

# 核磁共振原理 与实验方法

高汉宾 张振芳 / 编著



WUHAN UNIVERSITY PRESS

武汉大学出版社

# 核磁共振原理 与实验方法

高汉宾 张振芳 / 编著

ISBN 7-307-05087-2

Nuclear Magnetic Resonance



WUHAN UNIVERSITY PRESS

武汉大学出版社

## 图书在版编目(CIP)数据

核磁共振原理与实验方法/高汉宾,张振芳编著. —武汉:武汉大学出版社,2008.4

ISBN 978-7-307-05989-4

I. 核… II. ①高… ②张… III. ①核磁共振—原理 ②核磁共振—实验方法 IV. O482.53

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2007)第 167833 号

责任编辑:任翔 责任校对:程小宜 版式设计:詹锦玲

---

出版发行:武汉大学出版社 (430072 武昌 珞珈山)

(电子邮件:wdp4@whu.edu.cn 网址:www.wdp.com.cn)

印刷:武汉中远印务有限公司

开本:880×1230 1/32 印张:32.625 字数:817千字 插页:3

版次:2008年4月第1版 2008年4月第1次印刷

ISBN 978-7-307-05989-4/O·372 定价:95.00元

---

版权所有,不得翻印;凡购我社的图书,如有缺页、倒页、脱页等质量问题,请与当地图书销售部门联系调换。

## 前 言

核磁共振(NMR)好似一棵长青树,枝繁果硕,迄今为止相关研究成果已获得 5 次诺贝尔奖。

第 1 次,美国科学家 Rabi 发明了研究气态原子核磁性的共振方法,获 1944 年诺贝尔物理学奖。

第 2 次,美国科学家 Bloch(用感应法)和 Purcell(用吸收法)各自独立地发现宏观核磁共振现象,因此而获 1952 年诺贝尔物理学奖。

第 3 次,瑞士科学家 Ernst 因对 NMR 波谱方法、傅里叶变换、二维谱技术的杰出贡献,而获 1991 年诺贝尔化学奖。

第 4 次,瑞士核磁共振波谱学家 Kurt Wüthrich,由于用多维 NMR 技术在测定溶液中蛋白质结构的三维构象方面的开创性研究,而获 2002 年诺贝尔化学奖。同获此奖的还有一名美国科学家和一名日本科学家。

第 5 次,美国科学家 Paul Lauterbur 于 1973 年发明在静磁场中使用梯度场,能够获得磁共振信号的位置,从而可以得到物体的二维图像;英国科学家 Peter Mansfield 进一步发展了使用梯度场的方法,指出磁共振信号可以用数学方法精确描述,从而使磁共振成像技术成为可能,他发展的快速成像方法为医学磁共振成像临床诊断打下了基础。他俩因在磁共振成像技术方面的突破性成就,获 2003 年诺贝尔医学奖。

另据统计,全世界每年发表的科技文章中,有关核磁共振方面的文章最多,排名第一。

有关核磁共振的书籍,国外出版的英文图书有几百种,国内出版的中文图书有几十种。每本书都有自己的特色和看点,从不同

的视角展现核磁共振这棵长青树的层层景色。本书是几十种中文图书中的一种,为便于读者对本书的了解,现把书中的看点逐章叙述如下:

**第 1 章 核磁共振基础知识。**本书的大部分章节都属于 NMR 基础知识,只是有的可以独立成章来叙述,那些不便独立成章的内容则归并在一起放入第 1 章中。化学交换属动态核磁共振(DNMR),核电四极矩属核四极共振(NQR),都是独立的研究领域,有专门的研究,本书无意作详细介绍,所以就把它放在第 1 章中作简单的介绍。第 1 章虽然有些杂,但也有值得关注的内容:作者独立地推导了宏观磁化强度公式,即著名的居里磁化公式;对磁偶极子、局部磁场、偶极-偶极相互作用作了详细的叙述;对磁化矢量运动方程、旋转坐标系、Bloch 方程的解作了较为深入的推导;对射频电磁波的作用进行分解,电磁波由  $E$  和  $B$  矢量构成,但只有  $B$  矢量与宏观磁矩发生相互作用。 $B$  矢量是线偏振场,可分解为左旋圆和右旋圆偏振场,真正与核磁共振发生作用的,对  $\gamma > 0$  的核,是左旋圆偏振,对  $\gamma < 0$  的核是右旋圆偏振,不管哪种情形都只有一半起作用。

NMR 的本领是能测量 3 个参数,化学位移、偶合常数和弛豫时间,所以把它们分章介绍。

**第 2 章 化学位移。**为加深对屏蔽张量的认识,作者用直观而简单的模型推导了著名的 Lamb 公式。本章大部分篇幅用来介绍大分子屏蔽常数和影响  $^{13}\text{C}$  化学位移的因素。

**第 3 章 偶合常数。**用图解方法和量子力学方法解释自旋-自旋偶合,是理解自旋偶合比较好的途径。从 Dirac 向量模型可以大体上描绘出自旋偶合是如何通过围绕在它周围的成键电子间接传递过去的,对间接偶合有更清楚的理解。本章大部分篇幅用来介绍 H-H 和 C-H 偶合常数。

**第 4 章 弛豫。**本章详细地推导了自旋-晶格弛豫、自旋-自旋弛豫公式,这有助于对这两种弛豫机制的理解。用自旋系统的

密度矩阵的矩阵元来讨论各阶量子相干的弛豫是一种新观点。本章分别介绍了各种弛豫机制,弛豫时间  $T_1$  与分子结构的关系。

**第 5 章 图谱解析。**凡满足  $\Delta\delta \gg J$  条件的谱图称为一级近似谱。这种谱容易辨认,可以直接得到化学位移  $\delta$  和偶合常数  $J$ 。但是,许多  $^1\text{H}$  NMR 谱不满足一级近似条件,图谱复杂而无法直接辨认,要得到这些复杂图谱的  $\delta$  和  $J$  值需要用量子力学方法解析这类图谱。这与化学家、生物学家经常做的 NMR 谱分析(谱线归属)是不同的,谱归属是确定分子结构问题,而图谱解析是确定自旋系统的波函数、能级、能级之间的跃迁、谱线位置和相对强度等问题,从而求得  $\delta$  和  $J$  值。用近似方法作一级微扰计算,得到一级近似谱。满足一级微扰修正的自旋系统称为弱偶合系统,它的能级值  $E = E^{(0)} + E^{(1)}$ ,与精确计算结果相同。对  $\Delta\delta \approx J$  的强偶合情形,需要作二级近似计算,它的能级值  $E = E^{(0)} + E^{(1)} + E^{(2)}$ ,满足二级微扰修正的自旋系统称为强偶合系统,它的图谱称为二级图谱。用精确方法进行计算,对弱偶合系统,精确计算与一级近似计算的结果完全相同,谱线强度之比为二项式展开的系数之比。对强偶合系统,由于精确计算很复杂,仅对 AB 和  $\text{AB}_2$  系统作了计算。对 ABX 系统可以把它等效成 AB 系统来处理,用 A、B 的等效化学位移代入 AB 系统得到 2 个亚谱:  $(ab)_+$  亚谱对应于 X 核的  $\alpha$  态,  $(ab)_-$  亚谱对应于 X 核的  $\beta$  态,把这 2 个亚谱结合在一起得到 ABX 系统的图谱,从而可求出  $\delta_A, \delta_B, \delta_X$  和偶合常数  $J_{AB}, J_{AX}, J_{BX}$  的值。

**第 6 章 脉冲傅里叶变换 NMR 谱仪。**凡是与谱仪有关的各种知识都放在这章里。场-频联锁、匀场和傅里叶变换是 PFT-NMR 的核心技术,前人作了几十年的努力才有今天的成熟技术。从射频脉冲到 FID,从采样到图谱,这些极为复杂的工作完全由计算机来完成,做实验时可以无需知道这些复杂的过程,只需按程序进行操作就可以。但是,知道一些傅里叶变换(FT)方面的知识仍然是有益的,这里所说傅里叶变换是时间与频率之间的变换。时

域信号变成频域信号称为傅里叶变换,频域信号变成时域信号称为傅里叶逆变换。两个时域函数的乘积  $x(t) \cdot h(t)$ , 它的傅里叶变换是对应的两个频域信号的卷积,

$$\text{即} \quad x(t) \cdot h(t) \stackrel{\text{FT}}{\Leftrightarrow} X(f) * H(f)。$$

两个频域信号的乘积的逆傅里叶变换是对应的两个时域信号的卷积,

$$\text{即} \quad x(t) * h(t) \stackrel{\text{FT}}{\Leftrightarrow} X(f) \cdot H(f)。$$

计算机真实运算的傅里叶变换是离散傅里叶变换。FID 是时间的连续函数,经采样实现时域信号的离散化。离散化时域信号的傅里叶变换得到的频域信号是连续函数,而计算机只能对离散的频率函数进行计算,为此,还需对频域函数“采样”。频域函数是不能作真实采样的,那么怎样才能实现频域函数的采样呢? 巧妙的办法是对时域采样得到的离散信号作周期扩展,延伸至  $-\infty \leq t \leq \infty$ , 扩展周期  $T$  就是采样时间,这个周期函数的傅里叶变换,就是频域的离散“采样”,“采样”频率间隔为  $1/T$ 。这好比二维谱实验,也需要对  $t_1$  维实行“采样”,但  $t_1$  维是不能作真实采样的,于是巧妙地用  $t_1$  的增量  $\Delta t_1$  来实现  $t_1$  维采样。从一维谱到二维谱,解决  $t_1$  维采样问题是关键的一步,由此可见,时域离散采样信号的周期延拓是实现频域离散“采样”的关键一步。傅里叶变换的第二次革新是快速傅里叶变换(FFT),通常的离散傅里叶变换计算  $N$  个数据点的函数,需要作  $N^2$  次运算,而 FFT 只要作  $N \log_2 N$  次运算,当  $N$  很大时可节省成百上千倍时间。

大家都知道 Nyquist 采样定理,但不一定知道它是怎样得出来的,本章的 6.8 节对此作了回答。在进行傅里叶变换之前,一般要对 FID 信号采样数据作一点数学处理,其目的或者是增强灵敏度,或者是提高分辨率。所谓数学处理实际上就是用一个时间函数去乘 FID,这个时间函数称为窗函数,为此本章对一维、二维实验常用的窗函数作了介绍。在傅里叶变换之后还需作相位校正,

相位问题是由脉冲结束到采样开始之间有一段时间延迟  $\Delta t$  引起的。产生的相位  $\Phi = \Delta\omega \Delta t$ , 相位校正使  $\Phi = 0$ , 这相当于把  $\Delta t$  调到零, 这是相位校正的基本原理。作为其他 NMR 仪器, 本章简单介绍了测井仪、测场仪的原理。

**第 7 章 理论计算工具。**这是本书的重点, 各种理论计算方法都归入本章。核磁共振问题理论处理方法有两种, 一种是用 Bloch 方程来描述磁化矢量的运动, 称为经典矢量模型, 它适用于无自旋偶、无四极矩耦合的单自旋系统, 可以用来解释自旋回波、弛豫时间测量、“DANTE”选择激发脉冲、组合脉冲、慢化学交换和自旋密度成像等许多基本实验。但是对存在相干转移的实验, 矢量模型无法进行描述, 只有靠量子力学方法。量子力学是描述微观状态的, 用波函数来描述量子系统的态, 而核磁共振是研究宏观磁化矢量的运动和演化。直接从微观状态来求力学量的期望值 (宏观量),  $\langle A \rangle = \langle \psi | A | \psi \rangle$ , 需要知道各状态的波函数, 这是很难做到的。如何在不知道具体波函数的情况下求得宏观量  $\langle A \rangle$ ? 这就需要在宏观量和微观量之间架设一座“桥”, 把波函数引渡到桥上, 波函数就可以不考虑了, 这“桥”就是密度算符  $\rho$ ,  $\langle A \rangle = \text{Tr}(\rho A)$ 。

这个  $\rho$  是对整个分子系统而言的, 分子系统可以分为自旋系统和自旋以外的晶格两部分, 当计算只属于自旋系统的观察量  $Q$  的期望值时, 不要求知道完全的密度算符  $\rho$ , 而只需知道属于自旋系统的密度算符  $\sigma$ , 这样范围大大缩小了。所关心的密度算符  $\sigma$  的具体形式是什么? 自旋系统处于热平衡状态的密度算符

$$\sigma_0 = \exp(-\mathcal{H}/kT) / \text{Tr} \exp(-\mathcal{H}/kT) \quad (1)$$

在高温近似下,

$$\sigma_0 = \frac{E - \mathcal{H}/kT}{\text{Tr}(E)}, \quad (2)$$

$E$  为单位矩阵, 在外场  $B_0$  中,  $\mathcal{H} = -\gamma B_0 F_z$ ,  $F_z = \sum_k I_{kz}$ , 代入(2)式得到



$$\sigma_0 = \frac{E + \gamma B_0 F_z / kT}{\text{Tr}(E)} \quad (3)$$

(3)式右边第1项  $E/\text{Tr}(E)$  为常数项,在演化过程中始终是常数,所以可以不考虑;第2项的系数  $(\gamma B_0 / kT) / \text{Tr}(E)$  为常数,这系数用1代替,只要在最后求力学量的期望值时再乘上这个系数就是了。这样,热平衡状态下的自旋密度算符可简化为

$$\sigma_0 = F_z = \sum_k I_{kz} \quad (4)$$

(4)式表示自旋密度算符简化到可以只用角动量算符来表示,从此,密度算符的神秘面纱被揭去,密度算符就成为最熟悉不过的角动量算符。

对  $I=1/2$  的单自旋系统,取3个角动量  $I_x, I_y, I_z$  和单位算符  $E$  作为基算符,对  $I=1/2$  的2自旋系统,应有16个线性独立的算符,它可由单自旋系统4个基算符的直积来生成:

	$E_1$	$I_{1x}$	$I_{1y}$	$I_{1z}$
$E_2$	$E_1 * E_2$	$I_{1x} * E_2$	$I_{1y} * E_2$	$I_{1z} * E_2$
$I_{2x}$	$E_1 * I_{2x}$	$I_{1x} * I_{2x}$	$I_{1y} * I_{2x}$	$I_{1z} * I_{2x}$
$I_{2y}$	$E_1 * I_{2y}$	$I_{1x} * I_{2y}$	$I_{1y} * I_{2y}$	$I_{1z} * I_{2y}$
$I_{2z}$	$E_1 * I_{2z}$	$I_{1x} * I_{2z}$	$I_{1y} * I_{2z}$	$I_{1z} * I_{2z}$

这16个积算符组成完全正交基算符。由它撑开 Liouville 空间,其他算符都可用基算符的线性组合表示。

需要注意的是,当算符用矩阵表示时,积算符是单自旋算符的矩阵之直积;用算符表示时称  $I_{1x}, I_{1y}, I_{1z}, I_{2x}, I_{2y}, I_{2z}$  为单自旋算符,它们的矩阵表示为  $I_{1x} = I_x * E, I_{2x} = E * I_x, I_{1y} = I_y * E, I_{2y} = E * I_y, \dots$ 。称  $I_{1x} I_{2x}, I_{1x} I_{2y}, I_{1x} I_{2z}, I_{1y} I_{1x}, I_{1y} I_{2y}, I_{1y} I_{2z}, \dots$  为2自旋积算符,还有3自旋、4自旋积算符。

积算符的旋转变换公式有很多,本章全部列出以供查阅。这些变换公式可以通过3种方法推导得到。(1)解二阶微分方程;

(2)用对易关系式;(3)用矩阵相乘而得。这3种方法之间可以互相引证。从便于记忆的角度来说,用对易关系式表示的旋转变换公式最好记。如果对算符的旋转变换已经很熟悉,直接写出变换公式是最方便的,这样可以免去展开对易关系式这一步。

**第8章 表象理论。**以较高的角度来审视 NMR 中的一些基本问题,量子力学有3种表象方式,薛定谔表象、海森伯表象和相互作用表象。薛定谔其他表象的特征是波函数含时间,观察量的算符不含时间;海森伯表象的特征是波函数不含时间,观察量的算符含时间;相互作用表象的特征是波函数和算符都含时间。

薛定谔其他表象的波函数随时间演化服从薛定谔其他方程:

$$i \frac{d\psi(t)}{dt} = \mathcal{H}\psi(t) \quad (5)$$

海森伯表象的算符随时间演化服从海森伯方程:

$$i \frac{dA(t)}{dt} = [A(t), \mathcal{H}] \quad (6)$$

相互作用表象的哈密顿方程:

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_0 + V \quad (7)$$

波函数

$$\tilde{\psi}(t) = \exp(i\mathcal{H}_0 t)\psi(t) \quad (8)$$

波函数随时间演化服从类薛定谔其他方程:

$$i \frac{d\tilde{\psi}(t)}{dt} = \tilde{V}(t)\tilde{\psi}(t), \quad \tilde{V}(t) = \exp(i\mathcal{H}_0 t)V\exp(-i\mathcal{H}_0 t) \quad (9)$$

算符

$$\tilde{A}(t) = \exp(i\mathcal{H}_0 t)A\exp(-i\mathcal{H}_0 t) \quad (10)$$

算符随时间演化服从类海森伯方程:

$$i \frac{d\tilde{A}(t)}{dt} = [\tilde{A}(t), \mathcal{H}_0] \quad (11)$$

在第7章引入密度算符这座“桥”后,波函数就不出现了,波函数的角色被密度算符替代。波函数撑开的是 Hilbert 空间,它的维数是  $2^n$ ,  $n$  为自旋系统的自旋数。而密度算符撑开的是

Liouville空间,它的维数是 $4^n$ 。从波函数到密度算符是一次革新,也是一次空间变换。

密度算符随时间演化服从 Von Neuman 方程:

$$i \frac{d\sigma(t)}{dt} = -[\sigma(t), \mathcal{H}] \quad (12)$$

显然 Von Neuman 方程形式不像薛定谔其他方程,倒有点像海森伯方程,只差一个负号。密度算符含时间,观察量的算符不含时间,这很像薛定谔其他表象的特征,不妨把这种表象也看做是薛定谔其他表象。

如果密度算符为初始状态值 $\sigma(0)$ 不随时间而变,因此不含时间,而观察量的算符 $A(t)$ 含时间, $A(t)$ 随时间的演化服从海森伯方程。它的特征和方程形式与海森伯表象相同,所以把这种表象归入海森伯表象。书中举了一个 DEPT 实验的例子,用这两种表象去计算,结果是一样的。

从实验室坐标系 $\rightarrow$ 旋转坐标系(rotating frame) $\rightarrow$ 扳转坐标系(toggling frame),以前要用许多话来描述,尚不一定抓住要领。如果用相互作用表象理论来讨论,那就特别简单,只要把射频激励场的哈密顿形式写出来,做两次相互作用表象就实现两次坐标系的变换,这是作者的创新之处。

$$\begin{aligned} \mathcal{H}_{rf} = & -\gamma B_1 \{ [\exp(i\omega t I_z) I_x \exp(-i\omega t I_z)] \\ & + [\exp(-i\omega t I_z) I_x \exp(i\omega t I_z)] \} \end{aligned} \quad (13)$$

第1个方括号代表左旋圆偏振场,第2个方括号代表右旋圆偏振场,对 $\gamma > 0$ 的核起作用的是第1项,第2项略去,

$$\mathcal{H}_{rf} = -\omega_1 \exp(i\omega t I_z) I_x \exp(-i\omega t I_z), \quad \omega_1 = \gamma B_1 \quad (14)$$

第1次作 $\mathcal{H}_0 = -\omega I_z$ 相互作用表象,就把实验室坐标系转换到旋转坐标系。 $B_0$ 不出现了,射频场变成了直流场。

第2次作 $\mathcal{H}_0 = -\omega_1 I_x$ 相互作用表象,就把旋转坐标系变换到扳转坐标系。在扳转坐标系中,在 $x$ 方向的直流场 $B_1$ 隐去了,只剩下自旋系统内部相互作用哈密顿的久期项 $\tilde{\mathcal{H}}_{in}^{sec}$ 。

有  $n$  个  $90^\circ$  窄脉冲组成的多脉冲实验, 每个脉冲转动扳转坐标系  $90^\circ$ , 脉冲之间的间隔  $\tau_1, \tau_2, \dots, \tau_n$  为扳转坐标系中的自由进动期, 其哈密顿量为  $\tilde{\mathcal{H}}_{\text{in}}^{\text{sec}}$ 。初始时刻自旋系统处于热平衡状态,  $\tilde{\mathcal{H}}_{\text{in}}^{\text{sec}}$  与  $I_z$  有关, 记为  $\mathcal{H}_z$ 。在  $y$  方向施加  $90^\circ$  脉冲扳转  $\mathcal{H}_z$  到  $\mathcal{H}_x$ , 在  $z$  方向施加  $90^\circ$  脉冲扳转  $\mathcal{H}_x$  到  $\mathcal{H}_y$ , 从多脉冲实验在扳转坐标系中的哈密顿表示, 可以得到在一个周期  $t_c$  内的传递函数

$$U(t_c) = \exp(-i\mathcal{H}_n\tau_n) \cdots \exp(-i\mathcal{H}_1\tau_1), \quad t_c = \sum_{k=1}^n \tau_k \quad (15)$$

么正变换的乘积也是么正变换, 自然会想到能否用一个平均哈密顿  $\bar{\mathcal{H}}(t_c)$  来代替一串哈密顿  $\{\mathcal{H}(\tau_k)\}$ , 传递函数只用一个平均哈密顿来表示

$$U(t_c) = \exp(-i\bar{\mathcal{H}}t) \quad (16)$$

平均哈密顿的计算比较复杂, 初学者不易掌握, 本章列举了一些实例。其中以计算 Bloch-Siegert 位移是计算平均哈密顿的最好练习。从平均哈密顿的视角来看 CPMG 自旋回波序列、全相关实验 (TOCSY)、组合脉冲去偶 (CPD) 等, 对它们的认识就会上一个台阶。

**第 9 章 脉冲序列设计方法。** 该内容是本书所特有, 无论是为了解 NMR 谱仪上列出的脉冲序列, 还是为了进一步自己设计新的脉冲序列, 都需要了解和掌握脉冲序列的基本设计方法。设计新的脉冲序列必须会用 3 件工具:

1. 理论计算工具, 如自旋密度算符、积算符、升降算符等, 在脉冲序列作用下, 计算密度算符的演化过程。

2. 除了非选择性硬脉冲和选择性软脉冲外, 还要掌握一些基本的脉冲单元 (共有十几个), 利用它们构建脉冲序列。

3. 根据实验目的画出相干转移路径图, 画图需遵循 5 条规则:

(1) 第一个  $90^\circ$  脉冲只产生  $p = \pm 1$  阶量子相干, 时延期间相干阶数不变, 时延之后的第 2 个  $90^\circ$  脉冲可以产生各阶量子相干。

(2) 理想的  $180^\circ$  脉冲只简单地改变相干阶的符号,

即

$$p = \pm n \rightarrow p = \mp n.$$

(3) 用正交检测,只接收来自  $p = -1$  阶相干的信号,在探测之前被检测核的相干转移路径必须到达  $p = -1$  的位置。

(4) 对异核实验,检测开始前观测核到达  $p = -1$ ,非观测核必须处于  $p = 0$  的位置。

(5) 对二维实验, $t_1$  维的路径根据实验目的来确定,欲得相干转移回波, $t_1$  维必须取  $p = 1$  的单线路径。欲得二维纯吸收谱、二维相敏谱, $t_1$  维必须取  $p = \pm 1$  的双线路径。

相干转移路径画出之后,就可以作相位循环设计。设计相位循环必须遵循 5 条规则:

(6) 脉冲相移  $\Phi$ ,脉冲使相干阶数变化  $\Delta p$ ,则相干的相移为  $-\Delta p\Phi$ , $\Delta p =$  脉冲后的相干阶数 - 脉冲前的相干阶数。

(7) 接收机参考相位  $\psi_{\text{ref}} = \sum_i -\Delta p_i \Phi_i$ , $\Phi_i$  为第  $i$  个脉冲的相移, $\Delta p_i$  为第  $i$  个脉冲产生的相干阶数的变化。

(8) 脉冲的循环步数  $N$  确定脉冲的相移  $\Phi$ , $\Phi = k \cdot 2\pi/N$ , $k = 0, 1, \dots, N-1$ 。

(9)  $180^\circ$  脉冲相位循环的目的是消除由  $180^\circ$  脉冲不完善性所产生的不想要的相干,循环步数与脉冲前相干阶数有关。

(10) 接收机相位应满足正交检测相位要求, $\psi_{\text{ref}}$  应包含  $0^\circ$ ,  $90^\circ$ ,  $180^\circ$ ,  $270^\circ$  四个相位,每个相位出现次数应相等。

这里相位不用  $x, y, -x, -y$  标注,而用代码  $0, 1, 2, 3$  代表  $0^\circ(x), 90^\circ(y), 180^\circ(-x), 270^\circ(-y)$ ,用  $\frac{1}{3}, \frac{2}{3}, \frac{4}{3}, \frac{5}{3}, \dots$  代表  $30^\circ, 60^\circ, 120^\circ, 150^\circ, \dots$  用代码的好处是便于计算。相位循环的排列花样众多,如果发现自己设计的相位循环与仪器“菜单”上所列的脉冲序列的相位循环排列不一样,只要循环步数相同,就可以做列之间交换操作,操作后如果相位排列相同,则说明原来的两种排列是等价的。

**第 10 章 一维谱。**所有多脉冲实验的基础都是一维单脉冲

实验,只有把单脉冲一维实验做好了,其他实验才有可能做好。

$^1\text{H}$  单脉冲实验信号强,可以不用累加,所以 $^1\text{H}$  NMR 实验一般都用  $90^\circ$  脉冲。但是, $^{13}\text{C}$ , $^{15}\text{N}$ , $^{31}\text{P}$  等稀核的单脉冲实验得到的信号太弱,为了增强信号,需要做  $n$  次累加,以便得到  $\sqrt{n}$  增强因子。所以做稀核实验不用  $90^\circ$  脉冲,而是用扳转角为  $\alpha$ 、重复周期(等待时间)为  $T_R$  的周期脉冲序列做实验。这里有最佳扳转角  $\alpha_E$  与等待时间  $T_R$  和弛豫时间  $T_1$  的关系问题,有经多少个脉冲之后自旋系统才达到稳态的问题。为此,本章作了详细的计算,得到的结果列出一张表。从表中数据看到,当  $T_R/T_1$  值较大时,适当降低  $T_R/T_1$  比值,在单位时间内信号强度有较大幅度的提高,扳转角  $\alpha_E$  在  $20^\circ\sim 30^\circ$  比较合适。

谱仪各种指标的测试和 $^{13}\text{C}$  谱的编辑都放在本章中。一维 $^{13}\text{C}$  谱编辑中,最为重要的实验是重聚 INEPT 和 DEPT,它们对  $\text{CH}_1$ 、 $\text{CH}_2$ 、 $\text{CH}_3$  得到的信号分别是:重聚 INEPT: $\text{CH}\simeq\sin\pi J\tau_2$ ,  $\text{CH}_2\simeq\sin 2\pi J\tau_2$ ,  $\text{CH}_3\simeq 3/4(\sin\pi J\tau_2 + \sin 3\pi J\tau_2)$ ; DEPT: $\text{CH}\simeq\sin\theta$ ,  $\text{CH}_2\simeq\sin 2\theta$ ,  $\text{CH}_3\simeq 3/4(\sin\theta + \sin 3\theta)$ 。由 D. M. Doddrell 于 1982 年发明的 DEPT 序列,构思很巧妙,用扳转角  $\theta$  的变化代替  $\pi J\tau_2$  的变化是一大创新,DEPT 实验与重聚 INEPT 实验相比,当  $\theta=\pi J\tau_2$  时,对去偶谱两者的结果完全相同。但是,对偶合谱,DEPT 对多重峰中的各个峰给予相同的增强因子,所以偶合谱的形状与普通偶合谱相同,只是强度增大  $\gamma_H/\gamma_C$  因子。重聚 INEPT 使多重峰中的各个峰的相位依赖于  $\tau_2$ ,相对强度之比也与普通偶合谱不同,信号强度取决于  $\tau_2$  和  $J$  值的大小,尤其对  $J$  值的离散分布很敏感。DEPT 实验的信号强度只取决于  $\theta$  的扳转角度,对  $J$  值的离散分布不灵敏。用密度算符对重聚 INEPT 和 DEPT 进行计算,是测试是否掌握密度算符运算技巧的好方法。如能计算出  $\text{CH}_3$  的信号表示式,表明已基本掌握了密度算符计算方法。

**第 11 章 自旋回波和弛豫时间的测量。**大家知道  $90^\circ-\tau-180^\circ-\tau$ (回波)脉冲序列产生回波,其实任何 2 脉冲序列都会产生

回波,本章对一般的 2 脉冲序列、3 脉冲序列做了详细计算。在 NMR 计算中常常要做一些假定,以便所做的计算能抓住要领,又不致过于繁杂。如在计算密度算符随时间演化时,总是把弛豫作用放在一边不予考虑,只考虑化学位移和偶合常数的作用,如果考虑弛豫作用,那计算就变得十分复杂,连结果也看不清楚。在计算自旋回波时,不考虑自旋偶合作用,只考虑弛豫作用。即使这样,计算也并不轻松,2 脉冲序列就计算出一长串公式,其中第 1 项为自旋回波,其余的 2,3 项分别为  $\alpha_1$  脉冲后的 FID,  $\alpha_2$  脉冲后的 FID 信号。当  $\alpha_1 = 90^\circ, \alpha_2 = 180^\circ$  时就是大家熟悉的普通自旋回波。当  $\alpha_1 = \alpha_2 = 90^\circ$  时,得到的回波称为 Eight Ball,回波的形成机制像球垒成的 8 字,它的强度只有普通回波的一半。

一般的 3 脉冲序列,就是只考虑弛豫作用,计算也很繁琐。为计算简单起见,假定  $\alpha_1 = \alpha_2 = \alpha_3 = 90^\circ$ ,这样所有  $\sin\alpha \cos\alpha$  的乘积不出现了,公式简洁了,但想要的结果一个也不少。得到的回波有自旋回波,即由 FID 产生的回波,  $\alpha_1, \alpha_2$  产生的  $SE_1, \alpha_2, \alpha_3$  产生的  $SE_2, \alpha_1, \alpha_3$  产生的  $SE_3$ ;此外,还有二次回波,即由回波产生的回波;受激回波(stimulated echo),出现在  $t = 2\tau_1 + \tau_2$  处,它是由  $\alpha_2$  脉冲把横向磁化转变成纵向磁化,在  $\tau_2$  期间保持在  $z$  方向不作自由进动,但它具有  $\omega\tau_1$  的相位记忆,受  $\alpha_3$  脉冲的激发,它又回到横向磁化,在以后的自由进动中相位重聚生成回波。本章不厌其烦地对 3 脉冲序列进行计算,其主要目的就在于揭示受激回波是怎样产生的;另一个目的是让人知道考虑弛豫作用时的计算变得多么复杂,只要有延时存在就会长出纵向磁化,遇到脉冲就会产生 FID,这个 FID 由下一个脉冲作用产生回波,回波在下一个脉冲作用下产生二次回波。

四极回波和固体回波是固体样品产生的回波,为加深对它的理解,本章作了较为详细的计算。

测量弛豫时间是 NMR 三大测量项目之一,本章详细介绍了  $T_1, T_2$  的各种测量方法。

**第 12 章 双共振。**双共振的含义很广泛,主要有核磁-核磁双共振,电子-核双共振,核磁-核四极矩双共振,光-磁双共振等。本章尽可能把各种双共振多介绍一些,以便开拓一下视野,知道 NMR 与哪些相邻学科有联系。但本章的重点是讨论自旋去偶,连续波的频带最窄,只适合对多重峰作选择性去偶, $^{13}\text{C}$  的一键偶合常数 $^1J_{\text{CH}}$  为 120 ~ 160 Hz,连续波的场强 $\gamma_{\text{H}}B_{2\text{H}}/2\pi$  取 200 ~ 250 Hz;实现 $^{13}\text{C}$  谱的完全去偶,要求对 $^1\text{H}$  作宽带去偶(BB 去偶),常用的 BB 去偶有噪声相位调制、方波相位调制、锯齿波相位调制等,它们的效率都不高,需要较强的射频场才能确保去偶范围覆盖 $^1\text{H}$  谱宽;而现代谱仪去偶都用组合脉冲去偶(CPD),其优点是去偶频带宽,去偶效率高,平均功率小,作为 $^1\text{H}$  去偶常用 MLEV、WALTZ 序列;但在逆向检测时,对 $^{13}\text{C}$  去偶需要用更宽的 GARP 序列;按去偶的时间控制来分,有全程去偶、门控去偶和反门控去偶; $^1\text{H}$  同核实验用分时制脉冲同核去偶。

**第 13 章 二维谱。**二维谱是大家都熟悉但又不甚清晰的部分。它的特征是相干转移,直观的经典矢量模型已不适用,需要用密度算符来计算。 $t_1$  维选择什么样的相干路径对二维谱起决定作用,因 $t_2$  维的相干路径是确定的( $p = -1$ )。 $t_1$  维相干路径有 3 种不同的选择:选  $p = 1$  的路径,得到相干转移回波,称为 N 型谱;选择  $p = -1$  的路径得到相干转移反回波,称为 P 型谱;N 型谱的色散分量的正瓣建设性地增强吸收分量,使信号幅度增强,而 P 型谱色散分量的负瓣部分地抵消了吸收分量,使信号幅度下降。两者相比较,择其优者,所以二维谱都用 N 型谱,用 P 型谱者十分少见。对 N 型谱和 P 型谱, $t_1$  维选的都是单线相干路径,单线相干路径得到 $t_1$  维相位调制信号,相位调制信号是复数,所以 $t_2$ 、 $t_1$  维都作复数傅里叶变换,得到相位扭曲的谱(吸收与色散相加的信号),只能用绝对值方式显示。若 $t_1$  维选取双线相干路径  $p = \pm 1$ ,则 $t_1$  维得到幅度调制信号, $\cos\omega_1 t_1$  或  $\sin\omega_1 t_1$ , $t_1$  维是实数,所以 $t_1$  维作实数傅里叶变换, $t_2$  维总是作复数傅里叶变换。取实部得



到不能区分  $\omega_1$  正负的二维纯吸收谱。怎样得到能区分  $\omega_1$  正负的二维纯吸收相敏谱,办法是  $t_1$  维也实现“正交检测”,即采用 TPPI 方法。

**第 14 章 多量子跃迁。**由不等价核组成的自旋系统如 AB, ABC, ..., 它们的波函数都为对称波函数,各阶量子跃迁在对称波函数间进行。含等价核组成的自旋系统如  $A_2B, A_2BC, A_2B_2, \dots$ , 由于  $A_2$  是等价核,所以波函数有对称和反对称两种,如  $A_2B$  系统共有 8 个波函数,其中 6 个属于对称波函数,2 个属于反对称波函数,跃迁只能在相同对称性的波函数间进行,所以共有 0 量子跃迁 2 个,1 量子跃迁 9 个,2 量子跃迁 4 个,3 量子跃迁 1 个。对  $A_2B_2$  系统,有 16 个波函数,9 个对称波函数,7 个反对称波函数又分为 3 组,第 1、第 2 组每组由 3 个反对称波函数组成,第 3 组仅由一个波函数组成,跃迁只能在相同对称性的同组波函数间进行,所以  $A_2B_2$  系统有 0 量子跃迁 5 个,1 量子跃迁 20 个,2 量子跃迁 12 个,3 量子跃迁 4 个,4 量子跃迁 1 个。以同样的方法可以写出各种自旋系统的波函数和能级图,从能级图可求得各阶量子跃迁数。在 14.1 节中列举各种自旋系统,对称和反对称波函数构成的能级图,各阶量子跃迁数。

根据自旋耦合拓扑图形,设计多量子相干激发脉冲序列,用双线性旋转脉冲序列作为基本激发单元,按照自旋耦合拓扑图形构建激发脉冲序列,要求:

- (1) 达到满自旋激发,即  $p_{\max} = N, N$  为自旋系统的自旋数;
- (2) 实现最佳相干转移条件下的高效率激发。

双线性旋转脉冲单元简写为  $(\pi/2)_{yy}, (\pi/2)_{xx}, (\pi)_{x,y}, (\pi/2)_{zx}, (-\pi/2)_{yy}, (-\pi/2)_{xx}$ , 利用这 5 个脉冲单元,再加上  $(\pi/2)_x, (\pi/2)_y, (\pi/2)_z$  等单脉冲,作为构建激发多量子相干脉冲序列的基本单元。按照自旋系统的耦合拓扑图形,首先施加  $(\pi/2)_{yy}$  双线性旋转脉冲单元,计算自旋系统的密度算符演化,从计算结果看,如果已实现要求(1),则表明用  $(\pi/2)_{yy}$  序列就可以