

粉末样品中半整数四极核中心 线的自旋锁定现象

李 颀 颖 邬 学 文

(华东师范大学物理系)

1988年4月4日收到; 1988年7月13日收到修改稿

本文研究了半整数四极体系中心跃迁的自旋锁定, 认为占据 $|\frac{1}{2}\rangle$ 与 $|\frac{1}{2}\rangle$ 态的粒子可构成一个孤立的子体系, 用密度算符理论证明了旋转坐标系自旋温度理论在这子体系中仍适用. 在实验上用 NaNO_2 和 NaOH 粉末样品验证了上述结论.

一、引 言

自旋锁定在固态核磁共振 (NMR) 中早已得到广泛的研究^[1-3]. 测量自旋体系在旋转坐标系中的自旋-晶格弛豫时间 $T_{1\rho}$, 能够获得核自旋体系内部动态过程的信息. 对于自旋 $I = 1/2$ 偶极体系, 其自旋锁定行为已经了解得比较清楚. 但对以四极相互作用为主的体系, 对其自旋锁定的研究还比较少. 当核自旋体系内部存在较强的四极相互作用时, 在通常的条件下, 射频场无法将整个体系的磁化矢量“锁定”然后在 $I > 1$ 的半整数四极体系中, 如 ^{23}Na , ^7Li , ^{11}B ($I = 3/2$), ^{27}Al , ^{55}Mn ($I = 5/2$) 等, 其中心跃迁 ($\frac{1}{2} \leftrightarrow -\frac{1}{2}$) 具有特殊的性质. 在以四极相互作用作为微扰时, 中心跃迁频率与四极相互作用一级效应无关, 而只取决于四极相互作用的二级效应^[4]. 在粉末样品中, 由于电场梯度张量在空间的随机取向, 四极相互作用强度分布在很大的范围内, 使伴线覆盖了很大的频率范围, 故一般情况下只能观测到中心线. 四极相互作用的二级效应强度与外加静磁场成反比^[5], 中心线的线宽一般在 kHz 的数量级, 因此, 对半整数四极核的体系, 主要研究其中心跃迁^[6-8].

当存在射频场时, 核自旋体系的能级将发生变化, 中心跃迁与四极相互作用一级效应有关^[7]. 当射频场强度 ω_{rf} 远大于四极相互作用强度 ω_Q 时, 中心跃迁的频率为 $\omega_{rf}/2\pi$. 一般情况下, 中心跃迁频率取决于 ω_Q/ω_{rf} . 但在 $\omega_Q/\omega_{rf} \gg 1$ 条件下, 中心跃迁频率为 $2\omega_{rf}/2\pi$, 只取决于射频场强度. 这一结论使得中心线自旋锁定有其特殊性.

本文研究了自旋 $I = 3/2$ 体系中心跃迁的自旋锁定问题. 在四极相互作用强度远大于射频场强度条件下, 用密度矩阵理论计算了中心线自旋锁定信号, 证实了它符合旋转坐标系中的居里定律.

二、理论分析

本文以自旋量子数 $I = 3/2$ 核体系进行计算。在外加静磁场中,体系在旋转坐标系中的哈密顿算符可表示为^[6]

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_{\text{rf}} + \mathcal{H}_{\text{off}} + \mathcal{H}_{\text{Q}}^{(1)} + \mathcal{H}_{\text{Q}}^{(2)} + \mathcal{H}_{\text{D}}, \quad (1)$$

式中 $\mathcal{H}_{\text{rf}}$ 为射频场与核自旋体系的相互作用, $\mathcal{H}_{\text{off}}$ 为包含化学位移在内的偏离共振相互作用, $\mathcal{H}_{\text{Q}}^{(1)}$ 和 $\mathcal{H}_{\text{Q}}^{(2)}$ 分别为四极相互作用的一级与二级效应, $\mathcal{H}_{\text{D}}$ 为偶极相互作用。在一般情况下, $\mathcal{H}_{\text{Q}}^{(1)}$ 的强度为 10kHz, 甚至为 MHz 数量级, $\mathcal{H}_{\text{Q}}^{(2)}$ 的强度为 1—10kHz, 而 $\mathcal{H}_{\text{D}}$ 的强度为 10°kHz 范围。所以下面计算将略去 $\mathcal{H}_{\text{D}}$ 的影响。将(1)式用虚拟 1/2 算符^[10]表示可得^[11]

$$\begin{aligned} \mathcal{H} = & -\Delta\omega(3I_x^{14} + I_z^{23}) - \sqrt{3}\omega_{\text{rf}}(I_x^{13} + I_x^{34}) - 2\omega_{\text{rf}}I_x^{23} + \omega_{\text{Q}}(I_z^{12} - I_z^{34}) \\ & - \omega^{(2)}(1/2)I_z^{23} - \omega^{(2)}(3/2)I_x^{14}. \end{aligned} \quad (2)$$

式中 $\Delta\omega$ 为偏离共振强度, ω_{rf} 为射频场强度, 四极相互作用一级与二级效应强度分别为 ω_{Q} 和 $\omega^{(2)}$ 。

当 $\Delta\omega = \omega^{(2)}(1/2) = \omega^{(2)}(3/2) = 0$ 时, 利用下式的变换可将(2)式对角化^[11]:

$$T = \exp\left(i\frac{\pi}{2}I_y^{14}\right) \cdot \exp\left(-i\frac{\pi}{2}I_y^{23}\right) \cdot \exp(i2\theta_1 I_y^{13}) \cdot \exp(i2\theta_2 I_y^{34}), \quad (3)$$

式中
$$\tan 2\theta_1 = \frac{\sqrt{3}\omega_{\text{rf}}}{\omega_{\text{Q}} - \omega_{\text{rf}}}, \quad \tan 2\theta_2 = \frac{\sqrt{3}\omega_{\text{rf}}}{\omega_{\text{Q}} + \omega_{\text{rf}}}.$$

当 $\Delta\omega, \omega^{(2)}(1/2), \omega^{(2)}(3/2) \neq 0$ 时, 在 T 坐标系中, 哈密顿算符是非对角的。在 $\omega_{\text{Q}} \gg \omega_{\text{rf}}$ 条件下, (2)式可表为

$$\mathcal{H}_T = T^{-1}\mathcal{H}T \approx \mathcal{H}_T^{14} + \mathcal{H}_T^{23} + \mathcal{H}_Q^{(1)}. \quad (4)$$

这里
$$\mathcal{H}_T^{14} = -\frac{3\omega_{\text{rf}}^3}{2\omega_{\text{Q}}^2}I_z^{14} - [3\Delta\omega + \omega^{(2)}(3/2)]I_x^{14}, \quad (5)$$

$$\mathcal{H}_T^{23} = 2\omega_{\text{rf}}I_x^{23} + [\Delta\omega + \omega^{(2)}(1/2)]I_z^{23}, \quad (6)$$

$$\mathcal{H}_Q^{(1)} = \omega_{\text{Q}}(I_z^{12} - I_z^{34}). \quad (7)$$

可以证明, $[\mathcal{H}_T^{14}, \mathcal{H}_T^{23}] = [\mathcal{H}_T^{14}, \mathcal{H}_Q^{(1)}] = [\mathcal{H}_T^{23}, \mathcal{H}_Q^{(1)}] = 0$ 。因此, 中心跃迁的密度矩阵的演化只取决于 $\mathcal{H}_T^{23}$, 而与 $\mathcal{H}_T^{14}$ 和 $\mathcal{H}_Q^{(1)}$ 无关。即(4)式表明, 占据 $\left|\frac{1}{2}\right\rangle$

与 $\left|-\frac{1}{2}\right\rangle$ 态的核自旋与其它态的核自旋是不交换能量的, 它们形成一个孤立的子体系。

这个子体系拥有自己的自旋温度。

本文讨论自旋锁定的脉冲序列如图 1 所示。

由于当 $\omega_{\text{Q}} \gg \omega_{\text{rf}}$ 时, θ 脉冲对核自旋体系的作用不能视为纯转动^[7], 所以 θ 脉冲的倾倒角将不是 $\pi/2$ 。假设初始时体系的密度算符为 $\rho_0 = I_z = 3I_x^{14} + I_z^{23}$, 经过几步计算后可以得到

$$\rho(t_w) = 2I_x^{14} \cos\left(\frac{3\omega_{\text{rf}}^3 t_w}{2\omega_{\text{Q}}^2}\right) + 2I_z^{23} \sin\left(\frac{3\omega_{\text{rf}}^3 t_w}{2\omega_{\text{Q}}^2}\right)$$

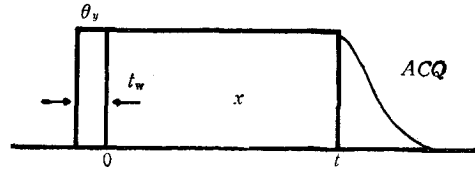


图1 本文讨论自旋锁定的脉冲序列 t_w 为 θ 脉冲的脉宽

$$+ I_z^{23} \cos(2\omega_{rf} t_w) + I_x^{23} \sin(2\omega_{rf} t_w). \quad (8)$$

取脉冲倾角 $\theta = \omega_{rf} t_w = \pi/4$, 则中心线强度最大。可见, θ 脉冲基本上只激发中心跃迁。

将(8)式变换到 T 坐标系中

$$\rho_T(t_w) = I_x^{23}, \quad (9)$$

射频脉冲作用 t_w 后, 射频场施加方向转为 x 轴, 作用 t 时间后, 体系的密度算符按下式演化:

$$\rho_T(t) = \exp(-i\mathcal{H}_T^{23}t) \cdot \rho_T(t_w) \cdot \exp(i\mathcal{H}_T^{23}t). \quad (10)$$

利用循环对易关系 $[I_x^{23}, I_y^{23}] = iI_z^{23}$ 以及反对易关系 $[I_x^{23}, I_y^{23}]_+ = 0$, 可以得到

$$\begin{aligned} \rho_T(t) = & \cos^2\varphi(1 + \tan^2\varphi \cos\omega_e t) I_z^{23} - \cos^2\varphi \cdot \sin\omega_e t I_y^{23} \\ & + \frac{1}{2} \sin 2\varphi(1 - \cos\omega_e t) I_x^{23}, \end{aligned} \quad (11)$$

式中

$$\begin{aligned} \omega_e = & [(\Delta\omega - \omega^{(2)}(1/2))^2 + (2\omega_{rf})^2]^{1/2}, \\ \tan\varphi = & \frac{\Delta\omega - \omega^{(2)}(1/2)}{2\omega_{rf}}. \end{aligned}$$

观测中心跃迁信号为

$$\begin{aligned} \langle I_x^{23}(t) \rangle = & \text{Tr}[I_x^{23}\rho(t)] / \text{Tr}[(I_x^{23})^2] \\ = & \text{Tr}[I_z^{23}\rho_T(t)] / \text{Tr}[(I_z^{23})^2] \\ = & \cos^2\varphi(1 + \tan^2\varphi \cdot \cos\omega_e t). \end{aligned} \quad (12)$$

从(12)式可以看出, 观测信号 $\langle I_x^{23}(t) \rangle$ 由两分量组成。其中一分量与时间无关, 表示磁化矢量被锁定。当 $2\omega_{rf} \gg \Delta\omega - \omega^{(2)}(1/2)$ 时, $\varphi = 0$, 此时 $\langle I_x^{23}(t) \rangle = 1$, 表示磁化矢量被完全锁定。另一分量随 t 变化, 相对幅度为 $\tan^2\varphi$ 。在粉末样品中, 由于电场梯度张量在空间的随机取向, ω_e 和 φ 将在某一范围内有一分布, 这时观测信号是(12)式对空间的积分,

$$\begin{aligned} S^{23}(t) = & \int_Q \langle I_x^{23}(t) \rangle dQ \\ = & \int_Q \cos^2\varphi dQ + \int_Q \sin^2\varphi \cdot \cos\omega_e t dQ. \end{aligned} \quad (13)$$

可以证明, (13)式等号右边第二项可近似表示成以时间常数 T_2 衰减^[9], 这样, (13)式变为

$$S^{23}(t) = \int_Q \cos^2\varphi dQ + \left[\int_Q \sin^2\varphi dQ \right] \cdot \exp[-t^2/(2T_2^2)], \quad (14)$$

式中

$$(T_2)^{-2} = \int_Q \sin^2\varphi \cdot \omega_e^2 dQ / \int_Q \sin^2\varphi dQ. \quad (15)$$

因此, 锁定信号 $\langle I_x^{23}(t) \rangle_e$ 随时间变化有两个过程。首先在较短的时间内 (约为 $3T_2$, T_2 也称横向弛豫时间), 含时分量因 ω_e 在某一范围内有一分布而衰减为零, 此时体系内部达到一个准平衡态。这一过程也就是体系内部自旋温度建立的过程。平衡时锁定信号的强度为

$$\langle I_x^{23}(t) \rangle_e = \cos^2 \varphi = (2\omega_{rf})^2 / [(2\omega_{rf})^2 + (\Delta\omega - \omega^{(2)}(1/2))^2]. \quad (16)$$

如果中心跃迁子体系与晶格没有相互作用, 这一锁定信号将永远保持下去。但实际上存在核自旋体系与晶格的相互作用, 因此第二过程是锁定信号 $\langle I_x^{23}(t) \rangle_e$ 以时间常数 $T_{1\rho}$ 衰减。这就是自旋-晶格弛豫过程。(16) 式证明了中心跃迁子体系的自旋锁定符合旋转坐标系自旋温度理论^[3]。在自旋 $I = 3/2$ 核体系中, 中心跃迁子体系的有效射频场强度为 $2\omega_{rf}$ 。(12) 式不仅给出了当中心跃迁子体系达到内部平衡后观测信号的强度, 而且描述了体系是如何建立起平衡的。以下从实验方面验证上述结论。

三、实验结果与讨论

实验用的脉冲序列如图 1 所示。样品为 NaOH 和 NaNO₂ 粉末。所有的测量是在 Bruker 公司制造的 MSL-300 谱仪上进行的, ²³Na 核的共振频率为 79.387 MHz。取样时采用正交检波方式, 每次测量均累加 32 次以提高信噪比, 循环时间为 5.0 s, θ_y 脉冲的倾角取 45°。

图 2 给出不同锁定时间得到的 NaOH 粉末样品中 ²³Na 核中心跃迁信号的傅里叶变换 NMR 谱图。²³Na 核在 NaOH 中的四极相互作用强度较大, 得到的谱是经过二级效应增宽后的粉末谱型^[8]。这些谱肯定了自旋锁定现象在中心跃迁子体系中存在。

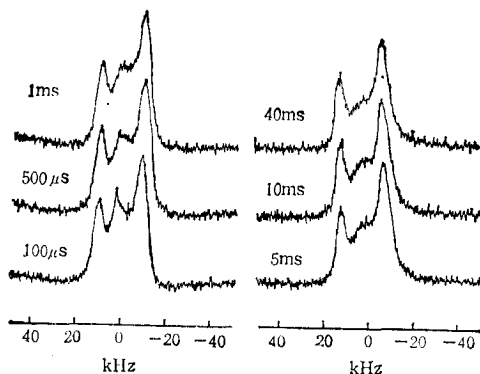


图 2 由图 1 的脉冲序列得到的 NaOH 粉末样品 ²³Na 核中心跃迁谱 锁定时间 t 为参数

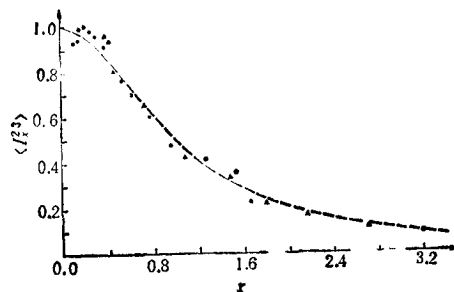


图 3 虚线为理论曲线 $\langle I_x^{23}(t) \rangle_e = 1/(1+x^2)$, 其中 $x = (\Delta\omega - \omega^{(2)}(1/2))/2\omega_{rf}$; $\blacktriangle$ 为 $\omega_{rf} = 7.8$ (2π kHz), 改变 $\Delta\omega$, 测量平衡时 ($t = 2$ ms) NaNO₂ 样品中 ²³Na 核的中心跃迁锁定信号 $\bullet$ 为平衡时 ($t = 2$ ms) NaOH 样品中 ²³Na 核的中心跃迁锁定信号随 ω_{rf} 的变化

为了验证(16)式, 此处选择 NaNO₂ 粉末样品。²³Na 核在该样品中的四极相互作用二级效应较小 ($e^2qQ/\hbar \approx 1.1$ MHz, $\eta \approx 0$ ^[21]), 忽略其四极相互作用二级效应后, $\tan \varphi = \Delta\omega/2\omega_{rf}$ 。当体系达到平衡后, 将测量信号的强度与理论曲线(16)式比较, 图 3 中的小三

角($\blacktriangle$)为实验结果,它与理论曲线符合得相当好。证明了中心跃迁子体系达到平衡后,建立了一个自旋温度。验证(16)式成立的另一结果如图3中的小圆点($\bullet$)所示。在此实验中,测量平衡后 NaOH 粉末样品中 ^{23}Na 的锁定信号强度与射频场强度的关系,而保持 $\Delta\omega = 0$ 。可以看出实验结果与理论计算是符合的。

本文从理论与实验上讨论了自旋 $I = 3/2$ 体系中心跃迁自旋锁定现象。从热力学角度来看,在自旋锁定的条件下,占据 $\left|\frac{1}{2}\right\rangle$ 与 $\left|-\frac{1}{2}\right\rangle$ 态的核自旋构成一个孤立体系,它与其它状态上的核自旋构成的体系是绝热的。这个子体系拥有自己的自旋温度,它的状态变化仅受 $\mathcal{H}^P$ 支配。本文的结果表明能够利用自旋锁定现象来研究这些体系内部的动态过程,测量旋转坐标系中的自旋-晶格弛豫时间可以获得分子运动的信息,同时也为研究自旋扩散过程提供了可能。更重要的是,自旋锁定是核磁双共振^[8]的基础,本文的工作也为 NMR 中粉末样品四极核的双共振研究提供了可能。

- [1] S. R. Hartmann and E. L. Hahn, *Phys. Rev.*, **128**(1962), 2064.
- [2] C. P. Slichter and W. C. Holton, *Phys. Rev.*, **122**(1961), 1701.
- [3] A. Abragam and M. Goldman, *Nuclear Magnetism: Order and disorder*, Clarendon press, Oxford, (1982).
- [4] A. Abragam, *The Principles of Nuclear Magnetism*, London: Oxford Univ. Press, (1961).
- [5] W. Muller-Warmuth and H. Eckert, *Physics Reports*, **88**(1982), 91.
- [6] Y. H. Yun and P. J. Bray, *J. Non-Cryst. Solids*, **27**(1978), 363.
- [7] 李颀颖、王东生、邬学文, *物理学报*, **37**(1988), 1018.
- [8] C. P. Slichter, *Principles of Magnetic Resonance*, Berlin-Heidelberg-New York, Springer, (1978).
- [9] L. B. Alemany, D. M. Grant, T. D. Alger and R. J. Pugmire, *J. Am. Chem. Soc.*, **105**(1983), 6697.
- [10] A. Wokaun and R. R. Ernst, *J. Chem. Phys.*, **67**(1977), 1752.
- [11] S. Vega and Y. Naor, *J. Chem. Phys.*, **75**(1981), 75.
- [12] A. Samonson and E. Lippmaa, *Phys. Rev.*, **B28**(1983), 6567.

CENTRAL LINE SPIN-LOCKING PHENOMENON OF HALF-INTEGER QUADRUPOLE NUCLEI IN POWDER SAMPLES

LI GENG-YING WU XUE-WEN

(Department of Physics, East China Normal University, Shanghai)

ABSTRACT

Spin-locking of central transition in half-integer quadrupolar systems was studied. The particles which occupy the states of $\left|-\frac{1}{2}\right\rangle$ and $\left|\frac{1}{2}\right\rangle$ may form an isolated sub-system, and it obeys the spin temperature theory in rotating frame. We calculated the intensity of spin-locking signal by density operator approach. The result was verified by experimental observations on ^{23}Na -NMR spectra of NaNO_3 and NaOH powders.