

纳米科学与技术



纳米孔材料化学

NMR表征、理论模拟及吸附分离

于吉红 闫文付 主编



科学出版社

013027374

TB383
185
V3



纳米科学与技术

纳米孔材料化学：NMR表征、 理论模拟及吸附分离

于吉红 闫文付 主编



科学出版社

北京



北航

C1635213

TB383
185
V3

110550010

内 容 简 介

“纳米孔材料化学”汇集了国内科技工作者在纳米孔材料科学领域所取得的优秀研究成果。本分册介绍纳米孔材料的 NMR 表征、理论模拟以及吸附分离,包括纳米孔材料结构与性能的固体核磁共振研究、分子筛的理论计算和分子模拟、介孔材料的理论模拟、金属-有机框架材料中气体吸附与分离的分子模拟、微孔分子筛材料的吸附与分离、介孔材料的吸附与分离以及金属-有机框架化合物的吸附与分离等内容。

本书可供高等院校以及科研院所相关专业的教师和研究生参考,也可供化工、生物医药、环境、材料与其他高新技术领域从事开发应用研究及在厂矿企业工作的科技工作者、工程技术人员参考。

图书在版编目(CIP)数据

纳米孔材料化学: NMR 表征、理论模拟及吸附分离/于吉红, 闫文付主编. —北京: 科学出版社, 2013. 3

(纳米科学与技术/白春礼主编)

ISBN 978-7-03-037027-3

I. 纳… II. ①于…②闫… III. 纳米材料-应用化学-研究 IV. TB383

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2013)第 045988 号

责任编辑: 张淑晓 高 微 / 责任校对: 宋玲玲

责任印制: 钱玉芬 / 封面设计: 陈 敬

科学出版社出版

北京东黄城根北街 16 号

邮政编码: 100717

<http://www.sciencep.com>

中国科学院印刷厂印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2013 年 3 月第 一 版 开本: B5 (720×1000)

2013 年 3 月第一次印刷 印张: 19 1/4

字数: 370 000

定价: 80.00 元

(如有印装质量问题, 我社负责调换)

《纳米科学与技术》丛书序

在新兴前沿领域的快速发展过程中,及时整理、归纳、出版前沿科学的系统性专著,一直是发达国家在国家层面上推动科学与技术发展的重要手段,是一个国家保持科学技术的领先权和引领作用的重要策略之一。

科学技术的发展和应用,离不开知识的传播:我们从事科学研究,得到了“数据”(论文),这只是“信息”。将相关的大量信息进行整理、分析,使之形成体系并付诸实践,才变成“知识”。信息和知识如果不能交流,就没有用处,所以需要“传播”(出版),这样才能被更多的人“应用”,被更有效地应用,被更准确地应用,知识才能产生更大的社会效益,国家才能在越来越高的水平上发展。所以,数据→信息→知识→传播→应用→效益→发展,这是科学技术推动社会发展的基本流程。其中,知识的传播,无疑具有桥梁的作用。

整个 20 世纪,我国在及时地编辑、归纳、出版各个领域的科学技术前沿的系列专著方面,已经大大地落后于科技发达国家,其中的原因有许多,我认为更主要的是缘于科学文化的习惯不同:中国科学家不习惯去花时间整理和梳理自己所从事的研究领域的知识,将其变成具有系统性的知识结构。所以,很多学科领域的第一本原创性“教科书”,大都来自欧美国家。当然,真正优秀的著作不仅需要花费时间和精力,更重要的是要有自己的学术思想以及对这个学科领域充分把握和高度概括的学术能力。

纳米科技已经成为 21 世纪前沿科学技术的代表领域之一,其对经济和社会发展所产生的潜在影响,已经成为全球关注的焦点。国际纯粹与应用化学联合会(IUPAC)会刊在 2006 年 12 月评论:“现在的发达国家如果不发展纳米科技,今后必将沦为第三世界发展中国家。”因此,世界各国,尤其是科技强国,都将发展纳米科技作为国家战略。

兴起于 20 世纪后期的纳米科技,给我国提供了与科技发达国家同步发展的良好机遇。目前,各国政府都在加大力度出版纳米科技领域的教材、专著以及科普读物。在我国,纳米科技领域尚没有一套能够系统、科学地展现纳米科学技术各个方面前沿进展的系统性专著。因此,国家纳米科学中心与科学出版社共同发起并组织出版《纳米科学与技术》,力求体现本领域出版读物的科学性、准确性和系统性,全面科学地阐述纳米科学技术前沿、基础和应用。本套丛书的出版以高质量、科学性、准确性、系统性、实用性为目标,将涵盖纳米科学技术的所有领域,全面介绍国内外纳米科学技术发展的前沿知识;并长期组织专家撰写、编辑出版下去,为我国

纳米科技各个相关基础学科和技术领域的科技工作者和研究生、本科生等,提供一套重要的参考资料。

这是我们努力实践“科学发展观”思想的一次创新,也是一件利国利民、对国家科学技术发展具有重要意义的大事。感谢科学出版社给我们提供的这个平台,这不仅有助于我国在科研一线工作的高水平科学家逐渐增强归纳、整理和传播知识的主动性(这也是科学研究回馈和服务社会的重要内涵之一),而且有助于培养我国各个领域的人士对前沿科学技术发展的敏感性和兴趣爱好,从而为提高全民科学素养作出贡献。

我谨代表《纳米科学与技术》编委会,感谢为此付出辛勤劳动的作者、编委会委员和出版社的同仁们。

同时希望您,尊贵的读者,如获此书,开卷有益!



中国科学院院长

国家纳米科技指导协调委员会首席科学家

2011年3月于北京

前 言

以分子筛为代表的纳米孔材料具有大的比表面积、规整的孔道结构以及可控的活性中心和功能基元,作为催化、吸附分离以及离子交换材料在石油化工、精细化工和日用化工等领域有极其重要的应用。按照国际纯粹与应用化学联合会(IUPAC)的分类,孔径在 2 nm 以下的称为微孔(micropore),孔径为 2~50 nm 的称为介孔(mesopore),而孔径在 50 nm 以上的则称为大孔(macropore)。传统的纳米孔材料主要是指硅铝酸盐沸石分子筛。自 1940 年人类首次合成人工沸石以来,经过七十余年的研究与开发,纳米孔材料的范围得到了极大的扩展,骨架元素涵盖了元素周期表中的绝大多数元素,骨架组成从纯无机成分,即传统的分子筛和无机介孔材料,扩展至无机-有机杂化成分,如配位聚合物、金属-有机框架化合物以及由纯有机成分组成的共价骨架化合物。这些纳米孔材料展现出一系列优异的性能,在能源、环境、生命、材料等领域显示出广阔的应用前景。

近年来,国内科技工作者围绕纳米孔材料开展了大量卓有成效的研究。为了集中展现这些突出的研究成果,促进国内纳米孔材料研究领域的学科交叉,《纳米科学与技术》丛书编委会与国家自然科学基金委员会化学科学部特委托我们主编了“纳米孔材料化学”系列图书。同以往出版的有关纳米孔材料的专著相比,本系列书力图涵盖纳米孔材料领域的各个方面。

“纳米孔材料化学”包括 4 个分册:(1)合成与制备(I);(2)合成与制备(II);(3)NMR 表征、理论模拟及吸附分离;(4)催化及功能化。每一分册的不同章节分别由国内该领域的著名专家撰写。

《纳米孔材料化学:合成与制备(I)》分册包括 7 章,涉及分子筛微孔晶体、含骨架氮/碳杂原子分子筛、有序介孔碳、手性介孔材料、非氧化硅介孔材料、大孔径有序介孔材料以及多孔有机材料的合成与制备,主要由吉林大学于吉红教授、南开大学关乃佳教授、复旦大学赵东元院士、上海交通大学车顺爱教授、上海师范大学万颖教授、复旦大学邓勇辉教授、兰州大学王为教授和华中科技大学谭必恩教授等撰写。

《纳米孔材料化学:合成与制备(II)》分册包括 10 章,涵盖无机-有机杂化纳米孔材料的合成与制备以及纳米孔材料的特殊聚集态的制备,涉及多孔配位聚合物晶体工程、发光金属-有机框架材料、氧合簇单元构建的多孔晶体化合物、多级孔沸石分子筛材料、多级孔材料的制备、特殊形貌的分子筛材料、分子筛膜、特殊形貌的介孔材料、金属-有机框架化合物膜以及纳米孔聚合物膜等,主要由中山大学陈小

明院士、浙江大学钱国栋教授、中国科学院福建物质结构研究所杨国昱研究员、浙江大学肖丰收教授、武汉理工大学苏宝连教授、复旦大学唐颐教授、中国科学院大连化学物理研究所杨维慎研究员、华东理工大学卢冠忠教授、吉林大学朱广山教授和浙江大学徐志康教授等撰写。

《纳米孔材料化学: NMR 表征、理论模拟及吸附分离》分册包括 7 章, 涉及纳米孔材料结构与性能的固体核磁共振(NMR)研究、分子筛的理论计算和分子模拟、介孔材料的理论模拟以及金属-有机框架材料中气体吸附与分离的分子模拟、微孔分子筛材料的吸附与分离、介孔材料的吸附与分离以及金属-有机框架化合物的吸附与分离等内容, 主要由中国科学院武汉物理与数学研究所邓凤研究员、中国科学院山西煤炭化学研究所王建国研究员、中国石油大学(北京)陈玉教授、上海交通大学孙淮教授、辽宁石油化工大学宋丽娟教授、南京大学朱建华教授和中国科学院福建物质结构研究所曹荣研究员等撰写。

《纳米孔材料化学: 催化及功能化》分册包括 11 章, 涵盖了纳米孔材料的催化及功能化两大部分。催化部分包括 5 章, 涉及分子筛催化的重要工业应用进展及 DMTO 技术、杂原子分子筛与环境友好选择氧化催化、孔材料的多级复合及催化、介孔材料的催化以及金属-有机框架化合物非均相催化等内容, 主要由中国科学院大连化学物理研究所刘中民研究员、华东师范大学吴鹏教授、中国石油化工集团公司谢在库研究员、中国科学院上海高等研究院孙予罕研究员和浙江大学吴传德教授等撰写。功能化部分包括 6 章, 涵盖无机-有机杂化纳米孔材料的功能化组装、光物理性质及应用、介孔材料表面性质的设计与控制、纳米孔主客体材料、仿生智能纳米通道、介孔二氧化硅纳米材料的生物医学应用与生物学效应以及生物基纳米孔材料等内容, 主要由同济大学闫冰教授、中国科学院化学研究所杨振忠研究员、上海交通大学陈接胜教授、中国科学院化学研究所江雷院士、中国科学院上海硅酸盐研究所施剑林研究员和吉林大学徐雁教授等撰写。

本系列书涉及的内容比较广泛, 相关章节内容有一定交叉, 难免有部分重复之处。另外, 一些内容已经有综述和专著专门论述, 本书并未涉及。尽管本书试图涵盖纳米孔材料研究领域的各个方面, 但由于编者水平及认知有限, 难免有疏漏之处, 请广大读者见谅, 并提出宝贵意见。

感谢科学出版社同志细致、认真的工作, 感谢国家出版基金的资助。

于吉红

吉林大学无机合成与制备化学国家重点实验室

2012 年 9 月于长春

目 录

《纳米科学与技术》丛书序

前言

第 1 章 纳米孔材料结构与性能的固体核磁共振(NMR)研究	1
1.1 固体核磁共振原理和实验方法	1
1.1.1 固体中的核自旋相互作用	1
1.1.2 固体 NMR 实验方法	2
1.2 纳米孔材料自组装过程的固体 NMR 研究	9
1.2.1 分子筛的形成机理	10
1.2.2 磷铝酸盐分子筛的晶化机理	10
1.2.3 介孔硅酸盐的合成机理	14
1.2.4 介孔磷铝酸盐的合成机理	14
1.3 纳米孔道结构特征的 ¹²⁹ Xe NMR 研究	19
1.3.1 ¹²⁹ Xe NMR 测量孔大小的方法	19
1.3.2 ¹²⁹ Xe NMR 测定金属离子效应	21
1.3.3 ¹²⁹ Xe NMR 测定负载金属效应	23
1.3.4 ¹²⁹ Xe NMR 表征分子筛孔结构	24
1.4 纳米孔材料活性中心的固体 NMR 研究	27
1.4.1 表面羟基的 ¹ H NMR 研究	28
1.4.2 表面酸性的探针分子 NMR 研究	28
1.4.3 Brönsted/Lewis 酸中心协同效应的 NMR 研究	34
1.4.4 金属离子活性中心的 NMR 研究	37
1.5 纳米孔材料中催化反应的固体 NMR 研究	39
1.5.1 原位 NMR 实验方法	39
1.5.2 催化反应机理的原位 NMR 研究	41
1.6 结论与展望	45
参考文献	46
第 2 章 分子筛的理论计算和分子模拟	51
2.1 引言	51
2.2 分子筛及多孔材料的分子模拟	52
2.2.1 模拟方法和基本概念	52

2.2.2	分子筛中的吸附	55
2.2.3	分子筛中的扩散	59
2.2.4	择形催化过程的分子模拟	65
2.2.5	吸附分离过程的分子模拟	70
2.2.6	纳米孔材料的分子模拟	75
2.3	分子筛及多孔材料的量化计算	79
2.3.1	理论背景与计算方法	79
2.3.2	分子筛理论模型	81
2.3.3	分子筛活性中心分布	83
2.3.4	复杂催化反应过程的量化计算	85
2.4	模拟计算新方法及在分子筛材料研究中的应用	91
2.4.1	从头计算分子动力学基本原理	92
2.4.2	从头计算分子动力学在分子筛材料研究中的应用	92
2.5	结论与展望	93
	参考文献	94
第3章	介孔材料的理论模拟	99
3.1	介孔材料与理论模拟简介	99
3.1.1	介孔材料简介及分类	99
3.1.2	理论模拟方法简介	99
3.2	介孔材料结构和性质的理论模拟	100
3.2.1	形成过程理论模拟	101
3.2.2	孔材料结构的理论模拟表征	103
3.2.3	孔径分布的理论模拟	105
3.2.4	配位和酸性位等的模拟计算	106
3.3	介孔材料中分子的吸附、分离及扩散	107
3.3.1	M41S 系列分子筛中的吸附	108
3.3.2	AlPO 分子筛中的吸附	109
3.3.3	有序介孔碳及类似材料中的吸附	110
3.3.4	MOR 分子筛中的吸附	110
3.3.5	ZSM-5 分子筛中的吸附	111
3.3.6	其他分子筛中的吸附	113
3.3.7	MOF 及相关材料中的吸附	115
3.3.8	孔材料中扩散的理论模拟	116
3.4	介孔材料内化学反应的理论模拟	118
3.5	结论与展望	121

参考文献	122
第4章 金属-有机框架材料中气体吸附与分离的分子模拟	128
4.1 引言	128
4.2 研究 MOF 材料气体吸附与分离的分子模拟方法	129
4.2.1 量子化学方法	129
4.2.2 周期性边界条件的化学计算和量子力学/分子力学 (QM/MM) 组合方法	131
4.2.3 分子力学力场	133
4.2.4 蒙特卡罗方法	137
4.2.5 分子动力学方法	138
4.3 应用	140
4.3.1 储氢材料	140
4.3.2 多孔材料捕捉与分离 CO ₂ 的模拟研究	143
4.3.3 甲烷及其他气体分子的吸附和分离	146
4.4 结论与展望	147
参考文献	148
第5章 微孔分子筛材料的吸附与分离	151
5.1 引言	151
5.2 微孔分子筛的吸附性能及表征	153
5.2.1 吸附基本理论	153
5.2.2 微孔分子筛孔结构表征	162
5.2.3 吸附性能的表征	166
5.3 微孔材料的扩散性能及测定	170
5.3.1 晶内扩散	170
5.3.2 影响晶内扩散的因素	172
5.3.3 晶内扩散模型	174
5.3.4 晶内扩散的测量技术	175
5.4 微孔材料在吸附分离方面的应用	183
5.4.1 石油化工领域的应用	184
5.4.2 气体的分离与净化	186
5.4.3 清洁能源与储能	190
5.4.4 环保领域的应用	202
5.4.5 医药卫生领域的应用	203
5.4.6 其他领域	204
参考文献	204

第 6 章 介孔材料的吸附与分离	212
6.1 引言	212
6.2 介孔材料吸附二氧化碳和其他气体	213
6.3 介孔材料吸附去除环境污染物	220
6.4 应用于固载酶和生物大分子分离的介孔材料	230
6.5 介孔材料和可控药物缓释	235
6.6 结论与展望	240
参考文献.....	240
第 7 章 金属-有机框架化合物的吸附与分离	244
7.1 引言	244
7.2 基本概念	244
7.2.1 配位聚合物	244
7.2.2 金属-有机框架化合物	245
7.3 金属-有机框架化合物的结构设计	245
7.3.1 金属节点	245
7.3.2 有机配体	246
7.4 气体吸附	250
7.4.1 能源气体储存	250
7.4.2 温室气体	253
7.4.3 有害气体	254
7.5 提高 MOF 材料的储气能力	254
7.5.1 增强稳定性	255
7.5.2 优化活化方法	257
7.5.3 增大比表面积和孔容	260
7.5.4 轻金属构筑	263
7.5.5 不饱和金属配位点	263
7.5.6 穿插和互锁	266
7.5.7 氢溢流作用	268
7.6 气体的选择性吸附分离	269
7.6.1 CO ₂	269
7.6.2 O ₂	273
7.6.3 H ₂	275
7.6.4 蒸气	276
7.7 液体的选择性吸附分离	278
7.7.1 构造异构体的分离	278

7.7.2 手性拆分	280
7.7.3 顺反异构体的分离	283
7.8 薄膜分离	284
7.9 结论与展望	286
参考文献	287

第 1 章 纳米孔材料结构与性能的 固体核磁共振(NMR)研究

1.1 固体核磁共振原理和实验方法

1.1.1 固体中的核自旋相互作用

通常获得的 NMR 谱主要受核自旋中各种相互作用的影响,这些相互作用的存在不仅影响了核自旋的表现共振频率,同时决定着谱峰的线型以及核磁信号的各种弛豫时间。在不考虑弛豫的情况下,核自旋相互作用哈密顿可以表示成

$$H = H_{\text{ext}} + H_{\text{int}} \quad (1-1)$$

式中, H_{ext} 表示核自旋角动量与外部施加磁场的塞曼(Zeeman)相互作用(如静磁场 B_0 和施加的射频场 B_1); H_{int} 包括各种与分子结构有关的内部本征相互作用。通过了解这些相互作用对核磁共振谱的影响,可以知道固体 NMR 谱能提供哪些主要信息。下面简要叙述固体中影响核磁共振谱的几种主要的相互作用。

通常, H_{int} 包含化学位移相互作用 H_{CS} 、偶极相互作用 H_{DD} 、四极相互作用 H_{Q} (如果核自旋量子数 $I > 1/2$) 和自旋-自旋相互作用(J 耦合) H_{J} 。

$$H_{\text{int}} = H_{\text{CS}} + H_{\text{DD}} + H_{\text{Q}} + H_{\text{J}} \quad (1-2)$$

1. 化学位移相互作用

化学位移(chemical shift)相互作用包括各向同性(isotropy)和各向异性(anisotropy)两部分。当分子对外磁场有不同取向时,核周围的电子对核的屏蔽使得其共振频率出现差异,产生化学位移各向异性(CSA),它与外磁场强度成正比,对核周围原子的几何形状和性质最为敏感。在溶液中,分子可以进行快速翻转,上述各向异性的磁屏蔽被平均掉,仅保留各向同性部分。而固体中由于分子运动受限,化学位移各向异性的存在,使得固体 NMR 谱线展宽,对于球对称、轴对称和低对称性的分子,其固体 NMR 谱线呈不同的宽线峰型。

2. 核的偶极-偶极相互作用

核的偶极-偶极(dipole-dipole)相互作用包括同核或异核的偶极相互作用。在一个体系中,总的偶极相互作用则为所有核对的矢量总和。偶极相互作用的大小取决于核间距离的远近及相对于外磁场的取向(orientation),偶极相互作用包含丰富的结构信息。例如, ^1H 、 ^{19}F 和 ^{31}P 的核磁旋比较大,它们的天然丰度高,所以在这样的体系中偶极相互作用很强,是引起固体中谱线增宽的主要因素。静态谱

中,通常这些核的固体线宽几乎和液体样品的整个图谱化学位移分布相当。然而在液体中由于分子快速无规则的翻转,这类相互作用同样会被平均掉。

3. 四极相互作用

四极(quadrupolar)相互作用是自旋量子数 I 大于 $1/2$ 核(通常称作四极核)的特征,是由此类核特有的核电四极矩与围绕核的非球对称电场梯度场的相互作用产生的,它是固体 NMR 中四极核谱线展开的主导因素。例如, $^{27}\text{Al}(I=5/2)$ 和 $^{14}\text{N}(I=1)$ 的四极相互作用可高达几兆赫[兹]。同时这种强相互作用的存在会大大降低实验信号的激发效率与观测谱图的信噪比(signal to noise ratio),然而在分子快速翻转运动的液态样品中,这种作用也可以有效地被平均掉。

4. 自旋-自旋相互作用

自旋-自旋(spin-spin)相互作用即为通常所说的 J 耦合,但是在固体中由于其他强相互作用主导了谱线的增宽,这种相互作用对谱线的影响通常无法观察到。

上述相互作用的各向异性决定了固体核磁共振谱与液体谱相比灵敏度和分辨率更低,研究起来也更为复杂,但是却能让人们通过脉冲实验的设计来测量这些相互作用,从而获得更多有关分子空间结构的信息。

1.1.2 固体 NMR 实验方法

在现代 NMR 测量技术中,脉冲傅里叶变换(Fourier transform, FT)已经成为普遍的观测和数据处理手段。它的优势是能够在实验中对信号进行时域上的操控,通过设计适当的射频脉冲序列来激发核自旋,并使其按一定的规律来演化,然后采集自由感应衰减(free induce decay, FID)时域信号,最后利用快速傅里叶变换获得相关的频域信号。自旋相互作用的哈密顿由两部分组成:空间有关的部分和自旋有关的部分,因此人们能够基于空间或自旋两个方面来操控不同核自旋相互作用,以获得与分子结构和动力学有关的信息。

1. 魔角旋转

魔角旋转(magic angle spinning, MAS)方法由 Andrew 和 Lowe 分别独立提出,现在已成为固体 NMR 中最重要的也是运用最广泛的技术。基本操作方法是使样品绕着相对于静磁场 B_0 倾角为 $\theta_R = 54.74^\circ$ (满足 $3 \cos^2 \theta_R - 1 = 0$) 的轴快速旋转[图 1-1(a)],从而有效抑制化学位移各向异性、同核或异核之间的偶极耦合相互作用以及四极相互作用对谱线增宽的影响[图 1-1(b)]。通常转速越高,谱图的分辨率越高,目前商业应用的固体魔角探头设计的最高转速已高达 65kHz,已经能够有效抑制除四极相互作用外的其他大多数各向异性相互作用,如化学位移各向异性相互作用、异核和同核偶极相互作用。

2. 多量子魔角旋转技术

材料研究中常常涉及半整数四极核(自旋量子数 $I = 3/2, 5/2, 7/2, \dots$),如

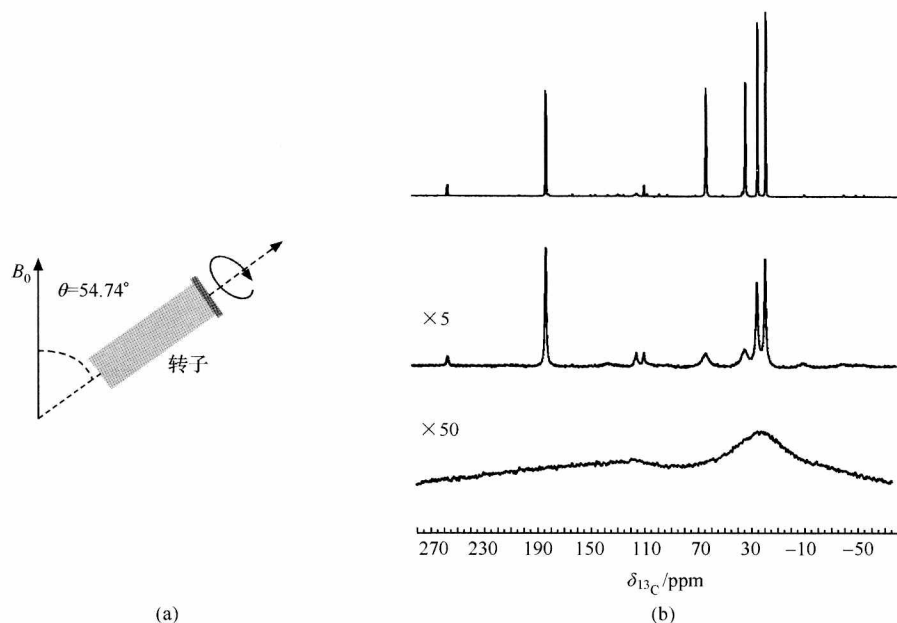


图 1-1 (a)魔角旋转示意图;(b)[^{13}C , ^{15}N]标记缬氨酸静态固体 ^{13}C MAS NMR 谱(下)、魔角旋转转速 11kHz 下 ^{13}C MAS NMR 谱(中)以及对 ^1H 核进行 SPINAL 异核去耦下的 ^{13}C MAS NMR 谱(上)

^{27}Al 、 ^{23}Na 、 ^{11}B 、 ^{51}V 、 ^7Li 、 ^{71}Ga 、 ^{93}Nb 、 ^{87}Rb 等,这类核占 NMR 可观测核数量近 2/3。其中心跃迁($1/2 \leftrightarrow -1/2$)NMR 谱线不受一阶四极相互作用的影响,而需考虑二阶四极相互作用的影响,然而魔角旋转不足能完全平均掉四极相互作用的二阶项。早期是利用动态变角旋转(DAS)与双旋转(DOR)技术实现对二阶四极相互作用的完全平均^[1,2]。但是,此技术的探头设计较为困难且样品转速难以提高,因此未能有效推广。

1995 年, Frydman 等在半整数四极核的研究中提出了具有革新性的二维多量子魔角旋转(multiple-quantum magic-angle spinning, MQMAS)固体 NMR 技术[图 1-2(a)和图 1-2(b)]^[4],利用二维谱图数据处理方法,使其多量子-单量子(MQ-SQ)二维相关谱沿某一方向的投影的二阶四极相互作用影响消除,达到高分辨的效果[图 1-2(c)]。由于 MQMAS 技术能很容易地在常规的固体魔角旋转探头上实现,因此已经成为研究各种功能材料体系中半整数四极核的常用技术手段。此外,结合快速幅度调制(FAM/RAPT)、双扫频(DFS)和双曲线扫频(HS)等半整数四极核灵敏度增强方法^[5-7],可以使 MQMAS 的信号进一步增强。

3. 交叉极化和二维 HETCOR 实验

当观测的核是类似 ^{13}C 和 ^{15}N 这类磁旋比和天然丰度比较低的稀核(定义为

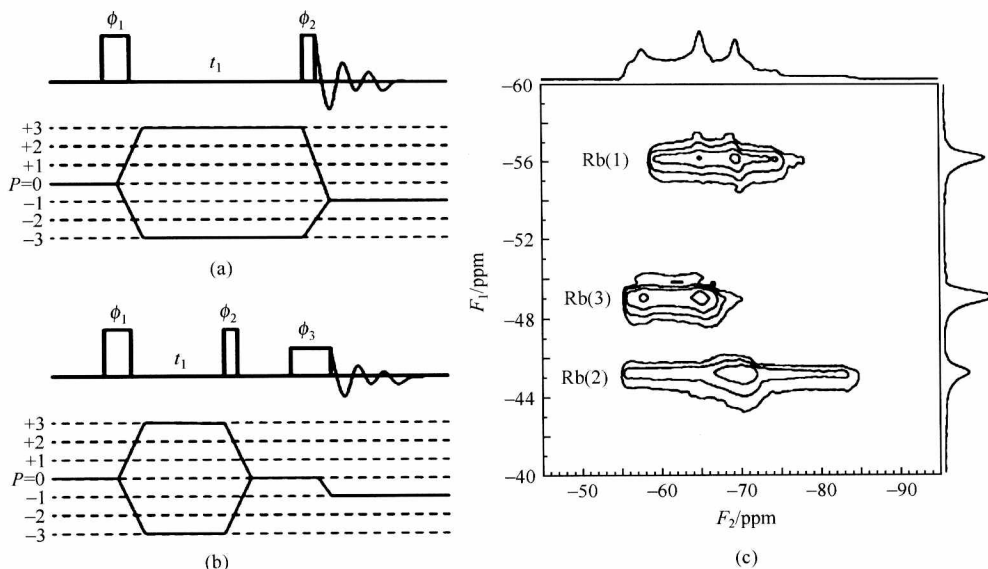


图 1-2 (a)双脉冲多量子脉冲序列;(b)Z 滤波多量子脉冲序列;

(c)RbNO₃ 的⁸⁷Rb 二维 Z 滤波三量子(3Q)MAS NMR 图谱

F_2 为单量子维; F_1 为各向同性的高分辨率^[4]

S 核),如果能够将¹H 这类丰核(定义为 I 核)的磁化强度通过极化转移传递到 S 核, S 核的信号强度将会极大增强。其中一个最有效的方法就是交叉极化(cross polarization, CP)。

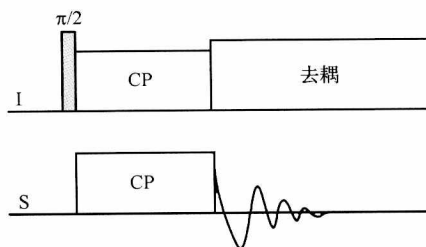


图 1-3 交叉极化(CP)的脉冲序列

CP 是固体 NMR 中应用最广的双共振方法,图 1-3 为 CP 的脉冲序列。静态时,首先将一个 90° 的脉冲施加在丰核(I 核)上将其纵向磁化扳转到横向,然后将该磁化通过一个射频(RF)场 B_1^I 自旋锁定(spin-locking)于横向,同时在稀核(S 核)上也施加另一个射频场 B_1^S 。当两个射频场的功率满足 Hartmann-Hahn 匹配条件

$$\gamma_I B_1^I = \gamma_S B_1^S \quad (1-3)$$

时,由异核偶极相互作用为媒介的磁化转移将会两类核之间发生,从而导致稀核横向磁化的增强。一般来说,丰核具有更短的弛豫恢复时间,在一定的采样时间情况下,交叉极化将会获得更多的累加次数,因此稀核信号将会进一步增强。

在魔角旋转条件下, Hartmann-Hahn 匹配条件将会变为

$$\gamma_I B_1^I = (\gamma_S B_1^S \pm n\omega_r), \quad n = 1, 2 \quad (1-4)$$

这被称为边带匹配条件。魔角旋转与交叉极化相结合的 CP/MAS 技术不仅被用来增强稀核的灵敏度,还被广泛用于谱编辑来获得两类自旋核空间邻近的信息。常规的 CP/MAS 技术不能像单脉冲 MAS 技术一样给出定量的信息,最近,Hou 等发现通过引入偶极重耦,可以实现快速的 CP/MAS 定量测量^[8]。

HETCOR(heteronuclear correlation)是在交叉极化的基础上发展出来的二维实验技术,通过在 I 核通道的 90° 的脉冲后,让 I 核进行化学位移演化(图 1-4(a)中 t_1),建立 I-S 异核自旋体系间的空间关联,因此广泛应用于物质结构的解析中。图 1-4(b)给出了三甲基磷氧吸附在 12-磷钼酸上的 $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ 二维 HETCOR 谱,其中 F_2 维为 ^{31}P , F_1 维为 ^1H 。

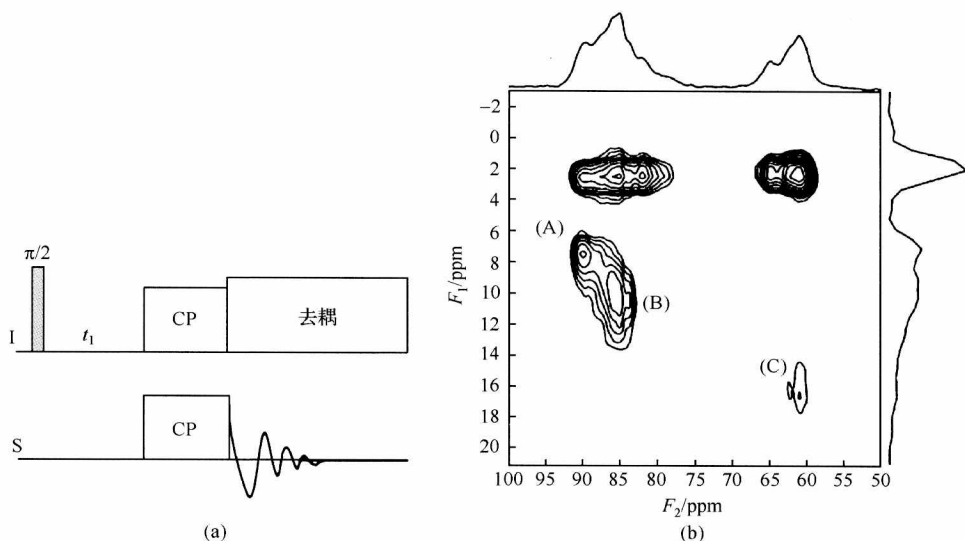


图 1-4 (a) 二维 HETCOR 实验示意图;(b) 三甲基磷氧吸附在 12-磷钼酸上的 $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ 二维 HETCOR 谱^[9]

4. 固体 NMR 去耦技术

即使在魔角旋转条件下,仍然会有比较严重的由残余偶极相互作用导致的谱线增宽。为了进一步提高谱图分辨率,对高丰度和高磁旋比的核(如 ^1H 或 ^{19}F 等)进行照射,实现有效的异核偶极去耦成为许多固体 NMR 实验的不可缺少的一部分。自高功率连续波去耦(CW)被提出后,关于固体 NMR 中的异核偶极去耦方法也取得了不少的进展。在过去的 20 年里,许多有效的异核去耦脉冲序列被设计出来并获得广泛的应用,如双脉冲相位调制去耦(TPPM)、小相位变换去耦(SPINAL)以及最近提出的削弱旋转共振效应的相位超循环去耦(PISSARRO)^[10-12]。图 1-1(b)(上)给出了魔角旋转下对 ^1H 核施加 SPINAL 异核去耦的 ^{13}C , ^{15}N 标记缬氨酸样品的 ^{13}C MAS NMR 谱。