

学校编码: 10384
学号: B200124002

分类号 _____ 密级 _____
UDC _____

厦 门 大 学
博 士 学 位 论 文

分子间和分子内多量子相干的理论表述,
模拟及其应用

Formalism, Simulation and Application of Inter- and
Intra- Molecular Multiple Quantum Coherences

蔡聪波

指导教师姓名: 陈 忠 教授

专 业 名 称: 凝聚态物理

论文提交日期: 2005 年 07 月

论文答辩时间: 2005 年 07 月

学位授予日期:

答辩委员会主席: _____

评 阅 人: _____

2005 年 07 月

厦门大学学位论文原创性声明

兹提交的学位论文，是本人在导师指导下独立完成的研究成果。本人在论文写作中参考的其他个人或集体的研究成果，均在文中以明确方式标明。本人依法享有和承担由此论文而产生的权利和责任。

声明人（签名）：

2005年07月15日

厦门大学博硕士学位论文摘要库

作者姓名：蔡聪波

论文题目：液体核磁共振中分子间与分子内多量子相干的模拟及其应用

作者简介：蔡聪波，男，1975年07月出生，2001年9月师从于厦门大学陈忠教授，于2005年 月获博士学位。

中 文 摘 要

分子间多量子相干(inter-molecular Multiple Quantum Coherence, iMQC)自1990年被发现以来，便引起核磁共振(NMR)研究者极大的兴趣，并在许多方面得到广泛的应用。实验与理论研究均表明 iMQC 是由远程偶极相互作用引起的。由于非局域化的远程偶极场具有复杂的非线性特性，与其它效应的联合作用可能导致复杂多样的现象，因此，模拟研究包含远程偶极场的效应具有重要的意义。

本论文通过提出新的模拟算法研究复杂多自旋体系在各种效应特别是在远程偶极场和分子内标量耦合作用下的演化行为，并在此基础上编写了高效的 NMR 模拟软件——POM 软件。本论文主要研究成果有：

1、研究了传统单量子相干和 iMQC 在一般非线性背景梯度场作用下的自由扩散和平板间受限扩散行为。通过演化子公式表述短梯度脉冲作用下的受限扩散行为和一般非线性背景梯度作用下的自由扩散行为。对于长梯度脉冲，我们改进了演化子公式，取得了很好的效果。基于蒙特卡罗方法模拟的信号衰减与理论预测一致。

2、提出了积算符矩阵方法以描述液体 NMR 中的标量耦合。积算符矩阵和非线性 Bloch 方程相结合可以描述带有标量耦合和偶极耦合的多自旋体系中的各种效应。提出了一种新的基于积算符矩阵的模拟算法，用于模拟存在标量耦合时偶极场效应对 NMR 信号的影响。利用该算法模拟了几种典型的具有分子内标量耦合和分子间偶极耦合的多自旋体系，其中核自旋的自扩

散过程采用蒙特卡罗方法模拟。扩散、弛豫效应和二维 NMR 谱的模拟结果与实验结果一致，并与理论预测吻合得很好。

3、 进一步扩展了积算符矩阵方法的应用。首先利用积算符矩阵和有限差分相结合的方法描述复杂多自旋体系的扩散行为，取得了比蒙特卡罗方法更好的结果。其次对特定情况下的积算符矩阵进行简化，提出了“等效化学位移”的方法来描述宏观效应下的标量耦合行为，并应用于不均匀场下的高分辨谱模拟。

4、 根据所提出的新的模拟算法编写了高效的 NMR 模拟软件——POM 软件，并介绍了其主要功能和使用方法。

关键词：核磁共振；分子间多量子相干；分子内多量子相干；模拟

Formalism, simulation and application of inter- and intra-molecular multiple quantum coherences

Cai Congbo

ABSTRACT

Since the discovery of intermolecular multiple quantum coherences (iMQCs) in 1990s, iMQCs have triggered much interest in NMR research community and found many applications. In the subsequent deliberate research, iMQC phenomena were referred to be resulted from intermolecular dipole-dipole interactions. Because the non-localized dipolar field is non-linear and complex, its joint action with other effects may result in complex phenomena. Therefore, computer simulation is important in the study of dipolar field effects.

In this paper, a new simulation algorithm for study of dipolar field effects was proposed. Based on this algorithm, an efficient NMR simulation tool (POM) was constructed and the evolution of complex multiple spin systems under various effects including the dipolar field and intramolecular scalar couplings was simulated. The main work is summarized as follows:

1. Under general non-linear background field, the free diffusion and restricted diffusion between two parallel plates were studied. The restricted diffusion under short gradient pulses and the free diffusion under general non-linear background field were studied by the evolution propagator. For long gradient pulses, the evolution propagator was modified and good results were achieved. The simulation results based on the Monte Carlo method were coincident with the theoretic predictions.
2. The product operator matrix was proposed to describe the scalar couplings in liquid NMR. The combination of the product operator matrix and non-linear Bloch equations was employed to describe the various effects in multiple spin systems, including the scalar couplings and dipolar couplings. A new algorithm based on the product operator matrix was put forward to simulate the effects of dipolar field when the scalar couplings exist. Based on the algorithm, some typical multiple spin systems with intramolecular scalar couplings and intermolecular dipolar couplings were simulated using Monte Carlo method. The simulated results of diffusion, relaxation, and 2D NMR spectra were coincident with the experimental measurements and theoretical predictions.

3. The application of the product operator matrix method was extended to describe the diffusion behaviors of complex multiple spin systems for the first time. , and the results based on finite difference method were better than those obtained from the Monte Carlo method. The product operator matrix was further simplified for some special cases. The concept of “the efficient chemical shift” was proposed to describe the behaviors of scalar couplings under the macroscopical treatment in replacing the product operator matrix. It works well for high-resolution NMR spectra under the inhomogeneous field.
4. A new efficient NMR simulation tool was constructed based on the new simulation algorithm proposed herein. Its main function and usage were introduced.

Keywords: nuclear magnetic resonance; intermolecular multiple quantum coherence; intramolecular multiple quantum coherence; simulation

目 录

中文摘要.....	i
英文摘要.....	iii
第一章 绪论.....	1
1.1 奇特的多自旋回波现象.....	1
1.2 理论描述.....	5
1.2.1 从 COSY 谱到 CRAZED 谱.....	5
1.2.2 量子理论描述——分子间多量子相干方法.....	8
1.2.3 经典理论描述——偶极场方法.....	14
1.3 分子间多量子相干研究进展.....	19
1.4 数值模拟及其在 NMR 中的应用.....	20
第二章 扩散的模拟研究与演化子公式.....	29
2.1 引言.....	29
2.2 iMQC 的表观扩散行为的演化子公式和模拟.....	30
2.2.1 理论考虑.....	30
2.2.2 计算模拟和讨论.....	37
2.3 非线性梯度场下扩散行为的理论描述和蒙特卡罗模拟.....	44
2.3.1 非线性梯度场.....	44
2.3.2 蒙特卡罗模拟和讨论.....	47
2.4 本章小结.....	52
第三章 矩阵模拟方法.....	57
3.1 引言.....	57
3.2 理论和方法.....	58
3.2.1 自旋动力学方程.....	58
3.2.2 积算符矩阵方法.....	61

3.2.3	蒙特卡罗方法	63
3.2.4	模拟过程	64
3.3	结果和讨论	64
3.3.1	扩散效应的模拟	64
3.3.2	弛豫效应的模拟	68
3.3.3	分子内和分子间 MQCs 二维谱的模拟	71
3.4	本章小结	79
第四章 偶极耦合与标量耦合数值研究的应用		85
4.1	引言	85
4.2	通过有限差分方法模拟分子自扩散行为	86
4.2.1	模拟方法	86
4.2.2	实验和模拟	89
4.2.3	讨论	91
4.3	不均匀场中的高分辨 NMR	95
4.3.1	iMQC 的性质	95
4.3.2	模拟方法	96
4.3.3	高分辨 NMR 谱模拟	98
4.3.4	讨论	100
4.4	本章小结	104
第五章 POM——新的高效 NMR 模拟软件		109
5.1	引言	109
5.2	软件基本框架与基本流程图	109
5.3	主要目标与功能	111
5.3.1	目标	111
5.3.2	功能	111

5.4 主要使用方法介绍.....	112
5.4.1 IS 体系模拟.....	113
5.4.2 复杂体系模拟.....	116
5.4.3 谱图的显示输出.....	117
5.5 本章小结.....	121
第六章 全文总结和展望.....	123
6.1 全文总结.....	123
6.2 展望.....	125
论文发表情况.....	127
致谢.....	131

厦门大学博硕士学位论文摘要库

CONTENTS

Abstract in Chinese.....	i
Abstract in English.....	iii
Chapter 1 Preface.....	1
1.1 Special phenomena of multiple spin echo.....	1
1.2 Theoretic formalism.....	5
1.2.1 From COSY spectra to CRAZED spectra.....	5
1.2.2 Quantum treatment——intermolecular multiple-quantum coherences.....	8
1.2.3 Classical treatment——dipolar field.....	14
1.3 Recent progress in intermolecular multiple-quantum coherences.....	19
1.4 Numerical simulation and its application in NMR.....	20
Chapter 2 Diffusion simulation and propagator formula.....	29
2.1 Introduction.....	29
2.2 Propagator formula and simulation of apparent diffusion in intermolecular multiple-quantum coherences.....	30
2.2.1 Theoretic formalism.....	30
2.2.2 Simulations and discussion.....	37
2.3 Theoretic formalism and Monte Carlo simulation of diffusion behaviors under non-linear gradient fields.....	44
2.3.1 Non-linear gradient fields.....	44
2.3.2 Monte Carlo simulations and discussion.....	47
2.4 Conclusions.....	52
Chapter 3 Product operator matrix method.....	57
3.1 Introduction.....	57

3.2	Theory and method.....	58
3.2.1	Dynamics equation.....	58
3.2.2	Product operator matrix method.....	61
3.2.3	Monte Carlo method.....	63
3.2.4	Simulations.....	64
3.3	Results and discussion.....	64
3.3.1	Diffusion simulations.....	64
3.3.2	Relaxation simulations.....	68
3.3.3	Simulations of 2D spectra for intra- and inter- molecular multiple quantum coherences.....	71
3.4	Conclusions.....	79
Chapter 4 Application of numerical simulations in dipolar and scalar couplings.....		85
4.1	Introduction.....	85
4.2	Diffusion simulations by finite difference method.....	86
4.2.1	Simulation method.....	86
4.2.2	Experiments and simulations.....	89
4.2.3	Discussion.....	91
4.3	High resolution NMR in inhomogeneous fields.....	95
4.3.1	Property of intermolecular multiple quantum coherences.....	95
4.3.2	Simulation method.....	96
4.3.3	High resolution NMR simulation.....	98
4.3.4	Further discussion for intermolecular multiple quantum coherences spectra.....	100

4.4	Conclusions.....	104
Chapter 5 POM——new efficient NMR simulation software.....		109
5.1	Introduction.....	109
5.2	Basic framework and flow chart of the software.....	109
5.3	Main goals and functions.....	111
5.3.1	Goals.....	111
5.3.2	Functions.....	111
5.4	Main operation introduction.....	112
5.4.1	Simulations of IS spin system.....	113
5.4.2	Simulations for complex systems.....	116
5.4.3	Display of spectra.....	117
5.5	Conclusions.....	121
Chapter 6 Summary and prospect.....		123
6.1	Summary.....	123
6.2	Prospect.....	125
Publications.....		127
Acknowledgements.....		131

第一章 绪论

1.1 奇特的多自旋回波现象

自从在 1945 年首次完成 NMR 实验以来^[1-3], 总共获得过 5 次诺贝尔奖的 NMR 已经无可争议地成为最灵活、最广泛使用的谱学分析工具^[4-8]。NMR 正被成功地应用于从固态、液态到气态媒介, 从材料到活体, 从微观结构到宏观结构的研究。NMR 能取得如此令人瞩目的成就, 主要基于两方面的原因^[9]: 首先是 NMR 硬件技术已非常成熟。经过半个多世纪的发展, 射频技术获得了突破性的进展, 从而使得发展复杂的射频脉冲序列成为可能。然而更重要的是, 有关 NMR 的理论模型已非常完善, 甚至在二十几年前, 人们就可以对包含上千个射频脉冲的序列进行理论分析。由于核自旋态间的跃迁事实上独立于分子的其它能量态, 一个自旋体系对序列中射频脉冲、延迟和梯度的响应可以被以非常高的精度预测出来。(然而, 由于辐射阻尼或残余偶极耦合的存在, 可能出现一些混沌动力的现象, 因此精度不可能任意高^[10])。至今, 还没有哪种现代谱学技术能象 NMR 一样有如此强有力的理论基础。

正因如此, 如果由这样一个脉冲序列产生的谱偏离了理论预测, 我们将可以认定谱仪没有正确地完成脉冲序列。因此, 当在 90 年代早期所进行的一系列实验^[11-13]产生了一些看起来与传统的 NMR 理论预测相矛盾的实验结果时, 它特别令人惊讶。在这些实验中, 非常简单的脉冲序列(如由两个 RF 脉冲和一个或两个梯度脉冲组成, 如图 1.1 (a) 的 CRAZED 序列或 HOMOGENIZED 序列)被应用到非常简单的高极化(高浓度)核自旋体系(例

如苯和氯仿的混合物；每一种分子仅包含单种质子)中。得到的谱中出现了很强的额外交叉峰，如图 1.2 和图 1.3 所示。交叉峰出现在苯和氯仿的分子频率相加(减)的位置，这些峰随着 CRAZED 序列的第二个脉冲前后梯度场对

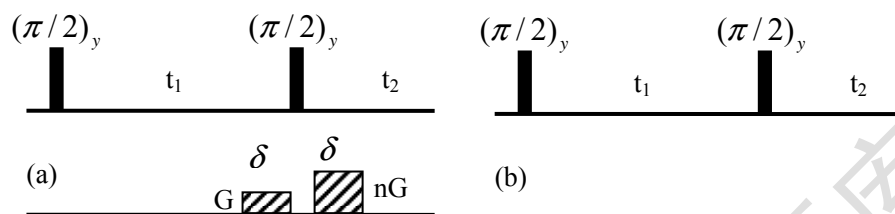


图 1.1 (a) CRAZED 脉冲序列, (b) COSY 脉冲序列.

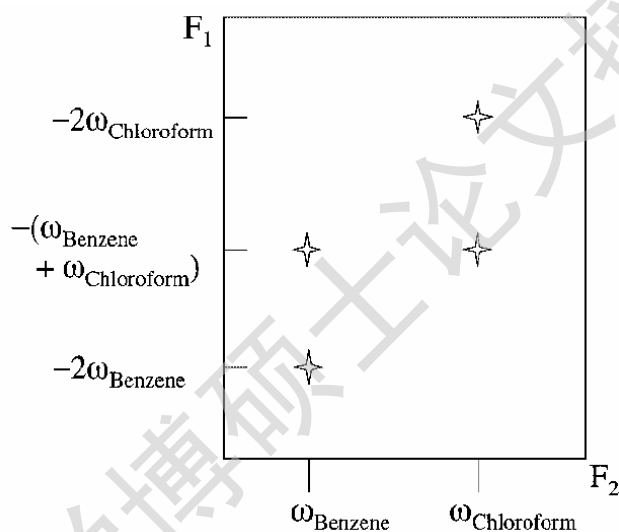


图 1.2 苯和氯仿混合物的 CRAZED 谱. 根据传统 NMR 理论, 这个谱应该是空的. 但事实上存在具有分子间双量子峰性质的峰. (从文献[4]复制)

面积比的不同, 而出现在不同的位置, 并具有所有多量子相干的特性, 不可置疑地属于分子间多量子相干(intermolecular Multiple-Quantum Coherences, iMQC)信号. Warren 等还详细分析了交叉峰的强度与分子间距离、梯度场强度的关系, 并预言这个发现可以应用于磁共振成像^[12].

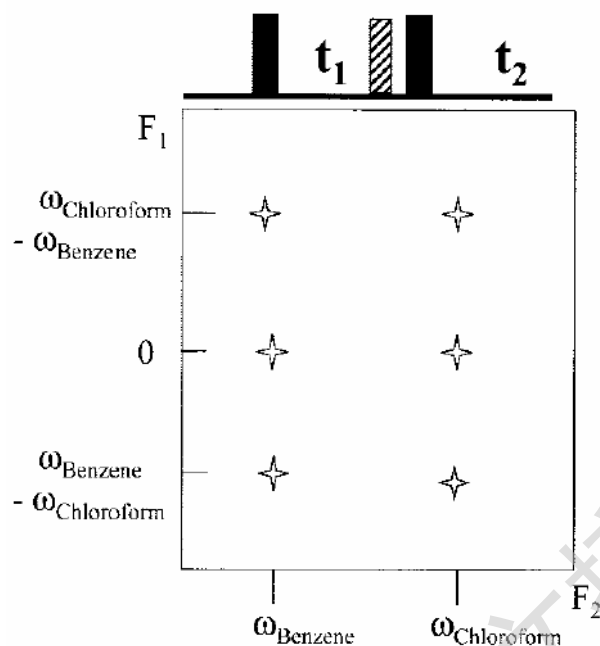


图 1.3 苯和氯仿混合物的 **HOMOGENIZED** 谱. 基于传统理论, 这个谱应该是空的. 但事实上它存在具有分子间零量子相干性质的峰. (从文献[4]复制)

根据传统的 NMR 理论^[14], 对于 ^1H NMR, 仅有苯和氯仿分子的样品是不可能产生多量子相干信号的, 因为苯和氯仿分子都只包含一种磁等价核, 没有其它磁性核可与之发生标量耦合。另一方面, 二脉冲序列也不可能观察到多量子相干信号, 因为要产生多量子相干, 至少要有三个脉冲(即用两个脉冲产生多量子相干, 再用一个脉冲把不可观测的多量子相干转变为可观测的单量子相干)。Warren 之所以将该脉冲序列称为“疯狂的”(CRAZED), 部分原因在于: “对于有经验的 NMR 谱学者来说, 它看起来是发疯了。根据标准密度矩阵理论, COSY 脉冲序列不可能在 t_1 演化期产生双量子相干, CRAZED 脉冲序列作用在上述样品中得到的谱应该是空白一片的。”更让人发疯的是, CRAZED 脉冲序列还会使苯和氯仿产生交叉峰^[12]。

在当时有几种的理论用来解释这些额外的峰。在文献[12]描述的实验中,

Degree papers are in the "[Xiamen University Electronic Theses and Dissertations Database](#)". Full texts are available in the following ways:

1. If your library is a CALIS member libraries, please log on <http://etd.calis.edu.cn/> and submit requests online, or consult the interlibrary loan department in your library.
2. For users of non-CALIS member libraries, please mail to etd@xmu.edu.cn for delivery details.

厦门大学博硕士论文摘要库