

脉冲核磁共振 波谱学导论

[美] T.C. 法拉 著 ● 左其卉 译 ● 施蕴渝 校



中国科学技术大学出版社

内 容 简 介

本书以清晰的物理图像深入浅出地阐述了现代核磁共振理论和基本脉冲实验，在此基础上介绍了当今最新发展的多脉冲多相位实验和二维谱。

本书既适用于物理、化学、生物等方面的核磁共振波谱学的研究人员与教师，也适用于有坚实工作基础的研究生。

AN INTRODUCTION TO PULSE NMR SPECTROSCOPY

by

Thomas C. Farrar

1987

The Farragut Press Chicago

脉冲核磁共振波谱学导论

[美] T. C. 法拉 著

左其丹 译

施蕴渝 校

责任编辑：育 之 封面设计：王瑞荣

*

中国科学技术大学出版社出版

(安徽省合肥市金寨路96号)

中国科学技术大学印刷厂印刷

安徽省新华书店发行 各地新华书店经售

*

开本：787×1092毫米 1/32 印张：5.6875 字数：127千

1989年6月第1版 1989年6月第1次印刷

印数：1—3000册

ISBN 7-312-00085-1/O·38 定价：2.00元

序

最早的商用脉冲核磁共振谱仪大约十五年前出现了。当然现在来看，这些早期仪器显得既原始又昂贵。

十五年来，脉冲核磁共振谱仪已有了很大改进，这是现代技术飞速发展的结果。主要是射频电子线路和数字电路、计算机方面的进步。特别是近十年里软件发展突飞猛进，使谱仪操作日益简便。十年前，只有博士水平的 NMR 波谱学工作者才能进行的实验，现在由任何学生都可以完成。谱仪的这些改进无疑对化学研究是个巨大促进！例如，现代谱仪只要用几百微克样品在 1—2 分钟内，获得一张高质量的质子核磁共振谱，而一张 ^{13}C 谱，用几毫克样品在几分钟内也可完成。此外，人们还可以得到特殊的 ^{13}C 谱，如只呈现三个质子相连接的碳，或只呈现两个质子相连接的碳，等等。当今，令人兴奋的新进展不断出现，势头不减。最近，一种全新的二维核磁共振实验已发展起来，它把灵敏度提高了 100 倍，对复杂分子的结构提供了丰富重要的新信息。

本书的目的是将脉冲核磁共振波谱学和 Fourier 变换核磁共振作为入门介绍给读者。因此，全书尽可能地对各种基本脉冲实验作简单明了的描述，并给出一些简单实例。对那些必要的理论背景的阐述，我力图做到既简单又不失严谨。在某些情况下，采用简单的经典物理图象而不是深奥、严密的量子力学推导。

对这种类型的书选择参考资料是相当困难的。我选择了

这样一些参考资料，它们或者是某一领域的会议文章，或者是早期发表的但是对某一实验的基本原理具有清晰说明的易读文章。所以，参考资料一览表决不是文献的全面回顾，有许多精彩的文章或书没有列入这一表中，在此，对它们的作者表示歉意。

本书的第一、二章复习核磁共振波谱学的基本原理，介绍基本脉冲方法。第三章概述脉冲谱仪的突出性能。第四章通过数学方程和文字叙述来说明为什么有核弛豫及怎样弛豫。第五章主要内容为：(a) 详述 Fourier 变换方法。(b) 有关计算机的重要概念和使用。(c) 谱仪的计算机控制。(d) 数据获取和处理。第六章详述一些最新发展的多脉冲和多相位实验（包括理论和应用），如灵敏度增强的谱简化技术，即 1NEPT 和 ERNST 实验。第七章通过几个简单实例综述二维 Fourier 变换实验。

现代核磁共振波谱学是实验化学工作者不可缺少的工具。为了更好地使用这个强有力的工具，必须掌握一些重要的基本概念。我希望本书对现代核磁共振理论和应用的介绍，既能适用于实验化学工作者，又能为刚入门的研究生提供一个坚实的工作基础。我也希望本书将有助于把脉冲核磁共振技术应用到更广阔的化学问题领域。而且，这本简易的导论亦可给读者进一步研究现代文献和高深的教材打下基础。至于更高一级水平的核磁共振理论，可参阅 Slichter 和 Abragam 的著作。这两部优美、清晰的名著至今仍是 NMR 领域中的不朽之作。

Thomas C. Farrar

麦迪孙，威斯康星

威斯康星大学化学系

1987年2月

致 谢

在我写书的过程中，承蒙朋友、学生和同事的多方帮助，在此表示感谢。尤其是对那些慷慨地破费时间促成本书完成的朋友们致以特别谢意。他们是：Bruce Adams, Jim-cooper, Cecil Dybowski, Joe Noggle和Don Woessner。他们读了全部手稿并且帮助找出不少错误，提出若干建议，使本书读起来更清晰易懂。Bruce Adams 提供了很多NMR谱，这些谱作为实例贯穿全书。他还化了很多时间与我讨论如何对初学者清晰地表达一些较为困难的概念。我还要特别感谢 Farragut 出版社的编辑 Roberta Gutman 女士，尽管她是一位很倔强的编辑，但她表现了极大的耐心，和她一起工作是件快事。最后，我也感谢 Christian Farrar 帮助绘图和 Michael Farrar 打印手稿。

符号和缩写

符号

A	自旋-耦合张量
$A_{b, \alpha}$	核 b 和 α 的自旋-耦合常数, 用每秒弧度作单位
A_{∞}, A_T	在自旋-迴波实验中, 自由感应衰减信号的幅度
B_0	直流磁场
ΔB_0	B_0 的不均匀度
B_1	宏观射频场
B_{eff}	有效磁场
B_i	一个核所受的总磁场
$B_{i, oc}$	一个核所受的局部场
B_j	磁偶极子引起的局部场
C	电容
C_{eff}	液态分子的有效自旋-旋转常数
$C_{//}, C_{\perp}$	自旋-旋转张量 C 平行于对称轴的分量和垂直于对称轴的分量
$C_{3,}$	三重对称轴
c	光速
C	自旋-旋转张量
D	场梯度脉冲之间的间隔
d	场梯度脉冲的宽度

D.	扩散系数
D_{\parallel}, D_{\perp}	D_{\parallel} 平行和垂直于对称轴的分量
ΔE	两个能级之间的间隔
E_a	活化能
E_i	相互作用能
e	电子电荷, 它是一个常数 ($\approx 2.71828\dots$)
$e^2 q Q / h$	四极耦合常数
$F(\omega)$	$f(t)$ 的 Fourier 变换
$f(t)$	$F(\omega)$ 的 Fourier 变换
f_c	中心频率
G	直流或稳定场的梯度
g	脉冲场梯度
h	微观射频场
h	Planck 常数
\hbar	Planck 常数除以 2π
h_0	递增的直流磁场
$h_x, h_y,$	
h_z	h 的分量
H_0	四极相互作用的 Hamiltonian 算符
H_{\dots}	化学位移各向异性的 Hamiltonian 算符
H_{\dots}	自旋旋转的 Hamiltonian 算符
H_d	偶极-偶极的 Hamiltonian 算符
I	自旋量子数; 或转动惯量
i	沿 x 轴的单位矢量
i	-1 的平方根; 或索引
J_{Ax}	以 hertz 作单位的 $A-X$ 自旋耦合常数
$J_i(\omega)$	谱密度函数

J	角动量
I	旋量子数
j	在 y 方向上的单位矢量
K	1024——表示计算机存贮器的容量
$K_1(\tau)$	相关函数
k	Boltzmann 常数
\mathbf{k}	z 方向的单位矢量
L	电感
\mathbf{J}	力矩
\mathbf{M}	宏观磁化矢量
M_0	\mathbf{M} 在平衡态的值
$M_x, M_y,$	
M_z	\mathbf{M} 的分量
M	\mathbf{M} 的大小; 或核的质量
m_i	由于核 i 引起的磁化矢量
O	一般的算符
P	功率
P_a	位置 a 的分数集居度
\mathbf{P}	角动量矢量
Q	四极耦合张量
Q_{ij}	Q 的分量
Q	射频调谐电路的品质因数
R	电阻; 或谱的分辨率
R_1	自旋-晶格弛豫速率 ($R_1 = 1/T_1$)
R_2	自旋-自旋弛豫速率 ($R_2 = 1/T_2$)
R_2'	没有标量弛豫时的 R_2
$R_1(I)$	核 I 的 R_1

$R_2(I)$	核 I 的 R_2
$R_1(S)$	核 S 的 R_1
$R_2(S)$	核 S 的 R_2
$R(\tau)$	交叉相关函数
r	球坐标系中的坐标
S	核 s 的自旋量子数
S/N	信噪比
T_1	纵向或自旋-晶格弛豫时间
T_2	横向或自旋-自旋弛豫时间
T_2^*	当磁场不均匀时, 自由感应衰减信号的时间 衰减常数
$T_1(I)$	核 I 的 T_1
$T_2(I)$	核 I 的 T_2
$T_1(S)$	核 S 的 T_1
$T_2(S)$	核 S 的 T_2
T_r	信号的上升和下降时间
$T_{1\rho}$	旋转坐标系中的 T_1
$T_{2\rho}$	旋转坐标系中的 T_2
T_2^0	没有标量弛豫时的 T_2
t_p	射频脉冲宽度或脉冲时间
t_{cp}	在 Carr-Purcell 实验中, 180° 脉冲之间的 时间
T_{ij}	张量 T 的分量
t	时间
T	二阶张量
"	" 模式或色散信号
V	体积; 或分子旋转频率

ν	ν 模式或吸收频率
ν	射频辐照频率
W	功率
W_{α}, W_{β}	从 α 到 β 的自发跃迁几率
W_{+}, W_{-}	有射频场时的跃迁几率
X	实验室坐标系中的 X 轴
Y_i	i 级球谐函数
α	核平行于 B_0 方向的自旋态
β	核反平行于 B_0 方向的自旋态
τ_I	核 I 的迴磁比
δ_I	核 I 的化学位移各向异性
$\Delta_{\frac{1}{2}}$	在半高处的线宽
η	不对称参数
\hbar	Planck 常数除以 2π
σ_{\parallel}	核间矢量平行于 B_0 时的化学位移
σ_{\perp}	核间矢量垂直于 B_0 时的化学位移
Σ_{ii}	化学位移张量的分量
τ_c	相关时间
χ	四极耦合常数 = e^2qQ/h
ω_0	Lamor 进动频率, 以弧度为单位

缩写

ADC	模-数转换器
a. f.	声频
COSY	(同核) 相关谱
CP	Carr-Purcell T_2 实验
CPMG	Carr-Purcell-Meiboom-Gill T_2 实验

有时也称为 PSCP 或相移 Carr-Purcell
实验

CSA	化学位移各向异性, $\sigma_{\parallel} - \sigma_{\perp}$
CW	连续波
dc	直流
DEFT	驱动平衡 Fourier 变换
DEPT	通过极化转移的不失真增强
DFT	离散的 Fourier 变换
ERNST	通过重聚焦的核自旋-极化转移增强信号
FFT	快速 Fourier 变换 (Cooley-Tukey 算法)
FID	自由感应衰减
FT	Fourier 变换
IC	积分电路
i. f.	中频 (通常是 10.7 MHz)
HETCOR	异核相关谱
INDOR	核间双共振实验
INEPT	通过极化转移增强不灵敏核的信号
ppm	百万分之一
PSD	相敏检波器
r. f.	射频
NMR	核磁共振
NOE	核 Overhauser 增强
NOF	核 Overhauser 因子
NQR	核四极共振
2D-FT	二维 Fourier 变换

目 录

序	T. C. 法拉 (i)
致谢	(iii)
符号和缩写	(iv)
I 核磁共振的基本概念	(1)
1.1 弛豫和核磁能级	(5)
1.2 宏观磁化和去磁	(7)
1.3 旋转坐标系中的角动量和磁矩	(16)
1.4 旋转坐标系中的磁化矢量	(23)
1.5 Fourier 变换波谱学	(28)
II 基本脉冲 NMR 实验	(33)
2.1 自旋-晶格 (T_1) 和自旋-自旋 (T_2) 弛豫时间	(38)
2.2 自由感应衰减和自旋-晶格弛豫时间 T_1 的测量	(40)
2.3 重聚焦实验, T_2 和 $T_1\rho$ 实验	(42)
2.4 Carr-Purcell 实验	(47)
III 仪器	(52)
3.1 基本脉冲核磁共振谱仪	(52)
3.2 样品探头	(60)
3.3 去耦研究	(61)
3.4 门控去耦	(61)
3.5 计算机控制和数据采集	(66)
IV 弛豫机制	(69)
4.1 分子运动的频率分布	(69)

4.2	自旋-晶格相互作用	(75)
4.3	偶极-偶极弛豫	(76)
4.4	四极弛豫	(82)
4.5	化学位移各向异性弛豫	(83)
4.6	标量弛豫	(85)
4.7	自旋-旋转弛豫	(88)
4.8	弛豫机制概要	(91)
4.9	一些实际方面的考虑	(91)
V	Fourier 变换计算	(94)
5.1	脉冲核磁共振方法的优点	(96)
5.2	信号处理	(98)
5.3	其它数据分析方法	(103)
VI	灵敏度增强技术	(107)
6.1	灵敏度增强实验	(107)
6.2	INDOR 实验	(109)
6.3	核 Overhauser 实验	(116)
6.4	选择极化转移 (SPT) 实验 或选择极化反转 (SPI) 实验	(122)
6.5	INEPT 实验	(129)
6.6	ERNST 实验	(133)
VII	二维 NMR 波谱学	(140)
7.1	脉冲 NMR 波谱学中的演化期	(140)
7.2	J -分辨的二维 NMR	(144)
7.3	异核相关 (HETCOR) 谱	(152)
7.4	同核相关 (COSY) 谱	(157)
	附录 A 矢量概要	(160)
	参考文献	(162)

第一章 核磁共振的基本概念

化学工作者遇到的多数有机和无机化合物都呈现出一种核的磁性。然而，在没有强外磁场的情况下，这些化合物并不显示磁性，只有把它们置于一个强磁场中，它们才很快地显示出一个总的宏观磁矩。这种磁性来自于化合物中核的磁矩，我们称它为核磁。核磁现象是Lasarew和Schubnikow (1) 1937年在研究固态氢时首先发现的。他们用传统的经典方法得到了氢的核磁矩值，其误差大约为10%。同时，他们还发现微观核磁体在很短的时间内就可以达到热平衡，即使在实验温度为2k时也是如此。

在没有磁场的情况下，核磁体没有倾向性的取向，当出现大的直流磁场时，它们倾向于沿着磁场的方向而不是逆着磁场方向。这时微观磁体可以取两种不同的能态。当核磁矩平行于外磁场时在较低的能级，当核磁矩反平行于外磁场时在较高的能级。因此，为了得到样品的净宏观磁矩，必须使某一取向的核磁体多于另一取向的核磁体*。换言之，两个能级上的粒子数分布必须不同。为了得到两个能级间的粒子数之差，核必须释放一些能量到样品上，粒子数之差建立起来后，用具有正确频率的能量辐照样品时，两能级的粒子数就又趋于相等。而这个辐照必定伴随核能量的净吸收。1936年，Gorter (2) 试图用经典量热法测定氟化锂的能

* 一个反转的磁化矢量相应于有较多的核自旋在高能级上。当然，这也给出了一个可以测量的磁化矢量。

量吸收，尽管这个实验的基本思想是可取的，但由于样品的弛豫时间太长，自旋系统的热容量太低，实验并未成功。所谓弛豫时间是指在这些实验中样品达到热平衡所需要的时间。也就是说，样品从无静磁场因而没有净宏观磁化矢量的状态到有静磁场并获得一个最大净宏观磁化矢量的状态所需要的时间（最大净宏观磁化矢量来自于平衡时两个能级间的净粒子数之差）。弛豫时间 T_2 与谱线宽度有关，对于 Lorentzian 线型可由下述方程描述

$$g(\nu) = \frac{2T_2}{1 + 4\pi^2 T_2^2 (\nu - \nu_0)^2}, \quad (1.01)$$

这里 $g(\nu)$ 是频率为 ν 时谱线的幅度。 ν_0 是谱线的中心频率，对于 Lorentzian 谱线，其半高处谱线的宽度是

$$\Delta_{1/2} = \frac{1}{\pi T_2}. \quad (1.02)$$

研究核磁化矢量的更好更灵敏的方法是核磁共振方法 (NMR)。最早成功的在一般物质中的 NMR 实验是由两个组用完全不同的方法各自独立完成的。一个组是 Purcell, Torrey 和 Pound (3)，另一个组是 Bloch, Hansen 和 Packard (4)。Purcell 和他的同事们测量了固体石蜡中的质子共振吸收，他们检测样品的能量吸收是调谐一个射频桥路到共振频率，然后测量它的附加能量损失。Bloch 和他的同事们用水作样品，观测由于样品中核磁矩重新取向所引起的调谐射频电路的信号响应。

Purcell 和 Bloch 小组所做的这些早期工作表明用几种方法都可以观察到大块物质中的核磁共振现象。“慢通过”实验是在固定静磁场中加一个慢扫描的射频场到样品上（或交换一下，固定射频场，慢扫描静磁场）完成的。观察到的

共振信号近似地为 Lorentzian 线型。高分辨 NMR 的研究以及一些宽线实验都要求在近似“慢通过”的条件下完成。

“绝热快通过”则要求扫描速率（或者是射频场或者是静磁场）在某一定极限之内。现在“绝热快通过”仅是偶尔地在化学上应用——主要是寻找弱信号核的共振频率。慢通过和快通过方法常被称为“连续波”（CW）技术，因为在观察谱的期间，射频是连续地加到样品上的。

第三种观察方法最早是 Hahn (5) 用短脉冲串（或者说具有不连续射频功率的脉冲）付诸实现的。而观察自旋系统是在射频源关闭之后，这种技术被称为“脉冲方法”或“自由进动”技术。联合的方法也出现了，在这种方法中用射频脉冲串，但是研究自旋系统的瞬态性质是在射频脉冲门开的时候。

本书将描述各种脉冲方法的基本现象，研究它们所需的实验技术及其在化学上的重要应用。尽管脉冲方法与 CW 方法几乎同时出现，并且在实验的复杂性和多样性方面不断有所改进，但是它们引起化学工作者的注意远远迟于 CW 方法。第一个真正体会 Fourier 变换方法的价值并把它用于实际样品的人是 Ernst (7) 教授。随着更加完备的射频与数字电子设备的出现，有人在他们的一般课题研究中，做了一点高分辨 NMR 工作。1970 年左右，他们发现，在合理的时间内可以完成 ^{13}C 谱并得到极好的结果 (8, 9)。

遗憾的是“自由感应衰减”(FID)，或者说时间响应信号，不大容易解释。然而，如果对 FID 数据进行 Fourier 变换就可得到通常的容易解释的频谱。近十年来，这些脉冲 NMR 实验，无论在获得信息的种类上和实验的简便性方面，都有了很大发展。现在，我们知道包括在 FID 信号中的

信息比 CW 谱的多，从脉冲 NMR 实验获取 FID 信号也快得多，并且脉冲 NMR 技术还有比传统的 CW 实验意想不到的多样性，我们将在五、六、七章详细讨论这些实验，并给出许多有用的实例。

正像我们在第二章中将看到的那样，核弛豫在脉冲实验中起着重要作用。而脉冲技术对弛豫时间的测量提供了最有效的办法。过去，在化学问题中，“弛豫”常被认为没有实际重要性而被忽视。而脉冲方法的出现，使人们能够测量复杂分子的单个 NMR 谱线的弛豫时间，并使之作为化学位移和耦合常数测量的补充，在提供关于分子结构和分子动力学的信息方面，打开了一个全新的领域。在二、五章，我们将描述这些脉冲方法并介绍使用实例。第四章我们试图进一步给出一些弛豫来源和机制的知识。用脉冲方法测量的弛豫时间可以对很多重要过程提供直接的信息。如化学交换，宏观分子中的构象变化，高聚物中小分子的结合，分子扩散等。此外，弛豫时间测量可以提供如下有关信息：键距、自旋耦合常数的绝对符号、化学位移各向异性的符号和大小以及分子相关时间。在第六和第七章，我们将讨论在各种实验条件下进行这些研究的方法及应用实例。

绪论这一章，我们复习一些基本的 NMR 性质并试图给出一个初步的构想，以直观地理解核磁体在脉冲实验中的行为。最重要的是本书的全部处理仅仅是两个简单的数学过程：

(a) 用旋转坐标系简化进动核的运动方程；(b) 用 Fourier 变换去建立某些过程的时间演变与其基本频率特征之间的关系。这些课题需要的基本知识将在 1.1 节和 1.5 节中复习，应用实例则贯穿全书。