

1 Вычисление константы скорости химического обмена из спектра NOESY

Интенсивности пиков NOESY для двухпозиционного обмена $A \rightleftharpoons B$ (Р. Эрнст, Дж. Боденхаузен, А. Вокаун, ЯМР в одном и двух измерениях, перевод под ред. К. М. Салихова, М, «Мир», 1990, с. 589 – 591):

$$I_{AA}(\tau) = \frac{1}{2} \left[\left(1 - \frac{\delta}{D}\right) + \left(1 + \frac{\delta}{D}\right) \exp\{-R_C\tau\} \right] \exp\{-R_L\tau\} M_{A0}$$

$$I_{BB}(\tau) = \frac{1}{2} \left[\left(1 + \frac{\delta}{D}\right) + \left(1 - \frac{\delta}{D}\right) \exp\{-R_C\tau\} \right] \exp\{-R_L\tau\} M_{B0}$$

$$I_{AB}(\tau) = I_{BA}(\tau) = \frac{1}{2} [1 - \exp\{-R_C\tau\}] \exp\{-R_L\tau\} \bar{M}$$

где:

I_{AA}, I_{BB} — интенсивности диагональных пиков

I_{AB}, I_{BA} — интенсивности кросс-пиков

τ — время смешивания

$$R_C = 2D$$

$$R_L = \sigma - D$$

$$D = \sqrt{\delta^2 + (k_{AB} - R_{AB})(k_{BA} - R_{BA})}$$

$$\delta = \frac{1}{2} (k_{BA} - k_{AB} + R_1^A - R_1^B)$$

$$\sigma = \frac{1}{2} (k_{BA} + k_{AB} + R_1^A + R_1^B)$$

$$\bar{M} = M_{B0} \frac{k_{AB} - R_{AB}}{D} = M_{A0} \frac{k_{BA} - R_{BA}}{D}$$

M_{A0}, M_{B0} — равновесные намагниченности в состояниях A и B

k_{AB}, k_{BA} — константы скоростей обратной ($B \rightarrow A$) и прямой ($A \rightarrow B$) реакций соответственно

R_1^A, R_1^B — константы скоростей спин-решеточной релаксации

R_{AB}, R_{BA} — константы скоростей кросс-релаксации $B \rightarrow A$ и $A \rightarrow B$ соответственно

1.1 Вычисление константы скорости вырожденного обмена

Для вырожденного обмена ($k_{AB} = k_{BA} = k$, $M_{A0} = M_{B0} = M_0$) в предположении равенства скоростей кросс-релаксации ($R_{AB} = R_{BA} = R$) некоторые выражения упрощаются:

$$R_C = 2D$$

$$R_L = \sigma - D$$

$$D = \sqrt{\delta^2 + (k - R)^2}$$

$$\delta = \frac{1}{2} (R_1^A - R_1^B)$$

$$\sigma = \frac{1}{2} (2k + R_1^A + R_1^B)$$

$$\bar{M} = M_0 \frac{k - R}{D}$$

так что можно получить:

$$\frac{I_{AA} + I_{BB}}{I_{AB} + I_{BA}} = \frac{(1 + \exp\{-2D\tau\}) D}{(1 - \exp\{-2D\tau\}) (k - R)}$$

1.1.1 Вычисление константы скорости вырожденного обмена при отсутствии кросс-релаксации

При отсутствии кросс-релаксации ($R = 0$) возможны дальнейшие упрощения:

$$D = \sqrt{\delta^2 + k^2}$$

$$\bar{M} = M_0 \frac{k}{D}$$

$$\frac{I_{AA} + I_{BB}}{I_{AB} + I_{BA}} = \frac{(1 + \exp\{-2D\tau\}) D}{(1 - \exp\{-2D\tau\}) k}$$

Частный случай равенства скоростей спин-решеточной релаксации.

В случае равенства скоростей спин-решеточной релаксации в состояниях A и B ($R_1^A = R_1^B = 1/T_1$, откуда следует $\delta = 0$, $D = k$, $\sigma = k + 1/T_1$, $R_C = 2k$, $R_L = 1/T_1$, $\bar{M} = M_0$), получаем упрощенное выражение:

$$\frac{I_{AA} + I_{BB}}{I_{AB} + I_{BA}} = \frac{1 + \exp\{-2k\tau\}}{1 - \exp\{-2k\tau\}}$$

из которого можно найти аналитически:

$$k = \frac{\ln \frac{I_{AA} + I_{BB} + I_{AB} + I_{BA}}{I_{AA} + I_{BB} - I_{AB} - I_{BA}}}{2\tau}$$

Частный случай неравенства скоростей спин-решеточной релаксации.

Если скорости спин-решеточной релаксации существенно различаются ($R_1^A \neq R_1^B$), предлагается действовать следующим образом. Сначала по предыдущему уравнению вычислить приближенное значение k , из которого найти начальное приближение для D . Затем, сделав подстановку $k = \sqrt{D^2 - \delta^2}$ и используя указанное начальное приближение, численно решить относительно D следующее уравнение:

$$\frac{I_{AA} + I_{BB}}{I_{AB} + I_{BA}} = \frac{1 + \exp\{-2D\tau\}}{(1 - \exp\{-2D\tau\}) \sqrt{1 - (\frac{\delta}{D})^2}}$$

из которого затем найти точное значение k .

1.1.2 Вычисление константы скорости вырожденного обмена в присутствии кросс-релаксации при условии равенства скоростей спин-решеточной релаксации

Из предположения равенства скоростей спин-решеточной релаксации в состояниях A и B ($R_1^A = R_1^B = 1/T_1$) вытекают следующие выражения:

$$\delta = 0$$

$$\sigma = k + \frac{1}{T_1}$$

$$D = |k - R|$$

$$R_C = 2 |k - R|$$

$$R_L = k + \frac{1}{T_1} - |k - R| = \begin{cases} \frac{1}{T_1} + R & k > R \\ \frac{1}{T_1} + 2k - R & k < R \end{cases}$$

$$\overline{M} = M_0 \frac{k - R}{|k - R|} = \begin{cases} M_0 & k > R \\ -M_0 & k < R \end{cases}$$

$$\frac{I_{AA} + I_{BB}}{I_{AB} + I_{BA}} = \frac{(1 + \exp\{-2|k - R|\tau\})|k - R|}{(1 - \exp\{-2|k - R|\tau\})(k - R)} = \frac{1 + \exp\{-2(k - R)\tau\}}{1 - \exp\{-2(k - R)\tau\}}$$

откуда можно найти аналитически:

$$k - R = \frac{\ln \frac{I_{AA} + I_{BB} + I_{AB} + I_{BA}}{I_{AA} + I_{BB} - I_{AB} - I_{BA}}}{2\tau}$$

Если зависимость времени спин-решеточной релаксации, а значит, и скорости кросс-релаксации от температуры несущественна, то можно определить величины R и k отдельно. Например, сначала провести эксперимент NOESY при достаточно низкой температуре, при которой химический обмен практически не происходит ($k \approx 0$), тогда:

$$R \approx -\frac{\ln \frac{I_{AA} + I_{BB} + I_{AB} + I_{BA}}{I_{AA} + I_{BB} - I_{AB} - I_{BA}}}{2\tau}$$

При более высоких температурах, зная приближенное значение R (оно гораздо меньше зависит от температуры, чем k), можно вычислять константу скорости химического обмена:

$$k \approx \frac{\ln \frac{I_{AA} + I_{BB} + I_{AB} + I_{BA}}{I_{AA} + I_{BB} - I_{AB} - I_{BA}}}{2\tau} + R$$

1.2 Вычисление константы скорости невырожденного обмена при отсутствии кросс-релаксации и условии равенства скоростей спин-решеточной релаксации

Если кросс-релаксация отсутствует ($R_{AB} = R_{BA} = 0$), то:

$$\bar{M} = M_{B0} \frac{k_{AB}}{D} = M_{A0} \frac{k_{BA}}{D}$$

откуда следует:

$$\frac{M_{A0}}{M_{B0}} = \frac{k_{AB}}{k_{BA}} = K$$

$$M_{A0} = K M_{B0}$$

$$k_{AB} = K k_{BA}$$

где K — константа равновесия обратной реакции. Добавив условие равенства скоростей спин-решеточной релаксации в состояниях A и B ($R_1^A = R_1^B = 1/T_1$) получаем следующие упрощения:

$$\delta = \frac{k_{BA} - k_{AB}}{2} = \frac{1 - K}{2} k_{BA}$$

$$D = \sqrt{\delta^2 + k_{AB} k_{BA}} = \frac{1 + K}{2} k_{BA}$$

$$\frac{\delta}{D} = \frac{1 - K}{1 + K}$$

$$\bar{M} = \frac{2K}{1 + K} M_{B0}$$

Введем для удобства $I_{cross} = I_{AB} = I_{BA}$; в случае неточного равенства интенсивностей кросс-пиков из-за экспериментальных погрешностей можно взять среднее арифметическое $I_{cross} = \frac{1}{2} (I_{AB} + I_{BA})$. Вычислим вспомогательную величину:

$$\frac{I_{AA} - K I_{BB}}{I_{cross}} = K - 1$$

Отсюда легко находится K :

$$K = \frac{I_{AA} + I_{cross}}{I_{BB} + I_{cross}}$$

Теперь вычислим следующую вспомогательную величину:

$$\frac{I_{AA} + KI_{BB}}{I_{cross}} = \frac{1 + \exp\{-R_C\tau\}}{1 - \exp\{-R_C\tau\}} (K + 1)$$

откуда можно найти аналитически:

$$\begin{aligned} k_{BA} &= \frac{1}{(K + 1)\tau} \ln \frac{I_{AA} + KI_{BB} + (K + 1)I_{cross}}{I_{AA} + KI_{BB} - (K + 1)I_{cross}} \\ &= \frac{I_{BB} + I_{cross}}{(I_{AA} + I_{BB} + 2I_{cross})\tau} \ln \frac{(I_{AA} + I_{cross})(I_{BB} + I_{cross})}{I_{AA}I_{BB} - I_{cross}^2} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} k_{AB} &= \frac{K}{(K + 1)\tau} \ln \frac{I_{AA} + KI_{BB} + (K + 1)I_{cross}}{I_{AA} + KI_{BB} - (K + 1)I_{cross}} \\ &= \frac{I_{AA} + I_{cross}}{(I_{AA} + I_{BB} + 2I_{cross})\tau} \ln \frac{(I_{AA} + I_{cross})(I_{BB} + I_{cross})}{I_{AA}I_{BB} - I_{cross}^2} \end{aligned}$$

Если константа равновесия сильно отличается от единицы, то диагональный пик, соответствующий состоянию с малой заселенностью, может оказаться недостаточно интенсивным для его аккуратного интегрирования, а то и вовсе не наблюдаться в спектре. Аналогичная трудность может возникнуть, если только один из диагональных пиков наблюдается отчетливо, а другой перекрывается с посторонними сигналами. Предположим, например, что трудно измерима интенсивность I_{BB} . В этом случае можно выразить ее через константу равновесия и интенсивность остальных пиков:

$$KI_{BB} = I_{AA} - (K - 1)I_{cross}$$

Сделав подстановку и сократив подобные члены, получаем:

$$\begin{aligned} k_{BA} &= \frac{1}{(K + 1)\tau} \ln \frac{I_{AA} + I_{cross}}{I_{AA} - KI_{cross}} \\ k_{AB} &= \frac{K}{(K + 1)\tau} \ln \frac{I_{AA} + I_{cross}}{I_{AA} - KI_{cross}} \end{aligned}$$

Для вырожденного обмена ($k_{AB} = k_{BA} = k$) получится уже известное выражение:

$$k = \frac{1}{2\tau} \ln \frac{I_{AA} + I_{BB} + I_{AB} + I_{BA}}{I_{AA} + I_{BB} - I_{AB} - I_{BA}}$$

Как известно, при вычитании экспериментально измеренных величин их ошибки измерения складываются. Из представленных выше формул видно, что для получения констант скорости из спектра NOESY с наилучшей точностью желательно, чтобы кросс-пики имели существенную интенсивность, но чтобы при этом сумма интенсивностей диагональных пиков в $2 \div 3$ раза превышала сумму интенсивностей кросс-пиков: $I_{AA} + I_{BB} > 2(I_{AB} + I_{BA})$. В случае вырожденного обмена оптимальное соотношение интенсивностей диагональных и кросс-пиков равно $(I_{AA} + I_{BB}) / (I_{AB} + I_{BA}) \sim (e + 1) / (e - 1) \approx 2.16$, что достигается при задании соответствующего времени смешивания $\tau_{\text{опт}} \sim 1/2k$. Для невырожденного обмена произведение интенсивностей диагональных пиков должно существенно превышать произведение интенсивностей кросс-пиков: $I_{AA}I_{BB} > 2I_{\text{cross}}^2$, если отчетливо наблюдаются оба диагональных пика, либо $I_{AA} > 2KI_{\text{cross}}$, если наблюдается только один.

2 Приближенное вычисление из спектра NOESY констант скоростей химического обмена между многими положениями

Матрица интенсивностей пиков NOESY для многопозиционного обмена в общем виде выражается так (Р. Эрнст, Дж. Боденхаузен, А. Вокаун, ЯМР в одном и двух измерениях, перевод под ред. К. М. Салихова, М, «Мир», 1990, с. 589 – 591):

$$\mathbf{I}(\tau) = \exp(\mathbf{L}\tau) \mathbf{M}_0$$

где:

$\mathbf{I}(\tau)$ — матрица интенсивностей пиков в спектре NOESY

τ — время смешивания

\mathbf{M}_0 — диагональная матрица равновесной намагниченности состояний спиновой системы

\mathbf{L} — динамическая матрица

В общем случае выражение $\exp(\mathbf{L}\tau)$ аналитически не вычисляется. Однако, для достаточно короткого времени смешивания τ приближенные выражения можно получить путем разложения в ряд Тейлора:

$$\mathbf{I}(\tau) = \exp(\mathbf{L}\tau) \mathbf{M}_0 = \left(\mathbf{1} + \mathbf{L}\tau + \frac{1}{2}\mathbf{L}\mathbf{L}\tau^2 + \dots \right) \mathbf{M}_0$$

2.1 Пример 1: азидо-тетразольная таутомерия в несимметрично замещенном азидопиримидине, трехпозиционный обмен

Пусть в процессе азидо-тетразольной таутомерии несимметрично замещенный азидопиримидин C может давать два различных тетразола A и B :



В случае пренебрежения релаксацией динамическая матрица этого процесса будет выглядеть так:

$$\mathbf{L} = \begin{pmatrix} -k_{CA} & 0 & k_{AC} \\ 0 & -k_{CB} & k_{BC} \\ k_{CA} & k_{CB} & -k_{AC} - k_{BC} \end{pmatrix}$$

где k_{AC} , k_{CA} , k_{BC} , k_{CB} — константы скоростей прямых и обратных реакций ($C \rightarrow A$, $A \rightarrow C$, $C \rightarrow B$, $B \rightarrow C$ соответственно).

В приближении начальной скорости (при разложении в ряд Тейлора до первого порядка) интенсивности пиков в спектре NOESY будут такими:

$$\mathbf{I}(\tau) \approx (\mathbf{1} + \mathbf{L}\tau) \mathbf{M}_0 = \begin{pmatrix} A_0(1 - k_{CA}\tau) & 0 & C_0 k_{AC}\tau \\ 0 & B_0(1 - k_{CB}\tau) & C_0 k_{BC}\tau \\ A_0 k_{CA}\tau & B_0 k_{CB}\tau & C_0(1 - (k_{AC} + k_{BC})\tau) \end{pmatrix}$$

где A_0 , B_0 , C_0 — равновесные концентрации тетразолов A , B и азида C соответственно. Введем константы равновесия:

$$K_{AC} = A_0/C_0 = k_{AC}/k_{CA}; \quad K_{BC} = B_0/C_0 = k_{BC}/k_{CB}.$$

Удобно сделать подстановку:

$$k_{AC} = K_{AC}k_{CA}; \quad k_{BC} = K_{BC}k_{CB}; \quad A_0 = K_{AC}C_0; \quad B_0 = K_{BC}C_0. \quad \text{Тогда:}$$

$$\mathbf{I}(\tau) \approx \begin{pmatrix} K_{AC}(1 - k_{CA}\tau) & 0 & K_{AC}k_{CA}\tau \\ 0 & K_{BC}(1 - k_{CB}\tau) & K_{BC}k_{CB}\tau \\ K_{AC}k_{CA}\tau & K_{BC}k_{CB}\tau & 1 - (K_{AC}k_{CA} + K_{BC}k_{CB})\tau \end{pmatrix} C_0$$

Можно пронормировать эту матрицу на сумму интенсивностей всех диагональных пиков и кросс-пиков:

$$C_0 = \frac{I_{AA} + I_{BB} + I_{CC} + I_{AB} + I_{BA} + I_{AC} + I_{CA} + I_{BC} + I_{CB}}{K_{AC} + K_{BC} + 1}$$

где I_{MN} — интегральные интенсивности соответствующих пиков в спектре NOESY, после чего, усредняя интенсивности симметричных кросс-пиков, найти искомые:

$$k_{CA} = \frac{I_{AC} + I_{CA}}{2K_{AC}\tau C_0}$$

$$k_{CB} = \frac{I_{BC} + I_{CB}}{2K_{BC}\tau C_0}$$

Константы равновесия K_{AC} и K_{BC} лучше всего определить из отдельного одномерного спектра, зарегистрированного при той же температуре, что и спектр NOESY, так как в одномерном спектре пики интегрируются более точно. Однако, если подходящего одномерного спектра нет, а двумерный спектр зарегистрирован с достаточно хорошим качеством, то можно найти константы равновесия и прямо из спектра NOESY:

$$I_{AA} + I_{AB} + I_{AC} : I_{BA} + I_{BB} + I_{BC} : I_{CA} + I_{CB} + I_{CC} = K_{AC} : K_{BC} : 1$$

Тогда, опять же с усреднением интенсивностей симметричных кросс-пиков, искомые константы скорости можно будет вычислить так:

$$k_{CA} = \frac{I_{AC} + I_{CA}}{(2I_{AA} + I_{AB} + I_{BA} + I_{AC} + I_{CA})\tau}$$

$$k_{CB} = \frac{I_{BC} + I_{CB}}{(2I_{BB} + I_{AB} + I_{BA} + I_{BC} + I_{CB})\tau}$$

В приближении начальной скорости нельзя вычислить интенсивность кросс-пиков между сигналами тетразолов A и B , так как они не обмениваются между собой непосредственно. Но, если продолжить разложение $\exp(\mathbf{L}\tau)$ в ряд Тейлора до второго порядка, то можно получить:

$$\mathbf{I}(\tau) \approx \begin{pmatrix} K_{AC} \left(1 - k_{CA}\tau + \frac{K_{AC}+1}{2}k_{CA}^2\tau^2\right) & \frac{1}{2}K_{AC}K_{BC}k_{CA}k_{CB}\tau^2 \\ \frac{1}{2}K_{AC}K_{BC}k_{CA}k_{CB}\tau^2 & K_{BC} \left(1 - k_{CB}\tau + \frac{K_{BC}+1}{2}k_{CB}^2\tau^2\right) \\ K_{AC}k_{CA}\tau \left(1 - \frac{(K_{AC}+1)k_{CA}+K_{BC}k_{CB}}{2}\tau\right) & K_{BC}k_{CB}\tau \left(1 - \frac{(K_{BC}+1)k_{CB}+K_{AC}k_{CA}}{2}\tau\right) \\ K_{AC}k_{CA}\tau \left(1 - \frac{(K_{AC}+1)k_{CA}+K_{BC}k_{CB}}{2}\tau\right) & \\ K_{BC}k_{CB}\tau \left(1 - \frac{(K_{BC}+1)k_{CB}+K_{AC}k_{CA}}{2}\tau\right) & \\ 1 - (K_{AC}k_{CA} + K_{BC}k_{CB})\tau + \frac{K_{AC}k_{CA}^2 + K_{BC}k_{CB}^2 + (K_{AC}k_{CA} + K_{BC}k_{CB})^2}{2}\tau^2 & \end{pmatrix} C_0$$

и таким образом интенсивность кросс-пиков второго порядка между сигналами непосредственно не обменивающихся между собой тетразолов A и B будет равна:

$$I_{AB} = I_{BA} = \frac{1}{2}C_0K_{AC}K_{BC}k_{CA}k_{CB}\tau^2$$

2.2 Пример 2: азидо-тетразольная таутомерия в симметрично замещенном азидопиримидине, частично вырожденный трехпозиционный обмен

Пусть в процессе азидо-тетразольной таутомерии симметрично замещенный азидопиримидин C может давать два химически неразличимых тетразола A и A' , являющихся зеркальным отражением друг друга:



Очевидно, что для такой системы будет иметь место равенство следующих констант равновесия и констант скорости:

$$K_{A'C} = K_{AC}; k_{CA'} = k_{CA}.$$

С учетом этого, матрица интенсивностей пиков NOESY будет выглядеть так:

$$\mathbf{I}(\tau) \approx \begin{pmatrix} K_{AC}(1 - k_{CA}\tau) & 0 & K_{AC}k_{CA}\tau \\ 0 & K_{AC}(1 - k_{CA}\tau) & K_{AC}k_{CA}\tau \\ K_{AC}k_{CA}\tau & K_{AC}k_{CA}\tau & 1 - 2K_{AC}k_{CA}\tau \end{pmatrix} C_0$$

2.2.1 Пример 2.1: два пика

Если мы следим за сигналом, химический сдвиг которого в тетразолах A и A' совпадает, то мы можем сложить интенсивности совпадающих пиков: $AA + A'A' + AA' + A'A$; $AC + A'C$; $CA + CA'$, перейти к матрице 2×2 и к соответствующим выражениям для искомым констант равновесия и констант скорости:

$$\mathbf{I}(\tau) \approx \begin{pmatrix} 2K_{AC}(1 - k_{CA}\tau) & 2K_{AC}k_{CA}\tau \\ 2K_{AC}k_{CA}\tau & 1 - 2K_{AC}k_{CA}\tau \end{pmatrix} C_0$$

$$C_0 = \frac{I_{AA} + I_{CC} + I_{AC} + I_{CA}}{2K_{AC} + 1}$$

$$I_{AA} + I_{AC} : I_{CA} + I_{CC} = 2K_{AC} : 1$$

$$k_{CA} = \frac{I_{AC} + I_{CA}}{4K_{AC}\tau C_0} = \frac{I_{AC} + I_{CA}}{(2I_{AA} + I_{AC} + I_{CA})\tau}$$

2.2.2 Пример 2.2: три пика

Если теперь мы рассмотрим не одно, а два ядра, химические сдвиги которых в тетразолах различны (A и B), а в азиде совпадают (C), то фактически мы получим удвоенную матрицу интенсивностей:

$$\mathbf{I}(\tau) \approx 2 \begin{pmatrix} K_{AC}(1 - k_{CA}\tau) & 0 & K_{AC}k_{CA}\tau \\ 0 & K_{AC}(1 - k_{CA}\tau) & K_{AC}k_{CA}\tau \\ K_{AC}k_{CA}\tau & K_{AC}k_{CA}\tau & 1 - 2K_{AC}k_{CA}\tau \end{pmatrix} C_0$$

Соответственно, выражения для констант равновесия и констант скорости будут такими:

$$C_0 = \frac{I_{AA} + I_{BB} + I_{CC} + I_{AB} + I_{BA} + I_{AC} + I_{CA} + I_{BC} + I_{CB}}{4K_{AC} + 2}$$

$$I_{AA} + I_{AB} + I_{AC} + I_{BA} + I_{BB} + I_{BC} : I_{CA} + I_{CB} + I_{CC} = 4K_{AC} : 2$$

$$k_{CA} = \frac{I_{AC} + I_{CA} + I_{BC} + I_{CB}}{8K_{AC}\tau C_0} = \frac{I_{AC} + I_{CA} + I_{BC} + I_{CB}}{(2(I_{AA} + I_{BB} + I_{AB} + I_{BA}) + I_{AC} + I_{CA} + I_{BC} + I_{CB})\tau}$$

В этом случае появятся также и кросс-пики второго порядка между сигналами несимметричных ядер A и B тетразолов, обменивающихся между собой через азид. Их интенсивность будет равна:

$$I_{AB} = I_{BA} = C_0 (K_{AC}k_{CA}\tau)^2$$

3 Вычисление константы скорости вырожденного обмена по «метке насыщения» при отсутствии кросс-релаксации

Интенсивность сигнала A при насыщении сигнала B (S. Forsén, R. A. Hoffman, Study of Moderately Rapid Chemical Exchange Reactions by Means of Nuclear Magnetic Double Resonance, J. Chem. Phys., V. 39, №11, 1963, pp. 2892 – 2901):

$$M_z^A(t \rightarrow \infty) = M_0^A \frac{\tau_{1A}}{T_{1A}}$$

где

$$\frac{1}{\tau_{1A}} = \frac{1}{\tau_A} + \frac{1}{T_{1A}}$$

τ_A — время жизни частицы в состоянии A ($= \frac{1}{k}$ для вырожденного равновесия)

T_{1A} — время спин-решеточной релаксации для состояния A

M_0^A — равновесная намагниченность в состоянии A в отсутствие насыщения B

$M_z^A(t \rightarrow \infty)$ — равновесная намагниченность в состоянии A после насыщения B

Обозначим для удобства $M_z^A(t \rightarrow \infty) = M_\infty^A$ и $M_0^A - M_\infty^A = M_\Delta^A$ (последнее — величина ослабления сигнала в результате насыщения, удобно измеряемая в эксперименте). После преобразований получаем:

$$\tau_A = \frac{M_\infty^A}{M_0^A - M_\infty^A} T_{1A} = \left(\frac{M_0^A}{M_\Delta^A} - 1 \right) T_{1A}$$

а также аналогичное выражение для τ_B .