多量子核磁共振的直接观测*

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开放研究实验室，武汉 430071)

摘　要

本文用异核弱耦合体系 $AX_n(n=1,2,3)$ 证明，多量子相干性（MQC）在弱连续波（CW）辐射场的微扰下可以实时地显示各阶多量子（MQ）跃迁．文中讨论了CW频率偏置及辐射场强对所观测的MQ跃迁的影响，指出这种单次扫描的MQNMR方法灵敏度高，谱易于辨认，只需要一维 Fourier 变换，因此具有应用前景．文中还对CW辐照产生的 Raman 效应作出解释．

关键词：多量子 NMR，一维谱多量子，Raman 磁共振

一、引　言

在过去的十余年中，时域的多量子（MQ）[1-4] 扩大了 NMR 的应用范围．观测 MQ 跃迁通常要求完成二维（2D）谱实验[5]．该实验通常可以分割为 4 个时区，即：1. 准备期，产生多量子相干性（MQC）；2. 演化期，MQC 演化；3. 混合期，把不能直接观测的 MQC 转变为可观测的单量子相干性（SQC）；最后，4. 检测期，测量 SQC．实际上早在 35 年前就观测到了 NMR 的 MQ[6-8]．这是频域中的连续波（CW）实验，在检测期中射频 CW 同时激发和探测 MQ．与 CW 实验比较，2 DMQ 分成 4 个时区造就了两个重要特点：1. 灵敏度高，这是因为用脉冲在准备和混合期中可以造成 MQC 的极大程度的转换；2. 易于辨认复杂自旋体系的各个 MQ，因为同一阶的 MQ 跃迁可汇集在谱的给定频率范围内．然而，这种基于 2 D 的 MQ 测量过程是耗费时间的，特别是对于低灵敏的核或弛豫时间长的情形更是这样．对于 MQ 弛豫时间测量，这种间接方法更复杂，因为要用 TPPI 方法[9]以消除恒定场非均匀产生的 MQ 谱增宽．

近年来，人们试图实时直接观测 MQ：Bax[10] 及其同事们建议用一系列小偏转角度的脉冲，Yannoni[11] 等人建议用 Raman 磁共振（RMR）．

RMR 实验是用弱 CW 射频监测已经制备好了的自旋体系，如果体系的 MQC 在准备期中产生了，那么在探测期的 Raman 响应谱上就能直接观测相应的 MQ 跃迁．因此，RMR 实验可以保持 2 DMQ 实验的部分特点而比 CW 或慢通过方式优越，显然这是因为这里的准备和检测期也是分离的．同样，RMR 实验中在准备期里可以利用各种各样的有效产生 MQC 的脉冲激发方案，因而可以获得高灵敏度．此外在检测期通过设置监视 CW 的频偏可在一定

本文 1990 年 11 月 22 日收到，1991年 5 月 6 日收到修改稿．
* 国家自然科学基金资助项目．
** 通讯联系人．

范围内改变 Raman 响应谱中的 MQ 观测频率，因此谱的辨认会比 CW 方法简单.

Yannoni[11] 等的建议是用两个耦合的 1/2-自旋同核体系来演示的，不久 Bowden 等人[12]用多极算符方法从理论上讨论了自旋为 1 的四极核系统的 RMR. 我们[13]曾证明 RMR 实验可在异核 AX 体系上进行并指出了本文前一段中述及的 RMR 实验的要点. 在本文中我们选取异核 AX_n($n=1, 2, 3$) 体系的 RMR 以进一步阐明它的可能的应用，因为这些核体系是NMR 的基本自旋体系. 选取异核体系是可以让观测频率与监测频率远离，例如观测A

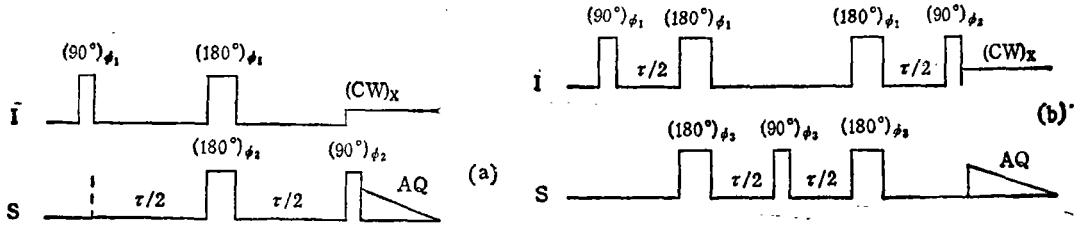

图 1　异核耦合体系的 RMR 实验方案

((a),(b) 分别是用于零量子、双量子和更高阶多量子的 Raman 响应信号. 使用不同的相位循环可以获得各种 MQC. 检测期用接近 I 核共振频率的 CW 监视体系的 Raman 响应，观测 S 核的共振)

核而监视 X 核，从而使 RMR 的物理过程显得更为清楚.

下面我们由高阶微扰论首先导出体系中 RMR 的讯号表达式并给出它们的典型的 NMR 谱，接着我们要证明 RMR 讯号强度与监测的 CW 场强以及其频率偏移的关系，最后我们要对 RMR 的可能应用进行讨论.

二、AX_n 体系的 RMR 讯号

我们讨论的 AX_n 体系是由自旋-$\frac{1}{2}$ 的核构成，其中 A 自旋算符为 S，X 自旋算符为 I. 这些自旋体系的能级图以及其相应的自旋本征函数已在我们另一篇文[14]中给出. RMR 实验的脉冲程序如图 1 所示. 图 1(a)的序列用于观测双量子的 Raman 响应，而图 1(b) 的序列则用于观测更高阶的多量子. 在本文将要讨论的多量子过程中，零量子和双量子同属于双量子过程，其它的多量子均属于更高阶的多量子过程. 在检测期中，用强度为 ω_1，接近于 I 核共振频率的 CW 监视体系的 Raman 响应，而观测的是 S 核共振讯号. 准备期中可以用各种脉冲激发方案，按实验的要求制备自旋体系. 利用图 1 所示的脉冲序列，采用文献[14]中所列的相应的相位循环，可以观测到 AX_n 体系某一特定阶的 MQC 的 Raman 响应信号. 我们下面推导的 RMR 讯号是假定在相应的体系中预先制备出某一特定阶 MQC 时所应观测到的 Raman 响应，这将覆盖 AX_n 体系中所有可能的 MQC.

检测期，在以射频场频率为参考的双旋转坐标系中，体系的 Hamiltonian 可以写为：

$$\mathscr{H} = \delta F_Z + \delta_X S_Z + 2\pi J F_Z S_Z + \omega_1 F_X, \tag{1}$$

式中 $F = \sum_{i=1}^{n} I_i$，是 I 核的总自旋角动量，$\delta = \omega_1 - \omega$ 是监测 CW 的共振偏移，其中 ω_1 为 I 核 Larmor 频率，ω 为 CW 的频率，δ_S 为 S 核观测频率偏移，$\omega_1 = \frac{1}{2}\gamma_I H_1$ 是监测 CW

场强度的量度，其中 γ_I 为 I 核旋磁比，H_1 是 CW 的幅度，J 为 I 和 S 核自旋耦合常数.

在检测期，由于 CW 射频场的存在，在 Hamiltonian $\mathscr{H}$ 作用下，密度矩阵 $\rho(t)$ 随时间的演化只能求出近似解. 为此，我们首先利用微扰近似求出 $\mathscr{H}$ 的本征函数及本征值，然后将所要计算的某一阶 MQC 的密度矩阵变换到以 $\mathscr{H}$ 的本征函数为基的表象中得到 $\rho_{ij}(0)$，最后按 $\rho_{ij}(t)=\rho_{ij}(0)e^{-i\omega_{ij}t}$ 计算出 $\rho_{ij}(t)$. 在正交检测条件下，时域 RMR 信号可以写为:

$$\langle S^-(t)\rangle = T_\sigma[\rho(t)S^-], \tag{2}$$

式中

$$S^- = S_x - iS_y, \tag{3}$$

由于检测信号与使用的计算表象无关，因此我们可以将 S^- 变换到以 $\mathscr{H}$ 的本征函数为基的表象中，计算应当探测到的 NMR 信号.

在弱场条件下，

$$\omega_1 < |\delta \pm \pi J|. \tag{4}$$

我们按上述过程计算了 $AX_n(n=1—3)$ 体系的 Raman 响应讯号.我们将某一特定阶 MQC 的 Raman 响应信号记为 $\langle S^-(t)\rangle^{MQ}$.

1. AX 体系

对于 AX 体系，我们可以分别制备双量子相干 (2QC) 和零量子相干 (ZQC). 在一级近似下:

$$\langle S^-(t)\rangle^{2Q} = \frac{\omega_1}{2}[ae^{-i\omega_{12}t} - be^{-i\omega_{34}t} - (a-b)e^{-i\omega_{24}t}], \tag{5}$$

$$\langle S^-(t)\rangle^{2Q} = \frac{\omega_1}{2}[be^{-i\omega_{12}t} - ae^{-i\omega_{34}t} + (a-b)e^{-i\omega_{14}t}], \tag{6}$$

上式中

$$a=(\delta+\pi J)^{-1},\quad b=(\delta-\pi J)^{-1}. \tag{7}$$

由二级近似可以得出各跃迁频率如下:

$$\omega_{12} = \delta_S + \pi J + \frac{1}{4}\omega_1^2(a-b), \tag{8}$$

$$\omega_{34} = \delta_S - \pi J - \frac{1}{4}\omega_1^2(a-b), \tag{9}$$

$$\omega_{23} = \delta_S - \delta - \frac{1}{4}\omega_1^2(a+b), \tag{10}$$

$$\omega_{14} = \delta_S + \delta + \frac{1}{4}\omega_1^2(a+b), \tag{11}$$

其中 ω_{12} 和 ω_{34} 为 S 核的单量子跃迁，ω_{23} 是零量子，ω_{14} 为双量子. 各本征频率均有一项与 ω_1^2 成正比的相对移动，其来源是监测的 CW 射频场在检测期存在.

有趣的是，从 (5) 和 (6) 式可以看到，2 Q 和 ZQ 的 Raman 响应谱中除了相应的 2 Q 和 ZQ 跃迁之外还总是伴随着另外两个 SQ 跃迁，尽管实际上不存在 SQC.

图 2 示出了甲酸的实验谱，$^{13}C—^1H$ 基团构成了典型的 AX 体系，其自旋耦合常数为 220 Hz. 实验谱与理论预示是一致的.

2. AX_2 体系

AX_2 体系计有两个 ZQ，两个 2 Q，一个 3 Q 以及一个禁阻的 SQ 记作 F1Q. 计算 ZQ 和 2 Q 讯号只用一级微扰，然而 3 Q 和 F1Q 都需要二级微扰.实际上，由乘积算符[15]表示可以看到 3 Q 和 F1Q 均同时涉及三个自旋的跃迁，因为 3 Q 表示为 $I_i^{\pm}I_i^{\pm}S^{\pm}$，而 F1Q 表示为 $I_i^{\mp}I_i^{\mp}S^{\pm}$.与此同时 ZQ 和 2 Q 则仅涉及两自旋的同时跃迁,即 ZQ 表示为 $I_i^{\pm}S^{\mp}$，而 2 Q 表示为 $I_i^{\pm}S^{\pm}$. 在选择性地制备出某一特定阶 MQC 后，AX_2 体系的 Raman 响应讯号如下:

$$\begin{aligned}\langle S^-(t)\rangle^{ZQ} = \omega_1\{&[ae^{-i\omega_{12}t} \\ &+ (a-b)e^{-i\omega_{34}t} \\ &- be^{-i\omega_{56}t}] - (a \\ &- b)(e^{-i\omega_{23}t} \\ &+ e^{-i\omega_{45}t})\}, \end{aligned} \tag{12}$$

$$\begin{aligned}\langle S^-(t)\rangle^{2Q} = \omega_1\{&[be^{-i\omega_{12}t} \\ &+ (b-a)e^{-i\omega_{34}t} \\ &- ae^{-i\omega_{56}t}] + (a \\ &- b)(e^{-i\omega_{14}t} \\ &+ e^{-i\omega_{36}t})], \end{aligned} \tag{13}$$

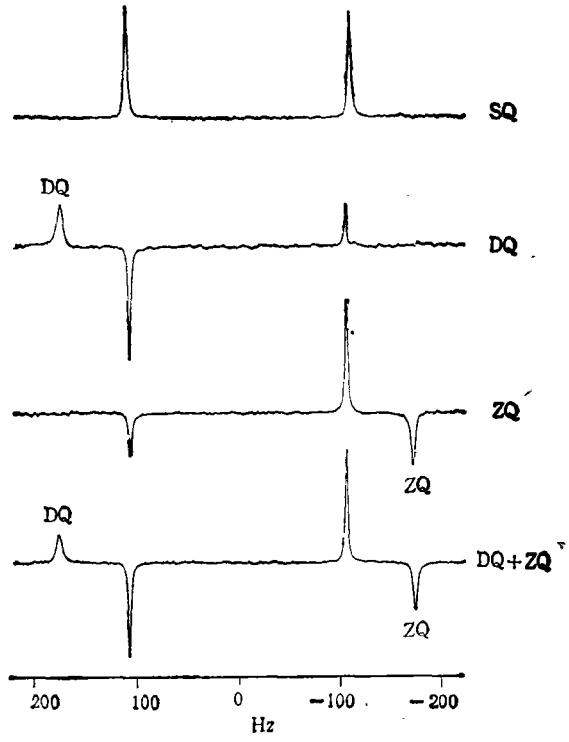

图 2　AX 体系 RMR 谱

(样品为甲酸(CHCOOH),其中的 $^{13}C-^1H$ 基团为典型的 AX 体系，$J = 220$Hz. DQ, ZQ 和 DQ ± ZQ 分别是 DQC,ZQC 和 DQC + ZQC 的 Raman 响应谱. SQ 是寻常的单量子谱.$\omega_1 = 2\pi \cdot 32 \cdot$ rad/s,$\delta = 2\pi \cdot 170$rad/s)

$$\begin{aligned}\langle S^-(t)\rangle^{F1Q} = \frac{\omega_1^2}{4}\{&[a^2e^{-i\omega_{12}t} \\ &- 2abe^{-i\omega_{34}t} \\ &+ b^2e^{-i\omega_{56}t}] + [2a(a-b)e^{-i\omega_{23}} - 2b(a-b)e^{-i\omega_{45}t}] \\ &+ (a-b)^2e^{-i\omega_{25}t}\}, \end{aligned} \tag{14}$$

$$\begin{aligned}\langle S^-(t)\rangle^{3Q} = \frac{\omega_1^2}{4}\{&[b^2e^{-i\omega_{12}t} - 2abe^{-i\omega_{34}t} + a^2e^{-i\omega_{56}t}] \\ &+ [2b(a-b)e^{-i\omega_{14}t} - 2a(a-b)e^{-i\omega_{36}t}] \\ &+ (a-b)^2e^{-i\omega_{16}t}\}. \end{aligned} \tag{15}$$

跃迁的本征频率如下:

单量子跃迁

$$\omega_{12} = \delta_S + 2\pi J + \frac{\omega_1^2}{2}(a-b), \tag{16}$$

$$\omega_{34} = \omega_{78} = \delta_S, \tag{17}$$

$$\omega_{56} = \delta_S - 2\pi J - \frac{\omega_1^2}{2}(a-b), \tag{18}$$

其中 ω_{78} 属于反对称表象的，其频率与 ω_{34} 相同。

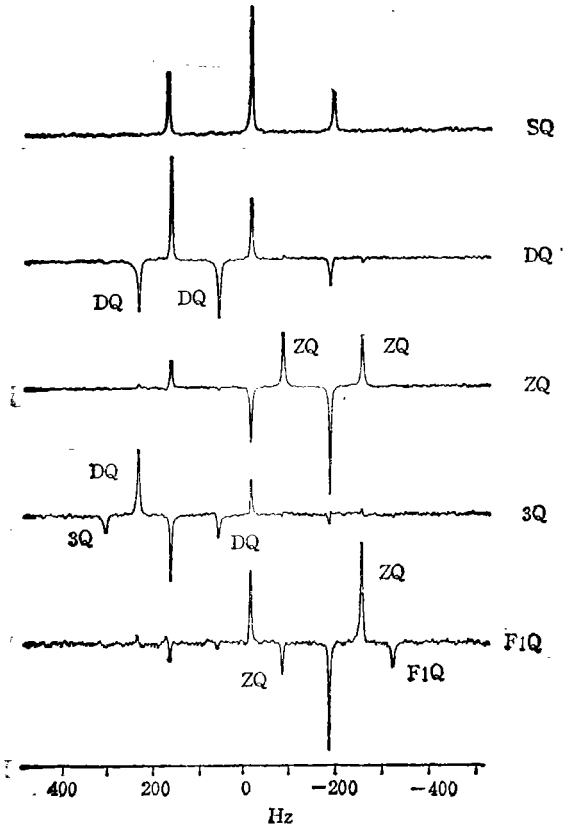

图 3 AX_2 体系的 RMR 谱
(样品为二氯甲烷(CH_2Cl_2)，其中的 $^{13}C—^1H_2$ 基团为典型的 AX_2 体系，$J = 178.8$Hz，$\omega_1 = 2\pi \cdot 32$rad/s，$\delta = 2\pi \cdot 150$ rad/s。DQ，ZQ，3Q 和 F1Q 分别是 DQC，ZQC，3QC 和 F1QC 的 Raman 响应谱。准备期中自旋体系不存在 SQC，Raman 谱中相伴有单量子和低阶 MQ 跃迁。SQ 是寻常的单量子谱)

双量子跃迁

$$\omega_{14} = \delta_S + \delta + \pi J + \frac{\omega_1^2}{2} a, \quad (19)$$

$$\omega_{36} = \delta_S + \delta - \pi J + \frac{\omega_1^2}{2} b. \quad (20)$$

零量子跃迁

$$\omega_{23} = \delta_S - \delta + \pi J - \frac{\omega_1^2}{2} b, \quad (21)$$

$$\omega_{45} = \delta_S - \delta - \pi J - \frac{\omega_1^2}{2} a. \quad (22)$$

三量子跃迁

$$\omega_{16} = \delta_S + 2\delta + \frac{\omega_1^2}{2}(a + b). \quad (22)$$

禁戒单量子

$$\omega_{25} = \delta_S - 2\delta - \frac{\omega_1^2}{2}(a + b). \quad (23)$$

图 3 是 AX_2 系统的 MQ Raman 谱，二氯甲烷 (CH_2Cl_2) 中的 $^{13}C—^1H_2$ 基团是典型的 AX_2 体系。与 AX 体系一样，尽管体系中不存在 SQC，但 SQ 跃迁依然相伴产生，此外还有低阶的 MQ 跃迁相随出现，例如 3Q 谱中出现 2Q 跃迁，而 F1Q 谱中出现 ZQ 跃迁。实验谱与理论结果符合。

3. AX_3 体系

AX_3 体系波函数分属三种表象，即对称的 (A) 和反对称性的 (E_1 和 E_2)[14]，它们当中的某些跃迁频率是简并的。该体系中观测 A 核共振计有 8 个 SQ，但仅有 4 个可区分的 SQ 频率；5 个 ZQ，但仅有 3 个可区分的 ZQ 频率；5 个 2Q，仅有 3 个可分辨的 2Q 频率；2 个 3Q；2 个 F1Q；1 个 4Q；最后，还有一个 F2Q。4Q 和 F2Q 都同时发生 4 个自旋的跃迁，分别表示为 $I_1^\pm I_2^\pm I_3^\pm S^\pm$ 和 $I_1^\mp I_2^\mp I_3^\mp S^\pm$，这是比 3Q 和 F1Q 更高一阶的 MQ 过程，需要用三阶微扰计算其 Raman 响应讯号。

$$\langle S^-(t)\rangle^{ZQ} = \frac{3}{2}\omega_1\{[ae^{-i\omega_{12}t} + (2a - b)e^{-i\omega_{34}t} + (a - 2b)e^{-i\omega_{56}t} - be^{-i\omega_{78}t}] - (a - b)[e^{-i\omega_{23}t} + 2e^{-i\omega_{45}t} + e^{-i\omega_{67}t}]\}, \quad (24)$$

$$\langle S^-(t)\rangle^{2Q} = \frac{3}{2}\omega_1\{[be^{-i\omega_{12}t} + (2b-a)e^{-i\omega_{34}t} + (b-2a)e^{-i\omega_{56}t} - ae^{-i\omega_{78}t}] + (a-b)[e^{-i\omega_{14}t} + 2e^{-i\omega_{36}t} + e^{-i\omega_{58}t}]\}, \tag{25}$$

$$\langle S^-(t)\rangle^{3Q} = \frac{3}{8}\omega_1^2\{[b^2e^{-i\omega_{12}t} - (b^2+2ab)e^{-i\omega_{34}t} + (a^2+2ab)e^{-i\omega_{56}t} - a^2e^{-i\omega_{78}t}] + [2b(a-b)e^{-i\omega_{14}t} - 2(a^2-b^2)e^{i\omega_{36}t} + 2a(a-b)e^{-i\omega_{58}t}] + (a-b)^2[e^{-i\omega_{16}t} - e^{-i\omega_{38}t}]\}, \tag{26}$$

$$\langle S^-(t)\rangle^{F1Q} = \frac{3}{8}\omega_1^2\{[a^2e^{-i\omega_{12}t} - (a^2+2ab)e^{-i\omega_{34}t} + (b^2+2ab)e^{-i\omega_{56}t} - b^2e^{-i\omega_{78}t}] - [2a(a-b)e^{-i\omega_{23}t} - 2(a^2-b^2)e^{-i\omega_{45}t} + 2b(a-b)e^{-i\omega_{67}t}] + (a-b)^2[e^{-i\omega_{25}t} - e^{-i\omega_{47}t}]\}, \tag{27}$$

$$\langle S^-(t)\rangle^{4Q} = \frac{\omega_1^3}{8}\{[b^3e^{-i\omega_{12}t} - 3b^2ae^{-i\omega_{34}t} + 3a^2be^{-i\omega_{56}t} - a^3e^{-i\omega_{78}t}] + [3b^2(a-b)e^{-i\omega_{14}t} - 6ab(a-b)e^{-i\omega_{36}t} + 3a^2(a-b)e^{-i\omega_{58}t}] + [3b(a-b)^2e^{-i\omega_{16}t} - 3a(a-b)^2e^{-i\omega_{38}t}] + (a-b)^3e^{-i\omega_{18}t}\}, \tag{28}$$

$$\langle S^-(t)\rangle^{F2Q} = \frac{\omega_1^3}{8}\{[a^3e^{-i\omega_{12}t} - 3a^2be^{-i\omega_{34}t} + 3ab^2e^{-i\omega_{56}t} - b^3e^{-i\omega_{78}t}] - [3a^2(a-b)e^{-i\omega_{23}t} - 6ab(a-b)e^{-i\omega_{45}t} + 3b^2(a-b)e^{-i\omega_{67}t}] + [3a(a-b)^2e^{-i\omega_{25}t} - 3b(a-b)^2e^{-i\omega_{47}t}] - (a-b)^3e^{-i\omega_{27}t}\}. \tag{29}$$

跃迁的本征频率如下：

单量子跃迁

$$\omega_{12} = \delta_S + 3\pi J + \frac{3}{4}\omega_1^2(a-b), \tag{30}$$

$$\omega_{34} = \omega_{9,10} = \omega_{13,14} = \delta_S + \pi J + \frac{\omega_1^2}{4}(a-b), \tag{31}$$

$$\omega_{56} = \omega_{11,12} = \omega_{15,16} = \delta_S - \pi J - \frac{\omega_1^2}{4}(a-b), \tag{32}$$

$$\omega_{78} = \delta_S - 3\pi J - \frac{3}{4}\omega_1^2(a-b), \tag{33}$$

其中 $\omega_{9,10}, \omega_{11,12}$ 和 $\omega_{13,14}, \omega_{15,16}$ 分属于 E_1 和 E_2 不对称表象。

双量子跃迁频率

$$\omega_{14} = \delta_S + \delta + 2\pi J + \frac{\omega_1^2}{4}(3a - b), \tag{34}$$

$$\omega_{36} = \omega_{9,12} = \omega_{13,16} = \delta_S + \delta + \frac{\omega_1^2}{4}(a + b) \tag{35}$$

$$\omega_{58} = \delta_S + \delta - 2\pi J - \frac{\omega_1^2}{4}(a - 3b). \tag{36}$$

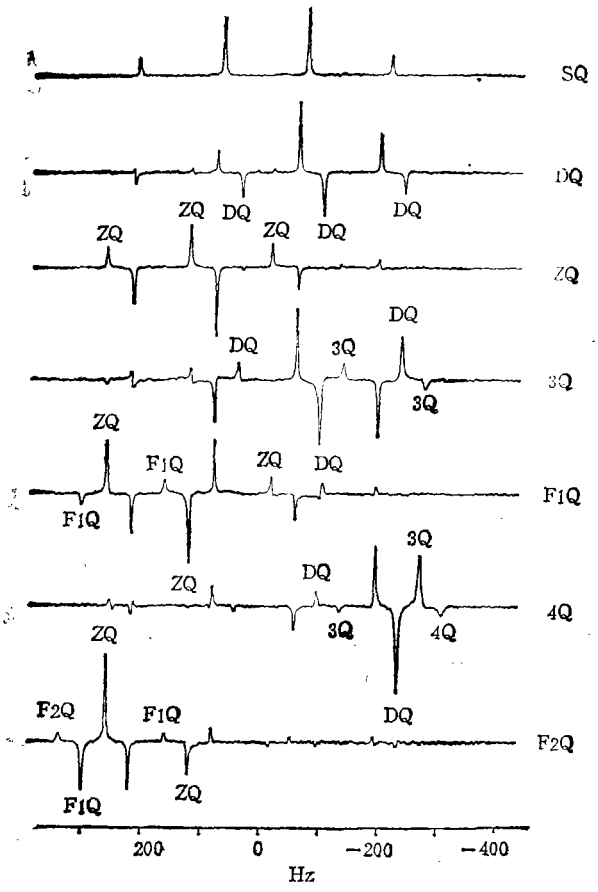

图 4 AX_3 体系 RMR 谱

(样品为甲醇,其中的甲基 $^{13}C-^1H_3$ 为典型的 AX_3 体系. $J = 142$Hz, $\omega_1 = 2\pi \cdot 18$rad/s, $\delta = -2\pi \cdot 110$ rad/s. DQ, ZQ, 3Q, F1Q, 4Q 和 F2Q 分别是相应 MQC 的 Raman 响应谱.SQ 是寻常的 ^{13}C SQ NMR 谱)

零量子跃迁频率

$$\omega_{23} = \delta_S - \delta + 2\pi J - \frac{\omega_1^2}{4}(a - 3b), \tag{37}$$

$$\omega_{45} = \omega_{10,11} = \omega_{14,15} = \delta_S - \delta - \frac{\omega_1^2}{4}(a + b), \tag{38}$$

$$\omega_{67} = \delta_S - \delta - 2\pi J - \frac{\omega_1^2}{4}(3a - b), \tag{39}$$

其中 $\omega_{9,12}$, $\omega_{10,11}$ 和 $\omega_{14,15}$, $\omega_{13,16}$ 分属于反对称表象 E_1 和 E_2,数值与对称表象 A 中的 ω_{36}, ω_{45} 相同.

三量子跃迁频率

$$\omega_{16} = \delta_S + 2\delta + \pi J + \frac{1}{4}\omega_1^2(3a + b), \tag{40}$$

$$\omega_{38} = \delta_S + 2\delta - \pi J + \frac{1}{4}\omega_1^2(a + 3b). \tag{41}$$

四量子跃迁

$$\omega_{18} = \delta_S + 3\delta + \frac{3}{4}\omega_1^2(a + b). \tag{42}$$

F1Q 跃迁

$$\omega_{45} = \delta_S - 2\delta - \frac{1}{4}\omega_1^2(a + 3b) + \pi J, \tag{43}$$

$$\omega_{37} = \delta_S - 2\delta - \pi J - \frac{\omega_1^2}{4}(3a + b). \tag{44}$$

F2Q 跃迁

$$\omega_{27} = \delta_S - 3\delta - \frac{3}{4}\omega_1^2(a + b). \tag{45}$$

图 4 是甲醇 (CH_3OH) 的 RMR 谱，$^{13}C—^1H_3$ 甲基是典型的 AX_3 体系。实验谱与上述理论预期相符合。除了相伴产生的 SQ 跃迁之外，高阶 MQ Raman 响应谱还包含了各种可能的低阶的 MQ 跃迁，例如 4 Q 谱中有 3 Q 和 2 Q 跃迁，而 F2Q 谱有 F1Q 和 ZQ。

三、监测 CW 频率偏置及场强对多量子跃迁讯号强度的影响

前面的分析表明所有的单量子和多量子跃迁的观测频率都与观测核共振频率偏置 δ_s 以及监测 CW 射频辐射产生的频移有关。此外，多量子跃迁频率还与监测 CW 的频率偏置 δ 有关，并且表现出与多量子阶数的线性关系。例如，在我们的实验中各阶多量子频率表现如下：

$$\omega(n\mathrm{Q})\propto(n-1)\delta, \tag{46}$$

式中 n 为 MQ 的阶数，对于 F1Q 和 F2Q，它们的 n 值分别为 -1 和 -2。利用这一线性关系很容易做 MQ 谱的辨认。这是 RMR 方法的一个重要特点。然而这一特点在应用上受到一定的限制，因为 MQ 的讯号强度随 δ 增大而衰减。

实际上在前一部分有关 RMR 讯号的表达式中我们就可以看到 n 阶 MQ 跃迁讯号强度 $P(n\mathrm{Q})$ 有如下的关系：

$$P(n\mathrm{Q})=P^N(n\mathrm{Q})\propto\left[\frac{\omega_1}{\delta^2-(\pi J)^2}\right]^N, \tag{47}$$

式中 N 相应于对该阶 MQ 跃迁作微扰计算所需的最低近似程度。对于 ZQ 和 2 Q，$N=1$；3 Q 和 F1Q，$N=2$；4 Q 和 F2Q，$N=3$。

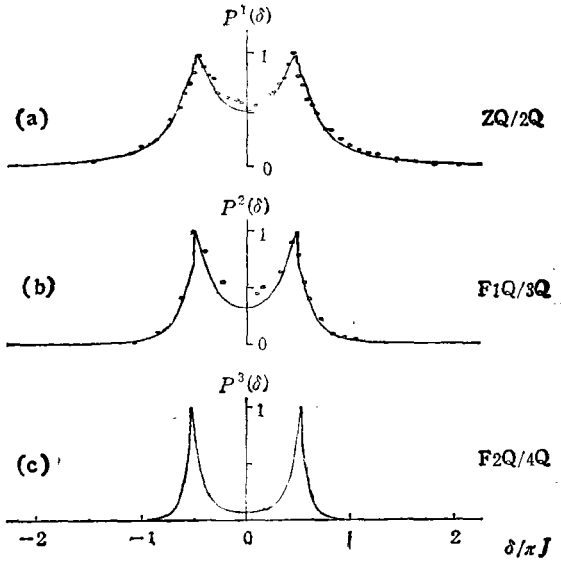

图 5　MQ 讯号强度 $P^N(\delta)$ 与监测的 CW 频率偏置 δ 的函数关系
((a) 微扰论一级近似 $N=1$，包括 ZQ 和 2 Q 跃迁。(b) 二级近似情形，$N=2$，包括 3 Q 和 F1Q。(c) 三级近似，$N=3$，包括 4 Q 和 F2Q 跃迁。(a)，(b) 曲线上的圈点对应于实验数据点。$\delta=\pm\pi J$ 时，体系的自旋本征态不再是纯态，MQ 失去了本来的意义，不在我们讨论的范围中)

需要指出，在我们的讨论中必须满足

$$\delta\neq\pm\pi J.$$

实际上，当 δ 取值为 $\pm\pi J$ 时所讨论的体系的本征态不再是纯态，而是我们给出的本征态的混合状态，在这种情形下有关 MQ 的讨论都失去了本来的意义。在早期的 CW NMR 中所谓"自旋轻扰"[16,17]的双共振实验阐明了这一特定条件下的各种物理图象。

图 5 示出了当辐照强度 ω_1 固定不变时，各阶多量子跃迁讯号强度相对于 δ 的变化函数关系，δ 取值以 J 耦合常数为单位。我们取 $\delta=\pm\pi J$ 时讯号强度为 1，尽管在这一点，MQ 跃迁失去了本来的意义。由图可见，随着 δ 偏离 $\pm\pi J$，多量子跃迁讯号强度迅速下降，这种下降趋势随多量子阶数升高而加剧。

图 6 示出了当 δ 固定时，各阶多量子跃迁讯号强度相对于 CW 辐射场强度 ω_1 变化的函数曲线. 显然可见，在弱射频情形下，即当 $\omega_1 < \pi J$ 时，讯号强度都近似随 ω_1 增大而线性增大. 当 ω_1 超过 πJ，讯号强度迅速减小，而且随着 MQ 阶数的升高这一趋势也越剧烈. 图中实验点对理论曲线的偏离主要是这时已不满足微扰条件. CW 辐射场进一步增强，最终将会导致 I-S 自旋的去耦效应，Raman 响应将不复存在.

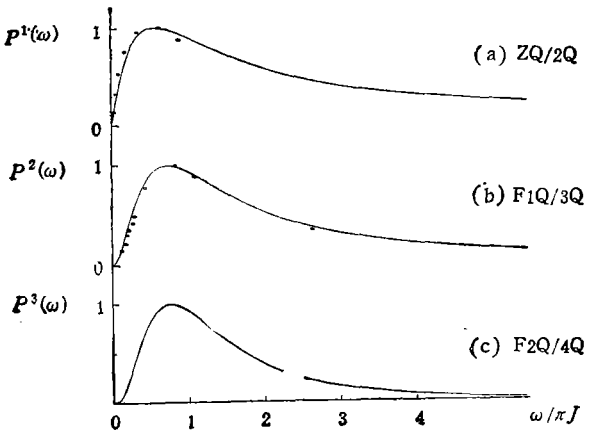

图 6 MQ 讯号强度 $P^N(\omega_1)$ 与 CW 场强 ω_1 的函数关系

((a) 一级近似情形，包括 ZQ 和 2Q 跃迁. (b) 二级近似情形，包括 3Q 和 F1Q 跃迁. (c) 三级近似情形，包括 4Q 和 F2Q 跃迁. (a), (b) 曲线上的圈点对应于实验数据点)

四、讨 论

1. 我们已经用 AX_n ($n = 1, 2, 3$) 体系证明并显示多量子跃迁可以用 RMR 方案实时地观测，不需要做 2D 谱. 这种方案结合了脉冲激发和 CW 观测两种方案的特点，即用脉冲激发保证 MQC 的最大转换效率，因此高灵敏度地观测 MQ 跃迁，同时改变监测 CW 频率可以在一定频率范围内偏移所观测的 MQ 跃迁. 单次扫描就能显现出 MQ 讯号，比 2DMQ 实验省时而且简便，因为这里只需要 1 D Fourier 变换.

尽管高阶 MQ 信号强度随 CW 频率偏移而迅速衰减，并且强的 CW 辐射会产生 MQ 辐射增宽和显著的频移，我们相信这种 MQ 的直接观测方法一定能获得相应的应用. 特别是对于相对简单的体系，或者仅仅只需要测量低阶 MQ 谱时，1 D MQ 实验会表现出它的上一段中所述的优越性. 例如可以用类似于 Hahn 回波的方法直接测量 MQ 弛豫时间.

2. 在 AX_n 体系中，我们分别制备出各种可能的 MQC，并在其单独存在时观测它们的 Raman 响应谱，其结果表明除了该特定阶的 MQ 跃迁之外还伴随着所有可能的 SQ 和低阶的 MQ 跃迁，尽管体系中并没有预先制备这些 SQC 和 MQC. 这样，我们的实验就非常清楚地显示了 MQ 过程是由多个自旋的跃迁组成的. 例如在 AX_3 体系中最高阶的多量子相干性是 4 QC 可表述为 $I_i^+ I_j^+ I_k^+ S^+$ 和 $I_i^- I_j^- I_k^- S^-$. 它们的 Raman 谱还包含了：1. SQ：S 自旋的 4 个跃迁已全部在谱中显示，而 I 自旋的 8 个跃迁未出现，因为未作观测. 2. 3 个2Q，其相应 MQC 可表示为 $I_i^z I_j^z I_k^{\pm} S^{\pm}$，$I_i^z I_j^{\pm} I_k^z S^{\pm}$ 和 $I_i^{\pm} I_j^z I_k^z S^{\pm}$. 3. 2 个 3 Q，其 MQC 可表示为 $I_i^z I_j^{\pm} I_k^{\pm} S^{\pm}$ 和 $I_i^{\pm} I_j^{\pm} I_k^z S^{\pm}$. 尽管在准备期中只存在 4 QC，然而检测期中施加的 CW 场还感生出上述 SQC，2 QC 和 3 QC 来，这就是 Raman 磁共振现象. 这一事实还明白地告诉我们，多量子跃迁实际上是由级联的单量子跃迁构成的.

参 考 文 献

[1] Bodenhausen, G., *Prog. NMR Spectr.*, 14(1981), 137.
[2] Weitekamp, D., *Adv. Magn. Reson.*, 11(1983), 111.

[3] Drobny, G., *Ann. Rev. Phys. Chem.*, **36**(1985), 451.
[4] Munowitz & Pines, A., *Adv. Chem. Phys.*, **66**(1987), 1.
[5] Aue, W. P. et al., *J. Chem. Phys.*, **64**(1976), 2229.
[6] Anderson, W. A., *Phys. Rev.*, **104**(1956), 850.
[7] Kaplan, J. I. & Meiboom, S., *ibid.*, **106**(1957), 499.
[8] Yatsiv, S., *ibid.*, **113**(1959), 1522.
[9] Drobny, G. et al., *Farady Symp. Chem. Soc.*, **13**(1979), 49.
[10] Bax, A. et al., *J. Magn. Reson.*, **41**(1980), 502.
[11] Yannoni, C. S. et al., *Phys. Rev. Letts.*, **58**(1987), 345.
[12] Bowden, G. J. et al., *J. Magn. Reson.*, **79**(1988), 413.
[13] Yang, D. & Ye, C., *Chem. Phys. Letts.*, **173**(1990), 216.
[14] 叶朝辉、许平，中国科学A辑，待发表.
[15] Sorensen, O. W. et al., *Progr. NMR Spectr.*, **16**(1983), 163.
[16] Baker, E. B., *J. Chem. Phys.*, **37**(1962), 911.
[17] Freeman, R. & Anderson, W. A., *ibid.*, **37**(1962), 2053.