

有机分析

(四)

碳谱

云南大学化学系

核磁共振碳谱 (^{13}C -NMR)

目 录

§ 5-1 引论 ----- PP 1-2

§ 5-2 ^{13}C -NMR 基本理论 ----- PP 2-15

一. ^{13}C -NMR 的信噪比及提高信噪比的方法

二. 脉冲傅里叶变换核磁共振法

三. ^{13}C -NMR 的几个主要参数

§ 5-3 确定谱线归属的各种方法 ----- PP 15-32

一. 双共振技术

二. 化学位移试剂

三. 标记技术

§ 5-4 化学位移 ----- PP 32-96

一. 屏蔽原理及影响因素

二. 经验规律与取代效应

三. 各类化合物 ^{13}C 化学位移及其计算

四. 化学位移与结构性质的关系

§ 5-5 偶合常数 ----- PP 96-108

一. 一键偶合常数 ($^1J_{\text{CH}}$)

二. 二键偶合常数 ($^2J_{\text{C-C-H}}$)

三. 三键偶合常数 ($^3J_{\text{CCC-H}}$)

四. 碳和其他核的耦合 (J_{C-X})

五. 偶合常数应用举例

§ 5-6 弛豫现象----- PP 106-137

一. 概述

二. 弛豫现象的起源和弛豫机理

三. T_1 及 NOE 的实验测定

四. T_1 的各种应用

§ 5-7 碳谱的应用----- PP 137-178

一. 碳谱解析的一般步骤

二. 测定分子结构举例

三. 动态过程的研究

四. 高聚物微结构测定

五. 生物分子结构的研究

六. ^{13}C -NMR 用于定量分析

参考文献----- PP 178-180

第五章 核磁共振碳谱 (^{13}C -NMR)

§ 5-1 引论

如前一章所述, 核磁共振(NMR)是近代重要的分析方法之一, 过去工作进行得比较多, 文献和积累比较丰富的是 ^1H -NMR。碳原子是有机化合物的骨架, 显然研究碳的NMR具有非常重要的意义。可是 ^{12}C 的自旋量子数为零, 没有NMR信号, 但同位素 ^{13}C 的自旋量子数为 $1/2$, 有NMR信号。 ^{13}C NMR信号是在1957年由P. C. Lauterbur首先发现的(J. Chem. Phys. 21, 217 (1957)), 立即引起了人们的重视。其后不少科学工作者对有机化合物的 ^{13}C NMR进行了大量工作。可惜由于 ^{13}C 的自然丰度只有1.1%, 信号弱, 受到当时实验技术的限制, 十多年来未能用于实际研究工作, 直到七十年代初从技术上解决了宽带去偶和脉冲傅里叶变换之后, ^{13}C NMR才获得了真正的突破, 使 ^{13}C NMR在结构测定、异构体鉴别、正负离子检出、构象分析、动态过程的探讨、反应机理的研究、高分子化合物的立体规整性和序列分布的阐明以及定量分析等诸多方面显示出巨大的威力, 获得了与日俱增的广泛应用, 已成为化学、化工、分子生物学、医学等领域不可缺少的技术。 ^{13}C -NMR技术得到了飞速的发展。

有人将 ^{13}C NMR与 ^1H NMR的发展作了一个对比, 发现在七十年代初期 ^{13}C NMR只相当于五十年代后期 ^1H NMR的活跃程度。可是到1980年用天然丰度的 ^{13}C NMR作常规分析就可以同1972年 ^1H NMR媲美, 而且由于 ^{13}C NMR具有谱域宽、分辨率高和直接确定分子的碳骨架等优点, 它在很多应用方面对于 ^1H NMR来讲是难以想象的, 毫无疑问, 在八十年代里 ^{13}C NMR将成为核磁共振主要的研究内容。可以预计, 在八十年代里, 应用 ^{13}C NMR技术将会解决: 难于对付的有机固体的分析、体内细胞内部代谢历程的阐明、短寿命有机反应中间体的

测定以及许多其他用化学分析或 ^1H NMR 不能解决的课题。

§ 5-2 ^{13}C -NMR 基本理论

一、 ^{13}C -NMR 的信噪比 (S/N) 及提高信噪比的方法。

^{13}C -NMR 的信噪比仅为 ^1H 的 $1/6000$ 左右, 比 ^1H -NMR 的信噪比低得多。这是因为

$$\text{NMR 信号强度} \propto \frac{N H_0^2 \gamma^3 I(I+1)}{T} \quad (5-1)$$

式中: N — 共振核数目; γ — 核的磁旋比;

T — 绝对温度 (K); H_0 — 外加磁场强度;

I — 核的自旋量子数。

已知, ^1H 及 ^{13}C 的自旋量子数均为 $1/2$ 。

^1H 的磁旋比 $\gamma_H = 26.75$ 弧度/秒·高斯

^{13}C 的磁旋比 $\gamma_C = 6.72$ 弧度/秒·高斯

即 ^{13}C 的磁旋比仅为 ^1H 的 $1/4$ 。而从公式 (5-1) 可知信号强度是与 γ^3 成正比, 所以在同一 H_0 及 T 相同情况下, 同样数目共振的 ^{13}C 的 S/N 仅为 ^1H 的 S/N 之 $(1/4)^3$ 即 $(1/64)$ 。如果再考虑到它们自然丰度的差别, ^1H 的自然丰度为 99.98% (其余 0.02% 为 ^2H , ^3H)。而 ^{13}C 的自然丰度仅为 1.1% (其它为 ^{12}C 及 ^{14}C)。即 ^{13}C 的自然丰度大约仅为 ^1H 的 $1/100$ 。可见同样原子数的 ^{13}C 的 S/N 仅为 ^1H S/N 仅为 ^1H S/N 的 $1/6000$ 左右, 所以进行 ^{13}C -NMR 实验时, 必须大大提高仪器的灵敏度, 提高样品浓度或增大样品管体积或进行多次扫描累加。

碳-13 和质子的有关物理参数见表 5-1

表 5-1 ^{13}C 和 ^1H 的一些物理性质

	^{13}C	^1H
相对丰度	1.1	99.98
自旋量子数 (I)	$1/2$	$1/2$
磁矩 (μ , 单位: 玻尔磁子)	0.7021	2.7927
拉莫尔频率 ν (在 23.5K 高斯)	25.2 MHz	100 MHz
核数相等时的相对灵敏度	$1/64$	1
在天然丰度时的相对灵敏度	$1/5800$	1

一般来讲，提高信噪比可以采用下列几种方法：

(1) 提高仪器本身的灵敏度；

(2) 适当的降低温度；

$$\text{根据 } \frac{N}{N_+} = 1 - \frac{\Delta E}{RT} = 1 - \frac{h\nu}{RT}$$

降低温度 T ，可增加基态上核的数目 N_+ ，但计算表明增加的数量并不明显。

(3) 提高外磁场强度 (H_0)，可采用超导磁铁。

增大外磁场也可增加基态上核的数目，但外磁场 H_0 过高，则很难保证它的稳定性，除非采用超导磁铁。一般仪器，增大外磁场的办法会受到限制。

(4) 提高射频场的功率。

虽然，信号强度会随射频场功增加而增大，但由于 ^{13}C 的弛豫时间比 ^1H 长得多，所以射频场不能太强，否则 ^{13}C 容易饱和，特别是一些慢弛豫的基团或碳原子（如 $>\text{C}=\text{O}$ ， $-\text{C}-$ ），信号就更低。

(5) 增加样品中 ^{13}C 核的数目。

为了提高灵敏度，可在一定体积下增大样品的浓度，也可在一定浓度下，增大样品的体积。但是，这两点要受到样品的溶解度和核磁共振仪两个磁极空间的限制。无论浓度或体积，增大的程度是有限的。此外，也可使用富集 ^{13}C 的样品，但费用太高。

(6) 信号平均累加技术 (CAT)

核磁共振信号 S 的强度显然与累加的次数 n 成正比，而噪声信号 N 系无规信号，它与累加次数的平方根 $\sqrt{n}$ 成正比，则信号的信噪比 S/N 为

$$\underline{S/N} \propto \frac{n}{\sqrt{n}} = \underline{\sqrt{n}} \quad (5-2)$$

即信号的信噪比 S/N 与累加次数的平方根 $\sqrt{n}$ 成正比。例如累加 10000 次，可以把信噪比提高 $\sqrt{10000} = 100$ 倍，若要把 ^{13}C 共振信号的灵敏度提高到 ^1H 信号的水平，即提高近 6000 倍，需累加 $(6 \times 10^3)^2$ 次，累加时间太长，在这样长的时间内很难保证磁场

的稳定性，因此在连续波型的波谱仪上实现这种累加是不现实的。

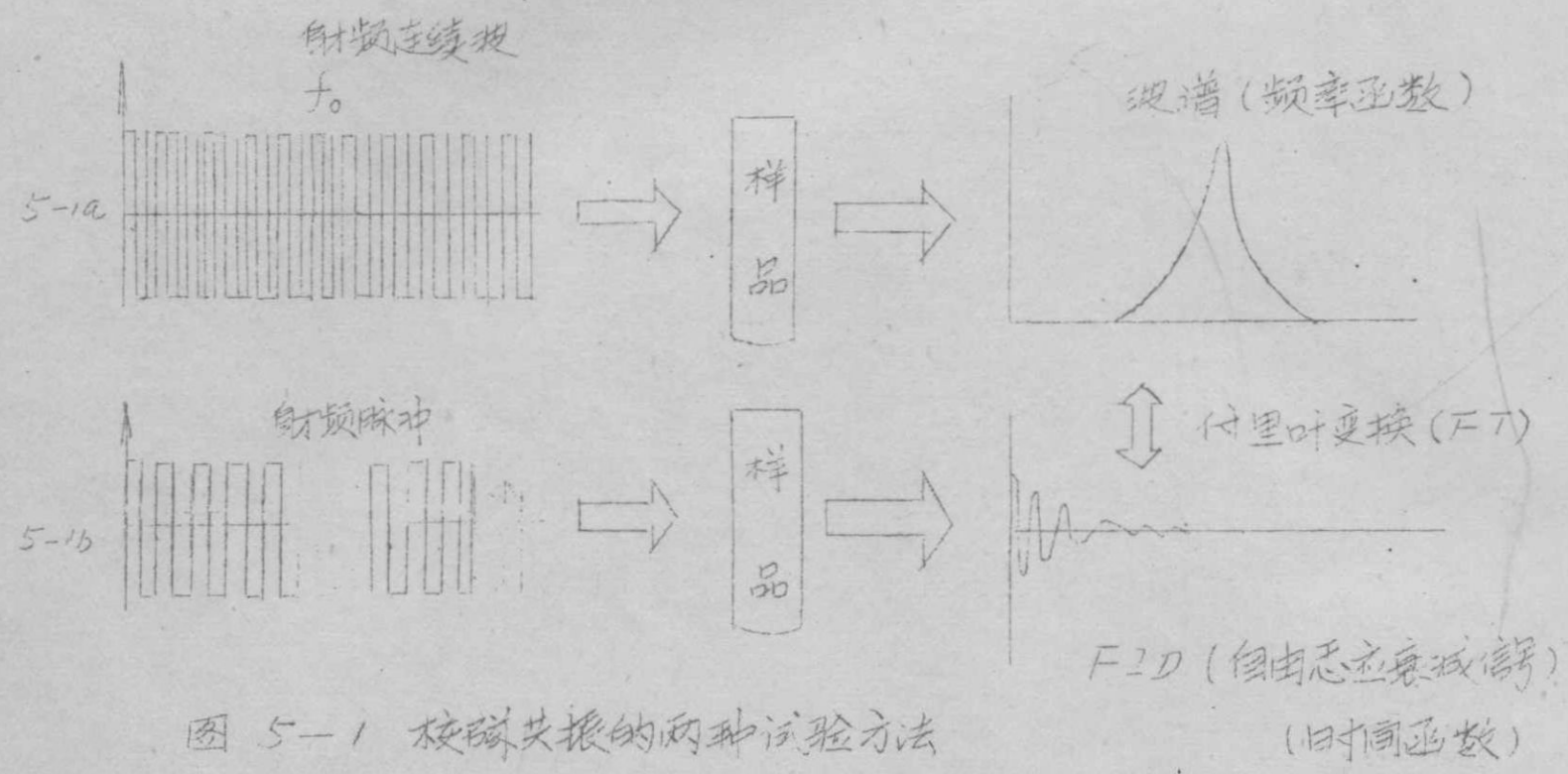
(7) 采用双共振技术，利用NOE增强等；（详见后）

(8) 多次扫描累加，这是最常用的有效方法，也是脉冲傅里叶变换仪的最突出的优点。

二、脉冲傅里叶变换核磁共振法

在发现核磁共振现象的近四十年中，研究核磁共振方法向着两个完全不同的方向发展。

一个方向是连续波法，或称为稳定的方法，也称为扫描的方法，这就是一般的核磁共振方法。在这个方法中，是用连续的射频场作用到原子核系统上，而观察到的是核对这个射频场的响应函数，这个函数一般就称为核磁共振波谱（见图 5-1a）



另一种方向是脉冲方法，或者称为不稳定的方法或自由运动方法，在这个方法中是用一个射频脉冲作用到原子核上，而后观察到的是原子核对于脉冲的响应信号，称为自由感应衰减这个信号是时间的函数（见图 5-1b）。

人们很早就知道，频率响应函数与脉冲响应的时同函数二者互相构成一对付里叶变换，二者包含着完全相同的信息，用付里叶变换方法可以把时同谱转换成一般的频率谱，用这种方法研究

~~共振~~共振的叫做付里叶核磁共振。

为什么要花那么大的力气来发展脉冲付里叶变换核磁共振法？它究竟有些什么突出的优越性？为了回答这些问题，必须说明连续波方法有哪些缺陷，在这里我们首先要指出连续波方法的信号的灵敏度很低，为什么很低呢？下面就来回答这个问题。

大家知道连续波核磁共振是用扫频或扫场的方法记录谱线。这时只用一个发射机，发射机的频率逐渐变化，在每一个时刻发射机的频率只相当于波谱上的一个点，而波谱的其余部分则多半被忽略。这相当于在光谱中通过一个狭缝去观察光谱，为了观察整个光谱，必须慢慢移动狭缝，对各谱线连续进行观察。为了产生无畸变的波谱，频率的扫描速度必须很慢，因为核自旋系统在整个扫描期间必须与周围介质保持平衡，这个维持平衡的过程由自旋晶格弛豫时间 T_1 来描述。一般高分辨核磁共振中 T_1 较长，因此扫描速度必须在 $1 \sim 0.1$ 赫/秒数量级，所以在整个波谱越宽需要的扫描时间越长，因此这种扫描方法单位时间内获得的信息量比较少。例如，波谱总宽为1000赫，用1赫/秒的速度扫描，那么，扫过整个波谱所需的时间为1000秒，每条谱线只是在扫描周期的 $1/1000$ 的时间内进入接收机，可见接收机收到的信息量很少，这种用一个发射机的扫描方法称单波道谱仪。

如何提高信息量呢？后来有人又想到如果不是用一个发射机，而是用1000个发射机，同时使用1000个相应的接收机，并使每个发射机的频率相差1赫，将这1000个发射机和1000个接收机在整个波谱上按顺序排列起来（如图5-2右），那末在一秒钟内即上述扫描方法的 $1/1000$ 时间内，就可以得到整个波谱的信息，因此这种方法获得的信息量大大增加，这种相当于使用多台发射机与接收机的仪团称为多波道谱仪。

由信息理论可知，信号的灵敏度与单位时间内获得的信息量成正比，所以多波道谱仪比单波道谱仪的灵敏度大大提高，这时

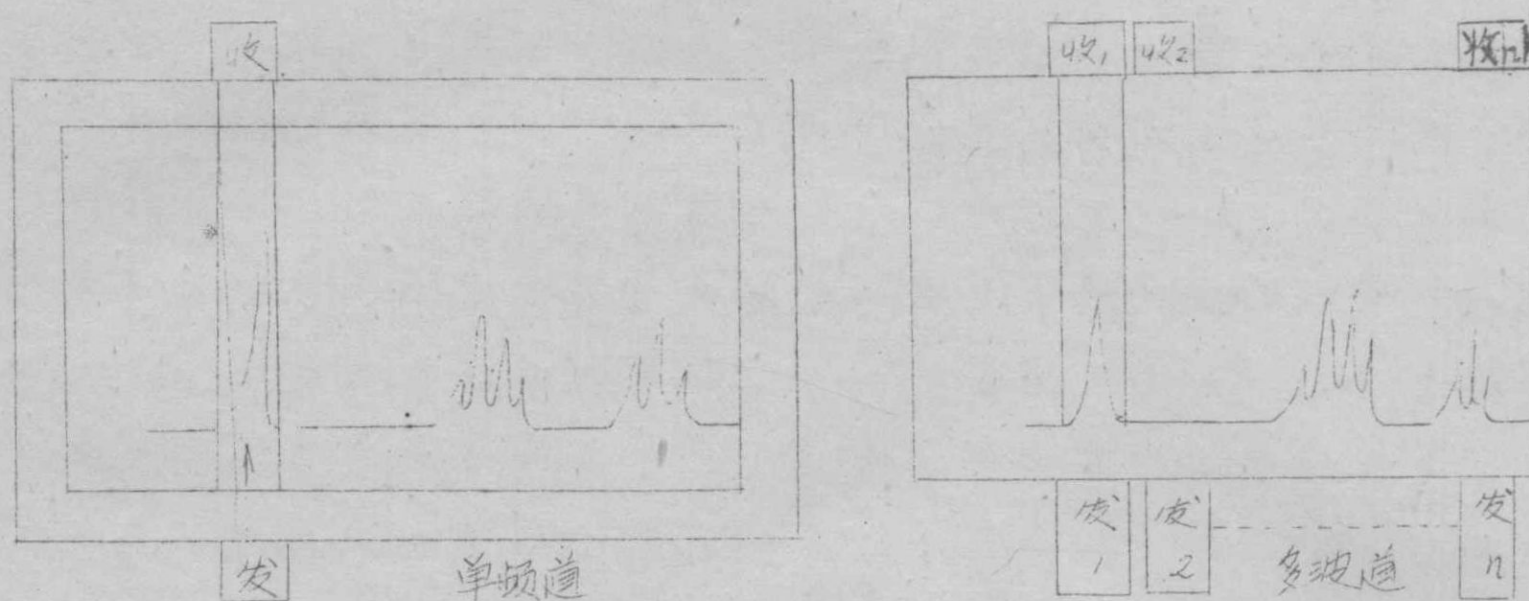


图 5-2 单波道仪和多波道仪的比较

这时，谱仪的相关信号强度随波道数因 n 的增加而增加，噪声随 $\sqrt{n}$ 而增加，因此灵敏度的增加与 $\sqrt{n}/\sqrt{n} = \sqrt{n}$ 成正比，如果 $n = 1000$ ，灵敏度可增加三十多倍。这个原理是1951年首先由 P. Fellgett 提出的，并且已获得了广泛应用。这一点前面已提过了。

虽然采用多波道谱仪可以提高核磁共振的灵敏度，但实际上不可能同时使用一千台发射机和一千台接收机，这是一个不现实的方法，但它的原理、思路是对的，后来发现使用脉冲傅里叶变换就可以达到同样目的，只要调节发射脉冲宽度和脉冲间隔，一个射频脉冲就相当于一个多波道发射机，一个无限宽的脉冲的频谱中包含有全部频率成分（指：样品中各原子核共振所需频率成分，见后），用这样的脉冲作用于原子核系统，相当于一个多波道发射机激发原子核系统，这时样品中不同的核（即各种不同化学环境的 ^{13}C 核）同时被激发，各个核的磁平衡被打破，跃迁到高能态，为了恢复平衡，各原子核通过各种方式弛豫，得到一个逐渐衰减的信号即自由感应衰减信号，简称 FID (Free Induced Decay)，它是随时间衰减的。各种核的 FID 叠加在一起，它包含了各种结构信息，为了便于观察，要把随时间衰减的 FID 信号变为频率谱，这种变换就是傅里叶变换 (FT)

它有大星的范围，是用计算机来完成的。PFT-NMR (脉冲付里叶变换核磁共振) 工作原理如下：

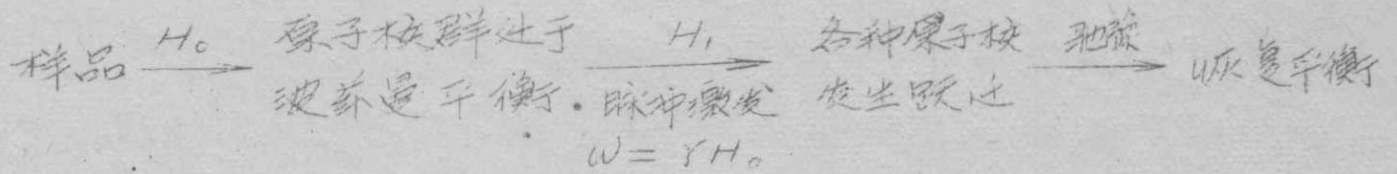


图 5-3 脉冲付里叶变换核磁共振工作原理

脉冲付里叶变换波谱仪与连续波谱仪比较，它具有两个主要特点：

1)、使用的是一脉冲系列作为射频波的波源，用以代替连续变化频率的射频波。

2)、所获得的是自由感应衰减信号 (简称为 FID)，它需经付里叶变换后，才能转化为人们熟悉的频率谱形式。

现在，就这两个特点中有关问题补充说明如下：

1、发射脉冲宽度与 90° 脉冲

前已提到 PFT (脉冲付里叶变换) 谱是以脉冲方式施加射频场 H_1 的，如图 5-4。

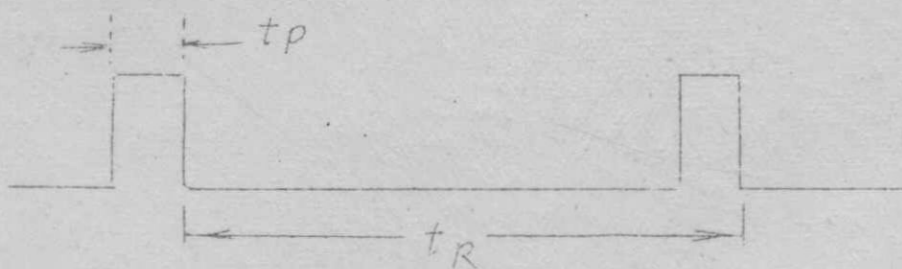


图 5-4 脉冲宽度和脉冲重复时间

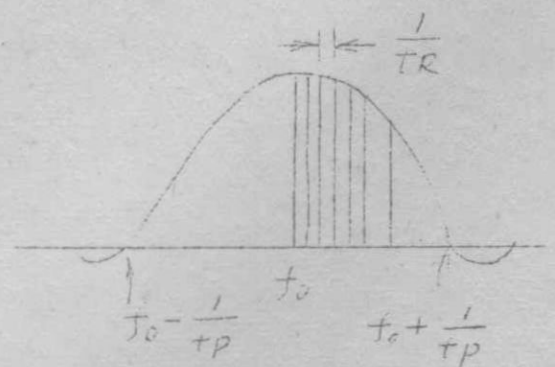


图 5-5

图中 t_p 表示脉冲宽度，以微秒计 (μs) 计， t_R 表示脉冲重复时间， t_R 一般较长为几秒或几十秒，这两个时间决定了给出的频谱的范围和密度。如脉冲的中心频率为 f_0 ，则频谱宽度

W 为 $f_0 \pm \frac{1}{t_p}$ ，谱线密度（即谱线间隔） $\Delta = \frac{1}{t_R}$ ，如图 5-5。

很显然， t_p 愈小，频谱越宽，强度也就越低。 t_R 愈大，则谱线愈密。这个频谱中共有谱线的数目为 $2n$ ($n = t_R/t_p$)。

例如，在某 PFT-NMR 仪上测定 ^{13}C 时，若脉宽 t_p 选用 $16 \mu\text{s}$ ， t_R 选用 0.67 秒， $f_0 = 22.63 \text{ MHz}$ (兆赫)，则：

$$W(\text{谱宽}) = f_0 \pm \frac{1}{t_p} = f_0 \pm 6.25 \times 10^4 \text{ MHz} \quad (\text{即 } W = f_0 \pm \frac{1}{16 \times 10^{-6}})$$

$$\text{谱线间隔 } \Delta = \frac{1}{t_R} = \frac{1}{0.67} = 1.5 \text{ Hz}$$

$$\begin{aligned} \text{整个谱宽 } W \text{ 内所有谱线的数目 } n &= \frac{W}{\Delta} = \pm \frac{1}{t_p} / \frac{1}{t_R} = \frac{2t_R}{t_p} \\ &= \frac{2 \times 0.67}{16 \times 10^{-6}} = 8.4 \times 10^4 \text{ (条)} \end{aligned}$$

这样完全可以保证样品中各种 ^{13}C 核都能同时被激发。

对于所研究的样品物质，当然不止一个核，而是包含一群巨大的核，它们被脉冲激发的情況，还应从宏观化强度 M 的变化来了解。原子核在外磁场中，在高低能级上以波兹曼平衡分布，即略多一点的核顺着 H_0 (低能态)，略少一点的核逆着 H_0 (高能态)，因此把核群作为一个整体来看，其磁化强度 M 是顺着 (平行于) H_0 ，在平衡时磁化强度为 M_0 。如图 5-6。

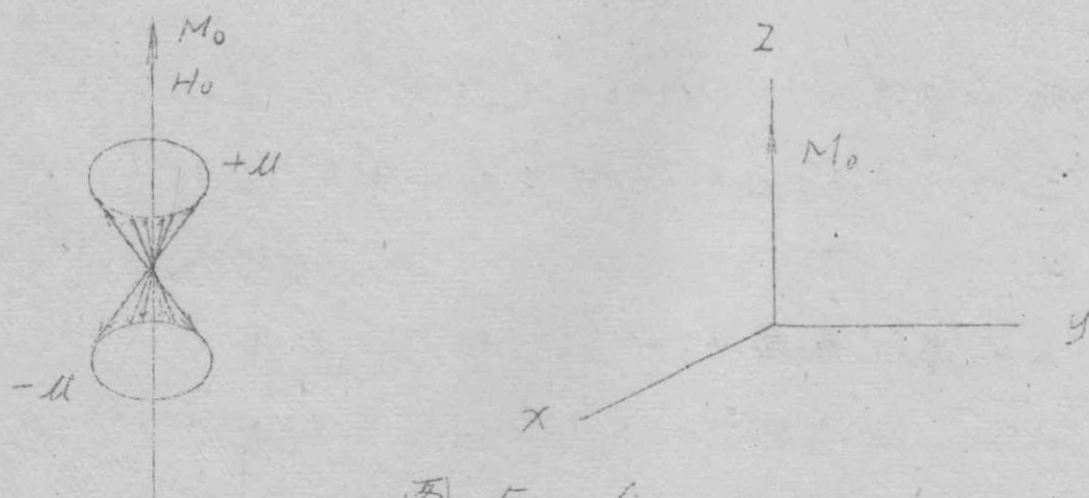


图 5-6

即当平衡时，磁化强度 M 与外磁场 (H_0) 平行的分量 $M_{||} = M_0$ ，而垂直分量 (在 y 轴上) $M_{\perp} = 0$ 。但是，当我们在 x 轴上施加射频场 H_1 脉冲时， ^{13}C 核从低能态向高能态跃迁，破坏了波兹曼平衡分布，高能态的核数目增加，这样磁化强度就有了改变，如

磁化强度改变到与Z轴成 θ 角，这个角叫做倾倒角 (Flip Angle)

如图 5-7

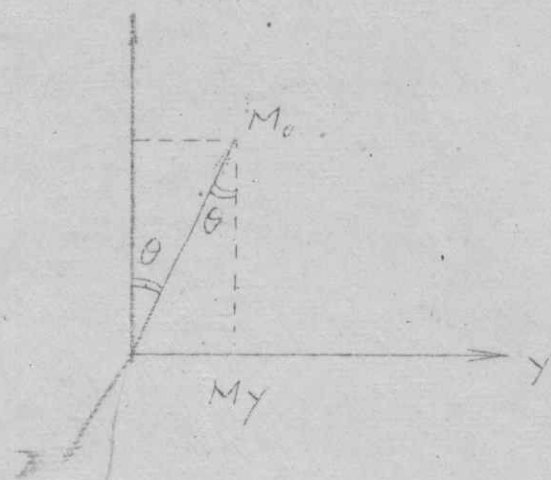


图 5-7 倾倒角

磁化强度在Y轴上的分量 M_Y 可以从Y轴上的接收线圈中检测出来。

从图 5-7 可知：

$$M_Y = M_0 \sin \theta$$

$$\text{若 } \theta = \frac{\pi}{2} (90^\circ)$$

$$M_Y = M_0 \sin \theta = M_0 \text{ (最大值)}$$

如图 5-8

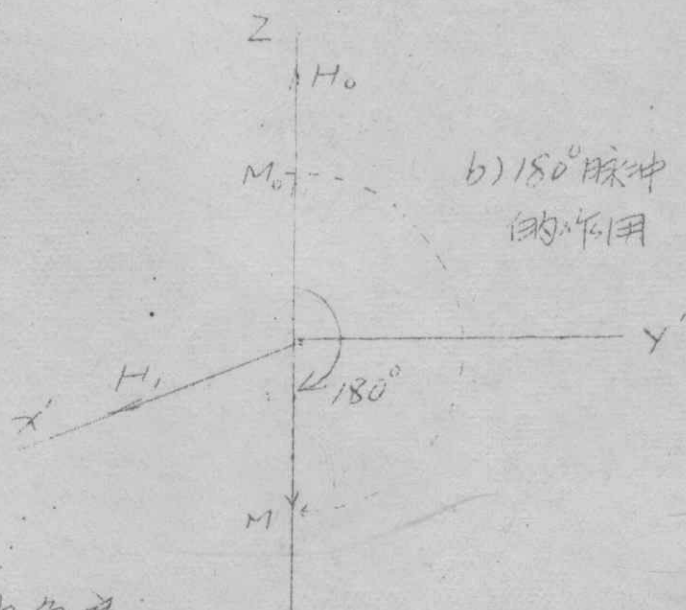
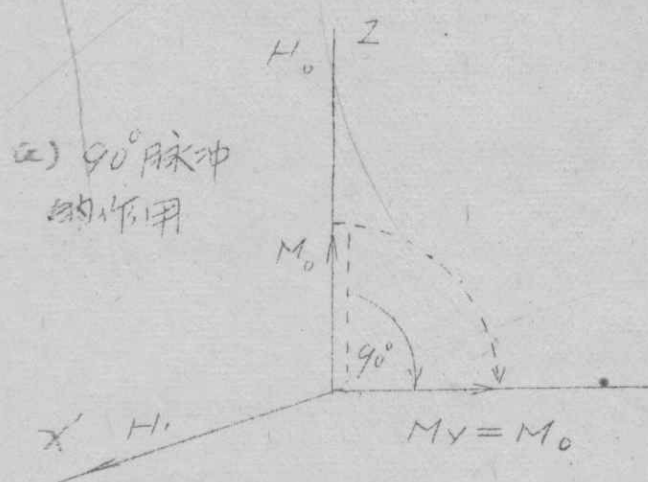


图 5-8. M 所转过的角度

这时的脉冲宽度 $t_p (90^\circ)$ 就称为 90° 脉冲，它使宏观磁化强度 M 倒向Y轴。Y轴上的接收线圈上可以得到最大信号，如图 5-8 a。

如果当宏观磁化强度 M 转过任意角度 θ 角 (如 30° , 60° , 70° , 90° ...) 以后，马上断开射频场 H_1 ，所发生的情况怎样呢？

前面曾指出，当平衡状况时， M 与外磁场平行的分量 $M_{||} = M_0$ ，垂直分量 $M_{\perp} = 0$ 。这相当于各个原子核磁矩围绕外磁场 H_0 的进动相位是随机分布的，因此是非相干的 (彼此无影响、干扰)，它们在 $x'y'$ 平面上的投影是均匀的，因此合成的垂直分量为零，如图 5-9。这与图 5-6 是一致的。

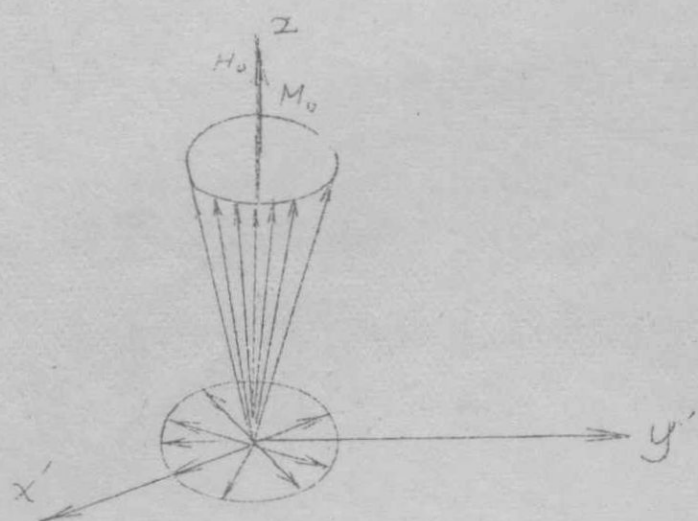


图 5-9

平衡状态时 $M_{\perp} = 0$

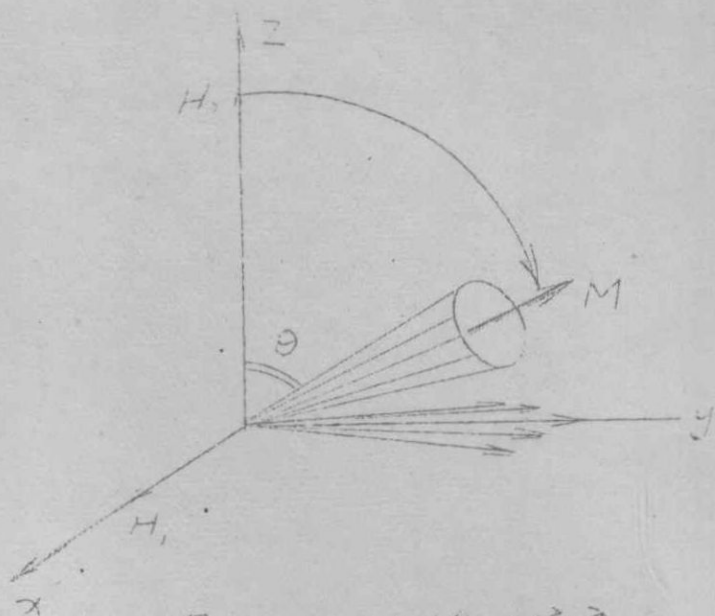
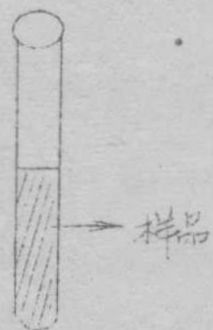


图 5-10 H_1 使 M 偏离平衡位置

当加上射频场 H_1 并使它的频率满足共振频率，磁化强度 M 将围绕 H_1 转过 θ 角，因此破坏了平衡状况，此时 $M_{\parallel} \neq M_0$ ($M_{\parallel} < M_0$)， $M_{\perp} \neq 0$ ，从而出现了 M_y 分量，这说明核磁矩在 $x'y'$ 面上的投影不再象图 5-9 一样是均匀的了，而是集中在 y 轴方向上了。如图 5-10 所示。

当 M 转过 θ 角之后，马上停止 H_1 的作用，这时由于原子核之间进行能量交换，也就是核的自旋——自旋弛豫过程，使核磁矩在 $x'y'$ 平面上的投影趋于均匀分布，即使它们分散开来，因此可以看到 M_y 分量的衰减（逐渐变小，最后归于零），而衰减的速度决定于自旋——自旋弛豫时间 T_2 ，最后由于 T_2 的弛豫作用，恢复到图 5-10 的状态。



由于被测样品一般是装在样品管中，所以处于不同高度的样品，磁场强度可能不完全一样，这种磁场不均匀也会加速核磁矩在 $x'y'$ 平面上的投影分散过程，使 M_y 分量迅速衰减，衰减的速度决定于磁场非均匀性引起的自旋——自旋弛豫时间 T_2 。

此外 M_y 分量还可以由于另一种因素逐步返回平衡状况，即由于核磁矩与周围介质（如溶剂等）交换能量，逐步把本身的能量释放出去，这就是自旋——晶格弛豫过程，此

时，恢复的速度决定于自旋——晶格弛豫时间 T_1 ，恢复平衡后的状态，仍可用图5—9表示。

因此，当 H_1 停止作用后，由于上述三种因素的综合作用，原子核系统逐步返回平衡状态，在一般情况下，磁场的非均匀性作用最弱，自旋——自旋弛豫又比自旋——晶格弛豫强，即

$$T_2' \leq T_2 \leq T_1$$

由于这三种因素的综合作用在 $x-y-z$ 系统中， M 将按螺旋形轨迹恢复到平衡状态，如图5—11所示。

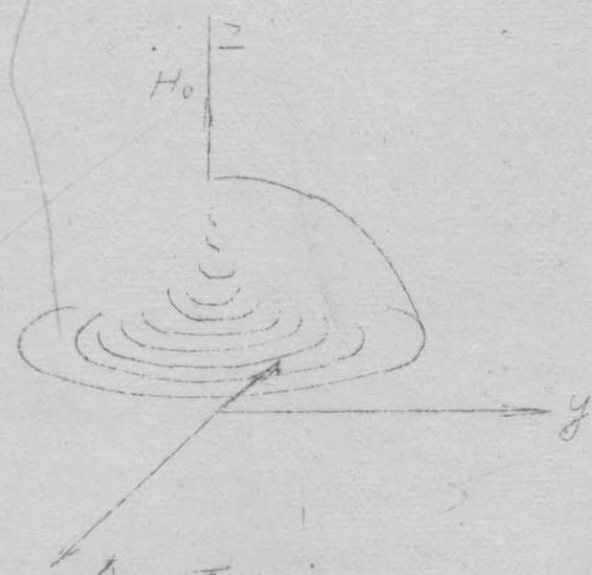


图5—11
 M 在 $x-y-z$ 中运动的螺旋形轨迹

2. 自由态衰减信号(FID)

与 1H 一样，样品中 ^{13}C 核都有各自的拉莫频率：

$$\omega_i = \gamma_i (1 - \delta_i) H_0$$

当射频场能满足各个核的跃迁条件时，就发生共振，在 y 轴上的接收线圈就能得到NMR信号。当发射停止后（脉宽一般只有几微秒或十几微秒），

体系就要向平衡恢复，即已跃迁到高能态的核，要通过各种途径，把吸收的能量释放出来，恢复到平衡态，这个过程叫弛豫。弛豫是随时间进行的，所以在 y 轴上接收到的信号，先是最大，然后逐渐衰减，当体系已恢复到平衡时，接收线圈中当然也就接收不到信号了，这种现象就称为自然态衰减信号，简称FID。各种不同化学环境的 ^{13}C 核以不同速度进行弛豫都给出自己的FID（因为各种核是同时被激发的），叠加在一起，包括了各种核的结群信息，呈现出较复杂的形式，然后经过付里叶变换，转化为人们熟悉的吸收型谱图，如图5—12中a~c各图所示。

3. 付里叶变换(FT)

前面已多次提到PFT-NMR谱仪得到样品的NMR信号

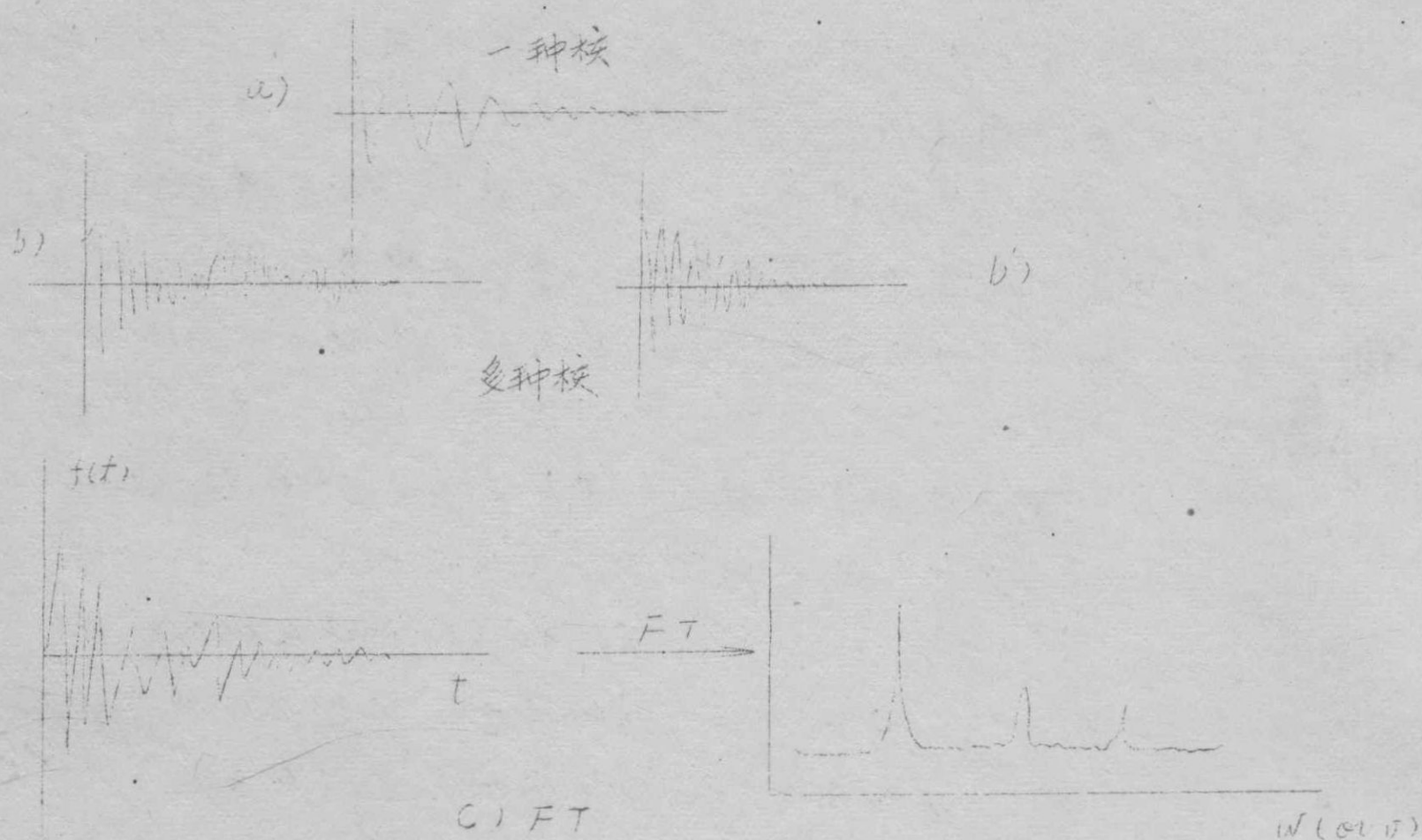


图 5-12 核的 FID 信号和付里叶变换

是一种复杂的随时间衰减的信号 (见图 5-12), 不便解析各种结构信息, 而且人们早已习惯了频率谱, 所以要把 FID 时间谱转变为人们熟悉的频率谱, 这个方法就是付里叶变换 (FT)

付里叶变换是一种数学处理, 将时间谱变为频率谱:

$$f(t) \longleftrightarrow F(\omega)$$

这种变换前面讲过在数学上早就解决了。

$$\text{即 } F(\omega) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} f(t) e^{+i\omega t} dt$$

$$f(t) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} F(\omega) e^{-i\omega t} d\omega$$

根据欧拉公式: $e^{i\omega t} = \cos \omega t + i \sin \omega t$

$$\therefore F(\omega) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} f(t) (\cos \omega t + i \sin \omega t) dt$$

$$= \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} f(t) \cos \omega t dt + i \int_{-\infty}^{\infty} f(t) \sin \omega t dt$$

$$= C(\omega) + Si(\omega)$$

式中 $C(\omega)$ 称实数项, 又称余弦项, 吸收项

$iS(\omega)$ 称虚数项, 又称正弦项, 色散项

这些计称都是通过计称机来完成的，计称量十分庞大。

一个脉冲激发后所获得的信号是很弱的，必须用一串脉冲系列，将许多脉冲产生的信号进行累加，才能获得可供观察的信号。如果一脉冲称一次，一般需要累加几十次，这就大大提变了 ^{13}C NMR的灵敏度，经付里叶变换(FT)后，得到的是 $F(\omega)$ 频率谱，它包括两个部分：实部 (ω) 和虚部 $iS(\omega)$ ，显示出前半一半是吸收型，后半一半是色散型，二者的相位，相差 90° (见图5-13)。画谱时，只要画出实谱就行了(吸收型)。而且根据付里叶变换的公式(见后)反性质，可以称出各种情况的核磁共振信号的付里叶变换对，变换以后所得的实数部分相当于波谱的吸收分量(V分量)，虚数部分相当于色散分量(U分量)，也就是说，它的余弦变换相当于吸收分量，正弦变换相当于色散分量。

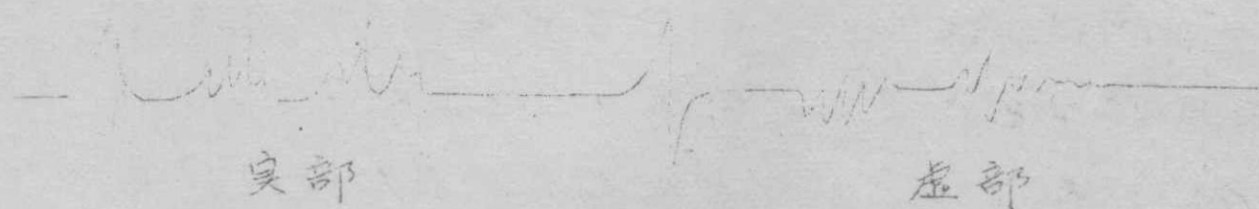


图 5-13

这时，脉冲所产生的均匀频谱与多波道发射机等价，付里叶变换与多波道接收机等价，波谱仪同时从全部核自旋中获得信息，因此它相当于多波道波谱仪，即



所得波谱和连续波谱法(CW)获得的波谱是完全一致的，也就是说，FID和波谱构成一个付里叶变换对，知道其中之一就可以求出另一个，它们都包含着完全相同的信息，描述同一个内容，只不过表示方法不同而已：一个是时间函数(用时间表示)另一个是频率的函数(用频率表示)，这样脉冲方法与连续波方法通过付里叶变换有机地联系起来。

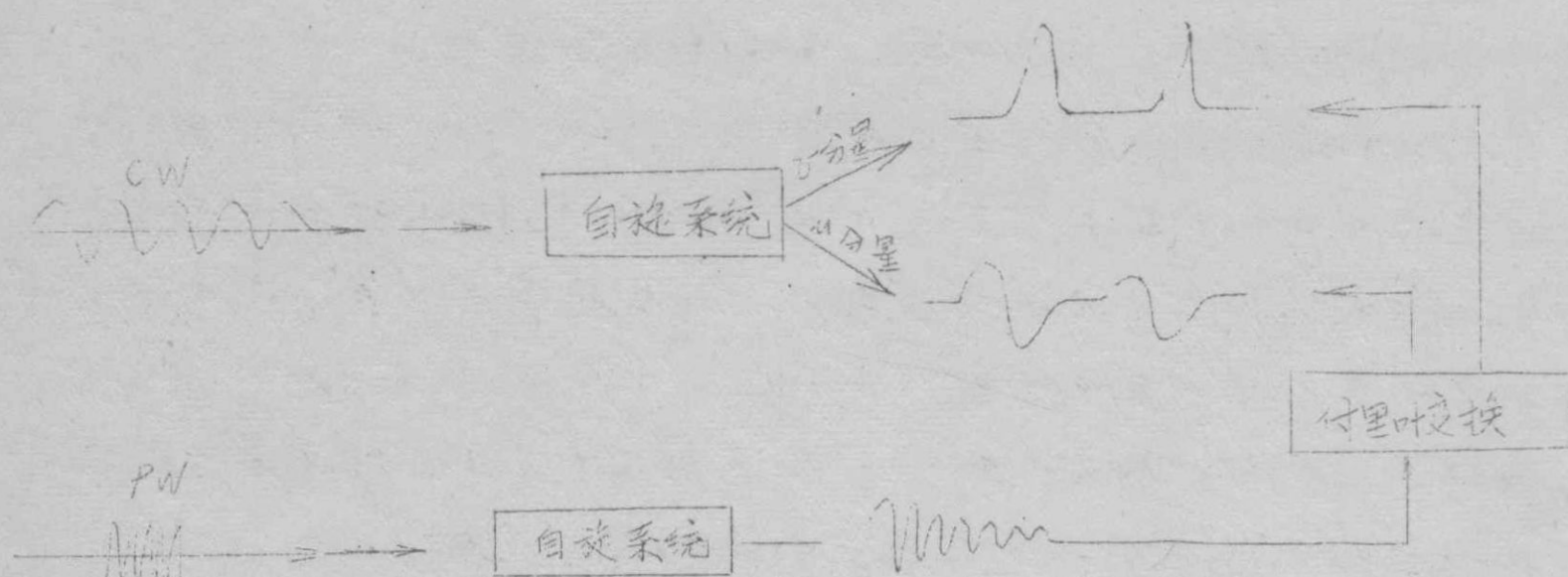


图 5-14 波谱与 FID 之间的关系

这两种方法观察到的核磁共振信号是互价的。用波谱表示，具有直观方便、容易解释的优点；而测量自由态衰减信号又有速度快、灵敏度高之优点。因此六十年代后期出现了一种新方法把两者的优点结合起来，就是用脉冲方法测量核磁共振，得到 FID 信号，然后再通过付里叶变换，把 FID 信号转变成波谱，这就是所谓付里叶变换核磁共振仪。

实际上，如前所述，为了提高核磁共振信号的灵敏度，一般不止使用一个射频脉冲，而是使用很多个射频脉冲，每个脉冲之后都有一个 FID 信号，把这些信号对时间进行平均，FID 信号与叠加的次数 n 成正比，而噪声按 $\sqrt{n}$ 的规律增加，所以灵敏度与 $\sqrt{n}$ 成正比，即：

$$\begin{aligned} S &\propto \text{扫描次数} \\ N &\propto \sqrt{\text{扫描次数}} \\ \therefore \frac{S}{N} &\propto \sqrt{\text{扫描次数}} \end{aligned}$$

所以，如果扫描 1000 次， S/N 可增大 100 倍，只要仪器稳定连续扫描几十小时都行，效果十分显著，所以这是脉冲付里叶变换的最突出的优点。

三、 ^{13}C 核磁共振的几个主要参数

^1H —NMR 的主要参数，我们在前面已介绍了，主要是