

第一章 核磁共振信号的 产生和检测

§ 1.1 原子核的自旋

核磁共振 (NMR) 是电磁波与物质相互作用的结果。在物理学中, 电磁波与物质的相互作用构成了范围很广而且相当重要的一个方面, 核磁共振便是其中的一个现象。核磁共振所涉及到的电磁波为无线电波, 频率为数兆赫 (MHz) 到 1 千兆赫之间 所涉及到的物质则为宏观物质中原子的原子核。因此用 NMR 所进行的研究一般可用上“原子水平”这样的术语, 是对组成物质的最基本单元所进行的研究。

学习做 NMR 实验 首先应该对 NMR 现象有一个初步的认识, 而要了解 NMR 信号的产生过程, 则需要先懂得原子核的磁性。原子核的磁性产生于原子核的一个基本物理属性, 这就是原子核的自旋。

根据物质无限可分的哲学观点, 很容易理解原子这一层次。用通俗的语言来描述原子可以这样说, 世间一切物质都是由原子组成的, 原子是化学元素保持其基本属性的最小单位。原子由原子核与核外电子所构成, 而原子核又由带正电荷的质子和不带电荷的中子所构成。具有相同质子数但中子数不同的原子在元素周期表上占有同一位置 称为元素的同位素 如氢原子、氘原子和氚原子, 它们在周期表中的位置为第一周期第一族, 但它们是三种不同的氢同位素, 分别记为 ${}^1_1\text{H}$, ${}^2_1\text{H}$, ${}^3_1\text{H}$ (或 H, D, T), 其中左下标为原子序数, 左上标为原子质量数。

表 1-1 NMR 常用同位素核有关物理参数^[1]

符号	天然丰度	自旋	旋磁比 ^a	共振频率 ^b	检测灵敏度 ^c	
¹ H	0.99985	1/2	26.752	100	1	1
² H	0.00015	1	4.1066	15.351	1.45×10^{-6}	3.69×10^{-6}
⁷ Li	0.9258	3/2	10.3975	38.866	0.27	0.436
¹¹ B	0.8042	3/2	8.5843	32.084	0.13	0.234
¹³ C	0.01108	1/2	6.7283	25.144	1.76×10^{-4}	3.51×10^{-4}
¹⁴ N	0.9963	1	1.9338	7.224	1.01×10^{-3}	3.77×10^{-3}
¹⁵ N	0.0037	1/2	-2.712	10.133	3.85×10^{-6}	1.21×10^{-5}
¹⁷ O	0.00037	5/2	-3.6279	13.557	1.08×10^{-5}	2.92×10^{-5}
¹⁹ F	1	1/2	25.181	94.08	0.83	0.859
²³ Na	1	3/2	7.08013	26.466	0.0925	0.180
²⁷ Al	1	5/2	4.976	26.077	0.21	0.405
²⁹ Si	0.047	1/2	-5.3188	19.865	3.69×10^{-4}	8.26×10^{-4}
³¹ P	1	1/2	10.841	40.481	0.0663	0.104
⁷⁷ Se	0.0758	1/2	5.1008	19.067	5.25×10^{-4}	1.20×10^{-3}
¹¹⁹ Sn	0.0858	1/2	9.971	37.272	4.44×10^{-3}	7.28×10^{-3}
¹²⁹ Xe	0.2644	1/2	7.3996	27.66	5.60×10^{-3}	0.0106

^a旋磁比的物理单位是 10^7 弧度·特斯拉⁻¹·秒⁻¹

^b共振频率以 ¹H 频率为 100 MHz 作参考。

^c检测灵敏度以 ¹H 为 1 作参考，并考虑了同位素的天然丰度，左、右二列分别按 γ^3 和 $\gamma^{5/2}$ 计算。

二十世纪初期，原子物理学家对原子核的结构产生了浓厚的兴趣，他们发现了一系列重要的物理现象，其中之一是：当原子核中的质子数为奇数时，原子核具有自旋这样的物理特性。例如上面提到的 H、D、T 三种同位素的原子核的自旋分别为 1/2、1 和 1/2。而当

质子数为偶数，中子数为奇数时，自旋也是存在的。例如碳的同位素 $^{13}_6\text{C}$ 核有6个质子和7个中子，其自旋为 $1/2$ 。他们还发现，自旋为整数（如 $1, 2$ 等）和其他半整数（如 $3/2, 5/2$ 等）的核具有核四极矩。原子物理学家的这些发现，奠定了核磁共振（NMR）学科的基础。表1.1中列出了NMR实验中常用的一些同位素核的自旋和有关的物理参数。在NMR中对同位素的描述只使用简化的符号（即略去质子数或原子序数，不写，仅写出同位素的原子量，即质子数与中子数之和）例如 $^{13}_6\text{C}$ 就简写成 ^{13}C 。

在NMR中，核自旋用矢量 I 表示，但要表示表1-1中所列出的自旋值时，就用标量 I 表示，写为 $I=1/2, I=5/2$ 等。 $I=1/2$ 的核通常称为 $1/2$ 核，而 $I>1/2$ 的核则简称为四极核。从NMR信号的产生这方面来考虑， $1/2$ 核与四极核并没有本质的区别。

核自旋可与宏观世界中的自旋体进行某些方面的类比，例如旋进（图1-1）。当自旋着的陀螺的自旋轴与地心引力方向之间有一定的夹角时，陀螺必定要绕着地心引力方向旋转，这种旋转就称为旋进（precession）。当核自旋与磁场方向之间有一定的夹角时，核自旋就要绕磁场方向（通常定义为 z 轴）旋进，其旋进速率（旋进频率或旋进角频率）由磁场强度和核自旋的旋磁比确定，与夹角的大小无关：

$$\omega = \gamma B_0 \quad (1-1)$$

该旋进频率称为Larmor频率，是NMR中最为重要的参数。

生活常识告诉我们，当陀螺不旋进时，自旋很快就会中止。但原子核即使不旋进，它的自旋运动也不会停止。旋进是依赖于自旋的运动，而自旋运动却并不要依赖于旋进。核的自旋是永无休止的运动。

自旋是量子力学特有的概念。虽然在旋进这个问题上核的自旋与宏观世界里天体的自旋或陀螺的自旋有一定类比性，但又并不完全相同。量子力学中的自旋的特征是取值量子化，即自旋体的角动量及其有关的物理量都只能取量子化的值而不能取连续变化的值。

例如自旋量子数 $I=1/2$ 的核，其角动量只能取 $+1/2$ 和 $-1/2$ 两个

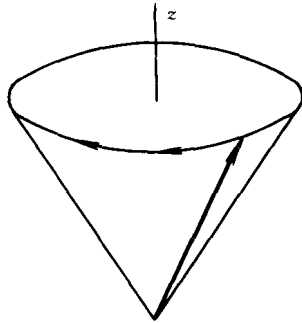


图 1-1 自旋旋进示意图

在确定的磁场强度中，核自旋的旋进频率是确定的，而与自旋 - 磁场之间的夹角无关。

值 (单位为 $\hbar = h/2\pi$, h 为 Planck 常数), 差值正好为一个能量子 ($\hbar\omega_0$)。 I 不为 $1/2$ 的自旋其角动量相邻的二值之差也正好为一个能量子。自旋的角动量值有时又称为自旋的磁量子数, 用符号 I_z 表示。 I_z 的取值为 $-I, -I+1, \dots, I-1, I$ 总共有 $2I+1$ 个可能的值。因此当 $I=1/2$ 时, I_z 值就只能取 2 个值 正好是 $\pm 1/2$ 。

为了理解核自旋的量子化, 通常画出一个球, 称为 Bloch 球 (球的半径为自旋的长度 (或数值)) 球的 z 轴定义为 I 的量子化轴。这是在真实几何空间中的球 (有 x, y, z 3 个坐标轴)。对于 $I=1/2$ 的自旋, $1/2$ 的两个角动量值就可以用 z 方向反平行的两个矢量表示 [图 1-2(A)]。这是一种常用的几何图解, 它与用二条线表示二个能级的能级图解是相对应的。在能级图解中, 平行的矢量对应于下能级, 反平行的矢量对应于上能级。

在量子力学中 图 1-2A 中方向相反的二矢量还常用两个 Dirac 基矢 $|1/2\rangle$ 和 $|-1/2\rangle$ 表示。

自旋在 Bloch 球或 Bloch 空间中实际上又可以有任意的取向 [图 1-2(B)] 然而受到量子化的约束 不能任意取值。对于这种情况 就有一种展开方案, 将任意取向的自旋用一个态矢量 $|\psi\rangle$ 表示 而 $|\psi\rangle$

Ψ 又可以用 $|1/2\rangle$ 、 $|-1/2\rangle$ 二基矢展开 展开系数为 a 和 b ：

$$|\Psi\rangle = a|1/2\rangle + b|-1/2\rangle \quad (1-2)$$

当自旋矢量与量子化轴的夹角为 θ 时 a 、 b 的数值为

$$a = \cos(\theta/2) = [(1/2)(1 + \cos\theta)]^{1/2} \quad (1-3a)$$

$$b = \sin(\theta/2) = [(1/2)(1 - \cos\theta)]^{1/2} \quad (1-3b)$$

在量子力学中，这种展开称为态的叠加。

但是当要将 1-2 式与 Bloch 球面上的任意矢量进行直接的联系时就会发现有一定的困难。根据图 1-2(B) 任意矢量在 z 方向上（即为 $|1/2\rangle$ 的方向上）的投影为 $\cos\theta$ ，看来与 (1-3) 式是有矛盾的。但读者应注意到，尽管图 1-2(A) 中的正负二矢量与量子力学矢量空间（称为 Hilbert 空间）中的正负二矢量 $|1/2\rangle$ 、 $|-1/2\rangle$ 相对应，然而在 Hilbert 空间中的二矢量是相互正交（即相互垂直）的，而图 1-2(A) 中的二矢量是反平行的。读者应理解这种差别，并注意 (1-3) 式中的系数 a 、 b 正是将 Bloch 空间与 Hilbert 空间联系在一起的桥梁。当我们观察 Bloch 球，并考虑 Bloch 矢量在横向和纵向的投影时，我们是在真实的几何空间中考虑问题，但 (1-2) 和 (1-3) 式的背景却是 Hilbert 空间。对于一般的应用，没有必要太多地追究量子力学中这两种空间的区别。但是对于量子力学基础较好的读者，可以参考附录一进行理解。在 NMR 理论中，两种空间都会用到，但在本书中，我们用到的主要是与真实几何空间重合的 Bloch 空间。

原子核自旋的量子化和旋进两个概念在 NMR 的理论阐述中是十分重要的。

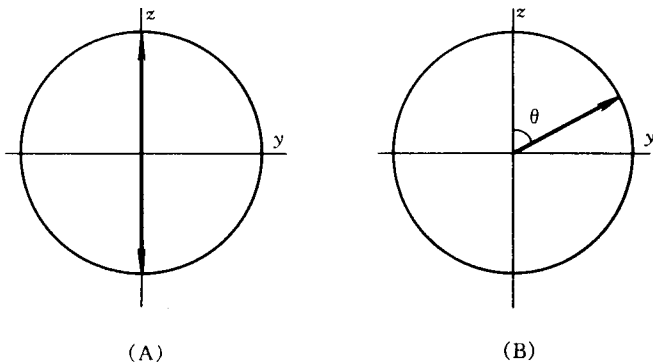


图 1-2 自旋 $I = 1/2$ 量子化的几何表示
 (A) Bloch 球两个单位矢量 $|\pm 1/2\rangle$;
 (B)任意自旋在 Bloch 球中的表示

§ 1.2 核自旋系统的宏观磁化强度

由于原子核是带正电荷的，而带电体的转动必定会产生磁矩，因此每一自旋不为零的原子核本质上可以看成是一个微观磁矩，这就是原子核磁性的起源。微观磁矩 m 与自旋的关系是

$$m = \gamma \hbar I \quad (1-4)$$

因此 γ 就叫做旋磁比，是一个由实验确定的量。旋磁比，顾名思义，为带电的原子核在进行自旋运动时所具有的磁性大小的量度。从 (1-4) 式可知旋磁比为磁矩 m 对自旋 I 的比值。旋磁比的单位为弧度·特斯拉⁻¹·秒⁻¹ 物理量纲为 $\text{kg}^{-1} \cdot \text{s} \cdot \text{A}$ 。

在没有磁场的情况下，自旋系统中的磁矩的方向是杂乱无章的。因此对一个原子核宏观聚集体而言，就不可能看到任何宏观的核磁性现象。如果将含有磁性原子核的物质放置于均匀磁场中，情况就不一样了。这些微观的磁矩会在一定的时间（称为自旋-晶格弛豫时

间内沿着磁场方向排列 从而变无序为有序 图 1-3) 这样便在宏观上形成了原子核的磁化强度, 通常记为 M_0 , 它是微观磁矩 m 的统计平均

$$M_0 = N \langle m \rangle \quad (1-5)$$

其中 N 为单位体积中该原子核的数目。

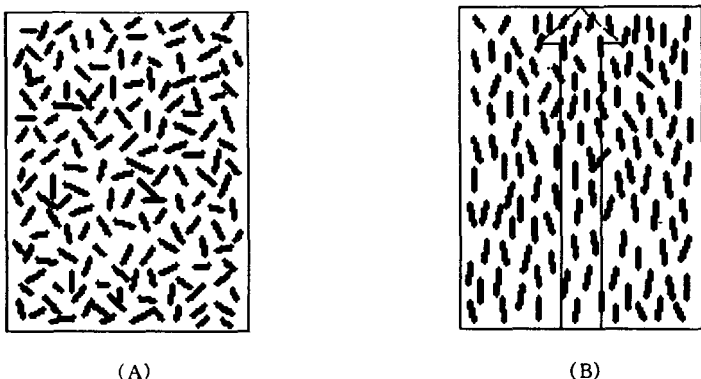


图 1-3 宏观核磁化强度说明图

如果没有磁场存在, 体系中的各别自旋取杂乱无章的排列, 就没有宏观磁化强度的存在 (A)。当体系置于磁场中后, 自旋尽可能地沿磁场取向, 尽管排列并不是完全有序, 甚至还有反向的排列, 但总的效果是有了宏观磁化强度 (B)。

这里所说的有序只是统计意义的有序, 实际上即使有磁场存在, 系综中任何取向的自旋都仍然存在, 只不过沿磁场取向的自旋 (具有最低的能量) 在系综中具有较大的权重因子 [即 Boltzmann 因子 $\exp -E/KT$] 其中 E 为自旋在磁场中的势能 $E = mB_0 \cos \theta_0$] 而已。理论^[2]可以证明 (在附录二中 我们将给出较详细的证明) 某一宏观物质特定原子核的磁化强度与单位体积中的原子核数目 N , 原子核的旋磁比 γ 自旋量子数 I , 外加均匀磁场的磁感应强度 B_0 和绝对温度 T 有如下关系:

$$M_0 = \frac{N\gamma^2\hbar^2 I(I+1)B_0}{3KT} \quad (1-6)$$

(1-6)式在 NMR 中被广泛地称为 Curie 定律。核自旋系统的宏观磁化强度 M_0 在核磁共振实验中便是一个可检测的物理量。

根据 (1-6)式, 我们可以估算磁化强度的大小。对于最普通的水样品, N 为 $6.6913 \times 10^{28} \text{m}^{-3}$ 当置于 B_0 为 11.74 特斯拉的磁场中, 温度为 300K 时可算得 M_0 为 0.03775 安培/米。

应该特别予以说明的是, 核自旋沿磁场的有序排列完全是独立于分子运动的行为。例如在较高温度下(举例说 90°C) 水中 H_2O 分子的翻滚运动是很可观的。但是在磁场中即使是高温 90°C 甚至是高温超过 100°C 的气态 H_2O 中的 ^1H 核仍能有序地沿磁场取向。而在另一场合将 -10°C 的冰置于磁场中, 也能建立起 ^1H 的磁化强度。这就说明核自旋的沿磁场的有序取向与分子在几何空间中的有形运动是相互独立的两种运动, 绝不能认为高温时分子的无规运动可以破坏核自旋的有序排列。

还有一点也需要说明, 原子核沿磁场有序排列而形成宏观磁化强度 M_0 的统计平均过程可以作量子力学和经典力学两种解释(见附录二)量子力学的解释是在磁场中核自旋沿磁场呈量子化取向例如 $I = 1/2$ 的核就只出现平行和反平行二种取向。但是由于 Boltzmann 分布的统计规律, 平行取向的自旋与反平行取向的自旋相比略多一些在 NMR 中当磁场强度为 10 特斯拉, 温度为 300K 时, 10000 个自旋中平行取向的自旋比反平行取向的自旋多 2 个左右)统计平均之后就有了宏观的磁化强度。经典力学则认为在磁场中微观磁矩仍然可以有任意的取向即与磁场方向可以有任意的角度, 但是不同取向的磁矩在对宏观磁化强度的贡献中具有不同的权重值按 Boltzmann 因子 $\exp(-E/KT)$ 确定。因为 E 为微观磁矩的势能 $E = -m \cdot B_0$ 故沿磁场平行取向的磁矩具有最小的势能因此具有最大的权重因子, 而反平行的磁矩具有最小的权。经统计平均之后, 同样可得到宏观磁化强度。不管是按量子力学方法还是按

经典力学方法，计算出来的宏观磁化强度是相同的（见附录二）。在遵循 Boltzmann 分布定律这一点上量子力学与经典力学也完全一致。千万不能将有序排列理解为所有核自旋均沿磁场平行排列。如果那样， M_0 数值上就由 $N\gamma\hbar I$ 决定（因为 $m = \gamma\hbar I$ ）也与 B_0 强度无关。而 $N\gamma\hbar I$ 比起 (1-5)式来相当于 10^{14} 倍！这是与实际情况完全不符的。但是，在 NMR 的文献中，经常可以看到核自旋沿某方向取向的说明，这应理解为磁化强度的取向，或者理解为系综中在热平衡时沿磁场平行取向比反平行取向多出的那一部分自旋（即对磁化强度有实际贡献的部分自旋）的取向。在大多数情况下，磁化强度的概念与自旋的概念混合使用，一般不会引起误解。

通过以上介绍，读者对原子核的磁性应该有一个初步的认识了。在以下的讨论中我们对磁化强度的认识会逐步深化。核磁共振实验实质上就是对宏观磁化强度的观测。对磁化强度的认识越深刻，对核磁共振实验的理解就会越深入。有了宏观磁化强度之后，一般就不再讨论单个自旋的行为了。但是图 1-2(B)中用以描述单个自旋的 Bloch 球和图 1-1 中用以描述单个自旋的旋进图仍然适用于描述磁化强度。在宏观磁化强度已经建立起来之后，在较短的 NMR 激发和检测时间内，对磁化强度真实有贡献的那一部分自旋的行为是同步（或同相位）的，磁化强度的行为就与单个自旋的行为没有区别。NMR 波谱学是暂态相干波谱学，产生 NMR 信号的自旋在暂态过程的初期是高度同步的。

§ 1.3 磁化强度在磁场中的运动：章动和旋进

在 NMR 中外加均匀磁场 B_0 的方向定为实验室坐标系中的 z 方向，平衡中的磁化强度 M_0 也就沿 z 轴取向。建立起磁化强度之后，如果沿 x 方向加一功率很强的射频脉冲， M_0 将不再保持静止，它将沿着 x 轴进行转动。这种转动在 NMR 中称为章动 (nutation)。一旦磁化强度开始章动，我们就可以说自旋受到激发。自旋受激发

后的状态依赖于章动时间的长短，而章动时间则与章动角互为正比关系。若章动角度小 称为小角度激发 若章动角度为 90° 称为 90° 激发 章动进行到 180° 称为自旋反转。当激发场方向为 x 轴时 章动方向是 $z \rightarrow y \rightarrow -z \rightarrow -y \rightarrow z$ (图 1-4) 章动角度 θ_0 取决于脉冲场的幅度 B_1 和脉冲的宽度 t_p 。

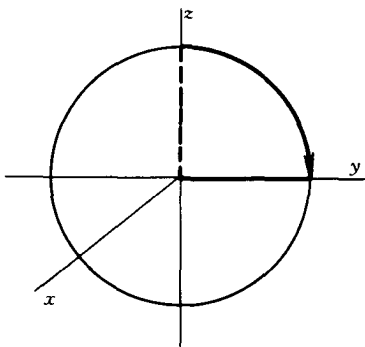


图 1-4 磁化强度章动示意图

当受到沿 x 方向的射频场的作用后，磁化强度要发生向 y 方向的转动，称为章动，章动角度由射频场的强度和作用时间决定。图中所示角度正好为 90° 此时的射频场脉冲就称为 90° 脉冲。

$$\theta_0 = \gamma B_1 t_p \tag{1-7}$$

如果 θ_0 正好为 $\pi/2$ 则此时的 t_p 就称为 $\pi/2$ 脉冲。在现代高分辨液体 NMR 谱仪上 $t_p(\pi/2)$ 一般为 10 微秒左右。固体谱仪的射频场强 B_1 要强得多 因此 $t_p(\pi/2)$ 就更短，一般为 3~4 微秒。而在做成像实验时，需要用选择性激发和使用很弱的激发功率， $t_p(\pi/2)$ 可长至 1 毫秒左右。

磁化强度受到激发后，就处于一种不平衡的状态。例如：当 $(\pi/2)_x$ 脉冲作用之后（此处的下标 x 表明发射脉冲的交变磁场的方向 习惯称为脉冲相位）磁化强度就位于 y 轴，它不可能在 y 轴上保持静止，而必然要绕着磁场方向 z 轴进行转动，称为旋进。旋进

方向是 $y \rightarrow x \rightarrow -y \rightarrow -x \rightarrow y$ (见图 1-1), 旋进速率即为核自旋的共振频率, 一般写成圆频率形式, 单位为弧度/秒, 见 1-1 式。(1-1) 式是 NMR 中最基本的共振关系式。整个磁化强度的运动则需用 (1-8) 式来描述

$$M_x = M_0 \sin \theta_0 \sin \omega_0 t \exp(-t/T_2) \quad (1-8a)$$

$$M_y = M_0 \sin \theta_0 \cos \omega_0 t \exp(-t/T_2) \quad (1-8b)$$

$$M_z = M_0 [1 - (1 - \cos \theta_0) \exp(-t/T_1)] \quad (1-8c)$$

其中 θ_0 可适用于任何角度的激发脉冲。这里我们引入了两个重要的物理参数 T_2 和 T_1 。 T_2 是横向磁化强度衰减的特征时间常数, T_1 是纵向磁化强度建立的特征时间常数。这两个物理量有非常深刻的含义, 但在本书中我们并不去讨论它们的物理起源, 而是着重讨论它们对 NMR 谱的影响。在今后各章讨论中常常要涉及到这两个参数。

磁化强度的章动是偏离平衡态的受迫运动, 而旋进则是自旋系统在向平衡态恢复的过程中必然发生的自由运动。这两个过程本质上都是磁化强度的转动过程: 偏离平衡态的过程是磁化强度绕激发场的旋转, 而向平衡态恢复过程中的旋进则为磁化强度绕静磁场的旋转。章动和旋进统一由 Bloch 方程来描述。关于 Bloch 方程的详细讨论请参见有关论著^[4]。在此处有两点需要说明: 一是 Bloch 方程在不同的坐标系中有不同的表现形式; 二是对不同的具体情况 Bloch 方程有不同的简化方案。在讨论章动时, 一般使用以核的共振频率作为转动频率的旋转坐标系 (rotating frame) 这时 Bloch 方程呈极为简单的形式:

$$dM_x/dt = 0 \quad (1-9a)$$

$$dM_y/dt = -\gamma B_1 M_z \quad (1-9b)$$

$$dM_z/dt = \gamma B_1 M_y \quad (1-9c)$$

第一式表明射频脉冲正好加在 x 方向。因为这组方程常用于脉冲的作用期, 而脉冲的作用期一般是很短的 (微秒级) 所以相对于脉冲

来说很长的作用过程如弛豫就可以不予考虑了。(1-9 式的解为

$$M_y = M_0 \sin(\gamma B_1 t) \quad (1-10a)$$

$$M_z = M_0 \cos(\gamma B_1 t) \quad (1-10b)$$

其中的旋转角度正是 (1-7 式所描写的脉冲偏转角 也即为磁化强度章动所转过的角度。

请注意 (1-9) 和 (1-10) 式用的都是旋转坐标系, 由此可以说明在本节开始时指出的章动方向是旋转坐标系中的旋转方向。在文献中并不严格地区别实验室坐标系和旋转坐标系而使用同样的符号, 一般不会引起误解。两种坐标系是可以相互转换的。

当磁化强度受到激发之后, 如果仍然在旋转坐标系中讨论问题, 则横向磁化强度进行单调的衰减, 纵向磁化强度进行单调的增长。如果换为实验室坐标系, 则需要考虑速率为 ω_{Larmor} 频率的旋进运动。实验室坐标系中的 Bloch 方程为

$$dM_x/dt = -\omega_0 M_y - M_x/T_2 \quad (1-11a)$$

$$dM_y/dt = \omega_0 M_x - M_y/T_2 \quad (1-11b)$$

$$dM_z/dt = -(M_0 - M_z)/T_1 \quad (1-11c)$$

(1-11 式在初始条件为 $M_x=0$, $M_y=M_0\sin\theta_0$, $M_z=M_0\cos\theta_0$ 时的解正好为 (1-8) 式。

读者很容易认识到, 所谓旋转坐标系是依选定的核不同而不同的。例如有共振频率为 ω_A 和 ω_B 的二核 当选用 ω_A 为旋转坐标系的旋转频率时, A 核的磁化强度就是相对静止的, 而 B 核则以一个偏置频率 $\Delta\omega = \omega_B - \omega_A$ 进行慢旋进。反过来在 B 核的旋转坐标系中, B 核是静止的 而 A 核是旋进着的。这种静止与运动的相对性是很容易理解的。关于旋转坐标系与实验室坐标系的关系在附录三中予以介绍。在射频脉冲作用期间, 一般并不考虑由偏置频率带来的旋进影响, 而是认为在同一脉冲的作用下, 所有共振频率不同, 但 γ 相同的核都转过同一章动角 [见 (1-3) 式] 因为激发脉冲事实上覆盖了相当宽的频率 根据 Fourier 变换理论 脉冲越窄 覆盖的频率范围就越

宽)。在 Fourier 变换 NMR 中除非使用选择性脉冲,一般所有核是同时得到激发的。

§ 1.4 核磁共振信号的产生:核磁吸收和核磁感应

众所周知,宏观物质的核磁共振现象是由斯坦福大学的 Bloch 小组和哈佛大学的 Purcell 小组同时独立地发现的,这两位 NMR 的先驱对 NMR 的解释采取了不完全相同的理论。Bloch 使用的是核磁感应的观点而 Purcell 却借用了光学中的能量吸收的观点。在大多数 NMR 教科书中,两种观点都有介绍。在较初级的读本中(例如大学化学教材),一般只介绍能级吸收的观点而在较高级的教材中,则核磁感应的理论占有重要的位置。文献中对 NMR 的深入讨论一般只涉及核磁感应。

将 NMR 信号的产生归于自旋能级对匹配的射频能量子的吸收是倾向于用量子力学的观点来解释 NMR 实验。而当读者对现代光学的基础知识有一定了解之后,这种能量吸收的观点较容易被接受。能量吸收的观点认为,在磁场中,自旋能级发生分裂, $I = 1/2$ 的核分裂成 $\pm(1/2)\gamma\hbar B_0$ 两个能级,它们之间的能级间隔为 $\gamma\hbar B_0$ 。这时如果有某一电磁波施加到自旋系统上,当其频率与该能级间隔相匹配,即满足 (1-1)式时就会诱发核磁共振吸收图 1-5(A))。

而核磁感应的观点沿用了 Faraday 的电磁感应理论将 NMR 现象看成是经典电磁学范围内的问题。这种观点认为,磁化强度本质上是宏观磁矩,它在线圈中有自身的磁通量。当磁化强度绕磁场旋进时,线圈中的磁通量就要发生周期性的变化,因而在线圈中可以记录到振荡频率为 $\gamma\hbar B_0$ 的交变电流图 1-5(B))。

在 NMR 中,核磁吸收和核磁感应两种观点都在广泛地使用着,在很多问题上相互配合,使 NMR 理论更加完善。但是,对于 NMR 信号的产生这个特定的问题来说,能量吸收的观点远离实验现实,不

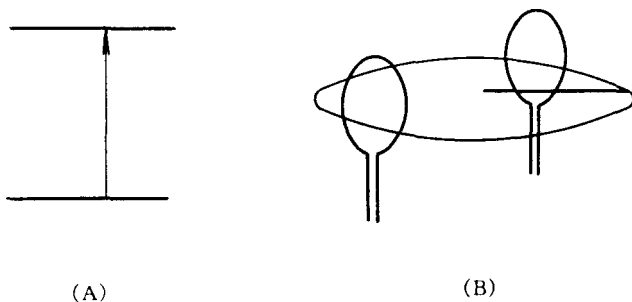


图 1-5 NMR 实验的两种解释示意图
(A) 能量吸收图解 (B) 电磁感应图解

利于正确地认识仪器的构造。不可能从图 1-5(A) 中体会到实验仪器的结构，但是至少可以从图 1-5(B) 中体会到 NMR 仪器中有感应线圈。因此，在学习做 NMR 实验时，最好应回避能量吸收的观点，而采用 Faraday 电磁感应的观点^[5]。在表 1-2 中我们比较了两种观点对 NMR 实验的描述。能量吸收的观点认为射频场发射出的量子被分裂后的自旋系统所吸收，并产生出 NMR 信号。这种观点并不顾及射频场 B_1 有多强，射频脉冲有多长，是否需考虑旋进等等。而事实情况是在现代 NMR 仪器中，射频场作用期间是无法测得 NMR 信号的。此外，能量吸收的观点无法对信号的幅度和线宽作出解释，也无法包含 T_2 这个重要的可观测的参数。但是，能量吸收的理论显然要比电磁感应理论更简单，因此适合用作 NMR 的入门知识。

在解释 NMR 信号的产生时，使用 Faraday 电磁感应的观点并不等于说量子力学对 NMR 不适用了。量子力学在 NMR 的许多方面都是十分必要的。事实上，在讨论核磁性时就用到了量子力学的观点。在对复杂图谱作解析和在阐明复杂脉冲序列的作用时，都需要用到量子力学。但是要指出的是，在对以 Faraday 感应定律为基础建立起来的 NMR 仪器作说明时，硬套上量子力学能量吸收的理论

是无益的。如果不熟悉用 Faraday 感应的观点来解释 NMR 现象 在某种意义上可以说难以学会 NMR 实验。

表 1-2 关于 NMR 信号产生的两种理论描述比较

	电磁能量吸收观点	Faraday 电磁感应观点
无磁场存在	核自旋能级简并	核磁矩取向无规
引入磁场 B_0	导致能级分裂	导致宏观磁化强度
	$\Delta E = h\gamma B_0$	$M_0 = N\gamma^2 h^2 I(I+1)B_0/3KT$
引入射频场 B_1	产生能级跃迁	产生磁化强度的章动
	$\omega_0 = \gamma B_0$	$\theta_0 = \gamma B_1 t p$
撤除射频场 B_1	受激发的核自旋系统经由自旋晶格弛豫向平衡态恢复。	受激发的磁化强度经由自旋晶格和自旋弛豫向平衡态恢复。横向磁化强度以 $\omega_0 = \gamma B_0$ 的速率绕 B_0 场旋进并同时在线圈中感应出频率为 ω_0 的 NMR 交变电流。

对于耦合系统的 NMR 信号 仍然可以用 Faraday 感应的观点来解释，尽管对耦合现象本身确实需要用到量子力学。由核间耦合所产生的谱峰的分裂可以认为是产生了磁化强度的分裂，因此在线圈中检测到的一个复杂的 NMR 谱可以看成是由许多不同旋进频率的磁化强度在线圈中的共同感应作用而产生的。这种解释在说明复杂脉冲实验中的最后一步（即检测信号这一步骤）是合适的，尽管在解释核间耦合作用及其产生的谱峰分裂时，仍然要用到表 1-2 中所涉及到的能级分裂和跃迁等概念。

因 Faraday 的电磁感应观点能直接与 NMR 仪器相联系 故从实验的角度看，主要应采纳电磁感应观点。而从谱学和化学应用的角度，能量吸收的观点更能反应分子结构。所以说表 1-2 中的两种观点是相互补充的。如果不需要了解实验过程，只需要解析图谱，那么

完全可以脱离电磁感应理论。然而要学习 NMR 实验时就必须懂得电磁感应理论。在 NMR 中 Bloch 方程就是核磁感应观点的代表性理论。对一个 NMR 研究者来说，两种观点都应该有适当深度的了解。

§ 1.5 核磁共振信号的检测

经过 § 1.4 中的讨论，可看到 NMR 信号是电磁感应的结果。定量地讨论 NMR 信号需要用根据 Bloch 方程得到的 (1-8) 式。(1-8) 式中的前面二式描述的是一个强度为 $M_0 \sin \theta_0$ 的磁矩的阻尼振荡。在 SI 单位制中磁化强度 M 与磁场强度 H 具有统一的量纲，乘上真空磁导率 $\mu_0 (= 4\pi \times 10^7)$ 就与磁感应强度 B 得到统一（见附录二）而磁通量 Φ 是垂直于磁场的线圈面积与磁感应强度的乘积。在 NMR 中，检测线圈中的磁通量就是线圈面积与横向磁化强度的乘积

$$\Phi = AM_x = AM_0 \sin \theta_0 \sin \omega_0 t \exp(-t/T_2) \quad (1-12)$$

随时间的变化率就是线圈中的感应电动势，也就是要检测的 NMR 信号

$$d\Phi/dt = AM_0 \sin \theta_0 [\omega_0 \cos \omega_0 t \exp(-t/T_2) - (1/T_2) \sin \omega_0 t \exp(-t/T_2)] \quad (1-13)$$

由于在现代 NMR 实验中 ω_0 为 $10^8 \sim 10^9$ 量级，而 $1/T_2$ 仅为 1 Hz 左右，因此在 1-13 式中起主要作用的是前一项而后一项可以忽略不计。在考虑 NMR 检测灵敏度时就可以写出

$$\text{灵敏度} \propto M_0 \omega_0 \quad (1-14)$$

根据 1-6 式的 Curie 定律 M_0 中含有旋磁比 γ 的二次方和磁场 B_0 的一次方而 ω_0 中又含有 γ 和 B_0 的一次方 ($\omega_0 = \gamma B_0$) 因此 NMR 的检测灵敏度应与 γ^3 成正比与 B_0^2 成正比。在表 1-1 中所列出的检测灵敏度中左边一列的数据，正是根据 γ^3 的关系，并考虑到同位

素的天然丰度及自旋得到的。

但是，无线电实验中的噪声强度与工作频率的 $1/2$ 次方成比例，因此 NMR 的信噪比 S/N 与旋磁比的关系就是 $\gamma^{5/2}$ 与磁场强度的关系就是 $B_0^{3/2}$ 。

$$S/N \propto \gamma^{5/2} B_0^{3/2} \quad (1-15)$$

表 1-1 中检测灵敏度中的右边一列数据是 (1-15) 式的结果。

请注意 尽管表 1-1 中示出了各种核的相对灵敏度，但是在实验中各种核的检测灵敏度之间并不一定有这样的关系，原因是真正的检测灵敏度受到探头调谐、探头 Q 值及填充因子诸多因素的影响。

现在，可以看看 NMR 谱仪的大体组成，图 1-6 中是超导 NMR 磁体和探头的示意图。超导磁体与外界是热绝缘的，磁体内部维持液氮温度(4K)，外面受液氮层的保护，而探头中的温度则可根据实验要求和探头的质量可以从低于室温 100 多度变化到高于室温 100 多度。磁体顶部有液氮和液氦的输入口，探头腔体是从上至下穿过整个磁体的内腔。探头从下面插入腔体，样品从上面进入探头。样品从上往下落入探头的过程中，有气流帮助样品缓慢下落。

在现代 NMR 仪器中，激发脉冲和接收信号是通过同一套射频线圈进行的，这些线圈被固定在探头上。探头的线圈采用马鞍型紧贴玻璃套管， B_1 场与 B_0 场严格垂直。

应该提醒的是，尽管 NMR 检测线圈中接收到的信号是以 (1-13) 式所描述的电动势，但是展示在仪器监控屏幕上的信号都是由 (1-8a) 或 (1-8b) 式所描述的自由感应衰减信号，简称 FID。FID 实际上是 (1-13) 式所示信号的积分信号。根据实验者的需要，可以选择性地观测 FID 的实部 (M_y) 也可以观测 FID 的虚部 (M_x) 或者可以让监控屏展示一个复数 FID $M_{xy} (= M_y + iM_x)$ 。FID 信号是时域信号，虽然其中已包含有信号所应包含的所有信息 (幅度 M_0 频率 ω_0 线宽 $1/T_2$) 但是当有两个以上核的信号叠合在一起时 时域信号是不能直接利用的。这就需要对 FID 进行 Fourier 分析 以便获得各个核自旋的精确信息。在 NMR 中用以 Fourier 分析的方