

## 常用固体核磁 $^{13}\text{C}$ 谱脉冲序列介绍

固体核磁共振技术 (Solid-State Nuclear Magnetic Resonance, **SS NMR**) 是研究固体材料结构及微观物理化学过程的重要表征手段。它既适用于不溶或难溶的, 也适用于能溶解但溶解后结构会发生变化的固态材料的相关研究。固体核磁共振谱峰的各向同/异性化学位移值、线宽线型及弛豫时间等参数对自旋核周围的局部环境变化非常敏感, 因此该技术可以从原子、分子层面上研究固态材料的微观结构。SS NMR 技术尤其适用于短程有序 (short-rang ordering) 或无定型材料的结构表征, 可作为常用于长程有序 (long-rang ordering) 结构分析的 X 射线单晶/粉末衍射技术的有效补充。

在量子力学中, 核自旋体系的哈密顿算符(Hamiltonian)  $H$  主要有以下六种相互作用:

$$H=H_Z+H_{\text{RF}}+H_{\text{CS}}+H_{\text{D}}+H_{\text{Q}}+H_{\text{J}}$$

其中,

$H_Z$  代表核自旋体系与外磁场 ( $Z$ ) 方向的塞曼相互作用 ( $10^6 \sim 10^9 \text{ Hz}$ );

$H_{\text{RF}}$  代表核磁矩与射频场的相互作用;

$H_{\text{CS}}$  代表化学位移各向异性 (Chemical Shift Anisotropy, **CSA**) 相互作用 ( $0 \sim 10^4 \text{ Hz}$ );

$H_{\text{D}}$  代表核与核间的偶极-偶极耦合相互作用 ( $0 \sim 10^5 \text{ Hz}$ );

$H_{\text{Q}}$  代表核四极耦合的相互作用 (对于  $I=1/2$  核, 不用考虑);

$H_{\text{J}}$  代表核自旋间的间接耦合作用 ( $10^1 \sim 10^3 \text{ Hz}$ ), 固体中可忽略。

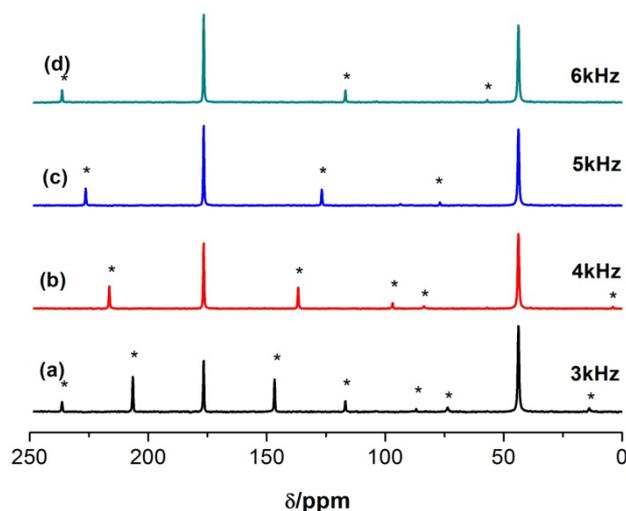
液体核磁共振技术中液体分子的快速布朗克运动可将化学位移各向异性、偶极-偶极耦合相互作用平均为零, 因此, 该技术一般得到高分辨率的核磁谱峰, 即窄共振谱峰宽度。但在固体核磁共振技术中, 固态样品分子的快速运动受到一定限制, 核自旋体系的  $H_{\text{D}}$ 、 $H_{\text{CS}}$  和  $H_{\text{Q}}$  等内部相互作用显著, 会导致谱线增宽。其中化学位移各向异性是固体核磁谱线增宽的主要原因。为了获得高质量的固体核磁图谱, 通常采用如下技术消除或减弱  $H_{\text{D}}$  和  $H_{\text{CS}}$  的影响 (因  $^{13}\text{C}$  为自旋量子数  $1/2$  的原子核,  $H_{\text{Q}}$  的影响暂不计):

### 1. 高速魔角旋转技术 (Magic Angle Spinning, **MAS**)

MAS 主要作用是平均化学位移各向异性。

魔角定义：固体核磁共振技术中化学位移各向异性相互作用  $H_{CS}$ 、偶极-偶极耦合相互作用  $H_D$ 、一阶四极耦合的相互作用  $H_Q$  均有一定的取向依赖性，即与  $P_2(\cos\theta) = (1/2)(3\cos^2\theta - 1)$  有关。当满足  $(3\cos^2\theta - 1) = 0$  条件时，上述几种相互作用就能被平均掉。此时  $\theta = 54.74^\circ$ ，该角度即称之为魔角。

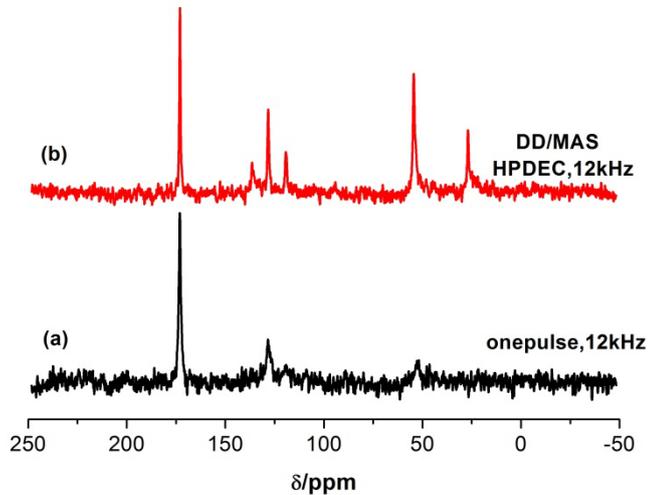
魔角旋转技术指通过气流吹动样品，使其围绕与外磁场方向 Z 轴为魔角方向轴进行周期性的快速转动，从而达到窄化化学位移各向异性、一阶四极非均匀增宽和偶极-偶极增宽的线宽，最终得到高分辨的固体核磁共振谱图。其中谱仪能承受的最高转速要受探头（Probe）及转子（rotor）直径的限制。探头内径小，转子直径也小，可实现转速也越高，消除化学位移各向异性的能力越强。例如常用的布鲁克公司固体核磁上所用的 7 毫米转子最高转速为 7 kHz，4 毫米转子为 15 kHz，2.5 毫米转子为 35 kHz。图 1 为不同转速对样品图谱的影响示意图。



● 图 1. 不同转速下甘氨酸的固体  $^{13}\text{C}$  CP/MAS 谱，其中\*表示旋转边带。

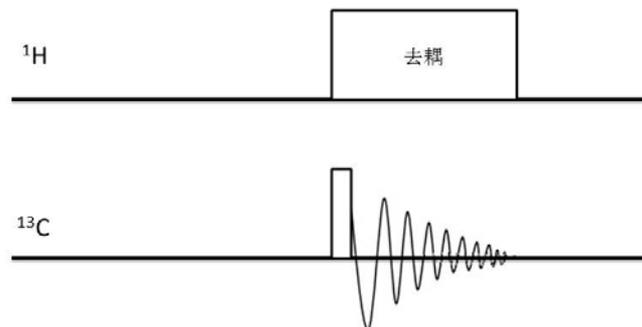
异核偶极去耦技术（Dipolar Decoupling, DD）主要作用消除 H 对 X 核的异核偶极耦合作用；如图 2 所示，可以看到相对于直接激发（单脉冲技术），异核偶极去耦对杂核图谱的影响。消除耦合的结果是增加信号强度，谱峰变窄。目前商品化探头中能够实现最高转速探头为布鲁克公司的 0.7 毫米探头，转速高达 111kHz。在这么高的转速下，化学位移各向异性的影响可以忽略，可以得到较好

的固体氢谱。



● 图 2. L-组氨酸酸盐的固体  $^{13}\text{C}$  NMR 谱，12kHz。(a) 单脉冲 MAS 技术（也就是平常大家所知的魔角旋转技术）；(b) 高功率去耦 MAS 技术。

高功率去耦技术的脉冲序列相对比较简单，与液体核磁中的去耦碳谱类似。即在对碳核进行激发采样的同时，对氢核进行去耦，如图 3 示意图所示。唯一的区别是由于固体中化学位移各向异性的影响，对氢的去耦范围更大（一般在几十千赫兹范围内），使用的去耦脉冲更短，所需探头承受的功率更高，所以在固体核磁中被称为高功率去耦技术。



● 图 3. HPDEC 脉冲序列示意图

由于  $^{13}\text{C}$  的天然丰度 ( $^1\text{H}$ : 99.98%,  $^{13}\text{C}$ : 1.07%) 不高、磁旋比  $\gamma$  ( $^1\text{H}$ : 26.752,  $^{13}\text{C}$ : 6.7283, 物理单位是  $10^7$  弧度 $\cdot$ 特斯拉 $^{-1}\cdot$ 秒 $^{-1}$ ) 小，检测灵敏度相对较弱；而且  $^{13}\text{C}$  的自旋-晶格弛豫时间 ( $T_1$ ) 也较长，导致采样的等待时间 ( $D_1$ ，一般

需 $\geq 5T_1$ ) 也很长, 所以高功率去耦碳谱信号累加效率不高, 时间花费更长。为了提高稀核(如  $^{13}\text{C}$ ) 的采样效率(即缩短采样时间), 得到灵敏度更高的谱图, 波谱学家发明交叉极化脉冲序列进行低频低丰度核的信号采集。

## 2. 交叉极化技术 (Cross Polarization, CP)

尽管魔角旋转和高功率去耦能够消除化学位移各向异性, 但是相对于质子, 很多核低的共振频率造成其检测灵敏度。为了更好地检测这些杂核, 波谱学家发明了交叉极化技术。它的原理是将稀核(天然丰度低)和丰核在满足 Hartmann-Hahn 匹配(即能量匹配)的条件下, 将丰核 (I) 的自旋状态转移到稀核 (S), 以达到提高测试灵敏度的目的。

CP 可增强的信噪比表示为

$$S/N = \frac{\gamma_I}{\gamma_S} \times \frac{1}{1+\varepsilon} \text{ (其中 } \varepsilon = \frac{N_S}{N_I} \text{)}。$$

其中  $N_S$  和  $N_I$  分别为样品中所含稀核和丰核原子数目, 如  $^{13}\text{C}$  核的信号理论上可通过 CP 技术可增强 4 倍。但是如果样品中所含氢原子数目比较少时, 如石墨烯类、碳化硅类样品, 交叉极化效率急剧下降, 此时采用交叉极化技术采集碳谱还不如高功率去耦技术有效。

但当将高速魔角旋转与交叉极化技术相结合时, Hartmann-Hahn 匹配需要调整为:

$$\omega_{1,1\text{H}} = \omega_{1,^{13}\text{C}} + n\omega_{rot}$$

此外, 除了能量匹配之外, 自旋锁定时间的匹配(即时间匹配: 接触时间)也是不能忽视, 其中接触时间与  $^1\text{H}$  和  $^{13}\text{C}$  的磁化矢量弛豫散相时间有关(一般为几 ms), 需优化才能找到最佳匹配时间(注: bruker 中对应设置为 P15)。通过将  $^1\text{H}$  极化转移给  $^{13}\text{C}$ , 使得采样需要的循环时间  $D_1$  相应减小至几秒(一般 1~5 秒之间), 这不仅提高了谱图的分辨率, 也增加了信号采集效率。

虽然交叉极化技术大大提高了  $^{13}\text{C}$  等稀核的采样效率, 但有几点需要注意:

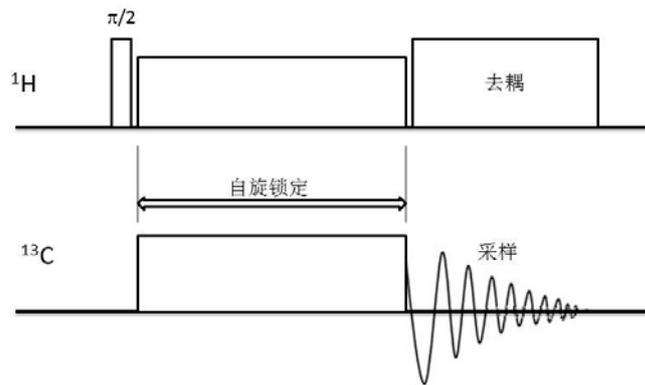
- (1) 当待测固体样品中不含  $^1\text{H}$  时, 即没有丰核可以与稀核进行有效的极化转移时, 如经高温处理的样品, 此时 CP 方法不再适用, 可直接通过单脉冲采集信号。
- (2) 当待测样品含顺磁性或其他磁性元素导致  $T_1(X)$  有可能很短时,  $D_1$  ( $D_1 \geq 5T_1$ ) 的等待循环时间相应减小, 此时, 直接激发的信号可能比 CP 的信号效果更好。

具体选用哪个采样技术，取决于顺磁性材料中对  $T_1(X)$ 影响的程度。

(3)对于分子快速运动的柔性样品，如橡胶等可采用高功率去偶技术完成，这主要是由于只有当  $T_{1\rho}(^{13}\text{C}) \gg T_{1\rho}(^1\text{H}) \gg T_{IS}$  时，CP 效率才更有效。其中接触时间对 X 自旋磁化矢量可表示为

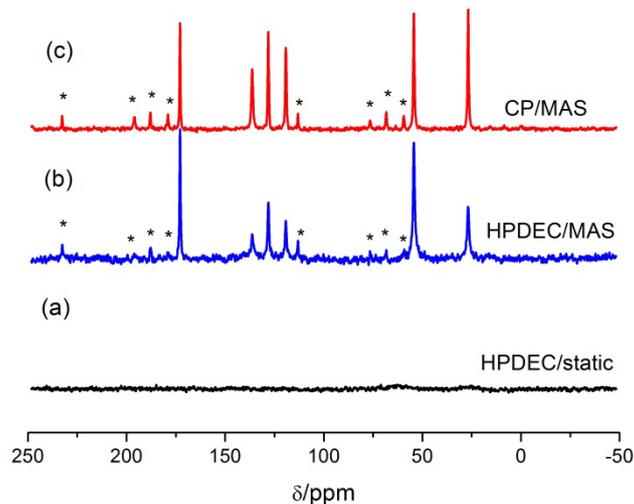
$$M_{^{13}\text{C}}(t) = \frac{M_\infty}{1 - \frac{T_{IS}}{T_{1\rho}(^1\text{H})}} \left\{ \exp\left(-\frac{t_{CP}}{T_{1\rho}(^1\text{H})}\right) - \exp\left(-\frac{t_{CP}}{T_{IS}}\right) \right\}$$

即对于快速运动的基团，长时，CP 效率低，反之对于刚性基团，CP 效率高。如下图 4 所示为交叉极化的脉冲序列示意图：



● 图 4. CP 脉冲序列示意图

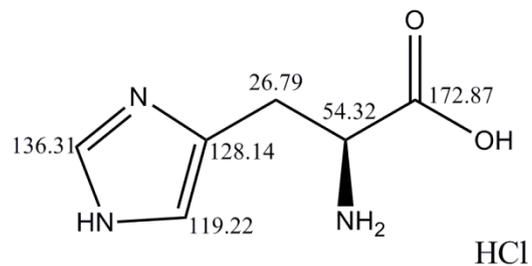
图 5 为以上两种技术的应用实例：



● 图 5. L-组氨酸盐酸盐固体  $^{13}\text{C}$  NMR 谱，6kHz。(a) HPDEC/静态技术；(b) HPDEC/MAS 技术 (c) CP/MAS 技术，其中\*表示旋转边带。

注：以上应用实例均在化学所分析测试中心核磁组的 Bruker AVIII 400MHz 固体核磁谱仪 4mm 探头上完成。

#### 附 L-组氨酸酸盐结构图



L-histidine dihydrochloride

#### 致谢

感谢分析测试中心丁丽萍老师对稿件的多次审读和编辑加工！感谢布鲁克（北京）科技有限公司工程师王秀梅博士提供技术咨询和技术支持！

#### 参考文献

1. Stejskal, E. O.; Memory, J. D. *High-resolution NMR in the solid state*, London: Oxford University Press, **1994**.
2. Laws, D. D.; Bitter, H. M. *Angew. Chem.-Int. Ed.* **2002**, *41*, 3096.
3. Berger, S.; Braun, S. *200 and More NMR Experiments*, WILEY-VCH, **2004**.