

粉末样品自旋 3/2 四极核中心跃迁的 高分辨核磁共振谱

李 颀 颖 邬 学 文

华东师范大学分析测试中心, 上海, 200062

1989 年 5 月 22 日收到

本文利用脉冲对自旋 3/2 四极核中心跃迁激发的选择性, 在粉末样品中用一个 90° 脉冲将电场梯度张量在空间某一取向的核自旋磁化矢量转到旋转坐标系中 XY 平面进行检测, 从而得到与单晶样品类似的高分辨谱线。在理论上用密度算符公式作了分析, 实验上用 NaNO_3 和 Na_2SO_4 粉末样品进行了验证。

PACC: 7660

一、引 言

近年来, 固态核磁共振半整数四极体系中心跃迁高分辨谱的研究十分活跃^[1]。魔角旋转 (MAS) 技术^[2]可以消除化学位移各向异性对谱线的增宽效应, 并能使中心线的四极相互作用二级效应谱型窄化^[3]。变角旋转 (VAS) 技术^[4]消除了四极相互作用二级效应的影响, 使中心线的线宽进一步变窄。然而, 它们都还存在一些问题。魔角旋转虽然使中心线的四极相互作用二级效应减小, 但是并没有完全消除其影响, 并且还产生旋转边带。而变角旋转未能消除化学位移各向异性的影响。

最近, Samoson 等人^[5]在研究自旋为半整数的四极核中心跃迁的章动实验时, 对脉冲的激发现象进行了讨论, 发现中心跃迁对脉冲响应依赖于四极相互作用强度 ω_Q 与射频场强度 ω_{rf} 的比值 ω_Q/ω_{rf} 。本文对此现象作了研究, 利用脉冲对中心跃迁激发的选择性, 在粉末样品中, 用一个 90° 脉冲将电场梯度张量在空间某一取向的核自旋磁化矢量, 倾倒至旋转坐标系的 XY 平面测量。从而获得类似单晶样品的高分辨率谱线, 并且对本实验中的谱线强度异常问题进行了讨论。

二、基 本 分 析

在旋转坐标系中, 自旋量子数为 3/2 的四极体系的总哈密顿算符可近似表示为

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

式中 $\mathcal{H}_{\text{off}}$ 为包含化学位移在内的偏离共振相互作用; $\mathcal{H}_D$ 为偶极相互作用; $\mathcal{H}_Q^{(1)}$ 和 $\mathcal{H}_Q^{(2)}$ 分别为四极相互作用的一级与二级效应; $\mathcal{H}_{\text{rf}}$ 为射频场与核自旋体系的相互作用。

用。通常有 $|\mathcal{H}_D| \ll |\mathcal{H}_Q^{(1)}|, |\mathcal{H}_Q^{(2)}|$, 故在以下分析计算中略去 $\mathcal{H}_D$ 的影响。

将(1)式用虚拟 1/2 算符^[6]表示为(假设射频场加在 +x 轴方向)

$$\mathcal{H} = \Delta\omega(3I_z^{13} + I_z^{23}) + 2\omega_Q(I_z^{12} - I_z^{34}) + \omega_2 I_z^{23} + \omega_3 I_z^{14} + \sqrt{3}\omega_{rf}(I_x^{12} + I_x^{34}) + 2\omega_{rf}I_x^{23}, \quad (2)$$

式中 $\Delta\omega$, ω_Q 和 ω_{rf} 分别为偏离共振、四极相互作用一级效应和射频场强度; ω_2 和 ω_3 为四极相互作用二级效应强度。它们分别为

$$\Delta\omega = \omega_0 - \omega, \quad (3)$$

$$\omega_Q = \frac{1}{8} \left(\frac{e^2 q Q}{\hbar} \right) (3\cos^2\theta - 1), \quad (4)$$

$$\omega_2 = \frac{3}{64\omega_0} \left(\frac{e^2 q Q}{\hbar} \right)^2 \sin^2\theta (1 - 9\cos^2\theta), \quad (5)$$

$$\omega_3 = \frac{3}{64\omega_0} \left(\frac{e^2 q Q}{\hbar} \right)^2 \sin^2\theta (1 + 7\cos^2\theta), \quad (6)$$

式中 θ 为静磁场 $H_0 = \omega_0/\gamma$ 与电场梯度张量的主轴之间的夹角, 并设不对称参数 $\eta = 0$ 。

在脉冲作用期间, 忽略 $\mathcal{H}_{\text{off}}$ 和 $\mathcal{H}_Q^{(2)}$ 的影响, 即哈密顿算符取

$$\mathcal{H} = 2\omega_Q(I_z^{12} - I_z^{34}) + \sqrt{3}\omega_{rf}(I_x^{12} + I_x^{34}) + 2\omega_{rf}I_x^{23}. \quad (7)$$

按下式:

$$\langle I_y^{23}(t_w) \rangle = \text{Tr}[I_y^{23}U(t_w)\rho_0U(t_w)^{-1}]/\text{Tr}[(I_y^{23})^2], \quad (8)$$

$$U(t) = \exp[-i\int_0^t \mathcal{H}(t')dt'], \quad (9)$$

用数值方法可以计算出中心跃迁信号强度 $\langle I_y^{23} \rangle$ 随脉冲宽度 t_w 变化的曲线, 如图 1 所示。

从图 1 可以看出, 当 $\omega_Q/\omega_{rf} = 0$ 时, 中心线信号强度随脉宽 t_w 变化的频率 $\omega^{23}/2\pi$ 为 31.25 kHz, 等于 $\omega_{rf}/2\pi$ 。而在 $\omega_Q/\omega_{rf} \gg 1$ 情况下, $\omega^{23}/2\pi$ 增大一倍, 为 $2 \cdot \omega_{rf}/$

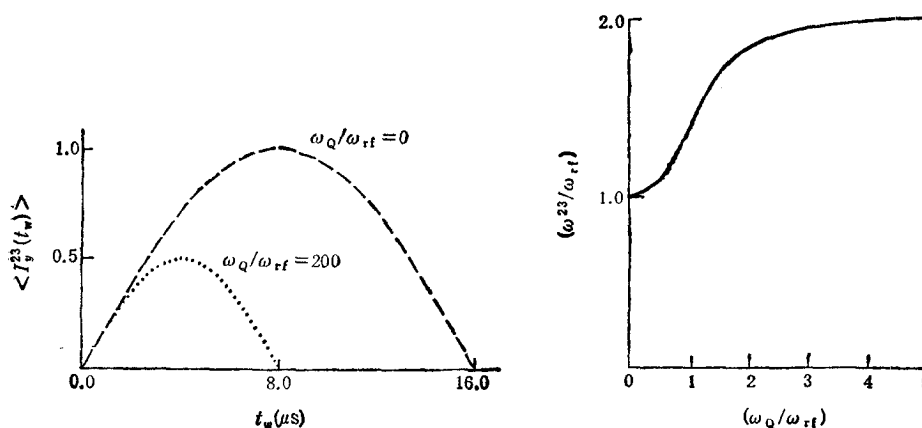


图 1 $I = 3/2$ 四极核中心跃迁信号强度随激发脉冲宽度变化的曲线 计算时 $\omega_{rf}/2\pi = 31.25$ kHz; ω_Q/ω_{rf} 作为参数

图 2 ω^{23}/ω_{rf} 随参数 ω_Q/ω_{rf} 变化的曲线

2π .

图 2 给出 ω^{23} 随参数 ω_Q/ω_{rf} 变化的情况。

当 $\omega_Q/\omega_{rf} \leq 0.2$ 时, ω^{23} 近似等于 ω_{rf} , 而当 $\omega_Q/\omega_{rf} \geq 2$ 时, ω^{23} 接近于 $2\omega_{rf}$. 对于中间情况, $0.2 < \omega_Q/\omega_{rf} < 2$, 有 $1 < \omega^{23}/\omega_{rf} < 2$. 由此可以得出结论, 如果激发脉冲的倾倒角为 90° , 对于满足 $\omega_Q/\omega_{rf} > 2$ 的核磁化矢量(记为 M_3), 它们由 $+Z$ 轴被旋转至 $-Z$ 轴方向, 在 XY 平面上检测不到信号. 对满足 $\omega_Q/\omega_{rf} < 0.2$ 的核磁化矢量(记为 M_1), 它们将被倒在 XY 平面内, 观测信号的强度最大. 而满足 $0.2 < \omega_Q/\omega_{rf} < 2$ 的核磁化矢量 (M_2), 它们在 XY 平面内的投影不为零, 但观测信号的强度不是最大, 因而对谱线增宽有贡献. 这就是脉冲对中心跃迁激发的选择性. 图 3 的计算机模拟表明了这些情况. 图 3 中的曲线是中心跃迁在不同倾倒角的脉冲作用下, 信号强度随参数 ω_Q/ω_{rf} 的变化趋势, 即脉冲激发带宽.

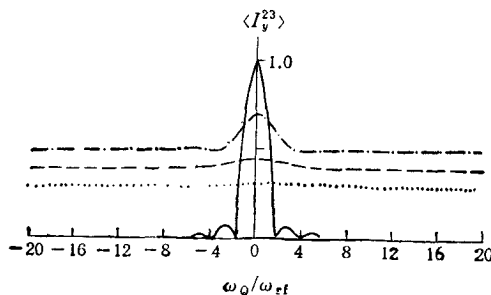


图 3 自旋 3/2 四极核中心跃迁体系中不同倾倒角 β 的脉冲激发带宽曲线 点线为 $\beta = 18^\circ$; 虚线为 $\beta = 25^\circ$; 点虚线为 $\beta = 45^\circ$; 实线为 $\beta = 90^\circ$

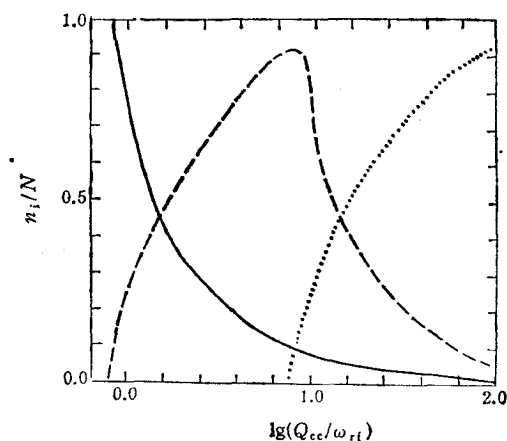


图 4 与 M_i ($i = 1, 2, 3$) 对应的核自旋数 n_i 占总数 N 的比率随参数 $\lg(Q_{cc}/\omega_{rf})$ 变化的曲线 $Q_{cc} = e^2 q Q / \hbar$; 实线为 n_1/N ; 虚线为 n_2/N ; 点线为 n_3/N

由图 3 可知, 当倾倒角 $\beta \ll 90^\circ$ 时, 脉冲激发带宽很宽, 但观测信号强度 $\langle I_y^{23} \rangle$ 较小. 随着 β 的逐渐增大, 在 $|\omega_Q/\omega_{rf}| \gg 1$ 处 $\langle I_y^{23} \rangle$ 变大, 到 $\beta = 45^\circ$ 时达到最大, 然后减小. 当 $\beta = 90^\circ$ 时, $|\omega_Q/\omega_{rf}| > 2$ 处 $\langle I_y^{23} \rangle$ 基本上为零, 而 $|\omega_Q/\omega_{rf}| \approx 0$ 处 $\langle I_y^{23} \rangle = 1$. 故一个 90° 脉冲基本上只激发满足 $|\omega_Q/\omega_{rf}| < 2.0$ 条件的核自旋.

根据 (4) 式, $|\omega_Q/\omega_{rf}| \approx 0$ 意味着 $\theta \approx 54.7^\circ$ (魔角), 因此一个 90° 单脉冲只激发电场梯度张量的空间取向为 $\theta = 54.7^\circ$ (当 $\eta = 0$ 时) 及其附近的核自旋磁化矢量, 从而消除了粉末样品中电场梯度张量因随机分布而给谱线带来的增宽效应, 为获得粉末样品的高分辨率谱提供了可能.

利用 (4) 式, 能够计算出对 M_1 , M_2 和 M_3 有贡献的核自旋数 n_1 , n_2 和 n_3 占总数 N 的比率随参数 $\lg(Q_{cc}/\omega_{rf})$ 的变化情况, 如图 4 所示.

用一个 90° 脉冲对中心跃迁进行激发后, 在采样期间, 对与检测信号有关的密度算符有作用的哈密顿算符可以近似表示为

$$\mathcal{H}^{23} = \Delta\omega I_z^{23} + \omega_2(54.7^\circ) I_x^{23}. \quad (10)$$

由(8)–(10)式可以得到中心跃迁的信号为

$$S(t) = \cos(Q_w t) + i \sin(Q_w t), \quad (11)$$

式中 $Q_w = \Delta\omega + \omega_2(54.7^\circ)$ 称为总位移。 Q_w 包括化学位移、偏离共振和四极相互作用二级效应,但它并不随空间有一分布。 Q_w 可作为描述处于不同化学环境的核的一个参数。

三、实验与讨论

本文的实验是在Bruker公司制造的MSL-300高功率核磁共振谱仪上进行的, ^{23}Na 核的共振频率为 79.387 MHz. 实验中射频场强度为

$$\omega_{rf}/2\pi = 31.25\text{kHz},$$

对应于 90° 脉冲宽度为 $8.0\ \mu\text{s}$. 采样时用四相轮换,正交检波方式. 每张谱图均累加 32 次以提高信噪比,循环时间为 10.0 s. 样品为 NaNO_2 和 Na_2SO_4 粉末.

图 5 为 Na_2SO_4 样品中 ^{23}Na 核 ($I = 3/2$) 中心跃迁谱型随脉冲宽度变化的情况. 该样品中 ^{23}Na 核的四极耦合参数为

$$e^2qQ/\hbar = 2.6\text{MHz}, \eta = 0.6^{[4]}.$$

用倾角远小于 90° 的脉冲获得的谱型是不失真的,如图 5 曲线 a 所示. 这是获得中心跃迁正确谱型的一般方法.

图 5 的谱型表明,随着脉冲宽度(也就是脉冲倾角)增大,谱型中越来越多部分信号的相对强度变小. 当 $t_w = 8.0\ \mu\text{s}$ 时(这时 $\beta = 90^\circ$),只剩下位于 141.5 ppm 处的一条谱线. 其余部分的信号强度很弱,如图 5 曲线 d 所示(0 ppm 处的弱峰可能是由于在脉冲作用期间, $\mathcal{H}_Q^{(2)}$ 与 $\mathcal{H}_{\text{off}}$ 的影响而引起的). 此时谱线的位置由 Q_w 决定.

对于处于不同化学环境的核自旋, Q_w 是不一样的. 利用 Q_w ,可以区分属于不同化学环境的核的信号,如图 6 所示. ^{23}Na 核在 NaNO_2 中的四极耦合参数为 $e^2qQ/\hbar = 1.1\text{MHz}$, $\eta = 0.1^{[7]}$. 它的 $Q_w = 50.0\text{ ppm}$,与 $^{23}\text{Na}_2\text{SO}_4$ 的谱线有明显的差别. 图 6(b) 中两种样品的混合物的谱线能够清楚地分辨出来. 而用常规方法得到的谱无法将两种样品的 ^{23}Na 核信号区分开,如图 6(a) 所示.

以上本文从理论分析和实验上证实了利用脉冲的选择性,可以获得粉末样品的自旋 3/2 四极核中心跃迁的高分辨谱. 一般地,对于自旋量子数为 I 的四极核中心跃迁,选择激发脉冲倾角为 $360^\circ/(2I + 1)$,均能够获得高分辨谱. 例如,对 $I = 5/2$,激发脉

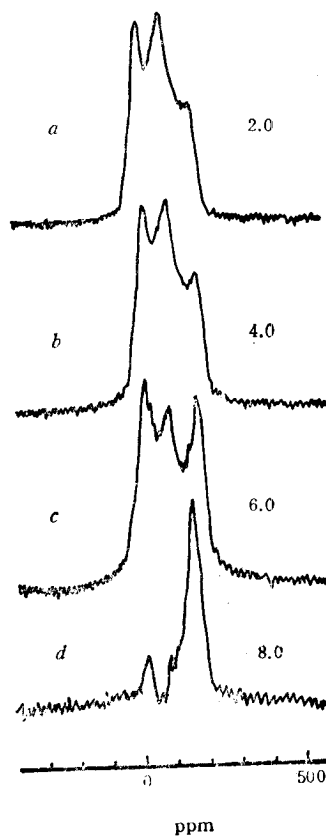


图 5 Na_2SO_4 粉末中 ^{23}Na 核中心跃迁谱型随激发脉冲宽的变化情况 ppm 标度为以 $^{23}\text{NaCl}$ 样品为标准

冲倾角为 60° 。另外,若本方法与魔角旋转技术结合,可以进一步提高谱线的分辨率。图 7 为 NaNO_2 的实验结果。

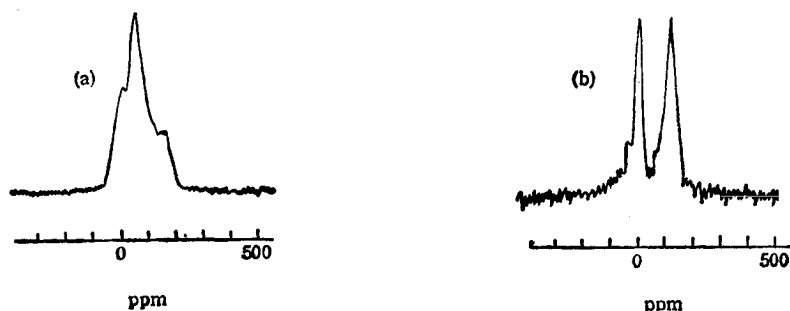


图 6 NaNO_2 与 Na_2SO_4 粉末混合物中 ^{23}Na 核中心跃迁谱线 (a) 为常规谱; (b) 为在 90° 脉冲激发下获得的谱

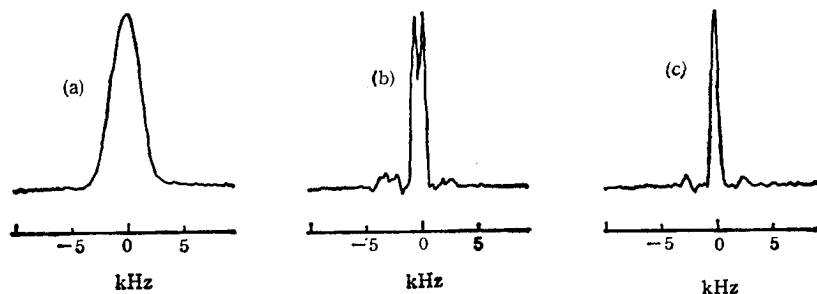


图 7 NaNO_2 粉末样品的 ^{23}Na 核磁共振谱. (a) 为常规静态谱; (b) 为魔角旋转谱; (c) 魔角旋转和选择激发 ($\beta = 90^\circ$) 谱

$^{23}\text{NaNO}_2$ 常规谱线宽为 3.5 kHz 左右,魔角旋转后线宽大约减为 1.5 kHz. 魔角旋转加上选择激发后,谱线线宽减小至 0.7 kHz 左右。

由图 3 可以看出,对于不同的 Q_c/ω_{rf} , 被激发的核自旋数目是不一样的。若样品内有两种以上不同 Q_c 的核,则本方法会引起谱线强度异常现象。虽然利用图 3 的曲线能够将谱线的强度进行校正以消除强度异常,但是由此引起的误差可能较大。这是该方法存在的有待解决的一个问题。

- [1] E. Kundla, A. Samoson and E. Lippmaa, *Chem. Phys. Lett.*, **83**(1981), 229.
- [2] I. J. Lowe, *Phys. Rev. Lett.*, **2**(1959), 285.
- [3] A. Samoson, E. Kundla and E. Lippmaa, *J. Magn. Reson.*, **49**(1982), 350.
- [4] S. Ganapathy, S. Schramm and E. Oldfield, *J. Chem. Phys.*, **77**(1982), 4360.
- [5] A. Samoson and E. Lippmaa, *Chem. Phys. Lett.*, **100**(1983), 205.
- [6] S. Vega, *J. Chem. Phys.*, **68**(1978), 5518.
- [7] 李颀颖,王东生、邬学文,物理学报,**37**(1988),1018.

HIGH-RESOLUTION NMR SPECTROSCOPIC STUDY ON THE CENTRAL TRANSITION OF SPIN-3/2 QUADRUPOLEAR NUCLEI IN POWDERS

LI GENG-YING WU XUE-WEN

Analytical Center, East China Normal University, Shanghai, 200060

(Received 22 May 1989)

ABSTRACT

We make use of the selectivity of pulse excitation in the central transition of spin-3/2 quadrupolar nuclei, and in powder sample, employ a 90° pulse to rotate the nuclear spin magnetization of certain spatial orientation of the electric-field-gradient tensor to the XY plane of the rotating frame for detection. Thus, high resolution spectrum similar to that obtained in a single crystal is acquired. The result is analyzed by density operator formula theoretically and confirmed by ^{23}Na spectra of NaNO_3 and Na_2SO_4 powders experimentally.

PACC: 7660