

固体核磁共振中旋转回波激发的研究*

李 夔 颖 徐 学 诚

(华东师范大学分析测试中心, 上海 200062)

(1994年9月15日收到)

本文提出的旋转回波脉冲序列具有激发带宽适中, 实验参数调整简单的特点, 可广泛应用于固体样品的核磁共振谱测量中。理论计算和实验结果表明它比传统的双 90° 回波序列的激发效果好。

PACC: 7660

1 引 言

由于固体样品内部存在较强的偶极或四极相互作用, 其核磁共振 (NMR) 谱覆盖了很大的频率范围, 所以在常规谱线测量中, 一般要用到回波脉冲序列。但是原始的两脉冲回波序列^[1] ($90^\circ - \tau_1 - 90^\circ - \tau_2 - \text{采样}$) 虽然克服了谱仪“死时间”的影响, 然而却加重了有限脉冲宽度效应^[2]给谱线带来的失真。目前用于固体谱线测量的方法之一是组合脉冲四极回波^[3]和组合脉冲魔术回波^[4]序列。它们基本上能够在一般实验室条件下获得失真很小的 NMR 谱线, 但是, 它们使用的脉冲个数较多, 并且各个脉冲参数(幅度与相位等)的调节要求比较严格。

本文提出一称为“旋转回波”的脉冲序列, 如图 1 所示, 它形式上与作者在文献 [57] 中提出的“2D Rotasy echo NMR”脉冲序列相似。

该脉冲序列产生回波的原理可以用经典矢量模型来粗略地解释: 在 τ_1 期间, 一对 $\pm x$ 脉冲将产生纵向回波(亦称“Z回波”^[6]或者“旋转回波”), 即如果不考虑内部相互作用的影响, 磁化矢量在 $\pm x$ 脉冲作用下从平衡态 $+x$ 方向又回到原来位置。对于内部相互作用强度为 $\omega_{int}/2\pi$ (以 Hz 为单位) 的核自旋对应的宏观磁化矢量 M_0 , 它将在 $\pm x$ 脉冲作用下分散成两部分 M_1 和 M_2 , 如图 2(b)所示, M_1 与 M_2 之间的夹角 $\phi = 1/2\omega_{int}\tau$ 。为方便起见, 我们假设在常规谱测量时 $\tau_m = 0$, 因此后面的 θ , (设 $\theta = 90^\circ$) 脉冲将 M_1 和 M_2 转到 xy 平面如图 2(c)的位置, 并于 $\tau_2 \approx 1/2\tau_1$ 时刻产生一回波, 如图 2(d)所示。当然, 要定量地描述这个回波序列, 需作进一步的分析计算。

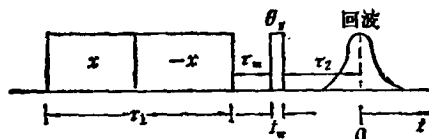
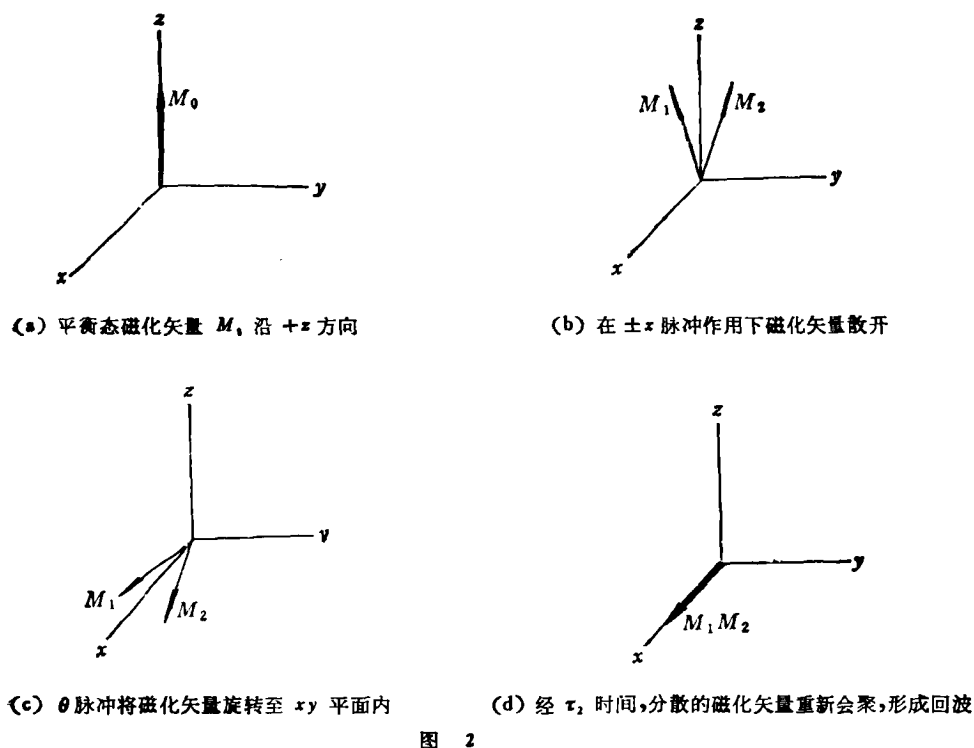


图1 旋转回波脉冲序列示意图 在进行常规谱测量时, τ_m 可置为零, 但这并不是必要的

* 上海市科学技术委员会“青年科技启明星计划”基金资助的课题。



2 理 论

量子数 $I = 1$ 核自旋体系 (如 ^2D , ^{14}N 等) 的谱线测量不仅对于研究各类材料的结构与动态过程具有十分重要的意义^[7], 而且它们的 NMR 粉末谱非常宽^[8], 因此对它们的计算结果在固体 NMR 中有一定的普遍性。

考虑 $I = 1$ 核自旋在射频场作用下, 在旋转坐标系里自旋哈密顿算符可近似表示为

$$H = H_{rf}(t) + H_Q, \quad (1)$$

式中 H_{rf} 是射频场与核自旋之间的 Zeemann 相互作用, 在 τ_1 期间

$$H_{rf}(t) = \begin{cases} -\omega_{rf} I_x & (1/2\tau_1 \geq t > 0), \\ +\omega_{rf}^* I_x & (\tau_1 \geq t > 1/2\tau_1), \end{cases} \quad (2)$$

而 H_Q 是四极相互作用的久期项

$$H_Q = \omega_Q(3I_z^2 - I^2)/3, \quad (3)$$

式中

$$\omega_Q = \frac{e^2 q Q}{4I(2I-1)\hbar} \{1 - \sin^2 \beta [1 + 1/2(1 - \eta \cos^2 \alpha)]\}. \quad (4)$$

欧拉角 $(\alpha, \beta, 0)$ 表示了静态强磁场 H_0 在主轴系中的取向。

(1) 式可用 Vega 和 Pines 提出的虚拟 $1/2$ 算符^[9]展开:

$$H = -2\omega_{rf}(t)I_{x1} + 2\omega_D(I_{x2} - I_{y2})/3. \quad (5)$$

在图 1 所示的脉冲序列作用下, 自旋密度算符将根据下式演化:

$$\begin{aligned} \rho(t) &= U(t)\rho(0)U(t)^{-1}, \\ U(t) &= D \cdot \exp \left[-i \int_0^t H(t^*) dt^* \right], \end{aligned} \quad (6)$$

D 为 Dyson 时序算符。为了计算(6)式, 需对(5)式进行对角化。完成这一过程的是下列转动算符:

$$\begin{aligned} U_{x2}(\theta) &= \exp(i\theta I_{x2}), \\ \theta &= \tan^{-1}(2\omega_{rf}/\omega_D). \end{aligned} \quad (7)$$

具体到本文讨论的脉冲序列。在 $+x$ 脉冲作用后, 密度算符由初始值 I_{x1} 变为

$$\rho(1/2\tau_1) = \sum_{p,i} a_{pi}(1/2\tau_1) I_{pi} \quad (p = x, y; i = 1, 2). \quad (8)$$

展开系数是

$$\begin{aligned} a_{y1} &= CS[S_+ + S_-], \\ a_{y2} &= CS[C_+ - C_-], \\ a_{x1} &= S^2 C_+ + C^2 C_-, \\ a_{x2} &= S^2 S_+ - C^2 S_-, \end{aligned} \quad (9)$$

而

$$\begin{aligned} C &= \cos(1/2\theta), \quad S = \sin(1/2\theta), \\ C_{\pm} &= \cos(\omega_{\pm}t), \quad S_{\pm} = \sin(\omega_{\pm}t), \\ \omega_{\pm} &= 1/2(\omega_E \pm \omega_D), \quad \omega_E = \sqrt{4\omega_{rf}^2 + \omega_D^2}. \end{aligned} \quad (10)$$

类似地, 施加一强度为 ω_{rf}^* 的 $-x$ 脉冲将使密度算符变为

$$\rho(\tau_1) = \sum_{p,i} X_{pi} I_{pi}, \quad (11)$$

此处的展开系数为

$$|X_{y1}X_{y2}X_{x1}X_{x2}| = |a_{y1}a_{y2}a_{x1}a_{x2}| \cdot \begin{vmatrix} A_{y1} & A_{y2} & A_{x1} & A_{x2} \\ B_{y1} & B_{y2} & B_{x1} & B_{x2} \\ C_{y1} & C_{y2} & C_{x1} & C_{x2} \\ D_{y1} & D_{y2} & D_{x1} & D_{x2} \end{vmatrix}, \quad (12)$$

而

$$\begin{vmatrix} A_{y1} & A_{y2} & B_{y1} & B_{y2} \\ C_{x1} & D_{x1} & C_{x2} & D_{x2} \\ A_{x1} & A_{x2} & B_{x1} & B_{x2} \\ D_{y2} & D_{y1} & C_{y2} & C_{y1} \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} C^{*2} & S^{*2} & 0 & 0 \\ S^{*2} & C^{*2} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & C^*S^* & C^*S^* \\ 0 & 0 & C^*S^* & C^*S^* \end{vmatrix} \cdot \begin{vmatrix} C_+^* & -S_+^* & S_+^* & C_+^* \\ C_-^* & S_-^* & -S_-^* & C_-^* \\ S_+^* & -C_+^* & -C_+^* & -S_+^* \\ S_-^* & C_-^* & C_-^* & -S_-^* \end{vmatrix}. \quad (13)$$

假设 $\tau_m = 0$, $\theta = 90^\circ$, 由于(11)式中 I_{y1} 和 I_{y2} 两项在 θ 脉冲的作用后产生的仅是 FID 信号部分, 在计算回波时可忽略, 因此对回波有贡献的只有 I_{x1} 和 I_{x2} 项, 它们在 θ 脉冲作用下变为

$$\rho(\tau_{1+}) = X_{s1}I_{s1} - X_{s2}I_{s2}, \quad (14)$$

然后在四极哈密顿算符作用下, (14) 式变为

$$\begin{aligned} \rho(\tau_1 + \tau_2) = & I_{s1}(X_{s1}\cos\omega_Q\tau_2 + X_{s2}\sin\omega_Q\tau_2) \\ & - I_{s2}(X_{s2}\cos\omega_Q\tau_2 - X_{s1}\sin\omega_Q\tau_2). \end{aligned} \quad (15)$$

(15) 式形式上比较复杂。我们假设 $\pm x$ 脉冲的强度相等, 即 $\omega_{rf}^* = \omega_{rf}$, 并且 $\omega_{rf} \gg \omega_Q$, 则

$$\rho(\tau_1 + \tau_2) = I_{s1}\cos\omega_Q(\tau_1 - \tau_2) - I_{s2}\cos\omega_Q(\tau_1 - \tau_2). \quad (16)$$

可见, 当 $\tau_2 \sim 1/2\tau_1$ 时, 密度算符 I_{s1} 项的系数达到最大, 出现回波峰值。对于自旋 $I = 1/2$ 的固体偶极体系, 也可证明回波最大值仍出现于 $\tau_2 \sim 1/2\tau_1$ 处。若考虑 θ , 脉冲的宽度(记为 t_w), 则回波峰值将出现在时刻 $\tau_2 \approx 1/2(\tau_1 - t_w)$ 处。当射频场强度不满足 $\omega_{rf} \gg \omega_Q$ 时, (15) 式不能明显地反映出旋转回波的激发效果比常规的单脉冲四极回波序列好。下面我们将用计算机数值计算方法进行验证。

3 计算机模拟, 实验结果与讨论

为了研究本文的旋转回波的激发效果, 我们首先采用计算机模拟方法。它是基于核自旋体系普遍满足的刘维方程, 即 (6) 式之上的。运算程序中还包括将总哈密顿算符 (5) 式对角化的过程。

图 3 是计算机模拟的结果。为便于比较, 图 3(b) 还示出在相同条件下用传统的四极回波序列测得的自旋 $I = 1$ 核体系的粉末样品谱型。比较图 3(a) 的标准谱, 可以看出旋转回波的激发效果比四极回波好。

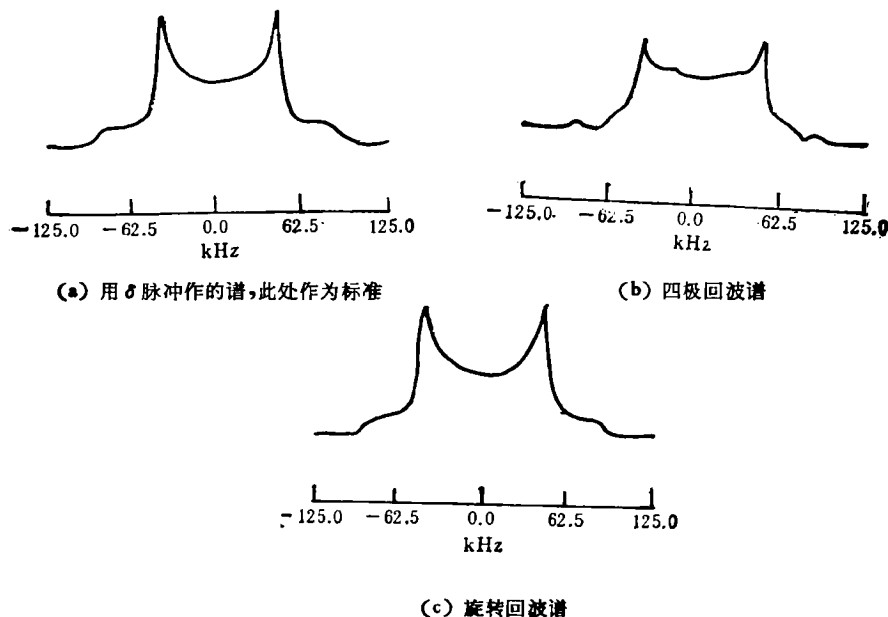


图 3 计算机对自旋 $I = 1$ 核体系粉末样品谱的模拟 计算采用以下参数: $\omega_{rf}/2\pi = 62.5\text{kHz}$, $\omega_Q/2\pi = 90.0\text{kHz}$, 采样时间间隔是 $4.0\mu\text{s}$

实验是在 Bruker 公司制造的 MSL-300 脉冲傅里叶变换 NMR 超导谱仪上进行的。样品是氘代有机玻璃 ($^2\text{D-PMMA}$) 粉末。氘核的共振频率是 46.071 MHz, 实验用的射频场强度 $\omega_{rf}/2\pi = 25.0\text{kHz}$, 对应的 90° 脉宽是 $10.0\mu\text{s}$, $\tau_1 = 40.0\mu\text{s}$, $\tau_2 = 16.0\mu\text{s}$, $\tau_m = 2.0\mu\text{s}$, 累加次数是 400, 重复时间是 0.5s。

氘代 PMMA 的 NMR 粉末谱由两个 Pake 线型组成^[1], 一个是自由转动的 CD_3 产生的, 另一个是较刚性的 CD_2 基团的贡献。但因自旋晶格弛豫时间 T_1 效应, 如果用重复时间 0.5s 来累加 FID, 那么只能观测到 CD_3 基团的谱型。

图 4 是实验结果。很清楚, 用传统的四极回波作的谱存在较大的失真, 粉末谱型中靠近 $\pm 30\text{kHz}$ 处的“肩膀”模糊不清, 说明四极回波的激发带宽较窄。而用本文讨论的旋转回波获得的谱与 Pake 线型很接近, 显示了它具有较宽的激发带宽。

以上从理论、计算机模拟和实验等方面证实了旋转回波脉冲序列是在一般实验室条件下获得不失真四极核(三能级体系)粉末谱的有效手段。它具有激发带宽适中, 实验参数调整简单的优点, 并且它可用于其它固体 NMR 体系^[1] (如自旋 $1/2$ 偶极体系)。虽然作者在文献 [3, 4] 中提出的组合脉冲回波序列具有比本文讨论的旋转回波序列更宽的激发带宽, 但是由于每个组合脉冲均由多个单脉冲组成, 脉冲序列的激发时间较长, 所以它们在材料动态研究的应用中受到限制。另外组合脉冲回波仅适用于三能级体系, 并且脉冲序列中各脉冲的相位与幅度调节要求十分严格。因此综合地讲, 本文讨论的旋转回波在实验上更具有优越性。

上面的讨论中假设了 $\tau_m = 0$, 实际上这并非必要, 因为在 τ_m 期间, 四极哈密顿算符 $2\omega_Q I_{2i}/3$ 与算符 I_{zi} ($i = 1, 2, 3$) 是对易的^[1], 所以如果忽略其它效应(例如 T_2 弛豫现象, 分子运动等), 则由 (11) 式推到 (14) 式是必然的。由此可以推断, 旋转回波脉冲序列也能够用到研究固体样品分子的运动之中, 此乃该脉冲序列另一重要的应用。这时只需改变 τ_m , 使之覆盖分子运动的相关时间尺度, 即可方便地观测到分子运动给谱线带来的变化。或者将该脉冲序列与二维谱技术相结合, 就能观测到对角峰的出现。有关这方面的研究及其在材料分析中的应用, 作者正在进行之中。

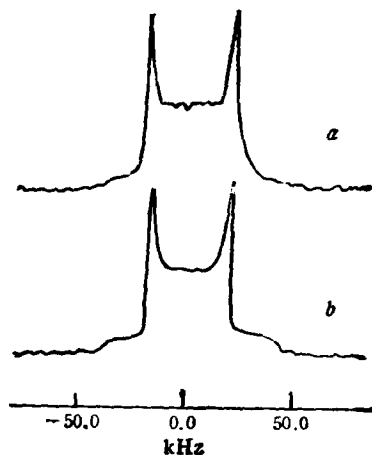


图 4 氘代有机玻璃粉末的 $^2\text{D-NMR}$ 实验谱
谱线 a 是四极回波谱; 谱线 b 是旋转回波谱

- [1] I. Solomon, *Phys. Rev.*, **110** (1958), 61.
- [2] M. Bloom, J. H. Davis and M. I. Valic, *Can J. Phys.*, **58** (1980), 1510.
- [3] Wang Dongsheng, Li Gengying and Wu Xuewen, *J. Magn. Reson.*, **74** (1987), 464.
- [4] Li Gengying, Wang Dongsheng and Wu Xuewen, *Rev. Sci. Instrum.*, **59** (1988), 569.
- [5] Li Gengying and Wu Xuewen, *Chem. Phys. Lett.*, **174** (1990), 309.
- [6] 李颀颖、郭学文, *物理学报*, **39** (1990), 1848.
- [7] R. Hentschel and H. W. Spiess, *J. Magn. Reson.*, **35** (1979), 157.

- [8] 李颀颖、王东生、邹学文, 科学通报, 32(1987), 1462.
[9] S. Vega and A. Pines, *J. Chem. Phys.*, **66** (1977), 5624.
[10] M. H. Levitt, D. Suter and R. R. Ernst, *J. Chem. Phys.*, **80**(1984), 3064.
[11] R. C. Bowman, Jr. and W. K. Rhim, *J. Magn. Reson.*, **49**(1982), 93.
[12] Li Gengying, Jiang Yu and Wu Xuewen, *Chem. Phys. Lett.*, **202** (1993), 82.

STUDY OF THE EXCITATION OF A ROTARY ECHO PULSE SEQUENCE IN SOLID-STATE NMR SPECTROSCOPY

LI GENG-YING XU XUE-CHENG

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

(Received 15 September 1994)

ABSTRACT

A pulse sequence, namely rotary echo, with modest excitation bandwidth and mere adjustment of the experimental parameters is proposed in the present article. That the superiority of the suggested pulse sequence over the conventional two 90° echo sequence is confirmed by theoretical calculation and experimental results.

PACC: 7660