

^{13}C - 核磁共振 及其应用

沈其丰 徐广智 编著

化学工业出版社

^{13}C 核磁共振及其应用

沈其丰 徐广智 编著

化学工业出版社

内 容 简 介

全书共分十四章。第一至三章简述了 ^{13}C -NMR 波谱的原理、特征及实验方法；第四至十章介绍化学位移、偶合常数、自旋晶格弛豫时间等参数与结构的关系；其余各章则从大量实例阐明 ^{13}C -NMR 波谱在结构鉴定、动态过程探讨、反应机理研究、高聚物立体规整性和序列分布的确定等方面的应用。

为帮助读者掌握和应用，书中附有大量习题。

本书可供生产、科研及教学部门从事核磁共振波谱工作者、化学和其他科学的科技人员参考之用。

^{13}C -核磁共振及其应用

沈其丰 编著
徐广智

责任编辑：王秀鸾

封面设计：许立

化学工业出版社出版

(北京和平里七四十六号楼)

化学工业出版社印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行

开本 $787 \times 1092^{1/16}$ 印张 $23^{3/4}$ 插页 1 字数 564 千字 印数 1—1,370

1986年12月北京第1版 1986年12月北京第1次印刷

统一书号 15063·3804 定价 4.90元

前 言

^{13}C -NMR信号是由P. C. Lauterbur在一九五七年首先观察到的。其后不少工作者对有机化合物的 ^{13}C -NMR进行了很多工作。但 ^{13}C -NMR技术真正的突破是在七十年代，从技术上解决了宽带去偶和傅氏变换之后，使 ^{13}C -NMR在结构测定，异构体判别、正负离子检出、动态过程的探讨、分子构象分析、反应机理的研究、高聚物立体规整性和序列分布的阐明以及定量分析等方面，都显示了巨大的威力，并获得了与日俱增的广泛应用，目前已成为化学、化工、生物、医学等领域不可缺少的分析技术。如果说四十年代的红外光谱、五十年代的 ^1H -NMR及其后的质谱对化学科学的发展，在历史上有过极大的推动作用的话，那么七十年代和八十年代对化学及其有关领域的发展起着促进作用的化学物理方法之一肯定无疑将是 ^{13}C -NMR。

鉴于国内尚无 ^{13}C -NMR方面的书籍，而化学及生物化学等领域的科学工作者又迫切希望了解 ^{13}C -NMR究竟能解决什么问题，以及如何去解决问题，我们从一九七九年初起，曾先后在北京石油综合研究所、医学科学院中药所，中国科学院研究生院和北京化工学院研究生班等单位讲解过〈 ^{13}C -NMR谱〉，现将讲稿进行修改整理，并参考国外专著，编写成书。内容包括三部分，共十四章。一是简述 ^{13}C -NMR的原理、特征及实验方法；二是介绍化学位移、偶合常数、自旋-晶格弛豫时间等参数与结构的关系；三是以大量的实例阐明 ^{13}C -NMR在结构鉴定、动态过程探讨、反应机理研究、高聚物立体规整性的确定及定量分析等方面的应用。主要目的是力图使化学、生物化学等方面的同志，能逐步了解，熟悉怎样去获取、归纳分析和运用 ^{13}C -NMR的信息去解决问题的思想方法和途径。书中除罗列不少数据以有助于解决一般碰到的问题外，还附有大量的习题，以便读者能独立地掌握运用 ^{13}C -NMR的方法。本书取材主要来源于书末列出的文献1、3、4、7。第十四章例题主要摘自文献1，习题主要摘自文献2。

本书在编写过程中，曾得到中国科学院化学研究所和北京化工研究院的大力支持和帮助。

由于时间和水平有限，错误和遗漏之处难免，希读者批评指正。

编者

1982年于北京

目 录

第一章 基本原理	1
§ 1-1 核自旋	1
§ 1-2 核的磁化 (Magnetism)——在外磁场 H_0 中核的进动与取向	1
§ 1-3 核磁共振 (NMR)	3
§ 1-4 宏观磁化强度 M	4
§ 1-5 弛豫	6
§ 1-6 布洛赫 (Bloch) 方程式	7
一、固定坐标系中, 磁化强度 M 的运动方程	7
二、旋转坐标系中, 磁化强度 M 的运动方程	8
三、旋转坐标系中的NMR	9
习题	11
第二章 ^{13}C -核磁共振方法 (一)	12
§ 2-1 ^{13}C -NMR信噪比 (灵敏度) 的提高	12
§ 2-2 脉冲傅立叶变换 (PFT) 核磁共振仪	13
§ 2-3 发射脉冲宽度	15
§ 2-4 扫描次数	17
§ 2-5 自由感应衰减信号——FID	18
§ 2-6 傅立叶变换 (FT)	19
§ 2-7 采样时间 (t_{dw}), 取数时间 (τ) 与谱宽 (SW) 的关系	22
§ 2-8 FID信号的窗函数处理	24
§ 2-9 氘锁及氘溶剂	25
§ 2-10 ^{13}C -NMR探头、样品管温度的校正	26
习题	27
第三章 ^{13}C -核磁共振方法 (二)	28
§ 3-1 双共振及去偶的基本概念	28
§ 3-2 质子宽带去偶 (BB)	31
§ 3-3 核欧沃豪尔效应 (NOE)	31
§ 3-4 偏共振 (Off Resonance)	35
§ 3-5 质子选择去偶	40
§ 3-6 门去偶法	43
§ 3-7 化学位移试剂与弛豫试剂	46
§ 3-8 标记技术	52
一、 ^{13}C 标记	52
二、重氢化	54

5060
19

习题	55
第四章 ^{13}C-NMR波谱的参数	57
§ 4-1 化学位移	57
§ 4-2 偶合常数	63
一、理论概述	63
二、 $^1J_{\text{CH}}$	64
三、 $^2J_{\text{CH}}$ 和 $^3J_{\text{CH}}$	66
四、碳-碳偶合	71
五、 ^{13}C 与其它核的偶合常数	75
§ 4-3 自旋-晶格弛豫时间 T_1	81
习题	83
第五章 碳氢化合物中^{13}C的化学位移	85
§ 5-1 烷烃	85
§ 5-2 环烷	88
§ 5-3 烯烃	94
一、单烯	94
二、非环双烯	97
三、环烯	98
四、饱和碳	99
§ 5-4 炔烃	101
§ 5-5 芳烃	103
一、芳碳的 δ_{C} 值	103
二、芳烃中取代基饱和碳的 δ_{C} 值	107
习题	108
第六章 取代的碳氢化合物中^{13}C的化学位移	115
§ 6-1 概述	115
§ 6-2 卤代烷	117
§ 6-3 醇	121
§ 6-4 醚	125
§ 6-5 羰基衍生物	125
§ 6-6 胺及硝基化合物	128
§ 6-7 腈、异腈、异氰酸及异硫氰酸化合物	130
§ 6-8 环烷衍生物	132
一、取代环丙烷	132
二、取代环己烷	133
§ 6-9 烯烃及炔烃衍生物	135
一、取代烯	135
二、取代炔烃	137
§ 6-10 取代苯	137

习题	142
第七章 有机金属化合物及正碳离子中¹³C的化学位移	148
§ 7-1 有机金属化合物	148
一、过渡金属的有机金属化合物的结构和分子内的动态过程	148
二、周期表中主族元素的有机金属化合物	156
§ 7-2 正碳离子	159
一、经典正碳离子	159
二、非经典正碳离子	164
习题	170
第八章 杂环化合物中¹³C的化学位移	173
§ 8-1 六员芳香氮杂环	173
§ 8-2 取代吡啶	175
§ 8-3 五员芳香杂环化合物	178
§ 8-4 多环芳香氮杂环化合物	182
§ 8-5 非芳香杂环	186
习题	187
第九章 羰基化合物的化学位移	193
§ 9-1 羰基碳的 δ_c 的一般特征	193
§ 9-2 醛及酮	194
一、脂肪族和芳香族的醛及酮	194
二、脂环酮	197
§ 9-3 醌及二苯甲酮	199
§ 9-4 羧酸及其衍生物	199
习题	203
第十章 弛豫及其应用	209
§ 10-1 弛豫过程	209
一、弛豫	209
二、弛豫的必要条件——起伏的局部场	210
§ 10-2 弛豫机理简介	213
一、偶极-偶极弛豫机理 (DD)	213
二、自旋转动弛豫机理 (SR)	215
三、化学位移各向异性机理 (CSA)	216
四、标量偶合弛豫机理 (SC)	217
五、四极矩弛豫机理 (Q)	217
六、顺磁物质存在时的弛豫	218
§ 10-3 T_1 值的应用	224
一、分子的大小	224
二、识别碳的类型	224
三、估计分子的形状、各向异性的情况	226

四、了解分子的内部旋转运动、分子链的柔顺性、链节、片断的可活动性	228
五、分子空间位阻及其它基团的影响	230
六、了解分子间的缔合、溶剂化、H键等	231
§ 10-4 T_1 的测定	233
一、倒转回复法 (IR法)	233
二、连续饱和法 (PS法)	235
三、饱和回复法 (SR法)	236
§ 10-5 T_2 及其测定	237
一、自旋回波法	238
二、Carr-Purcell 技术 (CP法)	239
三、Meiboom-Gill技术 (MGCP法)	240
§ 10-6 自旋锁定与 $T_{1\rho}$	241
第十一章 天然有机化合物	242
§ 11-1 脂肪酸及其酯类	242
§ 11-2 萜类	246
§ 11-3 甾体	251
§ 11-4 生物碱	252
§ 11-5 天然香豆精类	255
§ 11-6 糖与碳水化合物	255
§ 11-7 核苷与核苷酸	260
§ 11-8 氨基酸、多肽、蛋白质	261
第十二章 合成高聚物	268
§ 12-1 均聚物结构简介	268
§ 12-2 共聚物的结构序列简介	275
§ 12-3 从单体序列分布研究聚合过程中链增长 (传递) 的统计规律	281
一、伯努利 (Bernoullian) 过程	281
二、马尔科夫 (Markov) 过程	283
三、双态机理	285
§ 12-4 直接研究聚合机理	287
§ 12-5 用NMR研究高分子化合物应注意的事项	289
第十三章 动态过程研究	291
§ 13-1 化学交换过程	291
§ 13-2 从动态NMR得到的结构信息	296
一、构型互变	296
二、构象互变与受阻转动	300
三、金属有机化合物的重排	300
四、反应中间产物的鉴定	301
第十四章 ^{13}C-NMR波谱解析举例	303
综合习题	349

附录	357
附录1 用休克分子轨道法计算的有关化合物的 π 电子密度、键级和自由价	357
附录2 有关化合物立体结构的一些名词解释	363
一、 α 、 β	363
二、手性及顺序规则	363
三、前手性(Prochirality)	365
四、分子立体构型构象图示方法	365
五、环己烷及取代基	367
六、环烷及多环化合物的命名	367
七、Cis和trans, Syn和trans, Z及E	368
八、endo (内侧) 及exo (外侧)	369
附录3 参考文献及图谱数据资料目录	369
一、有关专著	369
二、 ^{13}C -NMR的图谱及数据资料	370
附录4 ^{13}C -NMR相关图	插页

第一章 基本原理

§ 1-1 核自旋

原子核带电荷而有自旋。许多原子核有自旋量子数 I 和磁矩 μ ，其自旋角动量 $\mathbf{P}$ 和磁矩 μ 为

$$\mathbf{P} = \hbar \sqrt{I(I+1)} \tag{1-1}$$

$$\mu = \gamma \mathbf{P} \tag{1-2}$$

式中 γ —— 旋磁比；

$\hbar$ —— $\hbar = \frac{h}{2\pi}$ ，其中 h 为普朗克常数；

I —— 核自旋量子数，是原子核本身的特性，它决定于原子序数 Z 及质量数 m ，并如表1-1所示。

表 1-1 原子 ${}_Z^mX$ 中 I 与 Z 和 m 的关系

原子序数 Z	质 量 数	I	实 例
偶	偶	0	${}^{12}_6\text{C}$ ${}^{16}_8\text{O}$ ${}^{32}_{16}\text{S}$
奇	奇	} 半整数	${}^1_1\text{H}$ ${}^{19}_9\text{F}$ ${}^{31}_{15}\text{P}$ ${}^{15}_7\text{N}$ $I = \frac{1}{2}$
偶	奇		${}^{13}_6\text{C}$ $I = \frac{1}{2}$ ${}^{11}_5\text{B}$ $I = \frac{3}{2}$
奇	偶	整数	${}^2_1\text{H}$ ${}^{14}_7\text{N}$ $I = 1$

§ 1-2 核的磁化 (Magnetism) —— 在外磁场 H_0 中核的进动与取向

自旋量子数 $I \neq 0$ 的原子核，处在恒定的外磁场 H_0 中，核磁矩 μ 与 H_0 相互作用，则 μ 要发生一定的取向与进动。 μ 绕 H_0 的进动的情况如图1-1所示。进动的频率 ω_0 称为拉摩频率。

$$\omega_0 = \gamma H_0 \tag{1-3}$$

另一方面，核磁矩 μ 在外磁场中共有 $m = I, I-1, \dots, -I, 2I+1$ 个不同的取向，其中 m 为磁量子数。以 ${}^1\text{H}$ ， ${}^{13}\text{C}$ 为例， $I = \frac{1}{2}$ ，故可以有 $m = +\frac{1}{2}$ ， $m = -\frac{1}{2}$ 两种取向。每种取向对应于不同的能级如图1-2。

核自旋角动量和核磁矩在 Z 方向的分量如图1-3分别为

$$P_z = \hbar m$$

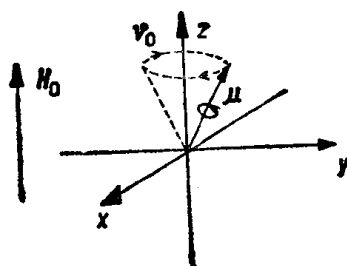


图 1-1 核的进动

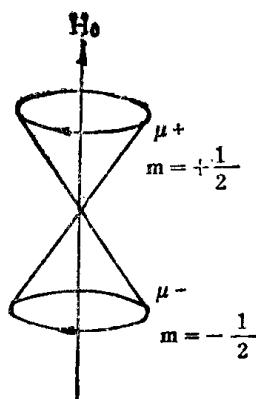


图 1-2 核的取向

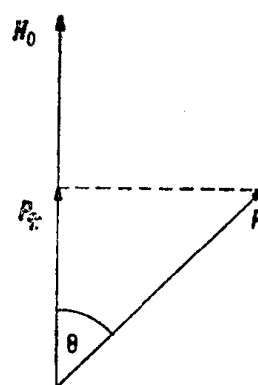


图 1-3 核的自旋角动量

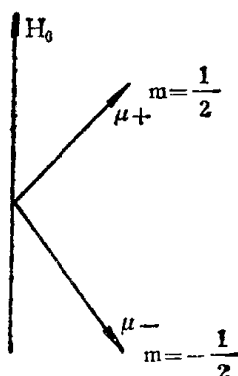
$$\mu_z = \gamma P_z = \hbar \gamma m$$

(1-4)

不同取向代表不同的能级，其能量大小为

$$E_m = -\mu H_0 = -\gamma \hbar m H_0 \quad m = I, I-1, \dots, -I$$

仍以 $I = \frac{1}{2}$ 的核为例，则有



$$E_+ = -\frac{\hbar}{2} \gamma H_0 \quad (\text{低能态})$$

$$E_- = +\frac{\hbar}{2} \gamma H_0 \quad (\text{高能态})$$

二个能级的能量差值为 ΔE

$$\Delta E = E_- - E_+ = \gamma \hbar H_0 \quad (1-5)$$

如果提供一个频率为 ν 的射频场，其 ν 满足

$$\Delta E = h\nu = \gamma \hbar H_0$$

$$\nu = \frac{\gamma H_0}{2\pi} \quad \text{或} \quad \omega = 2\pi\nu = \gamma H_0$$

即 ν (或 ω) 恰恰等于核在磁场 H_0 中的进动频率 ν_0 (或 ω_0)

$$\omega_0 = 2\pi\nu_0 = \gamma H_0 \quad (1-6)$$

则使核自旋吸收射频场的能量而在 E_+ 与 E_- 的二能级间跃迁，这就是核磁共振。

§ 1-3 核磁共振 (NMR)

如前所述，照射场 H_1 的频率满足 $\omega = \gamma H_0$ ，则发生核磁共振，如静磁场为21.3千高斯，对 ^1H 核， ν_0 为90兆赫 (MHz)；对 ^{13}C ，则 ν_0 为22.6兆赫 (MHz)，可引起核磁共振。

照射场 H_1 通常为射频场，它是交变场，在核的进动平面上旋转。在垂直于 H_0 的平面上加上频率为 ν_1 的射频场 H_1 ，当 $\nu_1 = \nu_0$ 时发生共振，在谱仪的接收机中，可以观察到吸收信号。

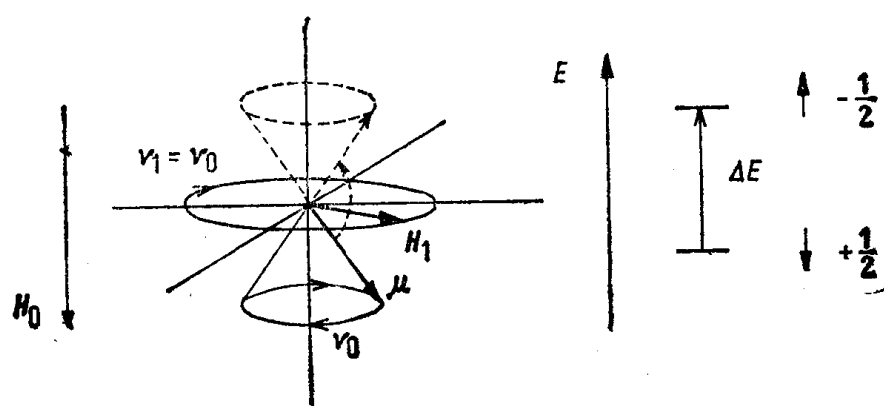


图 1-4 射频场 H_1 作用于核运动

射频场连续照射样品，使处于低能级的核不断跃迁到高能级。显然，如无另一过程，使自旋体系的能量得到释放，那么自旋体系就不能从射频场进一步吸收能量，这种情况就叫做饱和，亦即上下能级粒子数相等，所以不再吸收能量而发生跃迁了。事实上，如 H_1 功率不太高，核磁共振的吸收信号是可以长时间观察的，这就表明有一个逆过程，使激发态的核释放其多余的能量而恢复到基态，此过程称为弛豫过程。

由于各种不同核的自旋量子数 I 及旋磁比不同，所以在 H_0 及 H_1 作用下发生共振吸收的频率也相异。而且因各种核的天然丰度的差异，从而在同样功率的 H_1 的照射下，核磁共振信号的强度也不同。如以 ^1H （天然丰度99.98%）的灵敏度作为1，则各种核的灵敏度对比如表1-2所示。

核磁共振信号强度

$$S/N \propto \frac{NH_0^2 \gamma^3 I(I+1)}{T} \quad (1-7)$$

式中 N ——共振核数目；

γ ——旋磁比；

I ——自旋量子数；

T ——绝对温度。

从表1-2可以看出，天然丰度的 ^{13}C 的共振信号只有 ^1H 的 $\frac{1}{6000}$ ，所以要进行 ^{13}C 的核磁共振测定，比 ^1H 核的困难得多。第一要求仪器具有很高的灵敏度，可将 ^{13}C 信号放大很多

表 1-2 不同核的信噪比对比

元素	I	γ (MHz/1T*)	ν_0 (MHz)			同数核的 S/N	天然丰度 (%)	天然丰度 同数核的 S/N
			1.409(T)*	2.114(T)*	2.35(T)*			
¹ H	$\frac{1}{2}$	42.577	60.0	90.0	100.0	1	99.98	1
² D	1	6.536	9.21	13.81	15.35	9.65×10^{-3}	1.56×10^{-2}	1.51×10^{-6}
⁷ Li	$\frac{3}{2}$	16.547	23.32	34.98	38.86	0.293	92.57	0.27
¹³ C	$\frac{1}{2}$	10.705	15.09	22.62	25.2	1.59×10^{-2}	1.01	1.59×10^{-4}
¹⁴ N	1	3.076	4.335	6.50	7.22	1.01×10^{-3}	99.625	1×10^{-3}
¹⁵ N	$\frac{1}{2}$	-4.315	6.08	9.12	10.13	1.04×10^{-3}	0.365	3.8×10^{-5}
¹⁷ O	$\frac{1}{2}$	-5.772	8.13	12.20	13.56	2.9×10^{-2}	3.7×10^{-2}	1.08×10^{-5}
¹⁹ F	$\frac{1}{2}$	40.055	56.45	84.67	94.08	0.833	100	0.833
²³ Na	$\frac{3}{2}$	11.262	15.87	23.80	26.45	9.25×10^{-2}	100	9.25×10^{-2}
³¹ P	$\frac{1}{2}$	10.830	24.28	36.43	40.50	6.64×10^{-2}	100	6.64×10^{-2}

* 1T=10KGauss.

倍而噪声不致增大；第二，磁隙要大，可容纳更多的样品；第三，可连续地对信号累加等等，以便得出较好的图谱。这些将在¹³C-NMR方法中详细介绍。

§ 1-4 宏观磁化强度M

当一群数目很大、如 $I = \frac{1}{2}$ 的等价的核，处在一恒定外磁场中，它们可以有两种取向，即 $m = +\frac{1}{2}$ ， $m = -\frac{1}{2}$ 。在热平衡时，它们服从波茨曼 (Boltzman) 分布。

如以 N_+ 表示 $m = +\frac{1}{2}$ ，亦即取向与 H_0 平行的并处于低能态的粒子数； N_- 表示 $m = -\frac{1}{2}$ 取向是与 H_0 相反的并处于高能态的粒子数，则有

$$\frac{N_-}{N_+} = e^{-\Delta E/kT}$$

由于 $\Delta E = \gamma \hbar H_0$ ， $\frac{\Delta E}{kT}$ 值很小，约在 $10^{-6} \sim 10^{-7}$ 数量级，故

$$\frac{N_-}{N_+} = e^{-\Delta E/kT} \approx 1 - \frac{\Delta E}{kT} \quad (1-8)$$

所以在热平衡时，有略多一点的磁核是处于较低能态如图 1-5 a。高低二能态的粒子数差值极小，但却使得在 Z 方向 (H_0 方向) 有一个宏观磁化强度 M_0 如图 1-5 b。

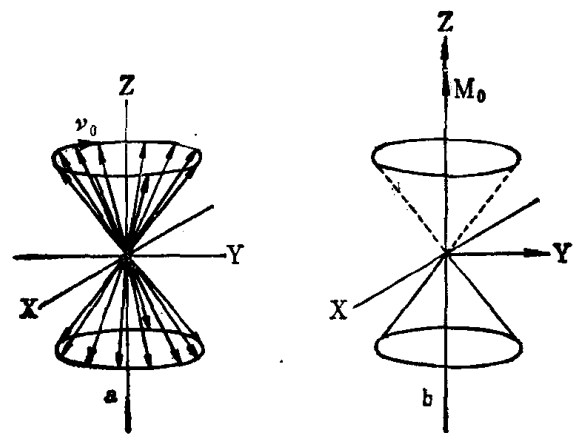


图 1-5 宏观磁化强度

$$\mathbf{M} = \sum \mu \tag{1-9}$$

平衡时， $\mathbf{M} = M_z = M_0$ (最大值)

$$M_x = M_y = 0$$

当在xy平面上加上频率为 ν_0 的射频场 H_1 时，波茨曼平衡遭到破坏，部分核吸收能量跃迁到高能态，而且各磁矩受 H_1 的影响，迫使它们处在一定的相位如图 1-6，造成宏观磁化强度矢量不再平行于 H_0 ，而要偏转一定角度，具有 x y z 三个分量。

$$\mathbf{M} = M_x \mathbf{i} + M_y \mathbf{j} + M_z \mathbf{k} \tag{1-10}$$

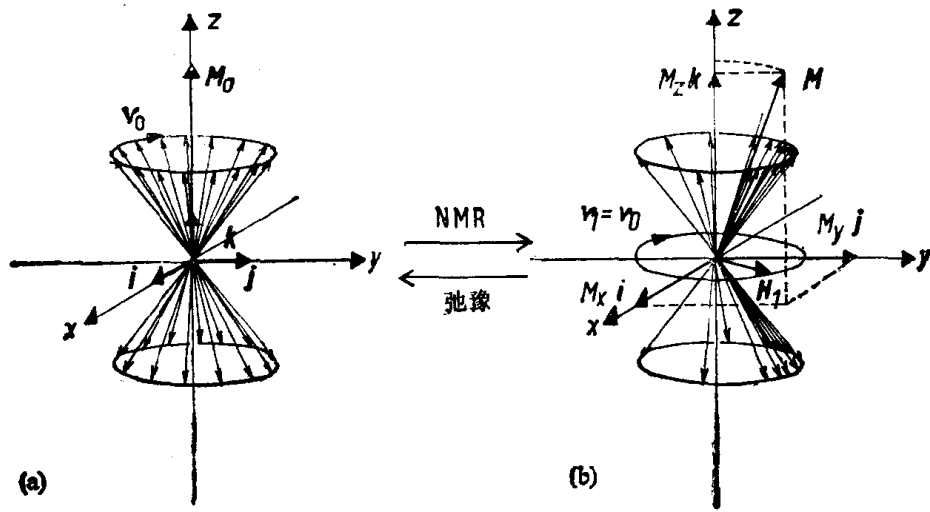


图 1-6 在平衡及共振时的磁化强度矢量

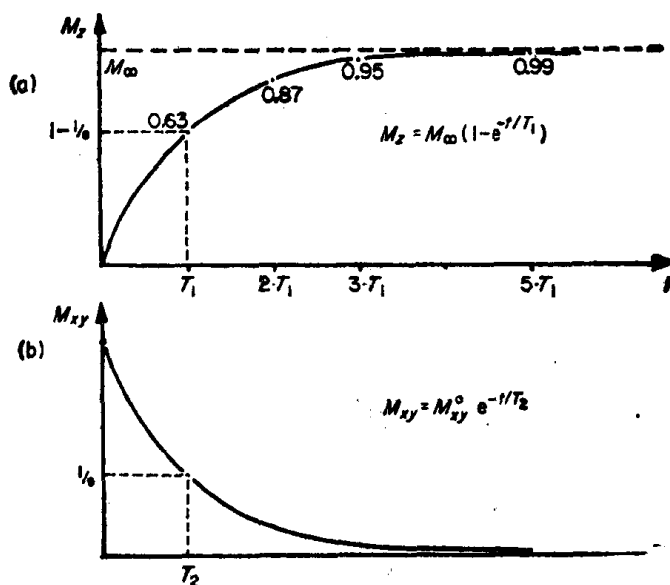
$M_z \mathbf{k}$ 为沿 Z 轴的纵向磁化强度

$M_x \mathbf{i}$ 、 $M_y \mathbf{j}$ 为在xy平面上构成的横向磁化强度。

当 H_1 强度够大时， $\mathbf{M}$ 可以倾倒到xy平面上，并可使磁矩的相位集中于 Y 轴，达到

$$M_x = 0; M_y = M_0 \text{(最大值)}; M_z = 0$$

这种情况，在脉冲FT-NMR谱仪中十分重要，称为 90° 脉冲。

图 1-8 T_1, T_2 与磁化强度

§ 1-6 布洛赫(Bloch)方程式

一、固定坐标系中, 磁化强度 $\mathbf{M}$ 的运动方程

当核自旋处在 $\mathbf{H}_0$ 中, 在 $\mathbf{H}_1$ 射频场照射下, $\nu_1 = \nu_0$ 时, 发生共振跃迁。核改变了它们相对于 $\mathbf{H}_0$ 的方向, 核的角动量 $\mathbf{P}$ 的方向随时间变化。根据在 $\mathbf{H}_0$ 中自旋角动量的运动方程

$$\frac{d\mathbf{P}}{dt} = \boldsymbol{\mu} \times \mathbf{H} \quad (1-13)$$

$$\text{因 } \boldsymbol{\mu} = \gamma \mathbf{P}, \text{ 所以 } \frac{d\boldsymbol{\mu}}{dt} = \gamma \boldsymbol{\mu} \times \mathbf{H} \quad (1-14)$$

由于宏观磁化强度 $\mathbf{M}$ 是各个磁矩 $\boldsymbol{\mu}$ 的总和

$$\text{所以 } \frac{d\mathbf{M}}{dt} = \gamma \mathbf{M} \times \mathbf{H} \quad (1-15)$$

$$\mathbf{M} \times \mathbf{H} = \begin{vmatrix} M_x & H_x & \mathbf{i} \\ M_y & H_y & \mathbf{j} \\ M_z & H_z & \mathbf{k} \end{vmatrix} = (M_y H_z - M_z H_y) \mathbf{i} + (M_x H_z - M_z H_x) \mathbf{j} + (M_x H_y - M_y H_x) \mathbf{k}$$

$$\frac{d\mathbf{M}}{dt} = \frac{dM_x}{dt} \mathbf{i} + \frac{dM_y}{dt} \mathbf{j} + \frac{dM_z}{dt} \mathbf{k}$$

$$\text{且 } \mathbf{H} = H_x \mathbf{i} + H_y \mathbf{j} + H_z \mathbf{k}$$

$$\text{所以 } \frac{dM_x}{dt} = \gamma (M_y H_z - M_z H_y) \quad (1-16)$$

$$\frac{dM_y}{dt} = \gamma (M_x H_z - M_z H_x) \quad (1-17)$$

$$\frac{dM_z}{dt} = \gamma (M_x H_y - M_y H_x) \quad (1-18)$$

而 H_x , H_y , H_z 可以用 H_0 及 H_1 表示, 取 $H_0 \parallel Z$

故 $H_z = H_0$

而 H_1 是施于 xy 平面的, 频率为 γ , 即角频率为 ω 的交变场

$$H_x = H_1 \cos \omega_1 t$$

$$H_y = -H_1 \sin \omega_1 t$$

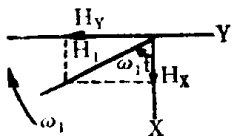


图 1-9 射频场示意图

$$\text{故} \quad \frac{dM_x}{dt} = \gamma(M_y H_0 + M_z H_1 \sin \omega_1 t) \quad (1-19)$$

$$\frac{dM_y}{dt} = \gamma(M_x H_0 - M_z H_1 \cos \omega_1 t) \quad (1-20)$$

$$\frac{dM_z}{dt} = -\gamma(M_x H_1 \sin \omega_1 t + M_y H_1 \cos \omega_1 t) \quad (1-21)$$

如考虑到 T_1 , T_2 的影响, 故上式还应加上弛豫项, 即

$$\frac{dM_x}{dt} = \gamma(M_y H_0 + M_z H_1 \sin \omega_1 t) - \frac{M_x}{T_2} \quad (1-22)$$

$$\frac{dM_y}{dt} = \gamma(M_x H_0 - M_z H_1 \cos \omega_1 t) - \frac{M_y}{T_2} \quad (1-23)$$

$$\frac{dM_z}{dt} = -\gamma(M_x H_1 \sin \omega_1 t + M_y H_1 \cos \omega_1 t) - \frac{M_z - M_0}{T_1} \quad (1-24)$$

这就是有名的布洛赫 Bloch 方程。由于 H_0 , H_1 对核自旋体系的作用, 运动方程式 (1-22), (1-23), (1-24) 是比较复杂的, 下面将介绍一种简化公式的方法。

二、旋转坐标系中, 磁化强度 M 的运动方程

为方便起见, 改用旋转坐标系, 则使布洛赫方程得以大大简化。

如坐标系以交变场 H_1 的角速度 $\omega_1 = 2\pi\nu_1$ 旋转, 则把该坐标系称为旋转坐标系。以 (X, Y, Z') 表示。

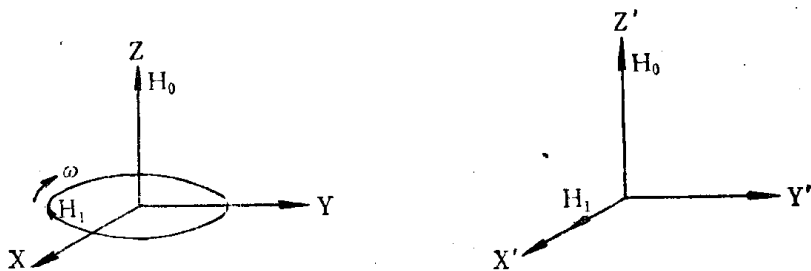


图 1-10 固定坐标系和旋转坐标系

在固定坐标系中 H_1 以角速度 ω 绕 Z 轴转动, 核的 M 的运动既要绕 H_0 进动, 又要受 H_1 的影响绕 H_1 运动, 因此 M 的运动方程比较复杂。而在旋转坐标系中, M 的运动就大大简化了。

坐标系以 ω 旋转, 单位矢量 i, j, k , 的方向跟着变化而大小不变。