魔角旋转 NMR 的同步取数

叶朝辉　裘鉴卿　李丽云

（中国科学院武汉物理研究所）

一

样品绕与外加磁场方向成 $\beta = \cos^{-1}\frac{1}{\sqrt{3}}$ 角的轴快速旋转可以消除固体中的多种谱线增宽，这一奇异的角度被称为“魔角”，这一技术称为魔角旋转 (MAS)．如今，MAS 是获得固体高分辨 NMR 的一种非常重要的方法[1]．

核的相互作用哈密顿量通常写为

$$\mathscr{H} = \mathscr{H}_D + \mathscr{H}_Q + \mathscr{H}_J + \mathscr{H}_{C,S}, \tag{1}$$

式中 $\mathscr{H}_D$，$\mathscr{H}_Q$，$\mathscr{H}_J$，$\mathscr{H}_{C,S}$ 分别为偶极-偶极、四极、自旋-自旋及化学位移相互作用．当样品以角频率 ω_r 绕与 H_0 方向夹角为 β 的轴快速旋转时，哈密顿量受到周期性调制，(1) 式可写为

$$\mathscr{H}(t) = \sum_{\lambda,n} \mathscr{H}_\lambda e^{in\omega_r t}, \tag{2}$$

式中 $\lambda = D, Q, J, C, S$；n 为整数．由平均哈密顿量理论[2]，(2) 式又可以写为

$$\mathscr{H}(t) = \bar{\mathscr{H}}^{(0)} + \bar{\mathscr{H}}^{(1)} + \cdots\cdots, \tag{3}$$

其中

$$\bar{\mathscr{H}}_D^{(0)} = \frac{\omega_r}{2\pi}\int_0^{\frac{2\pi}{\omega_r}} \mathscr{H}(t')dt', \tag{4}$$

$$\bar{\mathscr{H}}^{(1)} = -\frac{i\omega_r}{4\pi}\int_0^{\frac{2\pi}{\omega_r}} dt' \int_0^{t'} dt'' [\mathscr{H}(t'), \mathscr{H}(t'')]. \tag{5}$$

(3) 式迅速收敛的条件是 $|\mathscr{H}|\nu_r^{-1} \ll 1$，即 $\nu_r \gg |\mathscr{H}_\lambda|_{\max}$，这叫做快旋转条件．快旋转条件满足时，$\bar{\mathscr{H}}^{(0)}$ 和 $\bar{\mathscr{H}}^{(1)}$ 分别考虑为哈密顿量的与时间无关的一级和二级微扰．当旋转轴与 H_0 夹角 $\beta = \cos^{-1}\frac{1}{\sqrt{3}}$ 时，$\mathscr{H}$ 各项中凡是与角动量算符 I_z 不对易的项均在 $\bar{\mathscr{H}}^{(0)}$ 中被平均为零．即

$$\begin{aligned}\bar{\mathscr{H}}^{(0)} &= \mathscr{H}_J^{sec,iso} + \mathscr{H}_{C,S}^{sec,iso} \\ &= \sum_{i<j} J_{ij} I_z^i I_z^j + \sum_i \omega_0^i \sigma_i I_z^i,\end{aligned} \tag{6}$$

式中 J_{ij} 是 i 和 j 核间的自旋-自旋耦合常数，σ_i 是 i 核的化学位移常数．$\mathscr{H}_J^{sec,iso}$ 和 $\mathscr{H}_{C,S}^{sec,iso}$ 分别为 $\mathscr{H}_J$ 和 $\mathscr{H}_{C,S}$ 的久期和各向同性部分，即液体 NMR 中的自旋耦合和化学位移相互作用．因此，原则上说，只要满足快旋转条件，就可以得到类似于液体的固体高分辨

本文 1983 年 10 月 7 日收到．

NMR.

固体中通常 $\mathscr{H}_D$ 或 $\mathscr{H}_Q$ 占主导. 对于质子 $|\mathscr{H}_D| \sim 50$ KHz. 对于不同的四极核，$|\mathscr{H}_Q| \sim 10^5$—$10^7$Hz. 技术上，当前能得到的最高 MAS 转速大约为 10 KHz，通常为 3 KHz 左右. 快旋转条件在这些情形下是远不能满足的.

Waugh[3] 等首先指出，如果占主导地位的 $\mathscr{H}_\lambda$ 与总哈密顿量对易，在 $|\mathscr{H}_\lambda| > \nu_r > \delta$ 的慢转速条件下，$\mathscr{H}_\lambda$ 的自由感应衰减 (FID) 成为一系列的旋转迴波. 这些迴波是与静态 $\mathscr{H}_\lambda$ 的 FID 形状相同的. 旋转迴波的包络的富里叶变换 (FT) 即为 $\mathscr{H}^{(0)}$. 这种与总哈密顿量对易的 $\mathscr{H}_\lambda$，例如 $\mathscr{H}_Q$ 和 $\mathscr{H}_{C,S}$，产生非均匀增宽；与总哈密顿量不对易的 $\mathscr{H}_\lambda$，例如同核 $\mathscr{H}_D$，产生均匀增宽，为了获得高分辨必须满足快旋转条件. 因此可以看到，在慢转速条件中的 δ 即为相互作用中的最大均匀增宽. Waugh[3] 首先以 $\mathscr{H}_{C,S}$ 用他们建议的然而没有进一步描述的同步取数方法证实了他们的结论.

不久，Ackerman[4] 等人就用 ^2D 核证实了上述理论对于 $\mathscr{H}_Q$ 情形的正确性. 对于 ^2D，$|\mathscr{H}_Q| \sim 200$KHz，而全氘化样品中 $\delta = |\mathscr{H}_D| < 1$KHz. 因此通常当 $\nu_r > 1$KHz 即可获得 MAS 高分辨. 利用同步取数，Ackerman 的实验谱线缩窄达 10^3，这一精美的结果已成为整数自旋核 MAS 高分辨的典范. Berkeley 小组取得的与 MAS 有关的 ^2D 固体高分辨的一系列研究成果[5—10]都利用了这种同步取数装置.

他们用 MAS 的数字转速测定器产生旋转同步脉冲，并利用这些同步脉冲去同步取数过程. 声频滤波器通带 Δf 总是稍大于 $|\mathscr{H}_Q|$. 最近，Eckman[11] 描述了这种同步取数机构.

在寻常的商品 NMR 谱仪上是不容易附加这种同步取数装置的，此外常规谱仪的最大 Δf 通常只为 50 KHz. 这或多或少成为广泛开展 ^2D MAS 高分辨的障碍. 然而 ^2D 核作为质子的自旋标记，在 NMR 中具有重要地位.

本文报道利用常规商品 NMR 谱仪，附加 MAS 探头，只要简单地设定取数速率等于转速 ν_r，虽然 $\Delta f < |\mathscr{H}_Q|$，仍然可能获得不失真的 ^2D MAS 高分辨谱. 我们将对此问题给以简单描述.

二

可以近似认为静态 FID 是一个三角形的脉冲函数

$$G(t) = \begin{cases} 0, & t < 0, \\ A - \dfrac{A}{T_0} t, & 0 \leqslant t \leqslant T_0, \\ 0, & t > T_0. \end{cases} \tag{7}$$

在慢旋转情形下，MAS 的 FID 则为一系列间隔为 $\dfrac{1}{\nu_r}$ 的旋转迴波. 这些迴波应是两个静态 FID 的时间反演的迭加. 因此每一个旋转迴波可表示为

$$G(t - t_n) = \begin{cases} A_n - \dfrac{A_n}{T_0}|t|, & |t - t_n| \leqslant T_0, \\ 0, & |t - t_n| > T_0, \end{cases} \tag{8}$$

如图 1 a、b 所示. 这个三角脉冲的宽度为 $2T_0$，相应于 $2 \cdot |\mathscr{H}_Q|^{-1}$，其 FT 为[12](见图 1c)

$$F(f) = 2\pi T_0 A_n \frac{\sin^2(2\pi T_0 f)}{(2\pi T_0 f)^2}, \tag{9}$$

式中 t_n 为第 n 个旋转迴波的中心时刻．当滤波器带宽 $\Delta f < \frac{1}{T_0}$ 时，取数过程中截除了 $\pm\Delta f$ 以外的高频成份．然而只要保证每次取数是在旋转迴波的峰顶，则同步取数所得到的迴波包络与 $\Delta f > \frac{1}{T_0}$ 情形完全相同，即仍能得到不失真的各向同性高分辨 NMR 谱．

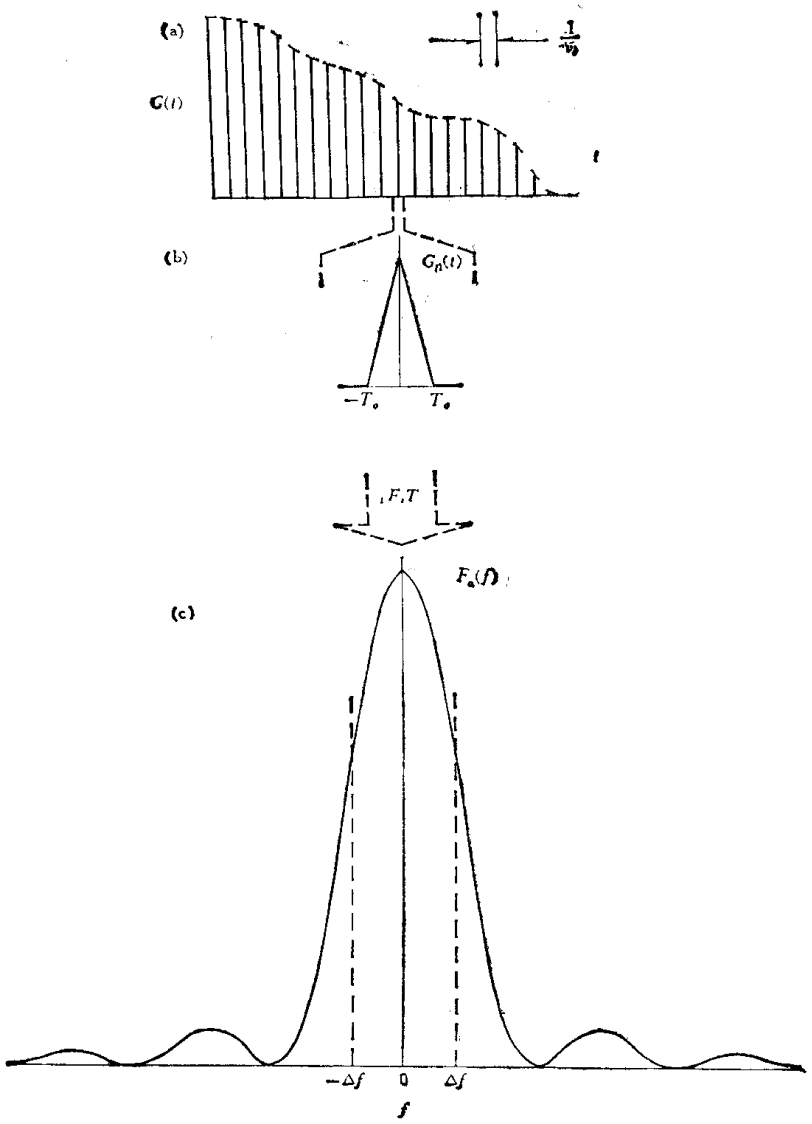

图 1

a. 慢转速条件下的旋转迴波系列，迴波间隔为 $1/\nu_r$；b. 每个旋转迴波被假定为三角形尖脉冲形，该脉冲宽度为 $2T_0$，$T_0 = |\mathscr{H}_Q|^{-1}$；c. 上述单个迴波的 Fourier 变换，滤波器截掉了通带 $\pm\Delta f$ 以外的高频谱，但峰高不变

Ackerman 的触发同步取数装置[11] 保证每次取数在脉冲的峰顶进行．然而，我们愿意指出，只要 MAS 有足够的稳定性，触发同步取数并不是必须的．实际上，如果保证取数是在每一旋转迴波峰值的 90% 以内，则各向同性谱不会发生明显的畸变．这要求转速的相对稳定性为

$$\frac{|\Delta\nu_r|}{\nu_r} \leqslant 0.1\,\frac{\nu_r}{|\mathscr{H}_Q|}. \tag{10}$$

设 $\nu_r = 3\text{KHz}$，$|\mathscr{H}_Q| = 200\text{KHz}$，则 $\frac{|\Delta\nu_r|}{\nu_r} \leqslant 1.5 \times 10^{-3}$. 双空气轴承型的 MAS 旋转机构[5]近来已被广泛采用，并已有商品出售. 这种 MAS 机构具有好的旋转稳定性，实践证明可以达到上述要求.

三

实验是在 Varian XL-200 超导 NMR 谱仪上进行. 这是一台常规液体高分辨谱仪，最大谱宽 50KHz. ^2D共振频率 $\nu_0 = 31.7$ MHz，射频脉冲功率大约 200 瓦，相应 $H_1 = 37G$，90° 脉宽为 10 μs. MAS 探头是 Doty[13] 双空气轴承型. 在驱动气压为 2 大气压时转速约 4KHz. 在 2.5 KHz 左右，数分钟内转速变化为 ±2Hz. 样品为全氘化对苯二甲酸二乙酯 (P-DET). 其甲基、次甲和苯环氘的四极偶合常数分别为 35 KHz、110 KHz 和 130 KHz[11]. 图 2 示出了谱宽 50 KHz，非同步取数的实验结果. 谱由一系列旋转边带组成，其包络即为静态粉末谱形，由于谱宽不够，仅能显示畸变了的甲基粉末线形. 每一旋转边带都是相似的，实

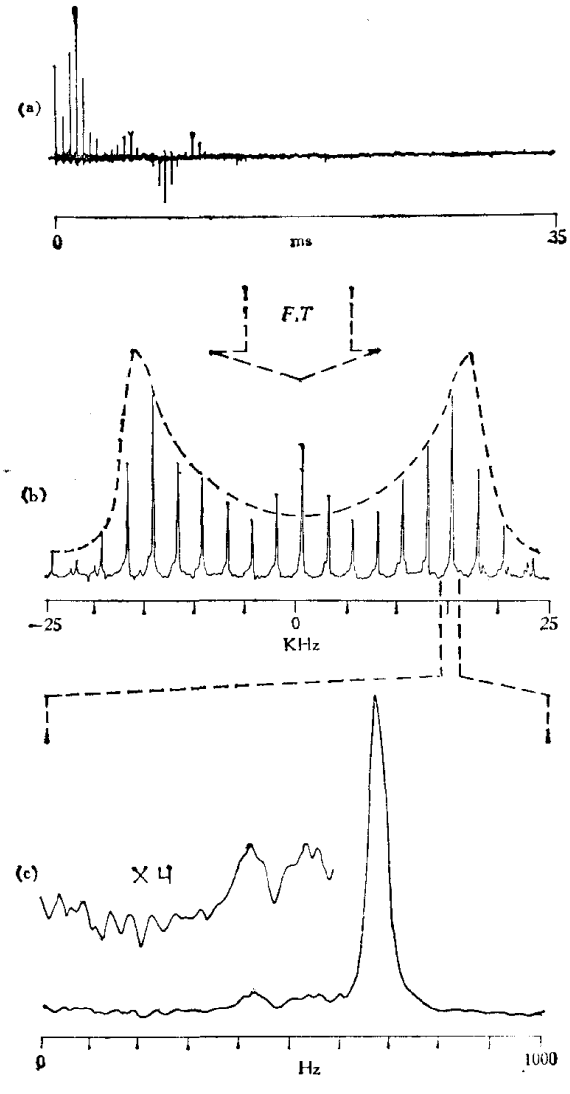

图 2 非同步取数 P-DET ^2D-MAS 实验结果
$\nu_0 = 31.7\text{MHz}$，$\Delta f = 50\text{KHz}$，90° 脉宽 $= 10\mu s$，16 次累加，$\nu_r = 2495 \pm 2\text{Hz}$.
a. FID，这是一系列旋转迴波； b. FT 得到一系列旋转边带，其包络为静态粉末谱. 由于谱宽比实际谱宽小，仅显示出失真了的甲基粉末谱形； c. 每一旋转边带是同样形状的各向同性化学位移谱

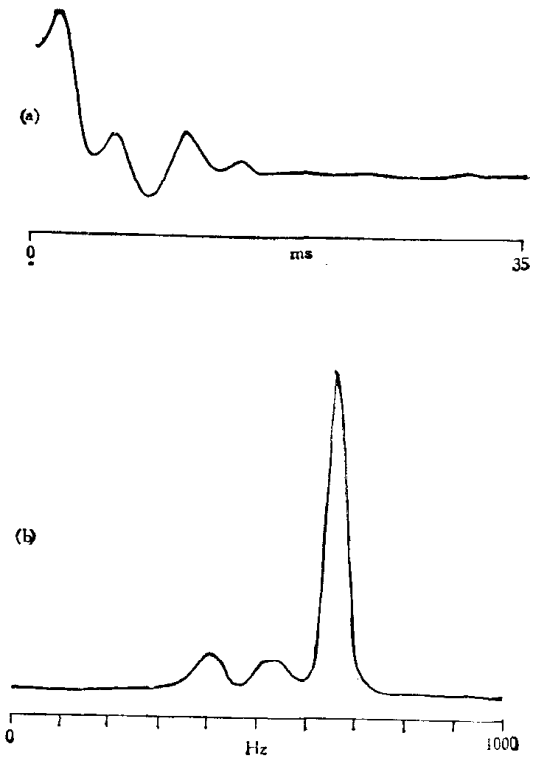

图 3 同步取数 P-DET^{2}D MAS 谱
实验条件同图 2，$\Delta f < |\mathscr{H}_Q|$.
a. 同步取数的 FID，这是图 2a 旋转迴波的包络；
b. 各向同性化学位移谱，注意 S/N 比非同步取数情形显著提高

际上即为各向同性化学位移 ^2D 谱(图 2c). 图 3 为同样实验条件下同步取数的结果. 图 3a 的 FID 是图 2a 的包络，其 FT 即为图 2c 同样的各向同性化学位移 ^2D 谱. 同步取数情形的 S/N 显然比非同步取数的大，原因是同步取数相当于把分散在各旋转边带的能量又集中到单一谱中来了.

各向同性化学位移谱(图 3b)的三条峰对应了(由左至右)苯环、次甲和甲基上的 ^2D 核.所得到的谱形、化学位移数值与 Ackerman[4] 和 Eckman[11] 的完全一致.

四

我们用全氘化样品证实了用常规 NMR 谱仪，附加合适的 MAS 探头，不采用触发同步取数装置，在窄通带情形下仍然可以获得不失真各向同性谱. 结合以交叉极化和大功率去耦[14]，我们相信用这种方法也能得到天然丰度 ^2D 的固体高分辨. 上述的实验结果将有助于这一研究工作的广泛开展.

参 考 文 献

[1] Andrew, E. R., *Inter. Rev. in Phys. Chem.*, 1 (1981), 195.

[2] Haeberlen, V., *High Resolution NMR. in Solids,* Academic Press, New York, 1976.

[3] Waugh, J., Maricq, M. M. and Cantor, R., *J. Mag, Res.*, **29** (1978), 183; Maricq, M. and Waugh, J., *Chem. Phys. Lett.*, **47** (1977), 327.

[4] Ackerman, J. L., Eckman, R. and Pines, A., *Chem. Phys.*, **42** (1979), 423.

[5] Eckman, R., Alla, M. and Pines, A., *J. Mag. Res.*, **41** (1980), 440.

[6] Alla, M., Eckman, R. and Pines, A., *Chem. Phys. Lett.*, **71** (1980), 148.

[7] Eckman, R., Muller, L. and Pines, A., *Chem. Phys. Lett.*, **74** (1980), 376.

[8] Muller, L., *J. Mag. Res.*, **42** (1981), 324.

[9] Muller, L., Eckman, R. and Pines, A., *Chem. Phys. Lett.*, **76** (1980), 149.

[10] Muller, L., *Chem. Phys.*, **61** (1981), 235.

[11] Eckman, R., Ph. D. Thesis, University of California, Berkeley, 1982.

[12] E. O. 布顿姆(柳群译)，快速富里叶变换，上海科学技术出版社，1979.

[13] Doty, F. D. and Ellis, P. D., *Rev. Sci. Instr.*, **52** (1981), 1868.

[14] Schaefer, J., Stejskal, E. O. and Buchdahl, R., *Macromolecules*, **10** (1977), 384.