

三能级体系的Z回波核磁共振粉末谱*

李颀颖 邬学文

华东师范大学分析测试中心, 上海, 200062

1990年12月12日收到

本文提出一个Z回波核磁共振(NMR)脉冲序列, 可以获得三能级体系的纯偶极或纯四极谱。Z回波NMR谱不仅与化学位移各向异性无关, 而且在强射频场条件下, 与射频场非均匀性无关。该方法明显优于章动NMR技术。以上结论经过理论分析和实验结果的验证。

PACC: 7660

一、引言

NMR粉末谱的测量能够得到有关物质分子结构^[1]与动态过程^[2,3]的丰富信息, 广泛应用于多晶、非晶和无定形材料的研究之中。但是, 由于固体样品中核自旋体系内部存在各种相互作用, 其NMR谱是无明显特征的宽线。近年来, NMR技术有了很大发展, 使我们能够单独地观测各类相互作用谱。在大多数固体中, 核自旋体系均同时存在偶极(或四极)和化学位移相互作用。结合高功率去耦, 利用多脉冲技术^[4]消除同核偶极耦合, 可得到化学位移各向异性谱。魔角旋转^[5]将化学位移各向异性平均掉, 使得谱线大大地窄化。这一方面的工作致力于消除偶极相互作用, 测量化学位移谱。反过来, 消除化学位移相互作用, 检测偶极谱的研究却较少。最近, 章动NMR方法作为消除化学位移的手段受到广泛的重视。首先, Yannoni等人^[6]从实验上证实: 用常规的NMR技术得到的偶极谱因化学位移各向异性的影响而严重失真, 然而在章动NMR谱中却十分清晰地显露出来。后来, 章动NMR方法被广泛应用于半整数四极体系中心跃迁的研究之中^[7], 并取得了丰硕的成果^[8,9]。最近, 作者提出章动信号Z分量检测, 将该方法推广到三能级体系之中^[10]。章动NMR粉末谱型具有明显特征主要是因为其频率不仅取决于射频场强度, 而且还依赖于偶极或四极相互作用。由于化学位移哈密顿量与施加的射频场正交, 在零级近似条件下被平均掉, 所以章动NMR谱和化学位移相互作用关系不大。但是, 正是章动NMR频率依赖于射频场强度这一特点使得它受射频场非均匀性的影响十分严重^[11]。通常, 谱仪探头的射频发射线圈为螺线管形, 它只能在很小的空间范围内产生较均匀的射频场。这给章动NMR技术的应用造成一定困难。当然, 减小样品的体积可以改善核自旋体系感受到的射频场均匀度。但是, 这样会使信号强度大大下降, 因此不能从根本上解决问题。

本文提出一个三能级体系的脉冲序列(称为Z回波NMR), 如图1所示。它利用了二维傅里叶变换技术, 在 F_1 维上的投影即为Z回波NMR谱。用图1中的脉冲序列得到的Z回波NMR谱只与偶极或四极相互作用有关。

* 国家自然科学基金资助的课题。

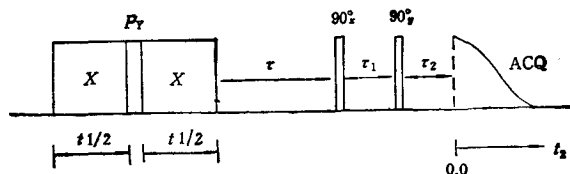


图1 本文讨论的脉冲序列 $T_1 \gg \tau \gg T_2$; $P_Y = 180^\circ$; $\tau_1 = 15.0 \mu s$; $\tau_2 = 17.0 \mu s$

二、理论分析

在静态强磁场中,射频场作用下,核自旋体系的哈密顿算符在旋转坐标系中可表示为

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

其中 $\mathcal{H}_{rf}$ 为射频场与核自旋体系之间的相互作用, $\mathcal{H}_{off}$ 为包括化学位移在内的偏离共振相互作用,而 $\mathcal{H}_D$ 和 $\mathcal{H}_Q$ 则为偶极和四极相互作用。

射频场的加入,使密度算符的演化与化学位移相互作用无关。这一结论在理论上和实验上已经得到充分肯定^[6,10]。这是因为在一般情况下有 $|\mathcal{H}_{rf}| \gg |\mathcal{H}_{off}|$, 因此可以忽略其影响。下面以自旋 $I = 1$ 孤立核体系为例进行计算。当然,由 $I = 1$ 得到的所有结论同样也适用于自旋 $I = 1/2$ 双核体系。

在自旋 $I = 1$ 核体系中,四极相互作用占据主导地位,因此我们在此只考虑(1)式中的 $\mathcal{H}_{rf}$ 和 $\mathcal{H}_Q$ 。用虚拟 $1/2$ 算符^[12]展开得(设不对称参数 $\eta = 0$)

$$\mathcal{H}_{rf} = -2\omega_{rf}I_{x1}, \quad (2)$$

$$\mathcal{H}_Q = -\frac{2}{3}\omega_Q I_{zz}, \quad (3)$$

其中

$$\omega_Q = \frac{3e^2qQ}{8I(2I-1)\hbar} (3\cos^2\theta - 1), \quad (4)$$

$Q_{cc} = e^2qQ/\hbar$ 称为四极耦合常数, θ 为电场梯度张量主轴与静磁场的夹角。对于粉末样品, θ 可以取 0 至 π 中的任意值。电场梯度张量主轴与磁场的夹角 θ 的概率为 $\sin\theta$ 。对所有 θ 积分即可得到著名的 Pake 线型^[13]。

在哈密顿算符(2),(3)式作用下,核自旋体系的密度算符将根据下式演化:

$$\rho(t) = U(t)\rho(0)U(t)^{-1}, \quad (5)$$

$$U(t) = D \cdot \exp\left[-i \int_0^t \mathcal{H}(t') dt'\right], \quad (6)$$

其中 D 为 Dyson 时序算符。

首先,宽度为 $t_1/2$ 的 $+X$ 脉冲作用于核自旋体系。密度算符由 $\rho(0) \propto I_{x1}$ 变为

$$\begin{aligned} \rho\left(\frac{1}{2}t_1\right) &= \exp\left[-\frac{1}{2}it_1(\mathcal{H}_{rf} + \mathcal{H}_Q)\right]\rho(0)\exp\left[\frac{1}{2}it_1(\mathcal{H}_{rf} + \mathcal{H}_Q)\right] \\ &= \sum_{p,i} a_{pi}I_{pi} \quad (p = y, z; i = 1, 2), \end{aligned} \quad (7)$$

其中

$$\begin{aligned} a_{y1} &= CS(S_+ + S_-), \quad a_{y2} = CS(C_+ - C_-), \\ a_{x1} &= S^2C_+ + C^2C_-, \quad a_{x2} = S^2S_+ - C^2S_-, \end{aligned} \quad (8)$$

$$\text{而} \quad C = \cos\left(\frac{1}{2}\beta\right), S = \sin\left(\frac{1}{2}\beta\right), \tan\beta = 2\omega_{rf}/\omega_Q$$

$$C_{\pm} = \cos\left(\frac{1}{2}\omega_{\pm}t\right), S_{\pm} = \sin\left(\frac{1}{2}\omega_{\pm}t\right),$$

$$\omega_{\pm} = (\omega_e \pm \omega_Q)/2, \omega_e = \sqrt{4\omega_{rf}^2 + \omega_Q^2},$$

然后是 P_Y 脉冲的作用。在此我们假设 P_Y 脉冲的作用为纯转动, 即在脉冲期间, 核自旋体系的内部相互作用不考虑。在这种条件下, 有

$$\begin{aligned} \rho\left(\frac{1}{2}t_1\right)_+ &= \exp(-i2\pi I_{Y1})\rho\left(\frac{1}{2}t_1\right)\exp(+i2\pi I_{Y1}) \\ &= a_{y1}I_{y1} + a_{y2}I_{y2} - a_{z1}I_{z1} - a_{z2}I_{z2}, \end{aligned} \quad (9)$$

接下来又是一个宽度为 $\frac{1}{2}t_1$ 的 +X 脉冲的作用

$$\begin{aligned} \rho(t_1) &= \exp\left[-\frac{1}{2}it_1(\mathcal{H}_{rf} + \mathcal{H}_Q)\right]\rho\left(\frac{1}{2}t_1\right)_+\exp\left[\frac{1}{2}it_1(\mathcal{H}_{rf} + \mathcal{H}_Q)\right] \\ &= a_{y1}\sum_{p,i}A_{pi}I_{pi} + a_{y2}\sum_{p,i}B_{pi}I_{pi} - a_{z1}\sum_{p,i}C_{pi}I_{pi} - a_{z2}\sum_{p,i}D_{pi}I_{pi} \end{aligned} \quad (10)$$

其中系数 A_{pi} , B_{pi} , C_{pi} 和 D_{pi} 可在文献[12]中查到。

在图 1 的脉冲序列中, 因为 $T_1 \gg \tau \gg T_2$, 所以在 t_1 时间内采集的信号是算符 I_{z1} 的期望值

$$\begin{aligned} S(t_1) &= \text{Tr}[I_{z1}\rho(t_1)]/\text{Tr}(I_{z1}^2) = a_{y1}A_{z1} + a_{y2}B_{z1} - a_{z1}C_{z1} - a_{z2}D_{z1} \\ &= -a_{y1}^2 + a_{y2}^2 - a_{z1}^2 + a_{z2}^2 = S_0(t_1) + S_1(t_1), \end{aligned} \quad (11)$$

$$\text{其中} \quad S_0(t) = -\sin^2\beta \cos\left(\frac{1}{2}\omega_Q t\right), \quad (12)$$

$$S_1(t) = \cos\beta \left[\sin^2\left(\frac{1}{2}\beta\right)\cos(\omega_+ t) + \cos^2\left(\frac{1}{2}\beta\right)\cos(\omega_- t) \right], \quad (13)$$

其中 $S_0(t)$ 和 $S_1(t)$ 分别为 Z 回波 NMR 信号的主项和次项。主项谱中心位于零频处, 并且强度比次项谱大得多。而次项谱的中心在 $\pm\omega_{rf}$ 附近。在一般条件下, $2\omega_{rf} > \omega_Q$, 主项谱和次项谱是分离的, 因此我们可以利用主项谱来获得有用的参数。

上式表明, 用图 1 中的脉冲序列得到的二维傅里叶变换谱在 F_1 维的投影是一个纯四

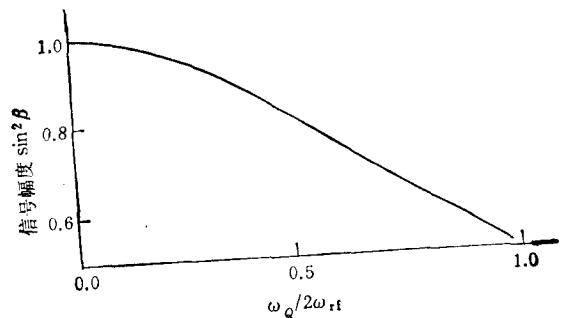


图 2 Z 回波 NMR 谱的幅度 $\sin^2\beta$ 随参数 ω_Q/ω_{rf} 变化的情况

极谱。当 $\omega_Q/\omega_{rf} \ll 1$ 时,为 Pake 线型,只是谱的宽度被压缩了一倍。由于信号的幅度 $\sin^2\beta$ 依赖于参数 ω_Q/ω_{rf} ,因此 Z 回波 NMR 谱与 Pake 线型略有差别。图 2 示出 $\sin^2\beta$ 随参数 ω_Q/ω_{rf} 变化的曲线。

三、计算机模拟

在获得计算机模拟谱时,首先将密度算符和哈密顿算符用角动量算符展开,表示为矩阵形式,然后用数值方法将体系的哈密顿算符对角化,再按照(5),(6)和(11)式进行计算。由于是计算粉末谱,(11)式必须对空间取向角进行积分。积分间隔为 1° 。图 3 显示 Z 回波 NMR 粉末谱受偏离共振强度的影响。

在常规的 NMR 中,如果偏离共振强度 $\Delta\omega \neq 0$,则粉末谱的中心将移至频率 $\Delta\omega/2\pi$ 处。这就是偏离共振(包括化学位移)对 NMR 谱的影响。但是,在 Z 回波谱中,只要满足 $\Delta\omega/\omega_{rf} \ll 1$,则偏离共振的影响并不大,只是产生很小的零频峰。这并不影响 Pake 线型中的特征部分,如“肩”和“奇点”等。从图 3 中可知,只有当 $\Delta\omega$ 较大时,偏离共振的影响才比较明显。

P_Y 脉冲的倾倒角和位相对 Z 回波 NMR 粉末谱的影响如图 4 所示。

由图 4 可以看出,Z 回波 NMR 方法对 P_Y 脉冲的倾倒角要求不严格。偏离 180° 越大,谱的强度越小。即脉冲的倾倒角只影响谱的信噪比,而不引起谱失真。相对而言,Z 回波 NMR 对 P_Y 脉冲的位相要求较严,因此在谱仪的调整中应予以重视。

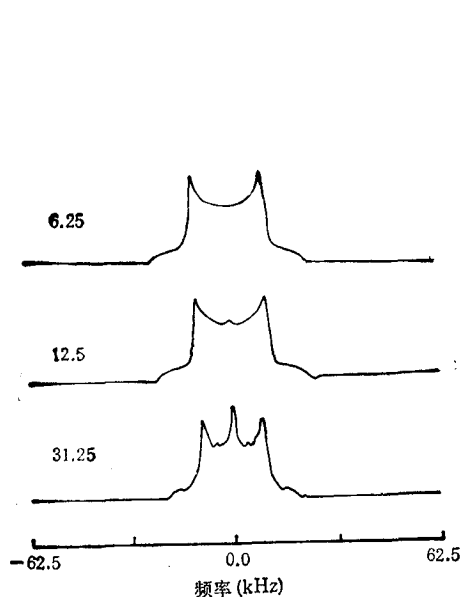


图 3 Z 回波 NMR 粉末谱随偏离共振强度(示于各谱图的左边,单位为 kHz)变化的情况 $\omega_{rf}/2\pi = 125.0\text{kHz}$; $Q_{cc} = 250.0\text{kHz}$

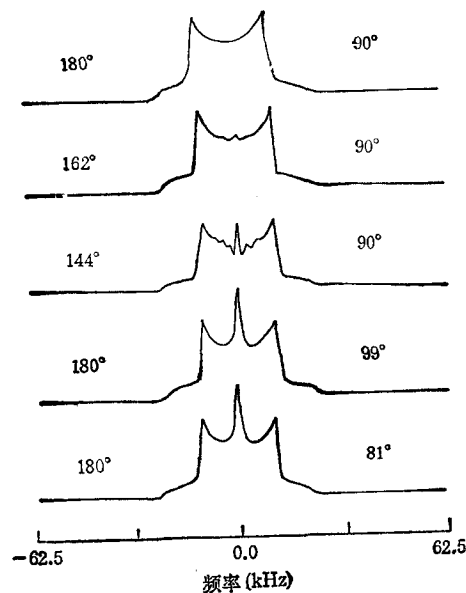


图 4 P_Y 脉冲的倾倒角和位相(分别列于各谱图的左、右边)对 Z 回波 NMR 粉末谱的影响情况 $\omega_{rf}/2\pi = 125.0\text{kHz}$; $Q_{cc} = 250.0\text{kHz}$

四、实验结果与讨论

实验是在 BRUKER 公司制造的 MSL-300 高功率 NMR 谱仪上进行的。 ^1H 和 ^2D

的共振频率分别为 300.13MHz 和 46.073MHz. 作谱时采用图 1 所示的脉冲序列, 样品为半水石膏(^1H , 孤立 $I = 1/2$ 双核体系)与氘代有机玻璃(^2D , 孤立 $I = 1$ 核体系)粉末.

二维谱向 F_2 投影为常规的 NMR 谱. 它一般因化学位移各向异性的作用而变得特征不明显. 虽然在本文使用的样品中, 化学位移各向异性较小, 对常规的 NMR 谱的影响不大. 但是在许多三能级体系中, 例如 ^{13}C - ^{13}C , ^{19}F - ^{19}F 等等, 化学位移各向异性的影响变得十分明显^[6]. 这时要得到纯偶极或四极谱, 本文提出的 Z 回波 NMR 是一个有效手段. 因此, 在这里我们主要对 F_1 维投影谱感兴趣. 从前面的理论分析知道, 它应该显示出近似的 Pake 线型.

图 5 示出氘代有机玻璃中 CD_3 基团的 ^2D 核 Z 回波 NMR 谱. 很明显, 它近似为一个 Pake 线型, 从实验上证明了(12)式的正确. 位于频率 $\pm \omega_{\text{rf}}$ 附近的强度较弱的信号是次项谱.

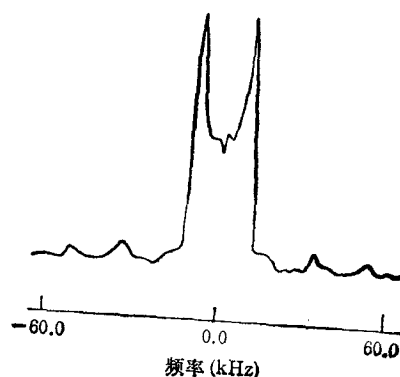
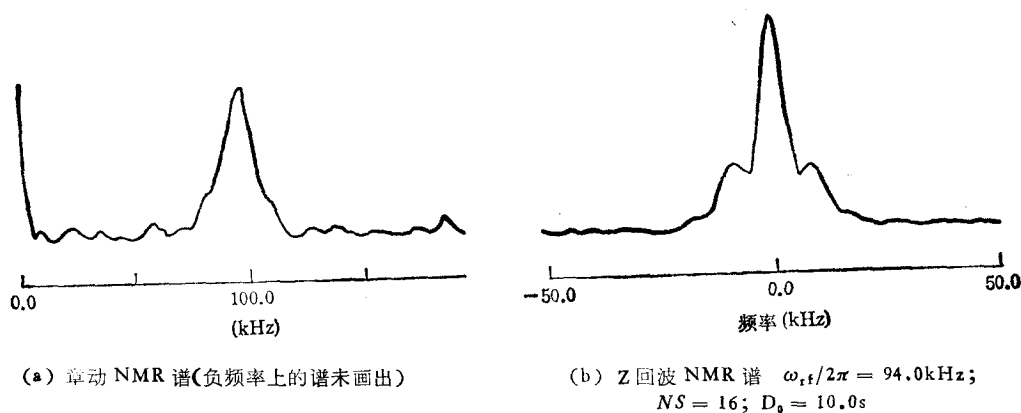


图 5 氘代有机玻璃粉末样品中 CD_3 基团的 ^2D 核 Z 回波 NMR 谱 射频场强度 $\omega_{\text{rf}}/2\pi = 41.6$ kHz; 累加次数 $NS = 32$; 循环时间 $D_0 = 1.0\text{s}$

Z 回波 NMR 谱受射频场非均匀性的影响大大小于章动 NMR 谱. 这一结论在实验



(a) 章动 NMR 谱(负频率上的谱未画出)

(b) Z 回波 NMR 谱 $\omega_{\text{rf}}/2\pi = 94.0\text{kHz}$; $NS = 16$; $D_0 = 10.0\text{s}$

图 6 半水石膏粉末样品中 ^1H -NMR 谱

上由半水石膏粉末样品的 ^1H -NMR 谱得到证实, 如图 6 所示. 图 6(a) 为章动 NMR 谱. 由于射频场非均匀性的影响, 章动 NMR 谱变得特征很不明显, 与 Pake 谱相差甚远. 而用本文建议的 Z 回波 NMR 方法得到的谱受射频场非均匀性的影响相对小得多, 如图 6(b) 所示. 它与 Pake 线型十分接近. 图 6 中位于零频处的尖峰为吸附在石膏晶粒表面的水分子 ^1H 的信号.

以上我们从理论和实验上证实了用 Z 回波 NMR 方法可以得到纯偶极或纯四极粉末谱. 在三能级体系中, Z 回波 NMR 谱近似为 Pake 线型. 该线型和章动 NMR 一样, 与化学位移各向异性无关. 而且该方法能补偿射频场非均匀性对谱型的增宽作用, 使得它的

实用性大大增加。作者相信,在存在化学位移各向异性时(作者证明过^[10],存在异核偶极相互作用也一样),本文提出的Z回波NMR方法将是获得纯偶极或纯四极谱的重要手段之一。

- [1] P. J. Bray, F. Bucholtz, A. E. Geissberger and I. A. Harris, *Nuclear Instrum. Methods*, **199**(1982), **1**.
- [2] P. T. Inhlfield, A. A. Jones, R. P. Lubianez and J. F. O'Gara, *Macromolecules*, **14**(1981), 288.
- [3] H. W. Spiess, *Colloid Polym. Sci.*, **261**(1983), 193.
- [4] J. S. Waugh, L. Huber and U. Haebleren, *Phys. Rev. Lett.*, **20**(1968), 180.
- [5] M. Matti Maricq and J. S. Waugh, *J. Chem. Phys.*, **70**(1979), 3300.
- [6] C. S. Yannoni and R. D. Kendrick, *J. Chem. Phys.*, **74**(1981), 747.
- [7] A. Samoson and E. Lippmaa, *Chem. Phys. Lett.*, **100**(1983), 205.
- [8] A. Trokiner, P. P. Man, H. Theveneau and P. Papon, *Solid State Commun.*, **55**(1985), 929.
- [9] 李颀颀、王东生、邬学文, *物理学报*, **37**(1988), 1018.
- [10] Li Gengying and Wu Xuewen, *Chem. Phys. Lett.*, **168**(1990), 518.
- [11] Li Gengying and Wu Xuewen, *Chem. Phys. Lett.*, **174**(1990), 309.
- [12] S. Vega and A. Pines, *J. Chem. Phys.*, **66**(1977), 5624.
- [13] G. E. Pake, *J. Chem. Phys.*, **16**(1948), 327.

Z ECHO NMR POWDER SPECTRUM OF THREE-LEVEL SYSTEMS

LI GENG-YING WU XUE-WEN

Analytical Center, East China Normal University, Shanghai, 200062

(Received 12 December 1990)

ABSTRACT

A Z echo NMR pulse sequence is proposed for using in measurement of pure dipole or quadrupole spectrum. The Z echo NMR powder lineshape is not only independent of chemical shielding anisotropy but also, under strong radio-frequency field condition, independent of rf field inhomogeneity. This method is superior obviously to nutation NMR technique. The conclusions were analyzed theoretically and confirmed by experimental results.

PACC: 7660