

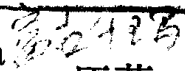
实验脉冲核磁共振

Eiichi Fukushima 原著
Stephen B.W.Roeder

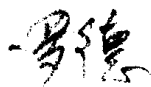
童喻晔 译
邵倩芬
费伦

复旦大学出版社

实验脉冲核磁共振

Eiichi Fukushima 

Stephen B. W. Roeder 原著



童瑜晔

邵倩芬

译



复旦大学出版社

(决) 登字 202 号

责任编辑 秦金妹

责任校对 马金宝

实验脉冲核磁共振

童瑞晔 邵倩芬 译
费伦

复旦大学出版社出版

(上海国权路9号)

新华书店上海发行所发行 江苏东台印刷厂印刷

开本850×1168 1/32 印张13.625 字数326,000

1995年3月第1版 1995年3月第1次印刷

印数 1—1000

ISBN7-309-01379-4/O·146

定价: 20.00元

24670/01

内 容 简 介

本书专门介绍脉冲核磁共振(FT NMR)的原理,实验技术,可能获得的信息及进行具体实验时所需的各种相关的电子技术硬件。内容共分六章,包括FT NMR的基本原理;弛豫;固体NMR; NMR实验的硬件及实用技术。

国内已出版的众多的关于核磁共振的书籍,大多偏重于化学应用或偏重于理论,极少数涉及谱仪硬件及实验技术的书籍,乃属国外60年代末、70年代初的水平,现已显得陈旧。

本书的特点是内容丰富、概念清晰,不采用深奥的数学推导,而用通俗的语句、比喻或图像表达,尤其是深入浅出地介绍了谱仪中的各种硬件功能。这在国外的书籍里也是少见的。本书介绍了丰富的脉冲序列及众多的专用技术,如场循环、化学位移Concertina法及FID的零时分辨率等。本书还讨论了各种弛豫过程及机制的鉴别,对固体核潜在强场、高功率条件下,低频共振核经常遇到的射频振铃现象产生的原因和排除方法等的介绍都极为实用。故该书不失为核磁共振实验方面一本较好的参考性和手册性论著,特别适合那些非物理专业但又特别希望运用核磁共振技术的高年级大学生、研究生及有关的科研人员参考。

出 版 说 明

“实验脉冲核磁共振”是美国加利福尼亚大学 Los Alamos 国家实验室 Eiichi Fukushima 等所著，原著作者已同意把中文版的版权授予复旦大学出版社。为尊重英文版原著，故译文中所有的英文字体及符号都按原著中的标示方式编排，译本中不再作任何更改。

复旦大学出版社

译者序

在为数众多的讨论现代NMR（核磁共振）的专著中，从实验和实用的角度出发而撰写的著作并不多，在国内几乎没有。虽然译者从事NMR工作的时间并不长，经验也不多，但已经深深地感到“既知其然又知其所以然”对一位从事NMR研究的工作人员，无论他是进行物理的、化学的、生物学的还是其他学科的研究，也无论是基于应用的目的还是开发技术的目的，都是极为重要的。我们之所以翻译此书，原因也在于此。

对许多人尤其是那些从事应用研究的人们而言，集多种现代高技术于一身的现代NMR谱仪就像一个神秘的“黑匣子”。然而，不对这个神秘的“黑匣子”有所了解，就很难完成出色的研究工作。我们以为本书可以为人们解决（至少是部分地解决了）这个矛盾，因为原著就是为这个目的而写的。

本书虽是80年代初期撰写的，但是在1992年10月，仍是Bruker公司（世界上著名的生产NMR谱仪的厂家）举办NMR培训班推荐的五本参考书之一。实际上原作者知悉本书将被译成中文后，给译者寄来了1983年和1989年修改部分的内容，因此，译文实际上是根据最新版本译出的。借此，我们向作者表示最诚挚的谢意。

对于译文作几点说明：1.所有的专业名词和术语，译者尽可能参照已经出版的译著中的译法以保持一致，并为了便于读者查询，译文中用括号保留了它们的英文原名；2.原著中所有的图都没有标号，译文中根据不同的章节和顺序加上了标号，但是图中英文没有译出，希望这不致于给读者带来麻烦；3.原著中的参考

文献是放在每一小节之后，译文中则把它们归于每一章之后；4. 译文中略去了附录中的作者索引和标题索引两节；5. 对原著中明显的印刷错误，译者作了改正。由于译者水平有限，译文中难免有缺点和错误，敬请读者批评指正。

译者感谢复旦大学核磁实验室的同仁 孙尧俊、吴泰琉、王力平老师，他们真诚的帮助使本书翻译能顺利完成。

童瑜晔 邵倩芬 费 伦

1993 元月于上海

序

这是一本关于脉冲NMR的书,它的内容包括脉冲NMR技术,所能获得的信息以及进行实验的实践经验,着重讨论了NMR实验所包含的物理概念,并且讨论了一些具体的实用技术,其中包括要用到的各种硬件。书的深度既适合于那些初涉NMR领域的人们和化学类或物理类的学生,又适合于从事生物学、地质学或农业科学研究的工作人员。这本书还可以用于大学四年级或研究生一年级的课程,作为权威的NMR教程的补充。

本书的内容既没有深奥的数学推导,也不是面面俱到,但是它却涉及了一些在其他NMR书籍中很少讨论的内容,我们试图给出一些问题的物理含义,这些问题的规范论述可能是很难懂的。同时,我们努力避免重复其他地方容易找到的讨论。有两本关于实验NMR的书,分别由Show和M.L. Martin, Delpuech, G.J. Martin撰写的,都已列入了附录A。这两本书的内容在很大程度上与本书的内容是互补的。

与其他的著作不同,我们不是从第一性原理出发来系统地构筑全书的内容,而是站在最有利于弄清一个实际的实验或某一专题的角度上讨论概念。从这方面讲,本书更像一本参考手册。显然,当某人不熟悉地形时,常会求助于导游手册来获得邻近地域的信息,而无须学习整个国家的地理知识。参考手册就是用于查阅有关每一专题的扼要信息。本书收集的大量文献将有助于它在这方面的用途。我们给出参考文献的目的是帮助读者查询更多的信息,而不仅是为了提供可信度。

读者可以看到,本书的涉及面较宽。实际上,除了可能对本书

作评论的人之外，不要求读者一定按顺序从头读到尾，不同部分可能吸引具有不同兴趣的人。本书的特长是第五章关于硬件的论述。其中讨论了硬件是怎样工作的，它应如何改进以及在商品仪器中应寻觅的东西。我们试着继续沿着许多早期工作者的足迹，传递这样一些信息，使在谱仪“匣”中发生的事情并不像看上去那样神秘。

通晓实验技术，除了实际需要外，还必将增加对实验结果的洞悉。因此，关于实验方法的知识既给出了“如何”又给出了“为什么”的内涵。

总之，NMR实验非常有趣，至少对我们中的许多人是这样。如此多的不同的信息可以通过各种不同的方式进行实验来汇总。期望我们的努力能给读者带来一些新的和有用的知识，并且欢迎各种不同的反馈意见。

作者之一(E. Fukushima)从与得克萨斯A&M大学的Atholl A. V. Gibson博士的合作和讨论中受益匪浅。这本书的许多见地和设想是他提供的。他和匹兹堡的Irving J. Lowe教授都阅读了手稿的大部分。洛斯阿拉莫斯的Robert E. London博士也给予了很多帮助，尤其是在高分辨NMR领域。还有许多其他的人对本书提过建议，并且不厌其烦地回答关于他们的想法、发表的文章和其他内容的各种各样的问题。对所有这些友好的人们，我们非常感谢他们给予的关心和有价值的建议。尽管如此，本书的错误在所难免，对此作者完全负责。并且我们愿意随时从读者听取关于书中错误的任何意见。

手稿的一部分是E. Fukushima在休假离开洛斯阿拉莫斯期间于佛罗里达大学完成的，这里作者感谢佛罗里达大学的热情接待和Thomas A. Scott教授领导的固体物理小组的帮助。

Eiichi Fukushima

Stephen B.W. Roeder

目 录

译者序.....	1
序.....	1
第一章 脉冲和FT NMR的基本概念	1
A. 引言.....	1
B. 旋转坐标系	10
C. 脉冲NMR	14
1. 脉冲NMR 引言	15
2. 脉冲NMR 实验	18
D. FT NMR引言	25
1. 受迫简谐振子和脉冲简谐振子;	26
Fourier 变换对的介绍	
2. FT NMR的性质	27
3. FT和CW NMR的比较	31
参考文献.....	33
第二章 脉冲和FT NMR.....	35
A. 基本原理	35
1. 几个有用的傅里叶变换定理.....	35
2. 脉冲宽度、偏转角以及有关的参量(即射频 脉冲对磁化强度的影响)	37
3. 正交检波	43
B. FT NMR的机制	55

1. 数字化速率和变换范围	55
2. 动态范围和数字转换器的分辨率	56
3. 载波的设置	58
4. 相位校正	59
5. FID的数字处理	62
6. 宽线FT波谱学	65
C. 液体NMR去耦	69
宽带异核去耦 选择和偏共振异核去耦 门控去耦 同核去耦 去耦功率	
D. 其他论题	73
1. 出现四极分裂时的脉冲响应	73
2. 选择激发	77
3. 二维波谱学	80
4. CPMG J-谱	82
5. 液体回波	83
参考文献	85

第三章 弛豫.....92

A. 概述92

什么是自旋-晶格弛豫? 自旋-晶格弛豫是怎样发生的?

其他种类的核弛豫 谱密度 附言

B. 自旋-自旋弛豫99

C. 自旋-晶格弛豫.....102

1. 自旋-晶格弛豫机制.....102

2. 不同弛豫机制的区别109

3. 四极核的弛豫113

4. 样品的去氧116

D. 自旋-晶格弛豫时间的测量118

1. 技巧118

2. 测量 T_1 的一些典型脉冲序列	121
双脉冲序列 稳态脉冲序列 具反转恢复的累进饱和序列 饱和脉冲梳	
3. 高分辨NMR的 T_1 测量	127
4. 长 T_1 问题	130
5. 指数律时间常数的分析	132
E. 场梯度中分子的扩散	140
1. 稳态场梯度中的扩散	141
2. 脉冲场梯度法	143
Stejskal和Tanner序列 脉冲梯度法的潜在问题 Lowe和 Karlicek方法 受激回波法 受限制扩散	
3. 梯度定标	148
参考文献	152

第四章 固体NMR	163
A. 固体中的线形	163
1. 均匀和非均匀谱线	163
2. 吸收线的矩	170
B. 偶极有序和塞曼有序	179
1. 偶极有序和塞曼有序的意义	179
2. 旋转坐标的绝热退磁	183
3. 固体回波和另一种两脉冲回波	186
4. Jeener回波	189
C. 旋转坐标中的弛豫	192
1. 旋转坐标中自旋-晶格弛豫时间的测量	192
2. 强碰撞和弱碰撞区域	196
D. 自旋温度	199
E. 固体高分辨NMR	202
1. 魔角旋转 (MAS)	205

2. 高功率去耦	207
3. 交叉极化 (CP) 实验	208
质子冷却 实现热接触: Hartmann-Hahn 条件	
CP实验: 实施过程	
4. 固体多脉冲谱线窄化法	213
参考文献	215

第五章 NMR的硬件	225
A. 谱仪的基本考虑	225
1. 脉冲NMR谱仪	225
2. 磁体	235
3. 瞬态数据采集系统	239
4. 脉冲NMR的恢复时间	243
5. 分时调制	247
B. 购置谱仪	250
1. 基本考虑	250
发射机 脉冲序列和相位能力 频率 接收机 探头	
数据系统 磁体 其他 总结	
2. 高分辨谱仪所需的部件特性	260
3. CP/MAS 谱仪	262
4. 如何与仪器设备公司打交道	262
C. 谱仪和部件	264
1. 简单液体装置举例	264
2. 固体高功率装置的一个实例	267
3. 利用CAMAC作计算机接口	271
4. 探头	276
一般考虑 制作和调谐 其他事项 实例:	
63MHz的固体探头	
5. 用于超导螺线管的探头	284

6. 交叉二极管和其他非线性元件	285
7. 单线圈双向选择开关	288
8. 1/4波长线和1/4波长线网络	293
9. 谐振电路、阻抗匹配及其他	298
10. 有用的组件.....	304
双平衡混频器 (DBM) 相移器 功率分配器	
方向耦合器 魔T 正交混合电路	
11. 共振电路的调谐和它的阻抗测量	308
12. 一些有用的硬件特性	308
参考文献	310

第六章 实验技术318

A. 开机和调谐318

1. 调谐脉冲NMR装置的步骤318

射频信号源 脉冲源 探头调谐 发射机调谐
前置放大器和接收机调谐 双向选择开关调谐
用NMR信号进行细调 其他

2. 如何设置FID的相位322

3. 设定脉冲宽度324

4. 估算S/N326

5. 高分辨NMR中共振的寻找328

6. 共振的寻找：一般考虑329

7. 选择最佳S/N的偏转角332

8. 不能用锁场溶剂时如何工作333

9. 几点建议334

B. 故障处理336

1. 诊断336

2. 用于维修保养的仪器设备337

3. 探头电弧340

4. H_1 的不均匀性	341
5. 寄生振铃	343
C. 噪声	345
1. 相干噪声的消除	345
2. 模拟滤波器和FID	349
3. 数字滤波	353
D. 专门技术	355
1. 场循环实验	356
2. 样品的高速旋转	358
3. 化学位移concertina法	360
4. FID的零时分辨率	361
E. NMR数学	364
1. NMR中的计算技巧	364
2. B和H的关系	369
3. 何为分贝?	370
参考文献	371
结束语	378
参考文献	380
附录A 专著和综述文献	381
附录B 磁共振杂志概观	385
附录C 磁共振国际会议	387
附录D 硬件供应部门(美国和加拿大)	391
附录E 缩写	401

第一章 脉冲和FT NMR的基本概念

A. 引言

核磁共振(NMR)对不同的人有不同的含义。对研究慢分子扩散的工作者,它可能意味着测量各种各样的弛豫时间作为温度(也许是压力)的函数。对研究金属磁性的工作者,它可能意味着通过对宽频域(例如几十兆赫)扫描的同时,监测信号的高度(由自旋回波获得)。而对大部分的NMR工作者,通常意味着测量某种高分辨谱,近10年则意指对称之谓自由感应衰减(FID)随时间变化的信号通过傅里叶变换来获得谱图。所有这些不同种类的NMR实验都是相互有关的,我们准备讨论对理解或实施这类实验所必需的知识。

傅里叶变换把处于两个互补的定义域里的表达式联系在一起。特别是在NMR中的变换就是把频域谱(例如,从连续波NMR得到的谱)与称为FID的时域信号联系起来。这种关系首先在1957年由Lowe和Norberg予以证明^[2]。为了使这种对应关系更容易理解,考虑下面的例子。如果希望知道一个高保真度的放大器的频率响应(即它放大的是什么频率且放大了多少),一个方法是输入一纯净的振幅恒定的音调,然后测量随音调的改变输出音量的变化,这时即可获知,这个放大器不能通过很低的音调(例如低于100Hz或每秒几周)也不能通过非常高的音调(例如20kHz以上),但它能以几乎不变的放大倍数(增益)通过这两者之间的任何音调。响应随频率而变化的图称为谱,这种谱完全类似于NMR谱。

假如不必去测量放大器大量的频率响应，上述方法确是让人乐意使用的好方法。但是若没有那种耐心，可以考虑一些较快的方法。一种是取几个能输出不同音调的发生器（频率源），然后使用几个调好的探测器分别同时检测这些音调。这样，可以立刻完成所需的测量，但如果对频率分辨率有某种要求，那么仅仅按所需的数目集中各个音调发生器和检测器显然是不实用的。

然而这个“不实用”的例子却包含了解决这个问题最佳方案的萌芽。这就是设法用某种方式将所有的频率同时输入放大器，然后检测所有的输出频率。这里我们不予证明地指出，一个短的矩形脉冲包含了连续分布的频率，此频率范围为脉宽倒数的量级，以形成脉冲的前后沿。因此，对这样一个脉冲，放大器同时接收到许多不同频率的信号并按放大器的频率特性将它们放大。如放大器对形成脉冲陡削的前后沿所需的高频不予响应，那么放大器输出脉冲的前后沿将会变得平缓。假如某些方法能用来分解输出脉冲的各频率分量，那么用这些频率分量就能作出谱图来。把这张谱与输入脉冲的谱比较，就达到了目的。傅里叶变换就是执行了这种所需的分解操作。

总之，放大器的频率响应既能通过对每个频率测量增益来获得，也可通过测量放大器对矩形输入脉冲的输出响应和紧接着的傅里叶变换来获得。（显然，也存在包含许多不同频率分量的其他形状的脉冲，但矩形脉冲易于形成，且它的频率分量是已知的。）后一种方法的效率归结于多通道效应，即并不是一次只在一个频率上获得数据，这也不是傅里叶变换本身的缘故。在NMR中，Ernst和Anderson首先证明了这个结果^[1]。所有需要的谱信息都已包含在对脉冲的瞬态响应中，变换仅仅是将信号分解成它的谱分量。

上述考虑对许多现象是共同的。它证明了样品的NMR谱与放大器的频率响应是类似的，所不同的是，NMR是在MHz（兆周）的范围内处理原子核对射频波（rf）的响应。上述例子中，那