

自旋 $I = 3/2$ 核四极 共振体系对梳状脉冲的响应*

李 颀 颖

(华东师范大学分析测试中心, 上海 200062)

(1994年12月20日收到)

用密度矩阵理论和计算机模拟较详细地讨论了自旋 $I = 3/2$ 核四极共振(NQR)粉末体系对梳状脉冲的响应以及偏共振效应的影响. 在偏共振强度(包括谱线的非均匀增宽)较小的条件下, 由它获得的谱与二维章动谱是相似的, 但是实验所需时间能够减少近两个数量级.

PACC: 7660

1 引 言

在 NQR 中, 因为没有外加直流磁场, 所以核自旋体系内部的四极相互作用占据支配地位. 缺少外部参照系意味着 NQR 谱线频率与空间取向无关. 对于自旋量子数 $I = 3/2$ 核, 由于 $\pm 1/2$ 和 $\pm 3/2$ 能级简并而只有一条谱线, 因此不足以确定两个四极相互作用参数: 四极耦合常数 Q_{cc} 和不对称参数 η . 因此克服这一困难的技术^[1-3]受到广泛的研究, 办法是外加一磁场使 NQR 频率变成与空间取向有关. 这方面的实验最早是外加一直流 (Zeeman) 磁场. 对于单晶样品^[4], 通过旋转样品改变晶轴与 Zeeman 磁场之间的夹角, 可以取得四极耦合张量主轴参数 (即 Q_{cc} 和 η). 对于粉末样品, Morino 和 Toyama^[5] 证实较大 Zeeman 磁场下, 可以由 NQR 粉末谱型的特征直接确定 η 值. 最近, Harbison 和 Slokenbergs^[6] 提出外加一射频场来获得 η 的二维章动^[7] 技术, 如图 1(a) 所示. 由于它不需外加 Zeeman 磁场, 在现代磁共振谱仪上能够非常方便地实现, 因此受到人们的重视.

然而, 以上方法存在不足之处. 对于外加 Zeeman 磁场一类实验, 当 NQR 谱线的非均匀增宽较大时, 为了分辨粉末谱型的特征, 必须施加很大的磁场, 从而降低 NQR 谱的探测灵敏度. 对于二维章动 NQR 技术, 实验时间和二维数字信号处理 (如二维傅里叶变换, 谱线相位校正等) 时间过长.

本文计算了自旋 $I = 3/2$ 的 NQR 体系对梳状脉冲序列 (如图 1(b) 所示) 的响应谱^[8]. 结果表明, 在一般情况下, 梳状脉冲 NQR 谱与二维章动 NQR 谱是类似的. 因此, 作者认为梳状脉冲 NQR 技术将成为获得粉末样品自旋 $I = 3/2$ NQR 体系四极耦合参数的有效手段. 下面首先利用密度矩阵理论计算自旋 $I = 3/2$ NQR 体系在梳状脉冲作用下的行为, 然后讨论偏共振效应 (包括谱线的非均匀增宽) 的影响, 最后用计算机数值计算方法给出

* 上海市科学技术委员会“青年科技启明星重点培养计划”资助的课题.

精确的粉末谱线型.

2 基本理论

对于由自旋量子数 $I = 3/2$ 的孤立核构成的 NQR 系统, 总哈密顿算符为

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

其中 H_Q 为四极相互作用, H_δ 描述了偏共振与谱线的非均匀增宽(由电场梯度的分布引起)效应, 为了简单起见, 下面将 H_δ 统称为偏共振哈密顿算符. 在四极张量主轴系 (quadrupole principal axis frame, 简称 QPAF) 里, 有

$$H_Q = \frac{e^2 q Q}{4I(2I-1)} [3I_z^2 - I(I+1) + \eta(I_x^2 - I_y^2)],$$

$$H_\delta = \frac{e^2(\delta q)Q}{4I(2I-1)} [3I_z^2 - I(I+1) + \eta(I_x^2 - I_y^2)]. \quad (2)$$

而 H_{rf} 为射频场与核自旋体系之间的相互作用, 在实验室坐标系中可写成

$$H_{rf} = -\omega_{rf} \cos(\omega_0 t + \varphi) I_x, \quad (3)$$

其中 ω_{rf} , ω_0 和 φ (一般设为零, 表示射频场施加方向为 $+x$ 轴) 分别代表射频场的强度 (以 rad/s 为单位)、频率与相位. 通常有 ω_0 等于 NQR 共振频率 ω_Q , 而

$$\begin{aligned} \omega_Q &= \frac{Q_{cc}}{2} z, \\ Q_{cc} &= \frac{e^2 q Q}{h}, \\ z &= \sqrt{1 + \frac{\eta^2}{3}}. \end{aligned} \quad (4)$$

将 H_{rf} 变换到 QPAF 中 (用 H_{rf}^{QPAF} 表示), 可通过以下坐标变换实现:

$$R = \begin{bmatrix} \cos\phi & \sin\phi & 0 \\ -\cos\theta\sin\phi & \cos\theta\cos\phi & \sin\theta \\ \sin\theta\sin\phi & -\sin\theta\cos\phi & \cos\theta \end{bmatrix}. \quad (5)$$

为了便于计算, 首先将四极哈密顿算符对角化. 它通过以下的么正变换^[9]实现:

$$T = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{bmatrix} x & 0 & y & 0 \\ 0 & -x & 0 & y \\ y & 0 & -x & 0 \\ 0 & y & 0 & x \end{bmatrix}, \quad (6)$$

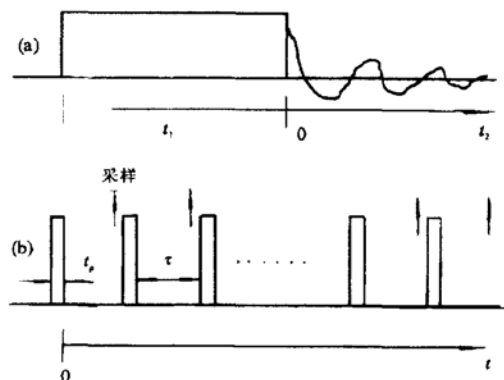


图1 章动 NQR 谱脉冲序列 (a) 为常规二维章动脉冲序列, 采样得到的时域信号 $F(t_1, t_2)$ 经二维傅里叶变换后为谱 $S(\omega_1, \omega_2)$, 在 ω_1 轴上的投影即为章动 NQR 谱; (b) 为梳状脉冲 NQR 谱序列, 采样是在梳状脉冲的窗内进行

而

$$\begin{aligned}x &= \sqrt{1+z^{-1}}, \\y &= \sqrt{1-z^{-1}}.\end{aligned}\quad (7)$$

在这新坐标系中,体系的哈密顿算符为

$$H^T = T^{-1}HT = H_Q^T + H_\delta^T + H_{rf}^T, \quad (8)$$

其中 H_Q^T 和 H_δ^T 的矩阵表示为对角. 在(8)式中,四极相互作用占据统治地位. 因此将(8)式变换到相互作用表象(旋转坐标系)里可以得到进一步简化:

$$\begin{aligned}\tilde{H} &= U^{-1}H^T U = \tilde{H}_\delta + \tilde{H}_{rf}, \\U &= \exp(-itH_Q^T).\end{aligned}\quad (9)$$

在旋转坐标系里,偏共振和射频场哈密顿算符的矩阵表示为

$$\begin{aligned}\tilde{H}_\delta &= \delta\omega \cdot \mathbf{Q} = \frac{e^2(\delta q)Q}{4}z \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}, \\ \tilde{H}_{rf} &= \omega_{rf} \cdot \mathbf{R} = \omega_{rf} \begin{bmatrix} 0 & a-ib & c & 0 \\ a+ib & 0 & 0 & -c \\ c & 0 & 0 & a-ib \\ 0 & -c & a+ib & 0 \end{bmatrix}.\end{aligned}\quad (10)$$

利用类似的计算,可以得到磁化矢量由实验室系

$$M_y = \cos(\omega_0 t + \varphi + \frac{\pi}{2}) I_x, \quad (11)$$

变换至旋转坐标系中的表达式为

$$\tilde{M}_y = \mathbf{M} = \begin{bmatrix} 0 & b+ia & c & 0 \\ b-ia & 0 & 0 & c \\ -c & 0 & 0 & -b-ia \\ 0 & -c & -b+ia & 0 \end{bmatrix}.\quad (12)$$

在(10)和(12)式中

$$\begin{aligned}a &= -\frac{(3+\eta)\sin\theta\cos\phi}{4z\sqrt{3}}, \\b &= -\frac{(3-\eta)\sin\theta\sin\phi}{4z\sqrt{3}}, \\c &= \frac{\eta\cos\theta}{2z\sqrt{3}}.\end{aligned}\quad (13)$$

值得注意的是四极矩阵 $\mathbf{Q}$ 、射频矩阵 $\mathbf{R}$ 和磁化矩阵 $\mathbf{M}$ 具有以下的对易关系:

$$\begin{aligned}[\mathbf{Q}, (\mathbf{M}/k)] &= i(\mathbf{R}/k), \\[(\mathbf{M}/k), (\mathbf{R}/k)] &= i\mathbf{Q}, \\[(\mathbf{R}/k), \mathbf{Q}] &= i(\mathbf{M}/k),\end{aligned}\quad (14)$$

其中

$$k = \sqrt{a^2 + b^2 + c^2} \quad (15)$$

为射频矩阵的本征值. 因此 $\mathbf{Q}$, $(\mathbf{M}/k)$, $(\mathbf{R}/k)$ 三者构成一虚拟 $1/2$ 子空间, 如图 2 所示. 因为它组成一完备正交基, 所以任何力学量均可用它们作展开.

(14)式的对易关系所对应的转动(图 2)在下面的计算过程中起到非常重要的作用. 在图 1(b)所示的梳状脉冲作用下, 根据 Liouville 方程, 体系的密度矩阵将由初始值 $\rho(0) = \mathbf{Q}$ 演化为

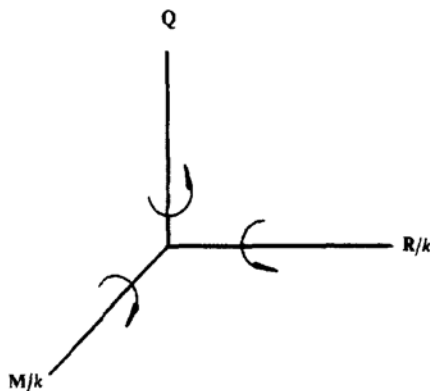


图 2 对易关系(14)式对应的转动

$$\rho(t) = \exp[-it(\tilde{H}_\delta + \tilde{H}_{\text{rf}}(t))]\rho(0) \\ \times \exp[+it(\tilde{H}_\delta + \tilde{H}_{\text{rf}}(t))],$$

$$\tilde{H}_{\text{rf}}(t) = \begin{cases} -\omega_{\text{rf}}t\mathbf{R}, [(j-1)(t_p + \tau) \leq t < t_p + (j-1)(t_p + \tau), j=1 \cdots T_d] \\ 0, [t_p + (j-1)(t_p + \tau) \leq t < j(t_p + \tau), j=1 \cdots T_d] \end{cases}, \quad (16)$$

其中 T_d 是采样的总点数. 假设第 j 采样点时刻密度矩阵为

$$\rho^{(j)} = f_Q^{(j)}\mathbf{Q} + f_R^{(j)}\mathbf{R} + f_M^{(j)}\mathbf{M}, \quad (17)$$

根据(14)式可得下面的递推式子:

$$\rho^{(j+1)} = f_Q^{(j+1)}\mathbf{Q} + f_R^{(j+1)}\mathbf{R} + f_M^{(j+1)}\mathbf{M}, \\ f_R^{(j+1)} = f_R^{(j)}\cos(\delta\omega\tau) - [f_M^{(j)}\cos(\omega_{\text{rf}}kt_p) - f_Q^{(j)}\sin(\omega_{\text{rf}}kt_p)]\sin(\delta\omega\tau), \\ f_M^{(j+1)} = f_R^{(j)}\sin(\delta\omega\tau) + [f_M^{(j)}\cos(\omega_{\text{rf}}kt_p) - f_Q^{(j)}\sin(\omega_{\text{rf}}kt_p)]\cos(\delta\omega\tau), \\ f_Q^{(j+1)} = f_M^{(j)}\sin(\omega_{\text{rf}}kt_p) + f_Q^{(j)}\cos(\omega_{\text{rf}}kt_p), \quad (18)$$

观测信号由下式给出:

$$F^{(j)} = \text{Tr}[\rho^{(j)} \cdot \mathbf{M}] / \text{Tr}(\mathbf{M}^2) \\ = f_M^{(j)}. \quad (19)$$

初始时刻, 核自旋与晶格达到热平衡, 密度矩阵可写成 $\rho^{(0)} \propto \mathbf{Q}$, 因此(17)式中展开系数为: $f_R^{(0)} = f_M^{(0)} = 0$, $f_Q^{(0)} = 1$, 由此能够计算出第一点的信号强度为

$$F^{(1)} = -\sin(\omega_{\text{rf}}kt_p)\cos(\delta\omega\tau) \\ \approx -\sin(\omega_{\text{rf}}kt_p)[1 - \frac{1}{2}(\delta\omega\tau)^2], \quad (20)$$

进而可以算出第二点的信号强度为

$$F^{(2)} \approx -\sin(2 \cdot \omega_{\text{rf}}kt_p)[1 - \frac{1}{2}(\delta\omega\tau)^2 - \frac{1}{4}(\delta\omega\tau)^2], \quad (21)$$

等等. 以上两式的结果利用了 $\sin x \approx x$, $\cos x \approx 1 - \frac{1}{2}x^2$, 并略去 $(\delta\omega\tau)^4$ 以上高次项. 可以看出, 第一项是没有偏共振时的章动 NQR 信号, 后面含 $(\delta\omega\tau)$ 部分描述的是偏共振引起谱型失真. 从(21)式不难发现, 等式最右边括号里的第二项 $-\frac{1}{2}(\delta\omega\tau)^2$ 是偏共振对第一

点信号的影响,而第三项 $-\frac{1}{4}(\delta\omega\tau)^2$ 则是偏共振对第二点信号的影响.可以推测,第 j 点的信号强度有如下形式:

$$F^{(j)} \approx -\sin(j \cdot \omega_{\text{H}} k t_p) \left[1 - \frac{1}{2}(\delta\omega\tau)^2 - \frac{1}{4}(\delta\omega\tau)^2 - \dots - \frac{1}{2^j}(\delta\omega\tau)^2 \right]. \quad (22)$$

因此可以得出以下结论,在梳状脉冲序列里,偏共振对章动 NQR 谱的影响对各采样点不同.对于前面的数据点,偏共振效应的影响较大.因此,减小偏共振的影响最有效的办法是缩小采样窗口时间 τ ,或者将位于前面的数点数据从信号中删除.

3 计算机模拟

下面用计算机模拟验证以上的理论结果.程序在 IBM/PC/386 微机(带 80387 浮点处理器)上用 Turbo-PASCAL/V6.0 编写而成.程序的出发点为核自旋体系密度矩阵普遍遵循的 Liouville-Von Newman 方程,并包括一求解复厄密矩阵本征值和正交本征矢量的过程.由体系总哈密顿算符的本征值 E_m 和本征矢量构成的矩阵 $\mathbf{V}$,能够写出演化算符:

$$\begin{aligned} U &= \exp(-iHt) \\ &= \mathbf{V}^{-1} \mathbf{V} \exp(-iHt) \mathbf{V}^{-1} \mathbf{V} \\ &= \mathbf{V}^{-1} \exp(-it \mathbf{V} H \mathbf{V}^{-1}) \mathbf{V} \\ &= \mathbf{V}^{-1} [\exp(-it E_m) \cdot \mathbf{I}] \mathbf{V} \quad m=1, \dots, 4, \end{aligned} \quad (23)$$

其中 $\mathbf{I}$ 为单位矩阵.

对于计算粉末谱型,还要将得到的信号对空间各种可能的取向进行积分,即

$$\text{信号}^{(j)} = \frac{1}{4\pi} \int_0^{2\pi} \int_0^\pi F^{(j)}(\theta, \phi) \sin\theta d\theta d\phi. \quad (24)$$

在实际计算时,积分步长对于 θ 和 ϕ 均为 2° ,这样每张谱所需的运算时间约为一昼夜.由于该程序除弛豫效应外,基本没有引入近似,故许多文献^[10-12]也用类似方法来检验脉冲对核自旋体系的作用效果.

为了便于比较,图 3 示出计算机模拟的二维章动 NQR 谱.很明显,谱型具有丰富的特征,直接与不对称参数 η 对应.

当偏共振强度 $\delta\omega=0$ 时,根据(20)~(22)式,梳状脉冲 NQR 谱将与二维章动 NQR 谱相同.图 4 示出这一情况.

计算机模拟结果还显示,当偏共振 $\delta\omega$ 较小,即 $\delta\omega\tau \leq 0.01$ 时,偏共振的影响可以忽略,与(22)式预言的趋势是符合的.

4 实验结果与讨论

实验是在 Bruker MSL-300 核磁共振谱仪上进行的,测量的是 ^{35}Cl 的 NQR 信号.样品为粉末,装在直径为 5 mm、长度为 10 mm 的玻璃管后,置于一直径为 10 mm、长度约为 35 mm 的射频线圈的中央.

图 5 为实验结果. HgCl_2 为斜方晶体,对于 Cl 原子有两个化学不等价位置,因此 ^{35}Cl

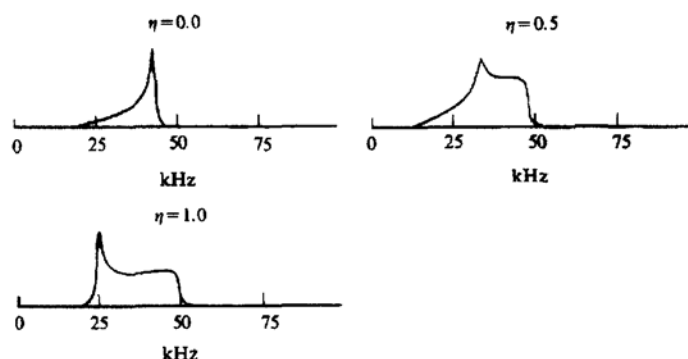


图3 自旋 $I = 3/2$ 核的常规二维章动 NQR 谱计算机模拟 射频场强度 $\omega_H/2\pi = 50.0$ kHz; 偏共振强度 $\delta\omega/2\pi = 0.0$; 采样点数 $T_d = 256$; 相邻采样点间隔 $D_w = 5.0$ μs

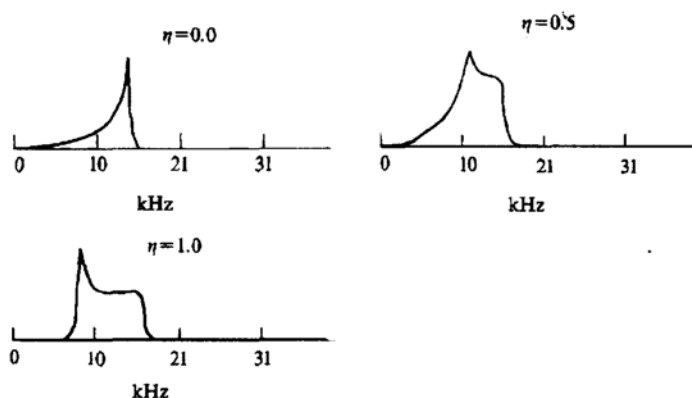
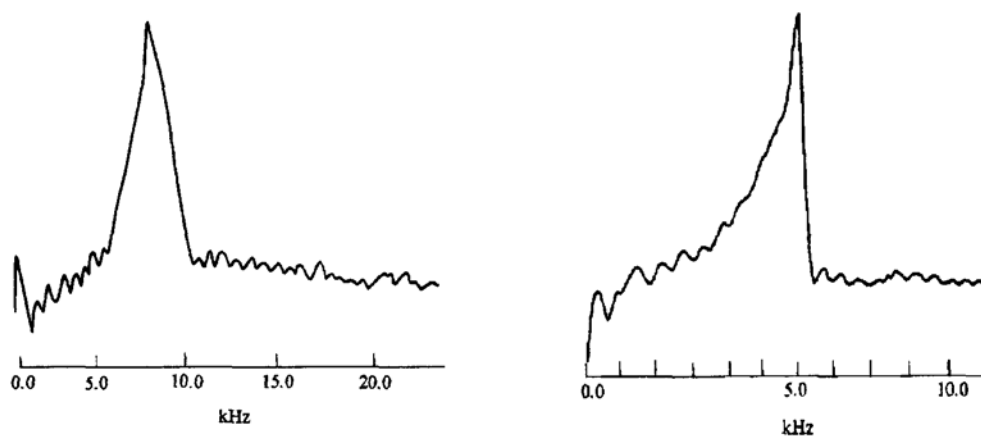


图4 梳状脉冲 NQR 谱计算机模拟 射频场强度 $\omega_H/2\pi = 50.0$ kHz; 偏共振强度 $\delta\omega/2\pi = 0.0$; 采样点数 $T_d = 128$; $t_p = 4.0$ μs ; $\tau = 8.0$ μs

有两条 NQR 谱线, 在本实验的温度 (21 $^{\circ}\text{C}$) 下, 谱线频率位置分别为 22.23 和 22.05 MHz. 而 SbCl_3 粉末中的 ^{35}Cl 共振频率则为 20.43 和 19.18 MHz. 从图 5 可知, 实验结果与理论是符合的, 图 5 中示出的谱型和我们用二维章动技术得到的结果 (此处谱图没有示出) 亦相似. 通过计算机模拟, 可以由图 5 的实验谱图中得出相应谱线的不对称参数 η : 对 HgCl_2 , 有 $\eta \approx 0.22 \pm 0.05$, 而对 SbCl_3 , 有 $\eta \approx 0.16 \pm 0.05$, 与文献基本一致^[13].

本文从理论和计算机模拟以及实验上较详细地讨论了自旋 $I = 3/2$ NQR 体系对梳状脉冲的响应. 在偏共振强度较小的条件下, 由它获得的谱与二维章动谱是相似的, 但是实验所需时间能够减少近两个数量级.

在用梳状脉冲序列来测量四极耦合参数时, 射频场的频率一般是对准 NQR 频率的, 因此偏共振强度主要由谱线的线宽来决定. 通常 NQR 谱的线宽小于 10 kHz, 而一般商品



(a) HgCl_2 的实验结果, $t_p = 4.0 \mu\text{s}$, $\tau = 21.0 \mu\text{s}$, 采样点数 $T_d = 256$, 累加次数 $N_i = 300$, 重复时间 $D_0 = 2.0 \text{s}$

(b) SbCl_3 的实验结果, $t_p = 5.0 \mu\text{s}$, $\tau = 15.0 \mu\text{s}$, 采样点数 $T_d = 256$, 累加次数 $N_i = 500$, 重复时间 $D_0 = 2.0 \text{s}$

图 5 ^{35}Cl 的梳状脉冲 NQR 实验谱

谱仪的探头接收系统(不加改进)在强射频脉冲作用下恢复较快,梳状脉冲序列里的采样窗口 τ 可以缩小到十几微妙.如果稍加改进,探头的恢复时间还可以进一步减小.因此忽略偏共振的影响在许多场合是合理的.

- [1] C. Dean, *Phys. Rev.*, **86**(1952), 607.
- [2] V. H. Subramanian and P. T. Narasimhan, *J. Molec. Struct.*, **58**(1980), 193.
- [3] R. Ramachandran and E. Oldfield, *J. Chem. Phys.*, **80**(1984), 674.
- [4] V. Nagarajan, N. Weiden, R. Wendel and A. Weiss, *J. Magn. Reson.*, **47**(1982), 28.
- [5] Y. Morino and H. Toyama, *J. Chem. Phys.*, **35**(1961), 1289.
- [6] G. S. Harbison and A. Slokenbergs, *J. Chem. Phys.*, **90**(1989), 5292.
- [7] H. C. Torrey, *Phys. Rev.*, **76**(1949), 1059.
- [8] 李颀颖、王东生、邬学文, *物理学报*, **37**(1988), 1018.
- [9] A. Ramamoorthy and P. T. Narasimhan, *Molec. Phys.*, **73**(1991), 207.
- [10] M. H. Levitt, D. Suter and R. R. Ernst, *J. Chem. Phys.*, **80**(1984), 3064.
- [11] Li Gengying and Wu Xuewen, *Chem. Phys. Lett.*, **168**(1990), 518.
- [12] Li Gengying and Wu Xuewen, *Chem. Phys. Lett.*, **204**(1993), 529.
- [13] R. Ramachandran and P. T. Narasimhan, *Molec. Phys.*, **48**(1983), 267.

RESPONSE OF A SPIN-3/2 NUCLEAR QUADRUPOLE RESONANCE SYSTEM TO COMB-PULSE TRAIN FOR POWDERED SAMPLES

LI GENG-YING

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

(Received 20 December 1994)

ABSTRACT

The response of an $I = 3/2$ nuclear quadrupole resonance (NQR) system to a comb-pulse train is calculated by means of the density matrix theory and computer simulations. The influence of the off-resonance (including inhomogeneous line broadening) upon the comb-pulse NQR powder line shape is also discussed in detail. It was found that under the condition of small off-resonance, the comb-pulse NQR spectrum is analogous to that obtained with the two-dimensional nutation NQR technique, but the time required to perform the comb-pulse experiment is nearly two orders less than that required by the latter.

PACC: 7660