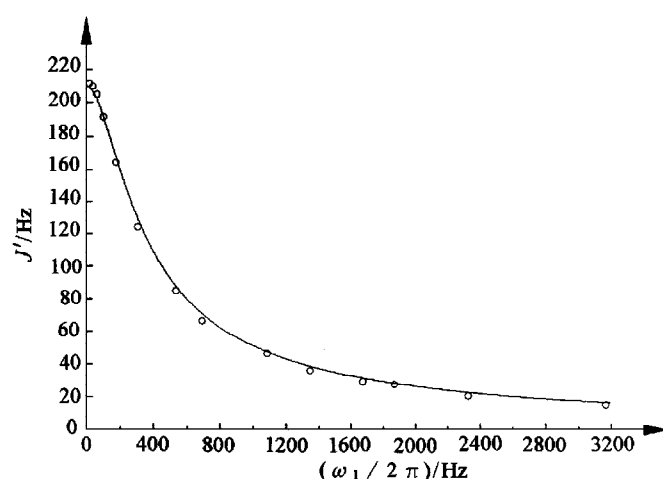


图8 有效耦合常数 J' 与射频场强度 $(\omega_1/2\pi)$ 的关系图 曲线是由积算符理论公式(6) 计算得的, 而曲线上或附近的圆圈则是实验测定的; 射频场频偏 $\delta/2\pi = -250$ Hz

的. 通过以上的理论分析与实验比较, 可以看到积算符理论的分析是合理的, 与实验符合得相当好. 当然, 更复杂的自旋体系, 例如同核和异核多自旋体系的 RMR 响应信号的积算符理论的计算还有待于进一步的开展. 这方面的工作正在进行着.

- [1] O. W. Sorensen, G. W. Eich, M. H. Levitt, G. Bodenhausen and R. R. Ernst, *Prog. NMR Spectroscopy*, **16**(1983), 163.
- [2] K. J. Packer and K. M. Wright, *Mol. Phys.*, **50**(1983), 797.
- [3] F. J. M. Van de Ven and C. W. Hilber, *J. Magn. Reson.*, **54**(1983), 512.
- [4] X. Miao, X. Han and J. Hu, *Science in China*, **A36**(1993), 1199.
- [5] 缪希茄、叶朝辉, 科学通报, **39**(1994), 1939.
- [6] C. S. Yannoni, R. D. Kendrick and P. K. Wang, *Phys. Rev. Lett.*, **55**(1987), 345.
- [7] D. Yang and C. Ye, *Science in China*, **A35**(1992), 842.
- [8] D. Yang and C. Ye, *J. Magn. Reson.*, **97**(1992), 271.
- [9] S. Yatsiv, *Phys. Rev.*, **113**(1959), 1522
- [10] W. A. Anderson, R. Freeman and C. A. Reilly, *J. Chem. Phys.*, **39**(1963), 1518
- [11] R. R. Ernst, G. Bodenhausen and A. Wokaun, *Principles of Nuclear Magnetic Resonance in One and Two Dimensions*(Clarendon Press, Oxford, 1987).
- [12] C. Ye, X. Miao, B. C. Jiang and L. P. Hwang, *J. Chin. Chem. Soc.*, **42**(1995), 881.
- [13] W. A. Anderson and R. Freeman, *J. Chem. Phys.*, **37**(1962), 85.
- [14] R. A. Hoffman and S. Forsen, *Prog. NMR Spectroscopy*, **1**(1966), 15.

DESCRIPTION OF RAMAN MAGNETIC RESONANCE SPECTROSCOPY IN WEAKLY COUPLED TWO-SPIN SYSTEM BY PRODUCT OPERATOR FORMALISM

MIAO XI-JIA LU GUANG YE CHAO-HUI

(*State Key Laboratory of Magnetic Resonance and Atomic and Molecular Physics,*

Wuhan Institute of Physics, Academia Sinica, Wuhan 430071)

(Received 5 August 1996)

ABSTRACT

Raman magnetic resonance (RMR) spectroscopy in weakly coupled two-spin system (C-H spin system in CHCl_3 molecule) has been investigated in detail by product operator formalism and RMR experiment, where the irradiated nucleus is proton and the detected nucleus is carbon. The theoretical results predicted by product operator formalism are in good agreement with the RMR experiment in various radio frequency offsets and irradiation strengths applied to proton, indicating that product operator formalism has advantages over the perturbation approximation method and eliminates limitation of the approximation method that can be only used to describe the RMR experiment under the case of weak radio frequency irradiation. The studies also show that product operator formalism is a powerful tool for examining the RMR experiments in complex spin systems. It is found that the multiple quantum transitions are much easier to be observable with small radio frequency offsets and higher signal-to-noise ratio is obtained with the moderate irradiation strengths in RMR experiment.

PACC: 7620; 7670; 7660