第 55 卷 第 6 期 2006 年 6 月
1000-3290/2006/55(06)/3054-06

物 理 学 报
ACTA PHYSICA SINICA

Vol.55,No.6,June,2006

射频场照射下多自旋体系弛豫的理论计算*

许 峰[1)†] 刘堂晏[2)] 黄永仁[3)]

1)(安徽理工大学数理系，淮南 232001)

2)(中国石油勘探开发研究院测井与遥感技术研究所,北京 100083)

3)(教育部光谱学与波谱学重点实验室,华东师范大学物理系，上海 200062)

(2005 年 9 月 13 日收到；2005 年 11 月 1 日收到修改稿)

根据 Liouville-von Neumann 方程,对射频场照射下多自旋体系的弛豫进行了理论描述,并用 WBR 理论推导出了体系的弛豫方程组,给出了各类弛豫速率的理论计算公式.在此基础上,编制了弛豫方程组数值解的计算程序,分别用此程序和 Bloch 方程计算了双自旋体系在不同情况下的稳态解,并对计算结果进行了简要的分析和讨论.

关键词：核磁共振，弛豫，射频场，多自旋体系

PACC：7600

1. 引 言

射频(RF)场与弛豫对自旋体系的作用是核磁共振(NMR)理论中的基本问题.在连续波 NMR 实验中,射频场与弛豫的作用不可分,因此射频场照射下自旋体系的弛豫与动力学研究曾经是这一时期 NMR 理论的核心问题之一.但自从 Ernst 提出脉冲傅里叶变换 NMR 技术后[1],一般允许把射频场的作用与弛豫的作用分开考虑.但在某些 NMR 实验中,自旋体系要一直受到射频场的照射,比如在^{13}C 纵向弛豫时间 T_1 的测量实验中,就需要在^{1}H 通道施加一个射频场,使^{1}H 饱和[2],而在用 NMR 实验研究蛋白质、核酸和多糖等生物大分子溶液构象时,往往要对某个自旋施加自旋锁定射频场[3],此时的射频场作用与弛豫作用已不能分开考虑.以往人们在计算上述实验中的弛豫时通常忽略射频场作用,而理论研究和实验均已表明[4,5],这种近似仅仅对某些液体小分子是合理的,而对生物大分子和固体则有可能产生较大的计算误差.随着大量与弛豫相关的实验在二维、三维液体和固体 NMR 中应用[6],射频场照射下自旋体系的弛豫与动力学研究已成为现代 NMR 中最具应用前景的重要课题之一.

对射频场照射下自旋体系动力学的系统研究开始于 20 世纪 80 年代[3—5],整个 90 年代研究工作主要集中在射频场照射下弛豫方程组的计算[6—10]以及射频场照射下 Solomon 方程的改进方面[11—15],其中 Bruschweiler[10]和 Bodenhausen[15]的工作是这一时期的典型代表,而近几年来已有不少关于这一方面的研究成果在相关 NMR 实验中应用的报道[16,17].对于单自旋体系,同时考虑射频场与弛豫作用的 Bloch 方程的解析解已经给出[18,19].对于双自旋同核体系,射频场照射下自旋体系完整的弛豫方程组已经获得[10,20].对于双自旋异核体系,理论计算和实验已经证明,在射频场的照射下,自旋体系的弛豫过程受到了射频场的影响,描述自旋体系纵向弛豫和交叉弛豫的 Solomon 方程应做相应的扩展[15,21,22].

对于多自旋体系,由于计算上的复杂性,已不可能像双自旋体系那样用近似方法解析地计算出体系的弛豫方程组,从而获得射频场的照射对自旋体系影响的结论.此外,尽管强偶合体系的弛豫方程组已被求得[23],但同时考虑 J 偶合和射频场照射的弛豫方程组的计算仍是一个有待解决的问题.为此,本文根据 Liouville -von Neumann 方程和 WBR 理论,从理论上推导出了射频场照射下多自旋体系的弛豫方程组,编制了计算其数值解的计算机程序,分别用此程序和 Bloch 方程计算了双自旋体系在不同情况下的稳态解,并对计算结果进行了简要的分析和讨论.

* 中国石油创新基金(批准号：04E7051)和油气藏地质与开发国家重点实验室开放基金(批准号：PLN0401)资助的课题.

† E-mail：fxu@aust.edu.cn

2. 射频场照射下多自旋体系弛豫的理论描述

描述 NMR 自旋体系状态的密度算符 $\sigma(t)$满足 Liouville-von Neumann 方程

$$\frac{\mathrm{d}\boldsymbol{\sigma}(t)}{\mathrm{d}t}=-\mathrm{i}[\boldsymbol{H}(t),\boldsymbol{\sigma}(t)] \tag{1}$$

其中 $H(t)$是体系的总哈密顿,它可以被分成三个部分,即

$$\boldsymbol{H}(t)=\boldsymbol{H}_0+\boldsymbol{H}_1(t)+\boldsymbol{H}_2(t), \tag{2}$$

H_0 是与时间无关的静态哈密顿,它主要由两部分组成,一部分是核磁矩与外磁场的 Zeeman 相互作用,另一部分是核磁矩间的 J 偶合.若假定体系中的自旋数为 N,ω_i 表示 i 核的化学位移,$\boldsymbol{I}_i$ 表示 i 核的积算符向量,即 $\boldsymbol{I}_i=\{\boldsymbol{I}_{ix},\boldsymbol{I}_{iy},\boldsymbol{I}_{iz}\}$,$J_{ij}$表示 i 核与 j 核间的偶合常数,则 H_0 可记为

$$\boldsymbol{H}_0=-\sum_i^N\omega_i\boldsymbol{I}_{iz}+2\pi\sum_i^N\sum_{j>i}^N J_{ij}\boldsymbol{I}_i\cdot\boldsymbol{I}_j. \tag{3}$$

$H_1(t)$是由射频场对体系的作用而产生的哈密顿,若假定射频场施加在 x 轴,且其强度为 B_1,角频率为 Ω,位相为 ϕ,则 $H_1(t)$可表示为

$$\boldsymbol{H}_1(t)=-B_1\exp(\mathrm{i}\Omega t\boldsymbol{F}_z/\hbar)M_\phi\exp(-\mathrm{i}\Omega t\boldsymbol{F}_z/\hbar) \tag{4}$$

其中 $\hbar$ 是普朗克常数,M_ϕ 是在x,y 平面上关于方向 ϕ 的总磁矩算符,F_z 是算符向量$\boldsymbol{F}=\sum_i^N\boldsymbol{I}_i$ 在z 方向的分量.

$H_2(t)$是由随机相互作用而产生的哈密顿,它将引起体系的弛豫.产生弛豫的机制有多种,对于 $I=1/2$ 的体系,$\boldsymbol{H}_2(t)$的主要来源是偶极-偶极相互作用,另外,自旋-旋转相互作用,化学位移各向异性等对 $\boldsymbol{H}_2(t)$也有一些贡献.若以符号'μ'表示弛豫的机理,则 $\boldsymbol{H}_2(t)$可表示为

$$\begin{aligned}\boldsymbol{H}_2(t)&=\sum_\mu\boldsymbol{H}_\mu(t)\\&=\sum_\mu\xi_\mu\sum_{m(\mu)}(-1)^mF_\mu^{-m}(t)\boldsymbol{T}_\mu^m,\end{aligned} \tag{5}$$

其中 ξ_μ 是相互作用常数,$F_\mu^m(t)$是球谐函数,$\boldsymbol{T}_\mu^m$ 是不可约张量算符.

为了去除 $H_1(t)$,我们将方程(1)变换到以角频率 Ω 绕z 轴旋转的旋转坐标系中.若用符号'~'表示这种旋转变换,则此时方程(1)变为

$$\frac{\mathrm{d}\tilde{\sigma}(t)}{\mathrm{d}t}=-\mathrm{i}[\boldsymbol{H}_0-B_1\boldsymbol{M}_\phi+\Omega\boldsymbol{F}_z+\tilde{\boldsymbol{H}}_2(t),\tilde{\boldsymbol{\sigma}}(t)], \tag{6}$$

其中 $\tilde{A}=\exp(-\mathrm{i}\Omega t\boldsymbol{F}_z/\hbar)A\exp(\mathrm{i}\Omega t\boldsymbol{F}_z/\hbar)$,哈密顿中的前三项 $H_0-B_1\boldsymbol{M}_\phi+\Omega\boldsymbol{F}_z$ 称为有效哈密顿,通常记为 $\boldsymbol{H}_{\mathrm{eff}}$,$\boldsymbol{H}_{\mathrm{eff}}$,可以被对角化.因为在 $\boldsymbol{H}_{\mathrm{eff}}$的特征空间中弛豫问题较容易求解,因此还需要做第二个变换,将方程(6)变换到 $\boldsymbol{H}_{\mathrm{eff}}$的特征空间中.若用符号"^"表示这种变换,而对算符 A 进行两种变换后所得的算符$\hat{\tilde{A}}$定义为

$$\begin{aligned}\hat{\tilde{A}}&=\exp(\mathrm{i}H_{\mathrm{eff}}t/\hbar)\exp(-\mathrm{i}\Omega t\boldsymbol{F}_z/\hbar)A\\&\quad\times\exp(\mathrm{i}\Omega t\boldsymbol{F}_z/\hbar)\exp(-\mathrm{i}\boldsymbol{H}_{\mathrm{eff}}t/\hbar),\end{aligned} \tag{7}$$

则方程(6)进一步被变为

$$\frac{\mathrm{d}\,\hat{\tilde{\sigma}}(t)}{\mathrm{d}t}=-\mathrm{i}[\hat{\tilde{\boldsymbol{H}}}_2(t),\hat{\tilde{\boldsymbol{\sigma}}}(t)], \tag{8}$$

由于对 $\boldsymbol{H}_2(t)$的两种变换只影响算符 $\boldsymbol{T}_\mu^m$,因此$\hat{\tilde{\boldsymbol{H}}}_2(t)$可写为

$$\hat{\tilde{H}}_2(t)=\sum_\mu\xi_\mu\sum_{m(\mu)}(-1)^mF_\mu^{-m}(t)\,\hat{\tilde{\boldsymbol{T}}}_\mu^m. \tag{9}$$

3. WBR 理论及弛豫方程组的推导

准确地求取方程(8)的解析解是不可能的,为此人们提出了许多计算弛豫的近似方法,如记忆函数法、Bloch 理论、BPP 理论、自旋温度理论等,目前最常用的是 WBR(Wangness-Bloch-Redfield)理论[24].

根据 WBR 理论,方程(8)可以被变换为

$$\frac{\mathrm{d}\,\hat{\tilde{\boldsymbol{\sigma}}}(t)}{\mathrm{d}t}=-\int_0^{+\infty}\langle[\hat{\tilde{\boldsymbol{H}}}_2(t),[\hat{\tilde{\boldsymbol{H}}}_2(t-\tau),\hat{\tilde{\boldsymbol{\sigma}}}(t)]]\rangle\mathrm{d}\tau \tag{10}$$

其中尖括号'〈〉'表示随机平均.若将方程(10)中的对易运算展开,则方程(10)即可变为

$$\begin{aligned}\frac{\mathrm{d}\,\hat{\tilde{\boldsymbol{\sigma}}}(t)}{\mathrm{d}t}=-\int_0^{+\infty}\langle[&\hat{\tilde{\boldsymbol{H}}}_2(t)\,\hat{\tilde{\boldsymbol{H}}}_2(t-\tau)\,\hat{\tilde{\boldsymbol{\sigma}}}(t)\\&-\hat{\tilde{\boldsymbol{H}}}_2(t)\,\hat{\tilde{\boldsymbol{\sigma}}}(t)\,\hat{\tilde{\boldsymbol{H}}}_2(t-\tau)\\&-\hat{\tilde{\boldsymbol{H}}}_2(t-\tau)\,\hat{\tilde{\boldsymbol{\sigma}}}(t)\,\hat{\tilde{\boldsymbol{H}}}_2(t)\\&+\hat{\tilde{\boldsymbol{\sigma}}}(t)\,\hat{\tilde{\boldsymbol{H}}}_2(t-\tau)\,\hat{\tilde{\boldsymbol{H}}}_2(t)\rangle\mathrm{d}\tau\end{aligned} \tag{11}$$

假定 α,α'为密度矩阵中的元素,将(9)式代入方程(11)计算后可以得到

$$\frac{\langle\alpha\,|\,\mathrm{d}\,\hat{\tilde{\boldsymbol{\sigma}}}(t)\,|\,\alpha'\rangle}{\mathrm{d}t}$$
$$=-\sum_\mu\sum_{\mu'}\xi_\mu\xi_{\mu'}\sum_m\sum_{m'}(-1)^{m+m'}$$

$$
\begin{aligned}
&\times \sum_{\beta}\sum_{\beta'}\int_0^{+\infty}\big[\langle\alpha|F_{\mu}^{-m}(t)\,\hat{\tilde{\boldsymbol{T}}}_{\mu}^{m}(t)|\beta'\rangle\\
&\times\langle\beta'|F_{\mu'}^{-m'}(t')\,\hat{\tilde{\boldsymbol{T}}}_{\mu'}^{m'}(t')|\beta\rangle\langle\beta|\hat{\tilde{\boldsymbol{\sigma}}}(t)|\alpha'\rangle\\
&-\langle\alpha|F_{\mu}^{-m}(t)\,\hat{\tilde{\boldsymbol{T}}}_{\mu}^{m}(t)|\beta\rangle\langle\beta|\hat{\tilde{\boldsymbol{\sigma}}}(t)|\beta'\rangle\\
&\times\langle\beta'|F_{\mu'}^{-m'}(t')\,\hat{\tilde{\boldsymbol{T}}}_{\mu'}^{m'}(t')|\alpha'\rangle\\
&-\langle\alpha|F_{\mu'}^{-m'}(t')\,\hat{\tilde{\boldsymbol{T}}}_{\mu'}^{m'}(t')|\beta\rangle\langle\beta|\hat{\tilde{\boldsymbol{\sigma}}}(t)|\beta'\rangle\\
&\times\langle\beta'|F_{\mu}^{-m}(t)\,\hat{\tilde{\boldsymbol{T}}}_{\mu}^{m}(t)|\alpha'\rangle\\
&+\langle\alpha|\hat{\tilde{\boldsymbol{\sigma}}}(t)|\beta'\rangle\langle\beta'|F_{\mu'}^{-m'}(t')\,\hat{\tilde{\boldsymbol{T}}}_{\mu'}^{m'}(t')|\beta\rangle\\
&\times\langle\beta|F_{\mu}^{-m}(t)\,\hat{\tilde{\boldsymbol{T}}}_{\mu}^{m}(t)|\alpha'\rangle\big]\mathrm{d}\tau,
\end{aligned}
\tag{12}
$$

其中 $t'=t-\tau$.

通常可取 H_{eff} 的特征向量为基函数 α 和 β,此时

$$
\begin{aligned}
&\langle\alpha|F_{\mu}^{-m}(t)\,\hat{\tilde{\boldsymbol{T}}}_{\mu}^{m}(t)|\beta\rangle\\
&=F_{\mu}^{-m}(t)\langle\alpha|\exp(\mathrm{i}\boldsymbol{H}_{\mathrm{eff}}t/\hbar)\exp(-\mathrm{i}\Omega t\boldsymbol{F}_z/\hbar)\boldsymbol{T}_{\mu}^{m}\\
&\quad\times\exp(\mathrm{i}\Omega t\boldsymbol{F}_z/\hbar)\exp(-\mathrm{i}H_{\mathrm{eff}}t/\hbar)|\beta\rangle\\
&=F_{\mu}^{-m}(t)\exp(\mathrm{i}\omega_{\alpha\beta}t)\langle\alpha|\exp(-\mathrm{i}\Omega t\boldsymbol{F}_z/\hbar)\\
&\quad\times\boldsymbol{T}_{\mu}^{m}\exp(\mathrm{i}\Omega t\boldsymbol{F}_z/\hbar)|\beta\rangle,
\end{aligned}
\tag{13}
$$

其中 $\omega_{\alpha\beta}=(E_{\alpha}-E_{\beta})/\hbar$.

因为通常情况下 H_{eff} 与 F_z 不可交换,基函数 α 和 β 不可能是 F_z 的特征向量,所以将(13)式代入方程(12)后所形成的积分难以计算.为此我们利用 F_z 特征向量的性质,将(13)式改写为

$$
\begin{aligned}
&\langle\alpha|\exp(-\mathrm{i}\Omega t\boldsymbol{F}_z/\hbar)T_{\mu}^{m}\exp(\mathrm{i}\Omega t\boldsymbol{F}_z/\hbar)|\beta\rangle\\
&=\sum_{\lambda}\sum_{\lambda'}\langle\alpha|\exp(-\mathrm{i}\Omega t\boldsymbol{F}_z/\hbar)|\lambda\rangle\langle\lambda|\boldsymbol{T}_{\mu}^{m}|\lambda'\rangle\\
&\quad\times\langle\lambda'|\exp(\mathrm{i}\Omega t\boldsymbol{F}_z/\hbar)|\beta\rangle\\
&=\sum_{\lambda}\sum_{\lambda'}\exp\{-\mathrm{i}\Omega t[M(\lambda)-M(\lambda')]\}\\
&\quad\times\langle\alpha|\lambda\rangle(\boldsymbol{T}_{\mu}^{m})_{\lambda\lambda'}\langle\lambda'|\beta\rangle\\
&=\sum_{\lambda}\sum_{\lambda'}\exp\{-\mathrm{i}\Omega_{\lambda\lambda'}t\}\langle\alpha|\lambda\rangle(\boldsymbol{T}_{\mu}^{m})_{\lambda\lambda'}\langle\lambda'|\beta\rangle,
\end{aligned}
\tag{14}
$$

其中 λ 和 λ' 为 F_z 的特征向量,$\boldsymbol{F}_z|\lambda\rangle=\hbar M(\lambda)|\lambda\rangle$, $\Omega_{\lambda\lambda'}=\Omega[M(\lambda)-M(\lambda')]$.把(13)式展开为(14)式后,不仅将密度矩阵元素中与时间有关和与时间无关的部分分开,而且与时间无关部分得到了充分简化,为进一步推导、计算提供了方便.

将(13)和(14)式代入(12)式后,会出现形如 $\boldsymbol{F}_{\mu}^{m}(t)\boldsymbol{F}_{\mu'}^{m'}(t-\tau)$ 的项,这就是相关函数,利用它可以定义谱密度

$$
\begin{aligned}
&J_{\mu\mu'}^{mm'}(\lambda,\lambda',\beta,\beta')\\
&=\int_0^{+\infty}F_{\mu}^{m}(t)F_{\mu'}^{m'}(t-\tau)\\
&\quad\times\exp\{-\mathrm{i}(\Omega_{\lambda\lambda'}+\omega_{\beta\beta'})\tau\}\mathrm{d}\tau,
\end{aligned}
\tag{15}
$$

将上述结果全部代入后,方程(12)变为

$$
\begin{aligned}
&\frac{\langle\alpha|\mathrm{d}\,\hat{\tilde{\boldsymbol{\sigma}}}(t)|\alpha'\rangle}{\mathrm{d}t}\\
&=-\sum_{\mu}\sum_{\mu'}\xi_{\mu}\xi_{\mu'}\sum_{m}\sum_{m'}(-1)^{m+m'}\\
&\quad\times\sum_{\beta}\sum_{\beta'}\sum_{\kappa}\sum_{\kappa'}\sum_{\lambda}\sum_{\lambda'}\exp\{-(\Omega_{\kappa\kappa'}+\Omega_{\lambda\lambda'})t\}\\
&\quad\times\big[\exp(\mathrm{i}\omega_{\alpha\beta}t)J_{\mu\mu'}^{-m-m'}(\lambda,\lambda',\beta',\beta)\langle\alpha|\kappa\rangle(\boldsymbol{T}_{\mu}^{m})_{\kappa\kappa'}\\
&\quad\times\langle\kappa'|\beta'\rangle\langle\beta'|\lambda\rangle(\boldsymbol{T}_{\mu'}^{m'})_{\lambda\lambda'}\langle\lambda'|\beta\rangle\,\hat{\tilde{\boldsymbol{\sigma}}}_{\beta\alpha'}\\
&\quad-\exp\{(\omega_{\alpha\alpha'}-\omega_{\beta\beta'})t\}J_{\mu\mu'}^{-m-m'}(\lambda,\lambda',\beta',\alpha')\langle\alpha|\kappa\rangle\\
&\quad\times(\boldsymbol{T}_{\mu}^{m})_{\kappa\kappa'}\langle\kappa'|\beta\rangle\langle\beta'|\lambda\rangle(\boldsymbol{T}_{\mu'}^{m'})_{\lambda\lambda'}\langle\lambda'|\alpha'\rangle\,\hat{\tilde{\boldsymbol{\sigma}}}_{\beta\beta'}\\
&\quad-\exp\{(\omega_{\alpha\alpha'}-\omega_{\beta\beta'})t\}J_{\mu\mu'}^{-m-m'}(\lambda,\lambda',\alpha,\beta)\langle\beta'|\kappa\rangle\\
&\quad\times(\boldsymbol{T}_{\mu}^{m})_{\kappa\kappa'}\langle\kappa'|\alpha'\rangle\langle\alpha|\lambda\rangle(\boldsymbol{T}_{\mu'}^{m'})_{\lambda\lambda'}\langle\lambda'|\beta\rangle\,\hat{\tilde{\boldsymbol{\sigma}}}_{\beta\beta'}\\
&\quad+\exp(\mathrm{i}\omega_{\beta'\alpha'}t)J_{\mu\mu'}^{-m-m'}(\lambda,\lambda',\beta',\beta)\langle\beta|\kappa\rangle(\boldsymbol{T}_{\mu}^{m})_{\kappa\kappa'}\\
&\quad\times\langle\kappa'|\alpha'\rangle\langle\beta'|\lambda\rangle(\boldsymbol{T}_{\mu'}^{m'})_{\lambda\lambda'}\langle\lambda'|\beta\rangle\,\hat{\tilde{\boldsymbol{\sigma}}}_{\alpha\beta'}\big].
\end{aligned}
\tag{16}
$$

为了与无射频场照射时的 Redfield 弛豫方程[24]相比较,利用 Kronecker 积符号 $\delta_{\alpha\beta}$ 和 H_{eff} 特征向量的性质,方程(16)可简写为

$$
\begin{aligned}
&\frac{\langle\alpha|\mathrm{d}\,\hat{\tilde{\boldsymbol{\sigma}}}(t)|\alpha'\rangle}{\mathrm{d}t}\\
&=-\sum_{\beta}\sum_{\beta'}\sum_{\kappa}\sum_{\kappa'}\sum_{\lambda}\sum_{\lambda'}\exp\{(\omega_{\alpha\alpha'}-\omega_{\beta\beta'}\\
&\quad-\Omega_{\kappa\kappa'}-\omega_{\lambda\lambda'})t\}\\
&\quad\times R_{\alpha\alpha'\beta\beta'}^{(\kappa,\kappa',\lambda,\lambda')}\,\hat{\tilde{\boldsymbol{\sigma}}}_{\beta\beta'},
\end{aligned}
\tag{17}
$$

其中

$$
\begin{aligned}
R_{\alpha\alpha'\beta\beta'}^{(\kappa,\kappa',\lambda,\lambda')}&=\sum_{\mu}\sum_{\mu'}\xi_{\mu}\xi_{\mu'}\sum_{m}\sum_{m'}(-1)^{m+m'}\\
&\quad\times\{J_{\mu\mu'}^{-m-m'}(\lambda,\lambda',\beta',\alpha')\langle\alpha|\kappa\rangle(\boldsymbol{T}_{\mu}^{m})_{\kappa\kappa'}\\
&\quad\times\langle\kappa'|\beta\rangle\langle\beta'|\lambda\rangle(\boldsymbol{T}_{\mu'}^{m'})_{\lambda\lambda'}\langle\lambda'|\alpha'\rangle\\
&\quad+J_{\mu\mu'}^{-m-m'}(\lambda,\lambda',\alpha,\beta)\langle\beta'|\kappa\rangle(\boldsymbol{T}_{\mu}^{m})_{\kappa\kappa'}\\
&\quad\times\langle\kappa'|\alpha'\rangle\langle\alpha|\lambda\rangle(\boldsymbol{T}_{\mu'}^{m'})_{\lambda\lambda'}\langle\lambda'|\beta\rangle\\
&\quad-\delta_{\alpha'\beta'}\sum_{\nu}J_{\mu\mu'}^{-m-m'}(\lambda,\lambda',\nu,\beta)\langle\alpha|\kappa\rangle(\boldsymbol{T}_{\mu}^{m})_{\kappa\kappa'}\\
&\quad\langle\kappa'|\nu\rangle\langle\nu|\lambda\rangle(\boldsymbol{T}_{\mu'}^{m'})_{\lambda\lambda'}\langle\lambda'|\beta\rangle\\
&\quad-\delta_{\alpha\beta}\sum_{\nu}J_{\mu\mu'}^{-m-m'}(\lambda,\lambda',\beta',\nu)\langle\nu|\kappa\rangle(\boldsymbol{T}_{\mu}^{m})_{\kappa\kappa'}\\
&\quad\times\langle\kappa'|\alpha'\rangle\langle\beta'|\lambda\rangle(\boldsymbol{T}_{\mu'}^{m'})_{\lambda\lambda'}\langle\lambda'|\nu\rangle\}.
\end{aligned}
\tag{18}
$$

方程(17)即为射频场照射下多自旋体系的弛豫方程组,而(18)式则给出了射频场照射下多自旋体

系各种弛豫速率的理论计算公式.

4. 弛豫方程组的数值解

求取方程(17)的解析解几乎是不可能的,为此我们用数学软件 Maple 和 C 语言根据(17)和(18)式编制了计算射频场照射下多自旋体系各种弛豫速率以及求解其弛豫方程组数值解的计算机程序.具体计算方案是:对于特定的自旋数和脉冲序列,首先用 Maple 计算特征值和特征向量,并通过对易运算将(18)式化简;然后输入化学位移、偶合常数等相关参数,最终用 C 程序即可计算出各类弛豫速率以及弛豫方程组的数值解,从而获得自旋体系的动力学特性.

上述程序的编制是极为复杂的,为了验证程序的正确性,并直观反映射频场的照射对自旋体系的影响,我们分别就同核、异核以及无偶合、有偶合情况计算了双自旋体系的稳态解,并将其中同核时的解与用 Bloch 方程计算的稳态解进行了比较.计算的具体结果见表 1,其中 ω_1 和 ω_2 为两个自旋的化学位移,J 为两个自旋间的偶合常数,B_1 为射频场强度,谱密度函数 $J(\omega)=2\tau_c/(1+\omega^2\tau_c^2)$,相关时间 τ_c 和核间距恰好使 $T_1=T_2=1\text{s}$,表 1 中所列的结果是 ω_1 对应的自旋当体系达到稳定态时磁化矢量在 x,y,z 三个方向的分量.

表 1　用 Bloch 方程和数值解程序计算的双自旋体系的稳态解

ω_1/Hz	ω_2/Hz	J/Hz	B_1/Hz	Bloch 方程			数值解程序		
				X	Y	Z	X	Y	Z
100	100	0	20	0.192×10^{0}	0.306×10^{-3}	0.962×10^{0}	0.192×10^{0}	0.306×10^{-3}	0.962×10^{0}
100	100	0	200	0.400×10^{0}	0.637×10^{-3}	0.200×10^{0}	0.400×10^{0}	0.637×10^{-3}	0.200×10^{0}
100	100	0	2000	0.499×10^{-1}	0.794×10^{-4}	0.249×10^{-2}	0.499×10^{-1}	0.794×10^{-4}	0.249×10^{-2}
100	300	0	20	0.192×10^{0}	0.306×10^{-3}	0.962×10^{0}	0.190×10^{0}	0.237×10^{-3}	0.948×10^{0}
100	300	0	200	0.400×10^{0}	0.637×10^{-3}	0.200×10^{0}	0.142×10^{0}	0.498×10^{-3}	0.711×10^{-1}
100	300	0	2000	0.499×10^{-1}	0.794×10^{-4}	0.249×10^{-2}	-0.475×10^{-1}	0.787×10^{-4}	-0.238×10^{-2}
100	300	40	20	0.192×10^{0}	0.306×10^{-3}	0.962×10^{0}	0.195×10^{0}	0.256×10^{-3}	0.942×10^{0}
100	300	40	200	0.400×10^{0}	0.637×10^{-3}	0.200×10^{0}	0.134×10^{0}	0.495×10^{-3}	0.783×10^{0}
100	300	40	2000	0.499×10^{-1}	0.794×10^{-4}	0.249×10^{-2}	-0.421×10^{-1}	0.787×10^{-4}	-0.155×10^{-2}
100	−100	0	20	0.192×10^{0}	0.306×10^{-3}	0.962×10^{0}	0.197×10^{0}	0.105×10^{-3}	0.987×10^{0}
100	−100	0	200	0.400×10^{0}	0.637×10^{-3}	0.200×10^{0}	0.857×10^{0}	0.455×10^{-3}	0.429×10^{0}
100	−100	0	2000	0.499×10^{-1}	0.794×10^{-4}	0.249×10^{-2}	0.149×10^{0}	0.790×10^{-4}	0.744×10^{-2}
100	−100	40	20	0.192×10^{0}	0.306×10^{-3}	0.962×10^{0}	0.123×10^{-2}	0.791×10^{-2}	0.608×10^{-2}
100	−100	40	200	0.400×10^{0}	0.637×10^{-3}	0.200×10^{0}	0.580×10^{-5}	0.796×10^{-3}	-0.914×10^{-5}
100	−100	40	2000	0.499×10^{-1}	0.794×10^{-4}	0.249×10^{-2}	0.282×10^{-6}	0.796×10^{-4}	-0.603×10^{-6}

显然,当 $\omega_1=\omega_2=100\text{Hz}$ 即同核情况时,数值解程序与 Bloch 方程的计算结果完全一致,这在一定程度上证明了该数值解程序的准确性.理论计算与实验已表明[21,22],射频场的照射对异核体系纵向与横向弛豫速率的影响甚微,可以忽略,而交叉弛豫速率在射频场的照射下则有一定程度的下降.当 $\omega_1=100\text{Hz}$,$\omega_2=300\text{Hz}$ 即异核情况时,结果显示,弱射频场时数值解程序与 Bloch 方程的计算结果相差不大,而在强射频场时数值解程序计算结果中的 x 分量均小于 Bloch 方程的计算结果,这是由于 x 轴上的强射频场对交叉弛豫的影响所导致的[21,22].

5. 讨　论

本文给出了射频场照射下多自旋体系的弛豫方程组,并编制了计算其数值解的计算机程序,这给核磁共振弛豫的研究提供了一个新的可供参考的结果.目前,这一研究成果正在被用于核磁共振测井中油水弛豫信号的分离研究.

需要指出的是,射频场与弛豫对自旋体系的作用是相互的.在计算弛豫时要考虑射频场的影响,而在研究射频场的作用时同样也要考虑弛豫的影

响[25—27].经典的核磁共振理论认为,通常核磁共振实验中的线型只与横向弛豫有关.但最新研究显示[28],在有射频场扰动的情况下,纵向弛豫对核磁共振线型也有不可忽视的影响.这表明射频场与弛豫对核磁共振自旋体系的作用今后仍然是一个值得深入探讨的重要问题.

[1] Ernst R R 1966 *Adv*. *Magn*. *Res*. **2** 1

[2] Shao Q F, Chen J, Wu T L 2000 *Acta Phys*. *Sin*. **49** 557 (in Chinese) [邵倩芬、陈 健、吴泰琉 2000 物理学报 **49** 557]

[3] Braunschweiler L, Ernst R R 1983 *J*. *Magn*. *Res*. **53** 521

[4] Bothner-By A A, Stephens R L, Warren C D, Jeanloz R W 1984 *J*. *Am*. *Chem*. *Soc*. **106** 811

[5] Griesinger C, Ernst R R 1988 *Chem*. *Phys*. *Lett*. **152** 239

[6] Ravikumar M, Shukla R, Bothner-By A A 1991 *J*. *Chem*. *Phys*. **95** 3092

[7] Smith S A, Palke W E, Gerig J T 1992 *J*. *Magn*. *Res*. **100** 18

[8] Bruschweiler L, Ernst R R 1992 *J*. *Chem*. *Phys*. **96** 1725

[9] Burghardt I, Konrat R, Bodenhausen G 1992 *Mol*. *Phys*. **75** 467

[10] Bruschweiler L, Case D A 1994 *Progress in NMR Spectroscopy* **26** 187

[11] Findlay A, Harris R K 1990 *J*. *Magn*. *Res*. **87** 605

[12] Grad J, Bryant R G 1990 *J*. *Magn*. *Res*. **90** 1

[13] Grunder W 1990 *J*. *Magn*. *Res*. **91** 113

[14] Fejzo J, Westler W M 1992 *J*. *Am*. *Chem*. *Soc*. **114** 1523

[15] Boulat B, Bodenhausen G 1992 *J*. *Chem*. *Phys*. **97** 6040

[16] Maarel J, Jesse W, Hancu I, Woessner D E 2001 *J*. *Magn*. *Res*. **151** 298

[17] Zangger K, Oberer M, Sterk H 2001 *J*. *Magn*. *Res*. **152** 48

[18] Morris G A, Chilvers P B 1994 *J*. *Magn*. *Res*. **107** 236

[19] Huang Y R, Xu F, Li Y A, Wu X Q 1996 *Chinese J*. *Magn*. *Res*. **13** 153 (in Chinese) [黄永仁、许 峰、李延安、吴先球 1996 波谱学杂志 **13** 153]

[20] Xu F, Huang Y R 2002 *Acta Phys*. *Sin*. **51** 415 (in Chinese) [许 峰、黄永仁 2002 物理学报 **51** 415]

[21] Xu F, Huang Y R 2002 *Acta Phys*. *Sin*. **51** 1371 (in Chinese) [许 峰、黄永仁 2002 物理学报 **51** 1371]

[22] Xu F, Liu Y L, Huang Y R 2002 *J*. *Jilin Univ*. (*Science Edition*) **40** 75 (in Chinese) [许 峰、刘玉林、黄永仁 2002 吉林大学学报(理学版) **40** 75]

[23] Xu F, Huang Y R 2000 *Chinese J*. *Magn*. *Res*. **17** 475 (in Chinese) [许 峰、黄永仁 2000 波谱学杂志 **17** 475]

[24] Huang Y R 1992 *The Principle of NMR Theory* (Shanghai: Publishing House of East China Normal University) p272, 50, 29, 166, 169 [黄永仁 1992 核磁共振理论原理 (上海 华东师范大学出版社) 第 272, 50, 29, 166, 169 页]

[25] Xu F, Huang Y R 2002 *Acta Phys*. *Sin*. **51** 2617 (in Chinese) [许 峰、黄永仁 2002 物理学报 **51** 2617]

[26] Xu F, Liu Y L, Huang Y R 2002 *J*. *Jilin Univ*. (*Science Edition*) **40** 290 (in Chinese) [许 峰、刘玉林、黄永仁 2002 吉林大学学报(理学版) **40** 290]

[27] Xu F, Zhang J X, Huang Y R 2004 *J*. *Jilin Univ*. (*Science Edition*) **42** 246 (in Chinese) [许 峰、张家秀、黄永仁 2004 吉林大学学报(理学版) **42** 246]

[28] Xu F, Huang Y R 2005 *J*. *atom*. *and molec*. *phys*. **22** 95 (in Chinese) [许 峰、黄永仁 2005 原子与分子物理学报 **22** 95]

Theoretical description and numerical computation of the relaxation of multi-spin system in the presence of an RF field*

Xu Feng 1)† Liu Tang-Yan[2)] Huang Yong-Ren[3)]

1)(*Department of Mathematics and Physics, Anhui University of Science and Technology, Huainan* 232001, *China*)

2)(*Research Institute of China Petroleum Exploration and Development, Beijing* 100083, *China*)

3)(*Key Laboratory for Optical and Magnetic Resonance Spectroscopy, East China Normal University, Shanghai* 200062, *China*)

(Received 13 September 2005; revised manuscript received 1 November 2005)

Abstract

According to the Liouville-von Neumann equation and WBR theory, a general description of relaxation of multi-spin system in the presence of an RF field is given. The relaxation equations are deduced and the theoretical computational formulas of various relaxation rates are obtained. It is almost impossible to access the analytical solutions of relaxation equations, so the computer program for numerical solutions is developed. By means of the program and the Bloch equations, the steady state solutions of two-spin system under various conditions are computed and these solutions are briefly discussed.

Keywords: NMR, relaxation, RF field, multi-spin system

PACC: 7600

---

* Project supported by the Creative Foundation of PetroChina Company Limited (Grant No. 04E7051) and the State Key Laboratory Open Foundation of Petroleum Geology and Exploration (Grant No. PLN0401).

† E-mail: fxu@aust.edu.cn