

固态磁共振中提高四极核检测灵敏度的有效方法*

李 颀 颖

(华东师范大学分析测试中心, 上海 200062)

(1993 年 9 月 27 日收到)

提出用多个单脉冲来激发四极核的磁共振信号, 可以显著地提高谱线的信噪比, 并对该方法在核磁共振与核四极共振中的应用详细地进行了讨论。

PACC: 7660

1 引 言

在磁共振中, 谱线的检测灵敏度一直是个最主要的难题。灵敏度的一点提高, 会极大地拓展磁共振在科学研究上的应用范围。目前, 提高谱线的检测灵敏度办法一般有两类。一类是增加核自旋的极化度, 例如降低样品的温度, 提高外磁场的强度和极化转移^[1]等。另一类是在信号相干累加时有效地利用观测时间。显然, 前一种方法在某些实验条件下受到限制。因此本文从后一方面着手。

在信号相干累加时有效地利用观测时间中, Ernst 等通议用一优化倾倒角^[2]

$$\cos \theta_{opt} = \exp(-D_0/T_1) \quad (1)$$

脉冲来激发核自旋, 进行信号的相干累加(式中 D_0 为累加过程中的脉冲序列重复时间, T_1 是核自旋-晶格弛豫时间, 当 $\theta = 90^\circ$ 时, D_0 一般取 $3-5T_1$), 在固定的总实验时间内, 与 $\theta = 90^\circ$, $D_0 = 5T_1$ 相比, 其信噪比 S/N 可提高近 1.6 倍。这 1.6 倍的 S/N 增加是非常宝贵的, 然而对于某些实验, 就显得不足。而且在固体样品中, 一般存在 T_1 的各向异性。用 Ernst 优化倾倒角脉冲, 常常会给谱线强度带来严重的失真。

那么用自旋锁定-自旋回波脉冲序列^[3]是否能够解决问题呢? 在许多情况下回答是肯定的。但是并不是所有样品的核体系都能产生回波^[3]。因此, 我们认为, 在某些实验中(如核四极共振), 用自旋锁定-自旋回波技术来提高信噪比并不是一种好的方法。

另外还有一些手段^[4], 例如用组合脉冲技术^[5]对于提高灵敏度也有一些效果^[6-8], 但是谱线的信噪比提高不多, 并且脉冲序列的参数设置要求比较严格。

本文在此提出一种简单有效的多单脉冲方法, 对提高四极核谱线的检测灵敏度异常有效。并且得到的谱线失真很小。下面先介绍该方法的原理, 然后讨论此技术在核磁共

* 上海市科学技术委员会“青年科技启明星计划”和国家教育委员会资助的课题。

2 基本原理

本文建议的脉冲序列可表示为: $[-P - t_d - \text{ACQ}]_n - D_0$, 其中激发脉冲 P 的倾角定义为 $P = \omega_1 t_w$ (t_w 是脉冲宽度, ω_1 为射频场强度, 在此脉冲序列中一般取 $P \ll \pi/2$), t_d 为谱仪的死时间。在激发脉冲 P 作用后, 经 t_d 时间等待谱仪接收系统恢复正常后开始采集 (ACQ) 整个 FID 数据。这一过程循环 n 次, 然后再进行一次 D_0 延迟 (通常 D_0 取 $3-5T_1$)。它的可行性基于以下条件: 在固态磁共振体系中, 核自旋的横向弛豫时间 T_2 一般远小于纵向弛豫时间 T_1 , 因此在 T_1 效应出现以前, 激发脉冲可以重复许多次。信号的采集是在每个脉冲结束后进行的。可见经过 n 次采样后测量的信号强度将得到大大增强。这个脉冲序列的原理可以用矢量模型作简单的描述: 在热平衡态, 核自旋的磁化矢量 M_0 与旋转坐标系的 z 轴平行。在第一个 P 脉冲的作用后, M_0 将被转过 P 角度, 它在旋转坐标系 xy 平面的投影为 $M_0 \sin P$, 如果我们选择采样时间 $T_1 \gg \text{ACQ} \gg T_2$, 那么在采样结束后第二个脉冲之前只有磁化矢量的纵向分量 $M_0 \cos P$ 存在。然后第二个 P 脉冲又将剩余的纵向磁化矢量从 $+z$ 轴方向转到 xy 平面进行检测。如此类推, 我们可以得到经过 n 个 P 脉冲激发后, 获得的信号强度为

$$I_n = M_0 \sin P \sum_{i=1, n} \cos^{(i-1)} P \quad (2)$$

当然, 经过 n 次相干累加, 噪声亦增加 $n^{1/2}$ 倍。因此, 与单次激发 (脉冲角度仍为 P) 比较, 检测信噪比的增强因子为

$$E = n^{1/2} \sum_{i=1, n} \cos^{(i-1)} P \quad (3)$$

从上式可知, 增强因子 E 取决于激发脉冲的个数 n 和倾角 P 。

3 应用

3.1 核磁共振中半整数四极核中心跃迁粉末谱的测量

近年来, 固态核磁共振 (NMR) 中半整数四极核体系的中心跃迁得到了广泛的研究^[9,10]。测量中心线, 能够获得有关分子结构与动态方面的丰富信息^[11,12]。通常中心跃迁不受四极相互作用的一级效应 ω_Q 影响, 因此谱线的线宽比较窄, 很容易检测。通过测量四极相互作用二级效应对中心线的增宽作用, 可以得到四极耦合常数 Q_c 和不对称参量 η 。然而, 中心跃迁对射频场的响应是十分复杂的。它不仅取决于施加的射频场强度 ω_1 , 而且还依赖于四极相互作用的一级效应 ω_Q ^[9]。如果样品中有两种或两种以上的化学不等价核, 那么 NMR 信号强度将出现严重的失真。为了消除这种失真, 必须用很小倾角的脉冲来激发核自旋^[13]。显然, 这将极大地降低信号的 S/N 。因为粗略地讲, 当用一 P 脉冲激发核自旋时, 得到的信号强度正比于 $\sin P$ 。用 Ernst 优化倾角方法在此不适合。原因除了存在 T_1 各向异性效应外, 还由于优化后的脉冲角度仍嫌大, 不足以克服谱

线的失真。但是用本文提出的多单脉冲方法,就能够解决 S/N 低的问题,并且谱线的失真很小。

图 1 给出了本文提出的多单脉冲序列在孤立自旋 $I = 3/2$ 核中心跃迁上的激发带宽曲线。纵轴表示的中心跃迁磁化矢量强度定义为

$$\langle I_y^{23} \rangle = \text{Tr}[I_y^{23} \cdot \rho(0)] / \text{Tr}[(I_y^{23})^2] \quad (4)$$

式中 I_p^r ($p = x, y, z; r, s = 1, 2, 3, 4$) 是虚拟 $1/2$ 算符^[14], 而 $\rho(0)$ 为密度矩阵的初始值。从图中可以看出,随着脉冲个数 n 的增加,信号强度也得到提高。当然激发带宽亦逐渐变窄。这主要是由于在脉冲作用期间,四极相互作用一级效应的影响。但是这并不是一个严重的问题,因为在实验上可以将激发脉冲的角度设置得很小。

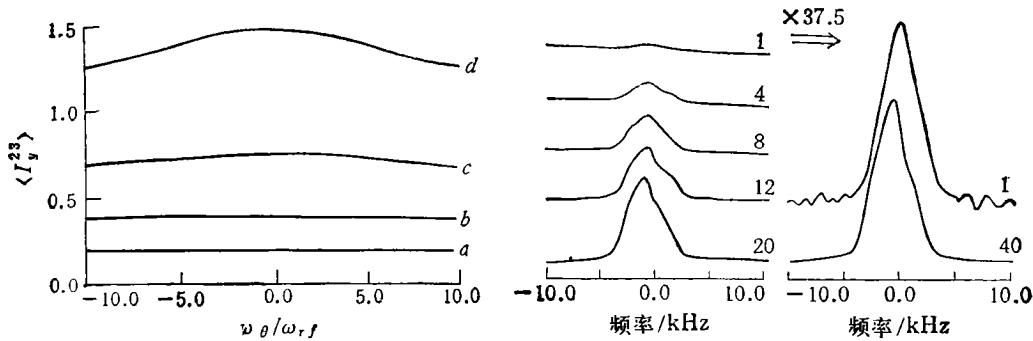


图 1 多单脉冲序列在孤立 $I = 3/2$ 核中心跃迁上的激发带宽。曲线 a 为 $n = 1$; 曲线 b 为 $n = 2$; 曲线 c 为 $n = 4$; 曲线 d 为 $n = 8$ 。在计算机模拟时, $t_p = 1.0 \mu s$, $\omega_1/2\pi = 31.25 \text{ kHz}$

图 2 (40%)NaCl + (60%)NaNO₂ 混合粉末中 ^{23}Na 核中心跃迁的实验谱。激发脉冲的个数 n 作为参数示于各谱图的右边。图中右上角的谱是 $n = 1$ 的放大图

实验是在德国 BRUKER 公司制造的 MSL-300 超导磁共振谱仪上进行的。钠 ($^{23}\text{Na}, I = 3/2$) 核的共振频率是 79.387 MHz 。射频场强度 $\omega_1/2\pi = 25.0 \text{ kHz}$ (对应的 90° 脉冲宽度为 $10.0 \mu s$)。激发脉冲的宽度取 $0.7 \mu s$, $D_0 = 20.0 \text{ s}$, 每张谱的测量时间约为 80 s 。样品为 (40%) NaCl + (60%) NaNO₂ 混合粉末。实验结果如图 2 所示。

在 NaCl 中, 四极相互作用因晶格的立方对称性而消失。而在 NaNO₂ 样品中, $Q_{cc} = 1.1 \text{ MHz}, \eta = 0.1^{[9]}$ 。因此在实验用的混合粉末中, ω_Q 覆盖了 0 到 275 kHz 频率范围。因为实验用的脉冲宽度很窄, 所以当 $n = 1$ 时得到的是不失真的粉末谱型(为了清楚起见, 我们把谱放大 37.5 倍并示于图中的右上角)。随着 n 的加大, 谱线的强度很快地增加, 但是谱线的线性则基本保持不变(即使 $n = 40$, 谱线的失真也很小)。因此, 图 2 的实验结果证明了本文提出的多单脉冲技术能够在失真很小的条件下极大地增强中心跃迁的探测灵敏度。

3.2 ^{14}N 远程核四极共振信号的检测

^{14}N 远程核四极共振 (NQR) 信号^[15]十分微弱, 这不仅是因为它的 NQR 频率较低(一般在几万赫兹至几兆赫兹范围), 而且还有以下几方面的原因。(1)被测样品与探头的射频线圈是分离的, 并有一定的距离 (10 cm 左右); (2)为便于检测远程 NQR 信号, 射频

线圈通常设计成平面螺旋状,因此不同空间位置的¹⁴N核自旋所感受到的射频场强度是不一样的。在这两种情况下,射频脉冲的激发效率都很低,因为样品中只有很小部分核自旋感受到的脉冲倾角为 $\pi/2$ 。

在远程 NQR 中,我们常常关心的是信号的灵敏度,而对谱线的线型并不要求作准确的测量。目前一般采用自旋锁定——自旋回波 (SLSE) 技术^[2]。但是,第一,由于在远程 NQR 中射频场存在严重的非均匀性。被测样品中只能有部分核自旋满足产生回波的最佳条件,偏离最佳条件的核自旋回波信号强度将急剧下降。第二,远程 NQR 信号一般在偏离共振条件下强度最大^[4],这时回波的会聚效果更差。第三,由于远程 NQR 的射频线圈为平面状,所以它产生的射频场强度较弱,通常只有几千赫兹,这样 $\pi/2$ 脉冲宽度将达到几十微秒甚至更大。对于不同空间位置的核自旋,回波信号的最大值出现的时间有可能因有限脉冲宽度效应^[5,16]而不同。将多个回波累加后效果很可能不好。第四,也是最重要的,并不是所有样品的¹⁴N核体系都能产生回波^[3]。实验证明对于不对称参量 $\eta \approx 0$ 的¹⁴N-NQR体系,用 $(P_0)_{x-1} - (P_1)_{x,y}$ 脉冲序列不能产生回波。综上所述,我们认为,在远程 NQR 实验中,为了提高信噪比,用自旋锁定-自旋回波技术并不是一种好的方法。然而,用本文在此提出的多单脉冲激发手段,对提高¹⁴N远程 NQR 谱的灵敏度很有效。

本文该部分的实验是在自己研制的¹⁴N脉冲傅里叶变换 NQR 谱仪^[17]上进行的。射频脉冲的输出功率为 100W,在双平面线圈(近似于亥姆赫兹线圈,内外径分别为 5 和 10cm,每个线圈绕 10 匝,两线圈间距 10cm)内紧靠近线圈的附近产生的射频场强度约为 6kHz,样品是亚硝酸钠(NaNO2)粉末,置于一直径 10cm,高 1.2cm 的圆柱体容器内。实验时,气温大约是 300K。每点采样的时间间隔是 28.0 μ s,采样点 256 点。激发脉冲的宽度设置为 35 μ s(对应的脉冲倾角约为 $\pi/4$), $t_d = 160\mu$ s, $D_0 = 0.5$ s。

亚硝酸钠中¹⁴N核可以观测到两条谱线,其频率分别为 $\nu_- = 3.60$ MHz 和 $\nu_+ = 4.65$ MHz。图 3 示出的是对 ν_- 谱线进行实验的结果。该样品中¹⁴N核的 $T_1 \approx 100$ ms,因此在每次采集 FID 数据时自旋-晶格弛豫时间的作用可以忽略。从谱图中可以看到,随着激发脉冲的个数 n 的增加,谱线的信噪比有显著的提高。当 $n = 1$ 时,得到的信噪比 $S/N \approx 6$,总测量时间为 $D_0 + n \times (\text{采集一个 FID 的时间}) = 507$ ms。而当 $n = 16$ 和

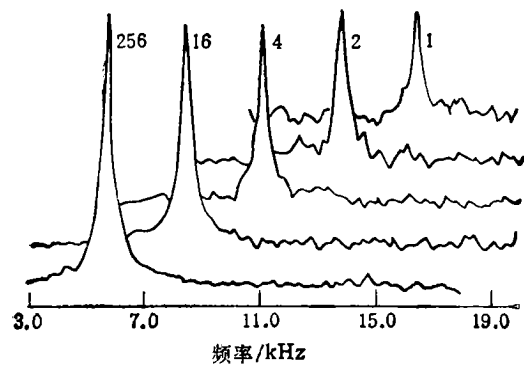


图 3 亚硝酸钠中¹⁴N远程 NQR 谱(ν_-)随激发脉冲个数变化的情况。共振频率 SF = 3.60MHz

256 时, S/N 分别是 17 和 31, 总检测时间则分别为 612ms 和 2292ms。可以看出, 对 $n = 16$, 总测量时间比 $n = 1$ 时增加并不多, 然而 S/N 却提高近 2 倍。因此只要适当地选择激发脉冲的个数 n , 就能够显著地提高 ^{14}N 远程 NQR 谱的信噪比。

4 讨 论

以上我们从实验方面证实了本文讨论的脉冲序列对于提高固态磁共振信号的信噪比有明显的效果。在半整数四极核中心跃迁体系中, 该脉冲序列能够在不失真的条件下极大地提高谱线的检测灵敏度。在 ^{14}N 的远程 NQR 谱线探测中, 由于平面线圈产生的射频场存在严重的非均匀性, 经过一个脉冲作用后, 残余的磁化矢量会比 $M_0 \cos P$ 大得多, 所以用此方法得到的 S/N 增强因子 E 会比(3)式描述的大。不仅如此, 实验上我们发现该方法对常规 NQR 谱(用螺线管线圈)的灵敏度增强亦有一定的效果。由于激发脉冲的角度没有严格地限制(实验中取 P 从 $10^\circ - 60^\circ$), 因此它的设置非常简单。实验证明该脉冲序列与偏离共振效应^[4]结合, 是提高 ^{14}N 远程 NQR 谱线信噪比的有效方法。另外, 本文的思想也可用于 ^{13}C 核的测量之中, 因为此核的 T_1 通常很长, 有时又不期望进行交叉极化实验(交叉极化会给谱线带来强度失真)。

- [1] 裘祖文、裴奉奎, 核磁共振波谱, (科学出版社, 北京 1989).
- [2] R. A. Marino and S. M. Klainer, *J. Chem. Phys.*, **67**(1977), 3388.
- [3] D. Ya Osokin, V. L. Ermakov, R. H. Kurbanov and V. A. Shagalov, *Proc. XI ISNQRS*, Pt:35, King's College London, July, (1991).
- [4] 李颀颖、蒋瑜、邬学文, 波谱学杂志, **10**(1993), 165.
- [5] M. H. Levitt and R. Freeman, *J. Magn. Reson.*, **33**(1979), 473.
- [6] Li Gengying, Jiang Yu and Wu Xuewen, *Chem. Phys. Lett.*, **202** (1993), 82.
- [7] Li Gengying, Xu Liang and Wu Xuewen, *Magn. Reson. Chem.*, **31**(1993), 656.
- [8] Li Gengying and Wu Xuewen, *Chem. Phys. Lett.*, **204** (1993), 529.
- [9] A. Samoson and E. Lippmaa, *Chem. Phys. Lett.*, **100**(1983), 205.
- [10] 李颀颖、王东生、邬学文, 物理学报, **37**(1988), 1018.
- [11] A. Trokiner, P.P. Man, H. Theveneau and P. Papon, *Solid State Commun.*, **55**(1985), 929.
- [12] A. P. M. Kentgens, J. J. M. Lemmens, F. M. M. Geurts and W. S. Veeman, *J. Magn. Reson.*, **71** (1987), 63.
- [13] F. M. M. Geurts, A. P. M. Kentgens and W. S. Veeman, *Chem. Phys. Lett.*, **120**(1985), 206.
- [14] S. Vega and A. Pines, *J. Chem. Phys.*, **66**(1977), 5624.
- [15] T. Hirschfeld and S. M. Klainer, *J. Molec. Struct.*, **58**(1980), 63.
- [16] M. Bloom, J. H. Davis and M. I. Valic, *Can. J. Phys.*, **58**(1980), 1510.
- [17] 李颀颖、蒋瑜、吴先球、邬学文, 波谱学杂志, 待发表.

AN EFFECTIVE METHOD FOR SIGNAL ENHANCEMENT IN SOLID-STATE MAGNETIC RESONANCE SPECTROSCOPY

LI GENG-YING

(*Analytical Center, East China Normal University, Shanghai 200062*)

(Received 27 September 1993)

ABSTRACT

That the multiple single pulse excitation method proposed in the present article can largely increase the signal-to-noise ratio of the solid-state magnetic resonance spectroscopy is analyzed and confirmed experimentally. In addition, the application of this technique to the measurements of the central lines of half-integer quadrupole nuclei and ^{14}N remote nuclear quadrupole resonance spectra is also discussed in detail.

PACC: 7660