

目 录

前言	(iii)
第一讲 简单量子力学描述	(1)
第二讲 Bloch 矢量	(9)
第三讲 核磁屏蔽	(17)
第四讲 自旋-自旋耦合	(30)
第五讲 核磁弛豫	(38)
第六讲 偶极和四极相互作用	(46)
第七讲 自旋回波	(54)
第八讲 顺磁体系	(63)
第九讲 辐射阻尼效应	(70)
第十讲 时域与频域	(80)
第十一讲 密度矩阵和积算符	(92)
第十二讲 不灵敏核的增强	(99)
第十三讲 基于 J 耦合的二维单量子相干转移谱; 二脉 冲序列	(108)
第十四讲 二维谱中的几个重要概念	(119)
第十五讲 基于动态交换和多量子弛豫的二维极化转 移谱	(130)
第十六讲 多量子跃迁与基于 J 耦合的多脉冲二维谱	(137)
第十七讲 脉冲梯度场实验	(145)
第十八讲 组合脉冲及选择性脉冲	(151)
第十九讲 成像基础	(157)
第二十讲 固体 NMR 初步	(165)

第一讲 简单量子力学描述

关键词: Zeeman 效应, 自旋, 能级分裂, 共振, 跃迁, 选择定则, Rabi 振荡

核磁共振(NMR)是上世纪 40 年代中期发现的低能量电磁波即无线电波与物质相互作用的一种物理现象. NMR 的发现是量子力学发展中的一件大事, 因为它提供了验证量子力学原理的最有效的量子力学系统——二能级系统. 不仅如此, 受激发的自旋在高能级还具有相当长的寿命(秒级), 有利于量子力学的精细研究.

量子力学对 NMR 的描述借助于原子物理学中著名的 Zeeman 效应, 我们一般把 Zeeman 效应看成是简并的量子状态在磁场作用下简并度被解除的效应. 作为开场白, 这里首先引入群论对 Zeeman 效应的证明.

令 $\psi_{j,m}$ 为 $2j+1$ 重简并的本征函数. 若 j 为整数, 自旋系统的变换满足对称群 $SO(3)$; 若 j 为半奇数, 则为 $SU(2)$ 群. 不管是 $SO(3)$ 还是 $SU(2)$, $\psi_{j,m}$ 绕 z 轴旋转 α 角的效果都一样

$$R_z(\alpha)\psi_{j,m} = \exp(im\alpha)\psi_{j,m} \quad (1.1)$$

当在 z 方向上加上磁场后, 物理系统变为 $SO(2)$ 群, 它是 $SO(3)$ 或 $SU(2)$ 的一个子群. 因为 $SO(2)$ 是 Abel 群, 它只有一维不可约表示. 这就说明了 $\psi_{j,m}$ 对从 $-j$ 到 $+j$ 之间的所有

m 值不保持任何简并. 此时 $\psi_{j,m}$ 属于 $SO(2)$ 的第 m 个不可约表示, 从而 $(2j+1)$ 度简并就完全被磁场解除.

从群论得到的这种定性的结论是十分重要的.

核磁矩 μ 在外磁场 $B_0 = (0, 0, B_0)$ 的作用下沿磁场取向. 按物理原理, 获得的能量为 $-\mu \cdot B_0$. 由于核磁矩与核自旋之间有定量关系:

$$\mu = \gamma \hbar I \quad (1.2)$$

其中 γ 为旋磁比, 且由于核自旋在磁场下量子化, 因此得到核自旋 Hamiltonian, 或称为 Zeeman 相互作用能为

$$\begin{aligned} H_0 &= -\gamma \hbar I \cdot B_0 \\ &= -\gamma \hbar B_0 I_z \end{aligned} \quad (1.3)$$

将其作用到自旋本征态 $|I, m\rangle$ 上时, 得到 $(2I+1)$ 重能级分裂

$$E_m = -\gamma \hbar^2 B_{0m} \quad (1.4)$$

其中

$$m = -I, -I+1, \dots, I-1, I \quad (1.5)$$

如果在垂直于 B_0 的方向上 (例如 x 方向) 加上一角频率为 ω 的交变场 B_1 :

$$B_1 = (2B_1 \cos \omega t, 0, 0) \quad (1.6)$$

它与核自旋的相互作用

$$\begin{aligned} \mathcal{H}_1(t) &= -\gamma \hbar I \cdot B_1 \\ &= -2\gamma \hbar B_1 \cos \omega t I_x \end{aligned} \quad (1.7)$$

便构成了对处于分裂状态的核自旋系统的含时微扰. 核能级间的跃迁就由该含时微扰所引起, 跃迁矩阵元为

$$\mathcal{H}_{mm'} = \langle m | \gamma \hbar B_1 I_x | m' \rangle \quad (1.8)$$

因子 $2\cos\omega t$ 没有包括在跃迁矩阵元中，但在计算跃迁概率时要用到。由于

$$I_x = (1/2i)(I^+ - I^-) \quad (1.9)$$

其中 I^+ , I^- 分别为升降算符，所以在(1.8)式中，只有当 $m' = m \pm 1$ 时，跃迁矩阵元才不为零。这很简单地可看成是 NMR 的选择定则：只有当 $\Delta m = \pm 1$ 时才能观测到共振信号。在这里我们看到，推导跃迁选择定则并不需要预先知道跃迁概率。因此，核磁共振的基本关系式为

$$\hbar\omega = \Delta E$$

或

$$\omega = \gamma B_0 \quad (1.10)$$

这里， ω 是(1.6)式中外加射频场的频率。

请读者注意(1.9)式中 I_x 的定义。当以升降算符来表示时，习惯上总把 I_x 定义为实算符，而 I_y 为虚算符。但在 NMR 中，在 y 方向上检测到的信号总定义为实的(见第二讲)。所以在这里我们采取这种定义，这并不妨碍对物理原理的理解。

根据量子力学原理， $\Delta m = +1$ 和 $\Delta m = -1$ 的跃迁速率是相等的，为什么还能观察到吸收的 NMR 信号呢？这就要考虑到 Boltzmann 平衡。

设有二能级 k 和 l 且 $l - k = 1$ 。如果该二能级上核的布居数相等，那么事实上就观察不到它们之间的 NMR 跃迁信号。但如果二态在激发之前处于 Boltzmann 平衡中，能量较

低的 k 能级上就有略比 l 能级富余的粒子数:

$$N_k/N_l = \exp[-(E_k - E_l)/kT] > 1 \quad (1.11)$$

从而在具有相等跃迁速率的情况下,可观察到从低能级 k 向高能级 l 的共振吸收信号.

吸收信号的强度正比于相邻二能级的粒子布居数之差 ΔN . 设单位体积中总共有 N 个自旋,则上下二能级占有的粒子数应为

$$N_k = (N/2)\exp(+\gamma \hbar B_0/2kT) \quad (1.12a)$$

$$N_l = (N/2)\exp(-\gamma \hbar B_0/2kT) \quad (1.12b)$$

在一级近似(称为高温近似)下可得到

$$\Delta N = N\gamma \hbar B_0/2kT \quad (1.13)$$

它与磁场强度 B_0 成正比,与绝对温度 T 成反比.

为了加深对跃迁的理解,我们以 $I=1/2$ 的自旋体系为例,对跃迁概率进行量子力学的计算.在射频场的存在下,体系的 Hamiltonian 是(1.3)式与(1.7)式的加和:

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_0 + \mathcal{H}_1(t) \quad (1.14)$$

这时体系波函数 ψ 应满足 Schrödinger 方程:

$$i \hbar (d\psi/dt) = \mathcal{H} \psi \quad (1.15)$$

在 $I=1/2$ 的自旋体系中,波函数 $\phi_1 = \alpha \exp(i\gamma B_0 t/2)$, $\phi_2 = \beta \exp(-i\gamma B_0 t/2)$ 组成一组正交归一的完全基.用这组基对 ψ 进行展开,可得到

$$\psi = a_1 \phi_1 + a_2 \phi_2 \quad (1.16)$$

其中展开系数 a_i 的平方表示 t 时刻在 ϕ_i 态发现粒子的概率,

a_2 的平方表示在 ϕ_2 态发现粒子的概率. 经过一些量子力学的简单操作, 可以得到

$$i\hbar(da_2/dt) = -a_1\langle\beta|\gamma\hbar B_1 I_x|\alpha\rangle\exp[-i(\omega-\gamma B_0)t] \quad (1.17)$$

其中 $\langle\beta|\gamma\hbar B_1 I_x|\alpha\rangle$ 一般简记为 $\mathcal{H}_{\beta\alpha}$, 即为(1.8)式所示的跃迁矩阵元. 这里需要说明的是, (1.7)式中的线偏振 $2\cos(\omega t)$ 应分解成左旋和右旋偏振的加和

$$2\cos(\omega t) = \exp(-i\omega t) + \exp(i\omega t) \quad (1.18)$$

在 NMR 中, 只有与 Larmor 进动 ω_0 同方向的左旋分量起作用, 而逆方向的分量则可以忽略而不会引起误差. 在导出(1.17)式时是注意到了这一点的.

由于

$$I_x|\alpha\rangle = -(1/2i)|\beta\rangle \quad (1.19)$$

并且由于

$$a_1^2 + a_2^2 = 1 \quad (1.20)$$

(1.17)式可以分离变量积分. 当初始条件设为 $a_1(t=0)=1$, $a_2(t=0)=0$ 时, (1.17) 式的积分结果为

$$a_2 = \sin(\omega_1 t/2) \quad (1.21)$$

那么 t 时刻在 β 态发现粒子的概率(或跃迁概率)为

$$a_2^2 = \sin^2(\omega_1 t/2) \quad (1.22)$$

这就是有名的 Rabi 振荡. 我们看到单位时间从 ϕ_1 到 ϕ_2 的跃迁概率(即跃迁概率随时间的变化率或跃迁速率) P 为

$$P = (\omega_1/2) \sin(\omega_1 t) \quad (1.23)$$

同理我们可求得从 ϕ_2 到 ϕ_1 的跃迁速率为 $-(\omega_1/2)\sin(\omega_1 t)$, 仅仅差一个负号, 而该负号正好说明这两个跃迁的方向相逆. 在以上的推导中我们没有作任何近似处理. 需要指出的是, (1.9)式的定义使我们获得了与 Rabi 振荡相符的结果, 否则, 就会相差一个虚符号.

在脉冲 NMR 实验中, 如果射频的作用时间 t 正好使得 $(\omega_1 t) = \pi$, 我们就说射频脉冲的宽度为 π . (1.22)式告诉我们, π 脉冲可以实现能级的反转, 即获得 $a_1 = 0, a_2 = 1$, 而 $\pi/2$ 脉冲则使体系达到上下能级粒子数均等的状态, 即饱和状态.

读者很容易发现, 这一讲中关于跃迁概率的描述与许多 NMR 教科书不同, 为此需要作进一步的阐明.

在许多教科书中, 借用了量子力学的微扰论来讨论 NMR 的跃迁概率. 微扰论在 (1.17)式的基础上, 假设

$$a_1(t) = a_1(0) = 1 \quad (1.24)$$

即无论射频场的作用时间 t 有多长, 粒子数的分布都离开初始状态不远, 即展开系数 a_1 可以近似地看成 1. 这样, (1.17)式的积分结果就成为

$$a_2 = -\frac{\mathcal{H}_{\beta\alpha}}{\hbar} \frac{\exp[-i(\omega - \gamma B_0)t] - 1}{\omega - \gamma B_0} \quad (1.25)$$

从而跃迁概率变成

$$\begin{aligned} a_2^2 = & -\frac{|\mathcal{H}_{\beta\alpha}|^2}{\hbar^2} \frac{\exp[-i(\omega - \gamma B_0)t] - 1}{\omega - \gamma B_0} \\ & \times \frac{\exp[i(\omega - \gamma B_0)t] - 1}{\omega - \gamma B_0} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
&= - \frac{|\mathcal{H}_{\beta\alpha}|^2}{\hbar^2} \frac{2[1 - \cos(\omega - \gamma B_0)t]}{\omega - \gamma B_0} \\
&= \frac{4|\mathcal{H}_{\beta\alpha}|^2}{\hbar^2} \frac{\sin^2[(\omega - \gamma B_0)t/2]}{(\omega - \gamma B_0)^2} \quad (1.26)
\end{aligned}$$

本来该式可以在满足(1.10)式的共振条件下通过取极限($\omega \rightarrow \gamma B_0$)得到

$$a_2^2 = \omega_1^2 t^2 / 4 \quad (1.27)$$

但是在微扰理论中,却取另一种极限($t \rightarrow \infty$)使得

$$a_2^2 = \pi \omega_1^2 t / 2 \quad (1.28)$$

这样单位时间内的跃迁概率就变成了与射频场强度 ω_1 的平方成正比:

$$P = \pi \omega_1^2 / 2 \quad (1.29)$$

我们应该注意到,推导(1.29)式的过程中的有关假定是与 NMR 的实际状况不相符的.首先(1.24)式无法与实验中早已验证的能级反转相联系,其次, $t \rightarrow \infty$ 的极限根本不能说明脉冲作用十分短的现代 NMR 实验.我们还可以看到,即使实验时间非常长,(1.29)式中的 P 在定量方面也不能预言实验结果.试以能级粒子数差 ΔN 的动力学为例,通常认为

$$d\Delta N/dt = -2P\Delta N \quad (1.30)$$

该方程的解

$$\Delta N = \Delta N(0)\exp(-2Pt) \quad (1.31)$$

表明,在射频场强度为 100 Hz (通常的饱和照射条件)的情况下, P 能达到 620000 rad/s [见(1.29)式],要使 $\Delta N/$

$\Delta N(0)$ 达到 10^{-4} 的饱和程度, t 仅需 0.074ms ! 如果顾及弛豫时间 T_1 (设为 2s), 可使得 (1.30) 和 (1.31) 式分别变为

$$d\Delta N/dt = -2P\Delta N - [\Delta N - \Delta N(0)]/T_1 \quad (1.32)$$

和

$$\Delta N = \Delta N(0) \frac{1 + 2PT_1 \exp[-(2P + 1/T_1)t]}{1 + 2PT_1} \quad (1.33)$$

但因为 P 非常大, (1.33) 式可很容易地约化成 (1.31) 式, 所以考虑和不考虑弛豫, 结果相仿. 而这么快的饱和速率在 NMR 实验中是决不可能的. 在实验中, 当射频场强度为 100Hz 时, 0.074ms 的作用时间只能使磁化强度偏转 z 轴约 5° . 这是不可能使自旋系统达饱和的. 关于磁化强度和弛豫时间等概念将在以后各讲中详细介绍. 本讲也只介绍了简单 NMR 实验的量子力学描述, 对于复杂的 NMR 实验, 须要用到量子统计中的密度矩阵方法 (详见第十一讲).

讨论与思考

1.1 为什么交变场一定要设在与静磁场垂直的方向上才能激发跃迁?

1.2 计算质子在 300K , 11.75T 时二能级之间的粒子数差.

1.3 导出 (1.21) 式.

1.4 量子力学教科书中计算出 P 与 ω_1^2 成正比

$$P = \pi\omega_1^2/2$$

仔细推导此式, 并指出在哪些方面与 (1.23) 式的导出过程不同.

第二讲 Bloch 矢量

关键词：磁化强度，Bloch 方程，旋转坐标系，检测灵敏度

上一讲量子力学描述中的能级分裂、共振跃迁、粒子占有概率以及跃迁速率等概念可帮助我们加深对 NMR 原理的理解。但是当考虑实验检测时，用经典力学的 Bloch 矢量模型来描述更直观，更容易理解。在 NMR 中，经典力学的描述与量子力学的描述有比较严格的对应关系。

NMR 的检测方法完全不同于吸收光谱和发射光谱，不是去研究有多少能量被吸收，有多少能量被反射或散射等问题。NMR 检测的是磁化强度在线圈中的磁通量发生变化而产生的电动势，因此我们需要重点讨论磁化强度在磁场中的运动。

NMR 的经典力学描述是用 Bloch 方程对磁化强度的动态行为进行讨论。磁化强度 $\mathbf{M}$ 是一个宏观概念。平衡磁化强度 $\mathbf{M}_0$ 定义为在热平衡下的单位体积中单个核磁矩 μ 的矢量和：

$$\mathbf{M}_0 = \sum \mu \quad (2.1)$$

在数值上，则以平均磁矩 $\langle \mu \rangle$ 来表示

$$\mathbf{M}_0 = N \langle \mu \rangle \quad (2.2)$$

利用 Boltzmann 分布, 可求得

$$M_0 = N\gamma^2 \hbar^2 I(I+1)B_0/(3kT) \quad (2.3)$$

与(1.13)式相比较, 可以看出平衡磁化强度与粒子数之差的关系当 $I=1/2$ 时是 $M_0 = (\gamma \hbar/2)\Delta N$.

Bloch 方程在 NMR 中具有非常重要的意义, 它是一组描述磁化强度与磁场相互作用的耦合的微分方程:

$$d\mathbf{M}/dt = \gamma \mathbf{M} \times \mathbf{B} + \mathbf{R} \cdot (\mathbf{M} - \mathbf{M}_0) \quad (2.4)$$

或具体写为

$$(d/dt) \begin{bmatrix} M_x \\ M_y \\ M_z \end{bmatrix} = \gamma \begin{vmatrix} i & j & k \\ M_x & M_y & M_z \\ B_x & B_y & B_z \end{vmatrix} - \begin{bmatrix} 1/T_2 & 0 & 0 \\ 0 & 1/T_2 & 0 \\ 0 & 0 & 1/T_1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} M_x \\ M_y \\ M_z - M_0 \end{bmatrix} \quad (2.5)$$

其中 T_1, T_2 分别称为纵向和横向弛豫时间常数, 它们组成弛豫矩阵 $\mathbf{R}$. 求解 Bloch 方程是一项困难的工作, 只有在一些特定的条件下才有解析解. 然而 Bloch 方程对磁化强度的描述是精确的, 至今尚未发现有任何违背实验事实的证据. Bloch 方程已推广应用到光学领域, 成为量子光学中的理论支柱.

我们先通过一个最简单的单脉冲实验例子, 来说明 Bloch 方程的应用. 在射频脉冲作用期间(微秒级), 弛豫(秒级)可以忽略不计, 因此 Bloch 方程可简化成

$$(d/dt) \begin{bmatrix} M_x \\ M_y \\ M_z \end{bmatrix} = \gamma \begin{bmatrix} i & j & k \\ M_x & M_y & M_z \\ 2B_1 \cos \omega t & 0 & B_0 \end{bmatrix} \quad (2.6)$$

该方程组看上去并不复杂,但是直接求解却十分困难.为此需作两步必要的处理:

① 分解线偏振交变场 $2B_1 \cos \omega t$ 为相对旋转的二圆偏振 $B_1[\exp(i\omega t) + \exp(-i\omega t)]$,并将对激发共振不起作用的分量 $\exp(i\omega t)$ 略去不计.这在上一节中已经提到过.

② 然后将实验室坐标系变换成以射频场的频率 ω 旋转的旋转坐标系.在旋转坐标系中, $B_1 \exp(-i\omega t)$ 变成了 B_1 , 而 $\gamma B_0 = \omega_0$ 却变成了 $(\omega_0 - \omega)$. 因此, (2.6) 式即成为

$$dM_x'/dt = (\omega_0 - \omega)M_y' \quad (2.7a)$$

$$dM_y'/dt = -(\omega_0 - \omega)M_x' + \gamma B_1 M_z' \quad (2.7b)$$

$$dM_z'/dt = -\gamma B_1 M_y' \quad (2.7c)$$

当达到共振时, $\omega_0 - \omega = 0$, 可得到解

$$M_x' = 0 \quad (2.8a)$$

$$M_y' = M_0 \sin(\gamma B_1 t) \quad (2.8b)$$

$$M_z' = M_0 \cos(\gamma B_1 t) \quad (2.8c)$$

这表明在脉冲作用期间,磁化强度以 $\gamma B_1 = \omega_1$ 的圆频率在 yz 平面上转动,称为章动.由于 Rabi 首次在理论上预言了磁化强度的章动,故 ω_1 在 NMR 中被称为 Rabi 频率.又因为 ω_1 实际上描述了射频场的强度 B_1 ,因此在 NMR 中射频场的强度通常用 Rabi 频率表示.当脉冲作用到一定的时间 t_p ,磁化强度与 z 方向形成一个夹角,这个夹角就称为脉冲偏转角 θ_0 ,所以在 NMR 中, 90° 脉冲是用时间来量度的.

脉冲作用过后, 交变磁场消失, 这时我们就可以检测到 NMR 信号了. 检测是在弛豫时间的范围内进行的, 这时弛豫必须考虑, 我们又回到实验室坐标系来考虑问题. 于是 Bloch 方程(2.5)式便成为

$$\begin{aligned} \left(\frac{d}{dt}\right) \begin{bmatrix} M_x \\ M_y \\ M_z \end{bmatrix} = \gamma \begin{bmatrix} i & j & k \\ M_x & M_y & M_z \\ 0 & 0 & B_0 \end{bmatrix} \\ - \begin{bmatrix} 1/T_2 & 0 & 0 \\ 0 & 1/T_2 & 0 \\ 0 & 0 & 1/T_1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} M_x \\ M_y \\ M_z - M_0 \end{bmatrix} \quad (2.9) \end{aligned}$$

该式的解给出

$$M_x = M_0 \sin \theta_0 \sin(\omega_0 t) \exp(-t/T_2) \quad (2.10a)$$

$$M_y = M_0 \sin \theta_0 \cos(\omega_0 t) \exp(-t/T_2) \quad (2.10b)$$

$$M_z = M_0 [1 + (\cos \theta_0 - 1) \exp(-t/T_1)] \quad (2.10c)$$

结果表明, 磁化强度一方面在 xy 平面上以 ω_0 为圆频率进行运动(称为旋进), 并随时间以时间常数 T_2 呈指数衰减, 另一方面又以 $1/T_1$ 为速率努力回复到 z 方向上.

如果这时在 y 方向上有一检测线圈, 那么磁化强度在 xy 平面上的进动就会产生感生电流, 经过放大, 便得到时域信号 FID, 它是自由感应衰减的英文缩写. 当 FID 以实数表示时, 即为 M_y ; 当用复数表示时, 即为 $M_y + iM_x$. 请再次注意 NMR 中的复数与数学中的复数有一个 $\pi/2$ 的相位差[见(1.9)式]. 一般 FID 总写为 $s(t)$. 经 Fourier 变换, 就得到频域信号 $S(\omega)$, 其实部即为 NMR 中的吸收信号, 为 Lorentz 线形:

$$S(\omega) = \frac{M_0 \sin \theta_0 / T_2}{(1/T_2)^2 + (\omega - \omega_0)^2} \quad (2.11)$$

在对磁化强度进行讨论时，章动和旋进是两个十分重要的概念。章动是由交变射频场所引起的，旋进是由静磁场所引起的。无论是章动还是旋进，都不可能无休止地振荡下去，都会发生衰减。旋进的衰减已经在(2.10)式中看得很清楚，横向弛豫时间常数 T_2 决定了旋进的衰减速率。而章动的衰减我们还没有讨论。

要讨论章动的衰减，需要在(2.7)式的各项中加上弛豫项。共振时完整的 Bloch 方程(2.5)式的解析解能给出章动衰减的物理图像，但是这个解是非常复杂的。在这里我们只定性地进行一些说明。Bloch 方程指出，磁化强度的章动衰减速率由平均弛豫速率 T_0 所决定：

$$1/T_0 = (1/2)(1/T_1 + 1/T_2) \quad (2.12)$$

因此， T_0 越短的磁化强度衰减越快。到最后，磁化强度的二分量不是衰减到零，而是衰减到常数值。这些常数值即是 Bloch 方程的稳态解：

$$M_y^{\infty} = \frac{\omega_1 M_0 / T_1}{\omega_1^2 + 1/T_1 T_2} \quad (2.13a)$$

$$M_z^{\infty} = \frac{M_0 / T_2 T_2}{\omega_1^2 + 1/T_1 T_2} \quad (2.13b)$$

在第一讲中，我们已经指出，由 Bloembergen 等建立的(1.32)式不能用于描述自旋体系的饱和过程。由于磁化强度的章动衰减与自旋体系的饱和过程是对应的，所以在这个问题上，Bloch 方程是适用的。读者必定会问：难道增大射频场

的强度不能加快自旋体系的饱和吗？

从理论上说，在射频场的照射下，自旋体系达到饱和的速率是与射频场的强度毫无关系的，但是实验中却的确有关。如果我们注意到射频场的不均匀性，这个问题便迎刃而解了。射频场的不均匀度与发射线圈的几何构造有关，容易证明，这种不均匀度与射频场的强度成正比，它所引起的衰减实际上是磁化强度在 yz 平面上的散相。当这种衰减比由本征 T_2 引起的衰减快得多时，在实验中就能观察到磁化强度的章动衰减速率与射频场强度大体成正比。这种因仪器而异的衰减速率自然不会反映在 Bloch 方程中。如果一定要有所描述，那么可以在 Bloch 方程组的 x, y, z 三个分量方程中分别加上 $-(1/T'_0)M_x, -(1/T'_0)M_y, -(1/T'_0)M_z$ 三项，其中 $1/T'_0$ 表示由射频场不均匀度所产生的衰减速率。

静磁场的不均匀度比射频场的不均匀度更为人所熟知。它加快磁化强度在 xy 平面上的散相，其效应也用衰减速率表示，记为 $1/T'_2$ 。不同于 $1/T'_0$ 的是， $1/T'_2$ 仅仅对横向磁化强度分量起作用。因此 NMR 的旋进衰减速率常用 $1/T_2^*$ 表示，它与本征 $1/T_2$ 和不均匀度 $1/T'_2$ 的关系是

$$1/T_2^* = 1/T_2 + 1/T'_2 \quad (2.14)$$

以上我们以磁化强度的章动和旋进为例简单介绍了 Bloch 方程的两个重要应用。Bloch 方程的应用远不止于此。在过去的连续波 NMR 实验中，Bloch 方程的稳态解构成了理论基础。在核磁弛豫的研究中，Bloch 方程的解(2.10)式是设计实验的理论根据。今后在学习辐射阻尼效应这节内容时，还要对 Bloch 方程进行深入的讨论。

在本讲对宏观磁化强度的讨论中，我们也常常用到了共

振的概念。从微观量子力学来考虑,当外加交变场的频率与二能级的能量差相匹配时,就称为共振;从宏观经典力学来考虑,当外加交变场的频率与磁化强度的旋进频率相匹配时,就称为共振。但数学上的描述都是(1.10)式。在现代NMR实验中,一个非常短的射频脉冲能覆盖一个很宽的频率段。一般说来,凡旋进频率被此段频率所覆盖的磁化强度都可称为达到共振,但在某些特定的讨论中,共振仅仅指旋转坐标系的旋转频率与 Larmor 旋进频率相等的情形。

我们在这里讨论 Bloch 方程时,是将它当成了经典力学的描述工具。但是, Bloch 方程的意义远不止于此。在微观的量子光学中, Bloch 方程具有非常重要的意义。在那里磁化强度这个概念对应着单粒子的 Bloch 矢量。因此,我们不应该将磁化强度单纯地看成是宏观物理量。在一定程度上它能描述孤立的量子力学系统。因此在前面,我们将磁化强度的章动衰减与量子力学系统的饱和相对应。在以后的讨论中, I_x , I_y , I_z 等算符与磁化强度的分量也有一定意义的联系。

在本章讨论中,我们明确地区别了实验室坐标系和旋转坐标系,今后还要引出分子主轴坐标系。在NMR讨论中,常常混合使用这些坐标系而未加说明。读者应在阅读中注意区别。

最后,我们来讨论 NMR 的检测灵敏度问题。因为我们检测的是磁通量变化率,因此信号强度与 dM_y/dt 成正比,根据(2.10b)式,有

$$\begin{aligned} dM_y/dt = & -M_0\omega_0 \sin\theta_0 \sin(\omega_0 t) \exp(-t/T_2) \\ & -M_0/T_2 \sin\theta_0 \cos(\omega_0 t) \exp(-t/T_2) \end{aligned} \quad (2.15)$$

由于 M_0 与 γ^2 成正比, ω_0 与 γ 成正比[(2.10)式],所以信号

强度与 γ^2 有关. 考虑到电子仪器的噪声问题, 一般将 NMR 检测灵敏度粗略地定为 γ 的 $5/2$ 次方.

讨论与思考

2.1 求证(2.3)式.

2.2 写出实验室坐标系中方程(2.6)式向旋转坐标系中方程(2.7)式的变换过程.

2.3 求出磁化强度被偏转角为 θ_0 的脉冲激发后, 安放在 y 方向上检测线圈中的感生电动势.

2.4 根据(2.11)式, 导出 Lorentz 线形的谱线半高宽.

第三讲 核磁屏蔽

关键词：核磁屏蔽，化学位移，抗磁屏蔽，顺磁屏蔽，分子中的环流，内标和外标

核磁共振之所以能成为研究分子结构的强有力的武器，就是因为处于不同化学环境中的核对外磁场的屏蔽作用不同，因此要对 NMR 基本关系式(1.10)作一修正，成为

$$\omega = \gamma(1 - \sigma)B_0 \quad (3.1)$$

其中 σ 为核磁屏蔽常数， $(1 - \sigma)B_0$ 即为核所感受到的有效磁场。屏蔽效应是抵销外磁场的效应。若屏蔽作用大，外磁场就被抵销得多，核的共振频率便较低。但是屏蔽常数的绝对值是难以用实验来测量的，因为不容易创造一个不带电子只有孤立核的实验条件。因此，屏蔽常数的相对值就显得更有意义。对于每一种核，如今都已规定了一种参考物，以作为化学位移的量度标准。而化学位移 δ 则定义为屏蔽常数之差：

$$\delta = \sigma_{\text{ref}} - \sigma \quad (3.2)$$

亦可表示为

$$\delta = (\omega - \omega_{\text{ref}}) / (\gamma B_0) \quad (3.3)$$

它是一无量纲参量，通常为 10^{-6} 数量级，因此用 ppm 作单位。

核磁屏蔽是由核外电子的运动产生的。在分子中，对核磁屏蔽的贡献主要来自两种不同的电子的运动：原子实电子的运动（抗磁贡献）和键电子的运动（顺磁贡献）

$$\sigma = \sigma_d + \sigma_p \quad (3.4)$$

这两种屏蔽常数是异号的。 σ_d 取正号，而 σ_p 取负号。

抗磁贡献可用经典力学的模型描述。原子实的电子云呈近似球体的分布。当无磁场时，电子的运动是无规的，各向同性的。而当处于磁场中时，由于 Lorentz 力的效应，每个电子都要以磁力线为轴进行旋进，从而产生圆电流。该圆电流在核处产生的磁场始终与外磁场 B_0 成相反的方向，故产生的屏蔽称为抗磁屏蔽，其定量推导思路如下：

设有一均匀带电球壳，电荷面密度为 ρ_s ，根据普通物理学，可知在外磁场作用下，该球壳在 origin 处产生的磁场强度为

$$\Delta B = 4\pi r \rho_s^2 B_0 / (3mc^2) \quad (3.5)$$

当有若干层球壳时，便得到

$$\sigma_d = [4\pi e^2 / (3mc^2)] \sum r \rho \quad (3.6)$$

该公式是在 NMR 发现之前，由 Lamb 导出的，故称为 Lamb 公式。

至于顺磁屏蔽，则必须用量子力学的描述。Ramsey 根据 Van Vleck 的分子磁化率理论，在电子 Hamiltonian

$$\mathcal{H}_e = (1/2m)(P_x^2 + P_y^2 + P_z^2) + V \quad (3.7)$$

之中加入由外磁场产生的磁矢势项

$$\mathcal{H}_e = (1/2m)[(P_x + eA_x/c)^2 + (P_y + eA_y/c)^2 + (P_z + eA_z/c)^2] + V \quad (3.8)$$

其中 c 为光速, 然后又进一步顾及到核磁矩的影响, 使得

$$A_x = -(y/2)B_0 - \mu y/r^3 \quad (3.9a)$$

$$A_y = (x/2)B_0 - \mu x/r^3 \quad (3.9b)$$

$$A_z = 0 \quad (3.9c)$$

式中 μ 为核磁矩, 即得到含有二阶微扰的电子 Hamiltonian

$$\mathcal{H}_e = \mathcal{H}^{(0)} + \mathcal{H}^{(1)} + \mathcal{H}^{(2)} \quad (3.10)$$

式中

$$\mathcal{H}^{(0)} = -(\hbar^2/2m)^2 + V \quad (3.10a)$$

$$\mathcal{H}^{(1)} = -(B_0 + 2\mu/r^3)m_z \quad (3.10b)$$

$$\mathcal{H}^{(2)} = (e^2/8mc^2)(B_0 + 2\mu/r^3)^2(x^2 + y^2) \quad (3.10c)$$

其中 m_z 为电子轨道磁矩

$$m_z = -(e/2mc)L_z = -(e/2mc)(\hbar/i)(xP_y - yP_x) \quad (3.11)$$

现在我们逐项讨论(3.10)式中的 Hamiltonian. 因分子体系中无自由电子, 且无简并的轨道, 故一级微扰项 $\langle 0|\mathcal{H}^{(1)}|0\rangle$ 为零. 实际上我们只需要计算出微扰项中与 μB_0 成比例的项. 来自 $\mathcal{H}^{(2)}$ 的贡献为

$$\langle 0|\mathcal{H}^{(2)}|0\rangle = (e^2/2mc^2)\langle 0|(\mu B_0/r^3)(x^2 + y^2)|0\rangle \quad (3.12)$$

取 x, y 的方均值, 有 $x^2 + y^2 = 2r^2/3$, 并注意到量子力学中对全空间的积分为 $\int d\tau = \int 4\pi r^2 dr$ 即导出

$$\sigma_d = [e^2/(3mc^2)] \int 4\pi r \rho dr \quad (3.13)$$

此即等价于(3.6)式.

来自 $\mathcal{H}^{(1)}$ 的贡献为

$$\begin{aligned} & \langle 0 | \mathcal{H}^{(1)} | n \rangle \langle n | \mathcal{H}^{(1)} | 0 \rangle / (E_0 - E_n) \\ &= 2\mu B_0 \sum [\langle 0 | m_z | n \rangle \langle n | m_z / r^3 | 0 \rangle \\ &+ \langle 0 | m_z / r^3 | n \rangle \langle n | m_z | 0 \rangle] / (E_0 - E_n) \quad (3.14) \end{aligned}$$

即导出顺磁屏蔽项:

$$\sigma_p = \sum \frac{2[\langle 0 | m_z | n \rangle \langle n | m_z / r^3 | 0 \rangle + \langle 0 | m_z / r^3 | n \rangle \langle n | m_z | 0 \rangle]}{E_0 - E_n} \quad (3.15)$$

因为激发态能量 E_n 始终高于基态能量 E_0 , 所以 σ_p 与 σ_d 符号相反, 故称为顺磁位移.

Ramsey 理论是核磁屏蔽的量子化学计算的基础. 按照 Ramsey 的观点, 除质子外其它核的化学位移主要受顺磁项的影响. 事实也是这样. 例如碳原子, 在有机分子中的原子实电子为第一层轨道上的两个电子, 这两个 1s 电子对 ^{13}C 的化学位移的影响是不可能很大的. 影响 ^{13}C 化学位移的是第二层轨道上参与成键的 4 个电子. 它们离核的远近, 它们成键的类型对 ^{13}C 的化学位移具有决定性的影响.

但是 Ramsey 理论的应用却受到极大的限制. 例如在 (3.15) 式中, 人们无法了解激发态的能量 E_n , 也难以计算出电子轨道磁矩 m_z 以及电子与核之间距离的三次方作为算符时的交叉矩阵元. 于是, 人们对 Ramsey 公式 (3.15) 式进行了改造, 使之易于应用. 一种典型的改造是将 (3.15) 式拆成

三个因子

$$\sigma_p = \Delta E^{-1} \cdot \langle r^{-3} \rangle \cdot \sum Q \quad (3.16)$$

这就是所谓 Kaplus-Pople 理论. 式中 ΔE 为 (3.15) 式中分母的一种近似值, 它被认为对化学环境不敏感. $\sum Q$ 代表与轨道磁矩或与电子云密度有关的量, 也被认为在化学环境变化时变化不大. 只有 $\langle r^{-3} \rangle$ 才认为是影响化学位移的重要因素.

很显然, 从 (3.15) 式到 (3.16) 式的转化是不太容易使人接受的. 从数学上来说无法行得通, 顶多可以将 (3.16) 式称为受 (3.15) 式启发而发展起来的经验式. 但是对于化学家来说确实没有很好的办法来定量地计算化学位移, 因此就接受了这一种方法.

在实验中, 一个几乎对任何核都有效的规律是: 核外围的电子云密度越高, 核受到的 (正) 屏蔽就越大, 化学位移值就越小. 图 3.1 示出一个络合物分子经由逆检测获得的 ^1H - ^{13}C 二维化学位移相关谱, 横坐标是 ^1H 的化学位移, 纵坐标是 ^{13}C 的化学位移. 很清楚, ^{13}C 化学位移大时, 与其相连的 ^1H 化学位移也大. 虽然无严格的直线相关关系, 但是趋势是很明显的, 这很容易使人想起碳和氢的化学屏蔽具有相同的机制, 即电子云密度效应. 但是用 Ramsey 理论解释 ^{13}C 化学位移的电子云密度效应并不是直观的. 例如对 r^{-3} 的解释是这样的: 当核外电子云密度增大时, 电子云向外膨胀, 电子的平均有效半径 r 增大, r^{-3} 减小, σ_p 数值减小, 因而化学位移减小. 这种解释比较难理解, 也不符合 (3.16) 式中关于 $\sum Q$ 保持为常数的假设. 总之, 核磁共振化学位移的理论是不尽人意的.

在这种情况下, 对大多数化学家来说, 重视化学位移的

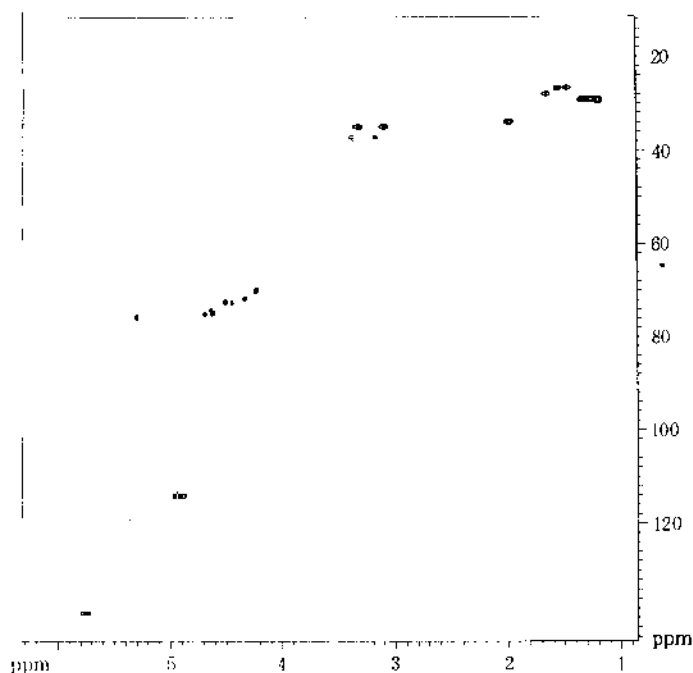


图 3.1 一个络合物分子的 ^1H - ^{13}C 二维相关谱,该谱本用于分子的结构分析,但此处是用于说明 ^1H 的化学位移与 ^{13}C 的化学位移具有相同的物理机制.在分子中,当碳原子上的电子云密度高时,与之相连的氢原子的电子云密度也高.而当 ^{13}C 受高密度的电子屏蔽有较小的化学位移值时,与之相连的 ^1H 也有较小的化学位移值.所有的 ^1H - ^{13}C 二维相关谱都显示出相同的正相关趋势

实验数据是更有意义的.

因此在实验中,人们积累了大量的经验规律或经验公

式，以利于谱的解析。在实际的化学应用中，都是根据这些规律和经验公式来指认谱峰的。对于不同的核，有具体的适用规律。归纳起来，包括如下一些方面：

① 取代基效应。吸电子基团使化学位移值增大，推电子基团使化学位移值减小。

② 电荷效应。正离子有较大的化学位移，负离子有较小的化学位移。

③ 价态效应。高氧化态有较大的化学位移，低氧化态有较小的化学位移。

④ 配位数效应。配位数小时有较大的化学位移，配位数大时有较小的化学位移。

所有这四种规律实质上都可归结于电子云密度效应。

以上理论的适用范围是定域电子，包括原子实电子和 σ 键电子。当一些有机分子中存在着大 π 键时，离域的 π 电子在磁场下形成环流。以苯分子为例，环流产生的附加磁场在环内与外磁场方向相反，在环外与外磁场平行（见图 3.2）。苯上的六个质子均处于环外，故它们感受到较大的顺磁附加磁场，从而获得较大的化学位移。根据同样的推测，可获知烯键，炔键对周围质子的影响。

在 NMR 的文献中，常用到其它一些术语。相当于化学位移值大的说法有：顺磁效应大，去屏蔽强，向低场位移，共振频率高。

最后说一说 NMR 定标的问题。该问题在氢谱中十分重要。实验中有时找不到合适的内标，常常在不改变场频联锁且不改变偏置值的情况下测若干谱，然后比较它们的化学位移值，即所谓绝对频率法。绝对频率法实际上与外标方法是等价的。对于化学位移范围十分大的杂核，有时可以这样

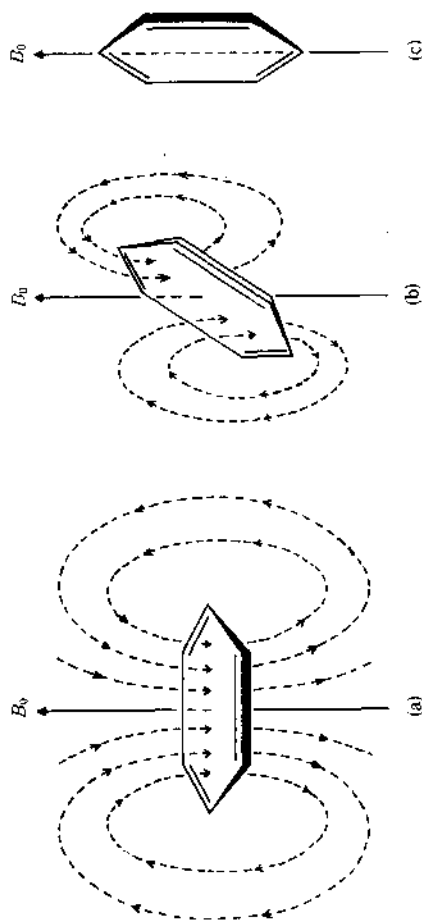


图 3.2 苯分子的 π 电子环流示意图。(a) 当苯环面垂直于外磁场时, π 电子离域并作绕磁力线的环运动, 因而产生一附加磁场, 该磁场在环内与外磁场方向相反(抗磁), 在环外与外磁场平行(顺磁)。(b) 当苯环面与外磁场方向取较小夹角时, 有强度较小的环流, 因而附加磁场也小。(c) 当苯环面平行于外磁场时, 无环流, 也无附加磁场。考虑到苯分子在溶液中的无规则运动, 对所有取向取平均, 可知有净的附加磁场效应, 它对环外质子可产生 δ 4ppm 的顺磁性电场位移

做。但对于氢谱，这样做的结果是不可靠的。

准确的化学位移值应该用内标来确定。如果用外标则需用下述公式校正：

$$\delta = \delta_{\text{obs}} - (2\pi/3)(3\cos^2\beta - 1)(\chi_{\text{sam}} - \chi_{\text{ref}}) \quad (3.17)$$

式中 β 为静磁场方向与样品管方向的夹角。

(3.17)式称为磁化率校正公式，式中的 $(2\pi/3)(3\cos^2\beta - 1)$ 称为方向因子。当 $\beta=0$ 时，样品管与静磁场平行，此时的静磁场称为平行场。超导磁场大都属于这种情况。当 $\beta=\pi/2$ 时，样品管与静磁场垂直，此时的静磁场称为垂直场，电磁铁和永磁铁大都属于这种情况。若参考标准与样品的磁化率之差为正（如顺磁体系，见第八讲），则在平行场时 $\delta_{\text{obs}} > \delta$ ，在垂直场时 $\delta_{\text{obs}} < \delta$ 。在 $\beta=54.73^\circ$ 的魔角（见第二十讲）条件下， $\delta_{\text{obs}} = \delta$ 。

(3.17)式的导出要用到样品为无穷长柱形介质的假定。设样品管相对于外磁场夹角为 β （图 3.3）， B_0 可分解为 $B_0^\perp$ 和 $B_0^\parallel$ 的矢量和：

$$B_0^\perp = B_0 \sin\beta \quad (3.18a)$$

$$B_0^\parallel = B_0 \cos\beta \quad (3.18b)$$

样品作为磁导率为 μ 的置于磁场中的一种介质，其内部的磁场是与空气中的外磁场 B_0 不相等的，我们记为 B ，它也分解成 $B^\perp$ 与 $B^\parallel$ 。根据电磁场理论，易得知

$$B^\perp = 2B_0^\perp / (1 + \mu) \approx (1 - 2\pi\chi) B_0^\perp \quad (3.19a)$$

$$B^\parallel = B_0^\parallel \quad (3.19b)$$

由此可看到样品内磁场的方向和数值都与外磁场不相等。因为

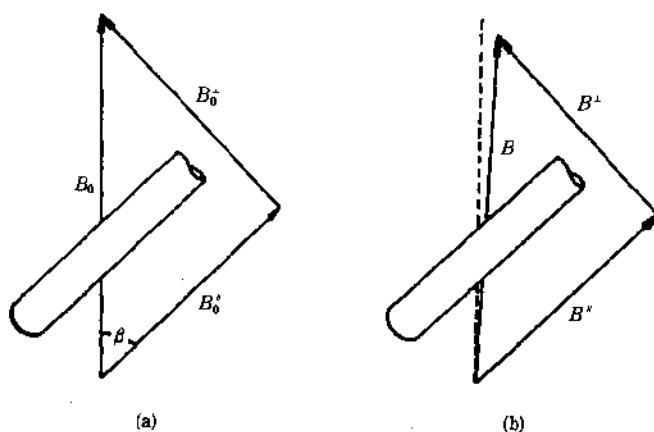


图 3.3 样品管内外磁场分解合成示意图。(a)静磁场 B_0 的分解。(b)样品管内磁场 B 的合成。由于受到磁化率的影响,样品管内的合成磁场在数值和方向上都与外磁场不同。但在一般情况下,磁化率是非常小的,所以内外磁场的差异非常小。图中为明显有意夸大了这种差异

$$B^2 = (B^\perp)^2 + (B^\parallel)^2 \quad (3.20)$$

将(3.18)和(3.17)各式代入,作一级近似处理,可得到

$$B = (1 - 2\pi\chi\sin^2\beta)B_0 \quad (3.21)$$

但是核所感受到的磁场还要受到所谓“Lorentz 空腔”的修正。按照这一假说,每一核都处于一无穷小空腔内部。这些无穷小真空腔的存在并不影响溶液介质的连续性和溶液中磁场的均匀性。但这一空腔相对于核的体积又是无穷大。因此空腔内部为一真空,空腔外部为无穷介质。可以求得对核起作用的有效场为

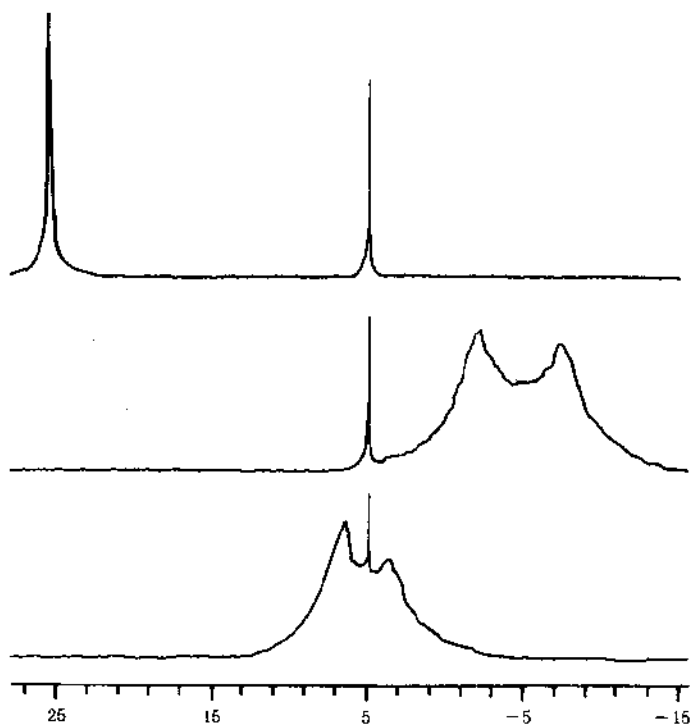


图 3.4 含有 DyCl_3 (浓度为 0.1 mol) 的水溶液的 ^1H NMR 谱, 图中位于 5 ppm 的峰来自毛细管中的 HDO. 上图: 于 XL-200 超导磁铁 (平行场) 获得, H_2O 峰位于 25 ppm 处. 中间: 于 WP-80 电磁铁谱仪上 (垂直场) 获得, H_2O 峰位于 -5 ppm 处. 下图: 于 XL-200 谱仪上用魔角探头获得, H_2O 与 HDO 峰重合. 中、下二图中 U 形峰来源于内外管显著的磁化率差异

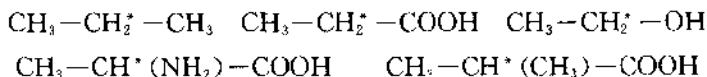
$$B_{\text{eff}} = [1 - (4\pi\chi/3)]B_0 \quad (3.22)$$

这样便可获得(3.17)式。

Lorentz 空腔的假说并不离奇，事实上(3.17)式已经得到实验的验证。图 3.4 示出 0.1 mol 浓度的 DyCl_3 水溶液中 ^1H 峰的化学位移。位于 5 ppm 的是装在毛细管中的用作外标的水峰，我们看到样品中的水峰在 β 取不同角度时有相差很大的 δ_{obs} 值，完全符合(3.17)式。至于谱峰线形，涉及到另一电磁场问题。限于篇幅，本书不作介绍。

讨论与思考

3.1 考虑如下分子中 CH_2^* 和 CH^* 周围的化学环境，按其化学位移值从大到小排列下列化合物：



* 3.2 考察下面二种化合物中的 $^{13}\text{C}^*$ ，



(I) 中的四对价电子位于 C^* 和 CH_3 之间，(II) 中三对价电子在 C^* 和 CH_3 之间，一对价电子在无穷远处。它们的化学位移分别为：(I) 31.4 ppm，(II) 335.7 ppm。试讨论：(i) 哪个化合物中 C^* 的电子云密度最大？(ii) 将无穷远处的一对价键电子考虑在一起，哪一个化合物中的 C^* 核外的电子云半径更大？

* 3.3 Ramsey 从电子的 Hamiltonian 出发，导出了核的磁屏蔽公式。能否从核的 Hamiltonian 出发，导出核的磁

屏蔽公式？

3.4 顺磁体系的磁化率一般要大大大于抗磁体系的磁化率，因此当样品中含有顺磁物质时，采用外标是难以准确确定化学位移的。若 $(\chi_{\text{sam}} - \chi_{\text{ref}}) = 20 \text{ ppm}$ ， $\delta = 5 \text{ ppm}$ ，请计算在超导仪器和电磁铁仪器中所观测到的化学位移。

第四讲 自旋-自旋耦合

关键词：间接耦合，自旋劈裂，弱耦合谱，强耦合谱，Kaplus 经验公式

NMR 谱中的自旋-自旋耦合具有十分重要的意义，因为它是利用 NMR 确定分子拓扑结构的依据。

先看一个十分简单的例子(图 4.1)：乙基苯中的乙基质子谱两组峰的峰面积比为 3 : 2，而谱峰数分别为 3 和 4，三重峰的强度比为 1 : 2 : 1，四重峰的强度比为 1 : 3 : 3 : 1。对这种谱的简明解释是：甲基的三个质子有四种自旋组态，其中有二种组态是三重简并的。

$$\begin{array}{ccc} & aaa & \\ \alpha\alpha\beta & \alpha\beta\alpha & \beta\alpha\alpha \\ \alpha\beta\beta & \beta\alpha\beta & \beta\beta\alpha \\ & \beta\beta\beta & \end{array} \quad (4.1)$$

这四种不同的自旋组态对邻近的 CH_2 质子产生了不同的化学位移影响，因此 CH_2 峰劈裂成 4 重。又因上述组态有二种是三重简并的，故这四重峰的强度比为 1 : 3 : 3 : 1。这是典型的弱耦合网络(记为 A_2X_3)谱，其自旋劈裂各峰的强度比为以邻近核数目为指数的二项式展开式系数比。当然这种强度规则只适合于 $I=1/2$ 核。

用量子力学的简单计算可得到更清楚的解释。为简单起

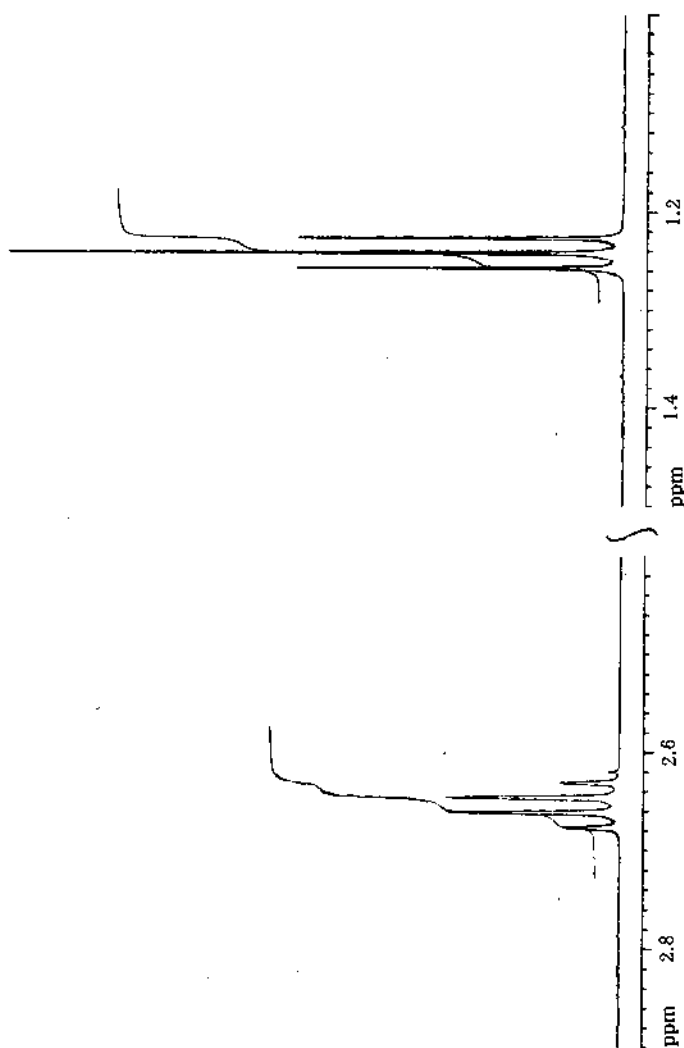


图 4.1 乙基中乙基的 ^1H NMR谱. 位于 1.24 ppm 处的甲基与位于 2.66 ppm 处的亚甲基的积分比为 3 : 2. 甲基质子受亚甲基三个质子的耦合而分裂成 1 : 2 : 1 的三重峰, 亚甲基受甲基三个质子的耦合而分裂成 1 : 3 : 3 : 1 的四重峰

见,我们只计算弱耦合 AX 系统的四条峰. 当 AX 系统中 A 核和 X 核之间存在自旋-自旋耦合时, Hamiltonian 可写为:

$$\mathcal{H} = -\delta_A I_{Ax} - \delta_X I_{Xx} + J_{AX} I_A \cdot I_X \quad (4.2)$$

式中 δ_A , δ_X , J_{AX} 均以赫兹为单位. 对于弱耦合系统, 耦合项展开后只须取久期项 $J_{AX} I_{Ax} I_{Xx}$. 这样便得到如下四个能级:

$$\begin{aligned} \textcircled{1} &= |\alpha\alpha\rangle: -\delta_A/2 - \delta_X/2 + J/4 \\ \textcircled{2} &= |\alpha\beta\rangle: -\delta_A/2 + \delta_X/2 - J/4 \\ \textcircled{3} &= |\beta\alpha\rangle: \delta_A/2 - \delta_X/2 - J/4 \\ \textcircled{4} &= |\beta\beta\rangle: \delta_A/2 + \delta_X/2 + J/4 \end{aligned} \quad (4.3)$$

分别计算 A 核和 X 核的跃迁能, 得到

$$\begin{aligned} \text{A 核: } \textcircled{1} \rightarrow \textcircled{3} & \delta_A - J/2 \\ & \textcircled{2} \rightarrow \textcircled{4} \delta_A + J/2 \\ \text{B 核: } \textcircled{1} \rightarrow \textcircled{2} & \delta_X - J/2 \\ & \textcircled{3} \rightarrow \textcircled{4} \delta_X + J/2 \end{aligned} \quad (4.4)$$

于是每一核都可观测到二个跃迁.

要计算跃迁强度, 须写出微扰算符

$$\begin{aligned} \mathcal{H}_1(t) &= -\gamma h (I_A + I_X) \cdot B_1 \exp(-i\omega t) \\ &= -\gamma h (I_{Ax} + I_{Xx}) B_1 \exp(-i\omega t) \end{aligned} \quad (4.5)$$

跃迁矩阵元(参看第一讲)

$$\mathcal{H}_{ki} = \langle \psi_k | \gamma h (I_{Ax} + I_{Xx}) B_1 | \psi_i \rangle \quad (4.6)$$

的平方即为跃迁幅度. 根据计算, 可知 4 条谱线的强度相等.

但是强耦合的情形要复杂得多, 在强耦合的情况下, 二自旋系统表示为 AB 系统. (4.2) 式中的耦合项展开后, 非久期

项 $I_{Ax}I_{Bx} + I_{Ay}I_{By}$ 不能忽略, 它们使得 $|\alpha\beta\rangle$ 和 $|\beta\alpha\rangle$ 态产生混合, 产生新的波函数和能级, 从而使劈裂后的 4 条谱线的位置和强度依耦合常数 J 的大小发生变化. 能够证明, 对 AB 系统, 4 条谱线的位置和强度为:

	谱线位置	相对强度
A 核: ①→③	$\Delta + (1/2)(\delta_A + \delta_B) - J/2$	$1 + \sin 2\theta$
②→④	$\Delta + (1/2)(\delta_A + \delta_B) + J/2$	$1 - \sin 2\theta$
B 核: ①→②	$-\Delta + (1/2)(\delta_A + \delta_B) - J/2$	$1 + \sin 2\theta$
③→④	$-\Delta + (1/2)(\delta_A + \delta_B) + J/2$	$1 - \sin 2\theta$

(4.7)

其中

$$\Delta = (1/2)[(\delta_A - \delta_B)^2 + J^2]^{1/2} \quad (4.8a)$$

$$\sin 2\theta = J/[J^2 + (\delta_A - \delta_B)^2]^{1/2} \quad (4.8b)$$

我们看到, 与弱耦合的 AX 系统相比, 谱线位置和相对强度都发生了很大的变化. 以上计算方法原则上可以推广到任何强耦合系统. 但是当耦合网络较大时, 计算量就非常可观了.

强耦合和弱耦合的区别是以 $\Delta\delta$ 和 J 的相对大小为判别的. 若 $|\Delta\delta| \gg J$, 则为弱耦合, 反之为强耦合. 弱耦合谱与强耦合谱的直观区别是看看由自旋劈裂产生的多重峰是否符合二项式系数比, 符合的为弱耦合谱, 反之为强耦合谱. 强耦合的情形在弱场 NMR 中十分常见. 即使在 600 MHz 的强场 NMR 中, 糖环上的质子, 取代苯环上的质子仍然以强耦合的形式出现. 要想获得化学位移和耦合常数的信息, 须借助计算机的拟合. 在实验室中有一个常用的样品是邻二氯苯, 其 AA'BB' 系统给出十分有代表性的强耦合谱 (见图 4.2),

该谱中的所有峰的位置和相对强度都能精确地计算出来。至于异核耦合，可以说 100% 都是弱耦合系统。

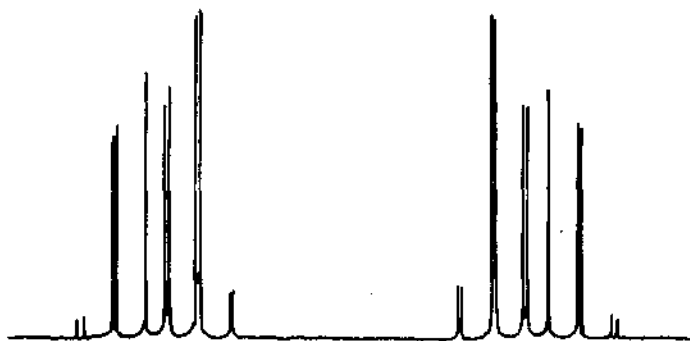


图 4.2 在 200 MHz 磁场强度的谱仪上测得的邻二氯苯的 ^1H 谱，在邻二氯苯分子中，有四个 ^1H 组成 $\text{AA}'\text{BB}'$ 系统，在不到 0.3 ppm 的区域内出现 22 条峰，所有跃迁和强度都可精确计算出来。当磁场强度升高时，谱峰结构会变得简单，但在目前可资利用的谱仪上，仍然属强耦合谱

在 ^1H 谱中，典型的三键耦合值为 7—10 Hz。 ^1H — ^{13}C 单键耦合值为 130—160 Hz。这些量值的概念在实用中是很有用的。

自旋-自旋耦合常数亦可通过量子力学进行计算，基本理论框架也是 Ramsey 建立的。但这种计算因应用价值不大而变得不重要。不过理论上的一个重要结论是耦合常数的大小与二核的旋磁比的乘积成正比。根据这一点，很容易验证同位素的旋磁比。图 4.3 是普通氯仿和氘代氯仿混合物的未去耦 ^{13}C 谱。由 ^1H 产生的 1:1 一对耦合峰显示出 215 Hz 的耦合常数，而由 ^2D 产生的 1:1:1 三个耦合峰给出的耦合常数为 33 Hz，正好符合这两种同位素旋磁比的比例。

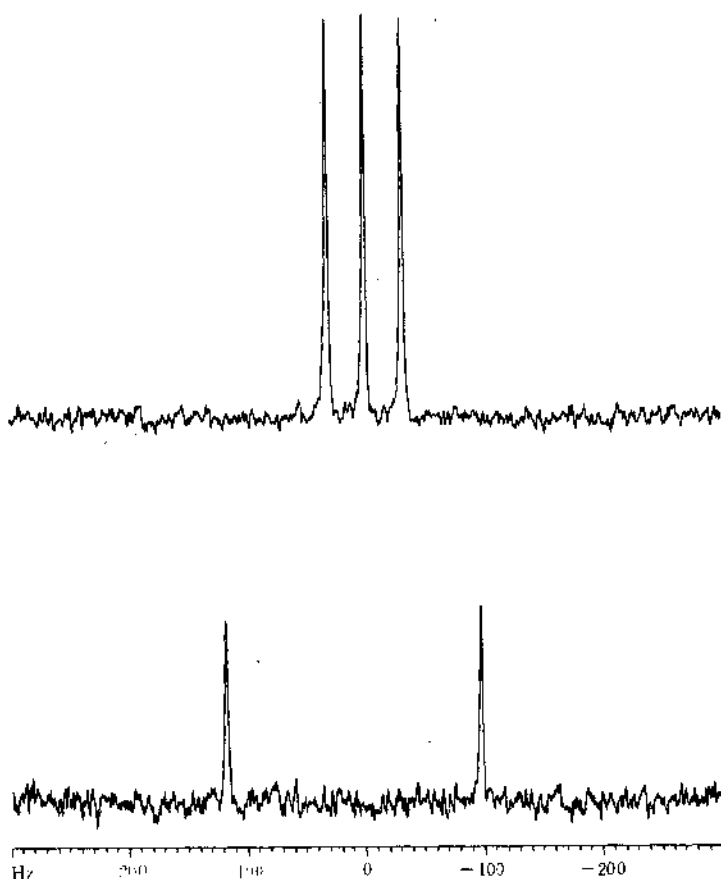


图 4.3 氘代氯仿(上图)和普通氯仿(下图)的未去耦 ^{13}C 谱,氘代氯仿的三条峰来自 ^2D 对 ^{13}C 的耦合,耦合常数为 215Hz.普通氯仿的一对峰来自 ^1H 对 ^{13}C 的耦合,耦合常数为 33Hz.二种耦合常数之比正好为氘与氢的旋磁比之比。

在自旋耦合的量子力学计算逐渐不被人注意时, 一个关于质子三键耦合常数的半经验公式即 Kaplus 公式

$$J = A + B\cos\Phi + C\cos^2\Phi \quad (4.9)$$

成为推测分子空间结构的重要依据, 式中 Φ 为 H—C—C—H 的二面角. 例如具有椅式结构的环己烷类化合物, 同样是相隔三个化学键, 二个直立的质子之间的耦合常数为 10—15 Hz 而直立与平伏质子间的耦合常数仅为 2—5 Hz, 这是对 Kaplus 公式的极好验证. 因此, NMR 谱可以直接用于推测刚性分子的立体化学.

J 耦合作用是通过分子中的共价键上的键电子传递的, 因而又称为间接耦合作用. 以 $H_1-C_1-C_2-H_2$ 的三键质子耦合为例, H_1 先与 C_1-H_1 间的电子对产生 Fermi 接触作用, 该作用通过 C_1 核外 sp^3 杂化轨道上的电子的离域运动传递给 C_2-H_2 键电子, 使得 H_2 质子获得额外的作用能(耦合能). 键电子的离域作用越强, 耦合作用也越强. 例如共轭有机分子的 H—H 耦合可越过 8 至 9 个化学键仍在可观测范围内.

J 耦合是现代 NMR 技术能够发挥其优越性的基础条件之一, 尤其重要的是 $^{13}\text{C}-^1\text{H}$ 耦合常数. 绝大多数有机化合物的单键 $^{13}\text{C}-^1\text{H}$ 耦合常数都在 130—160 Hz 之间. 大自然所给定的这种条件使得科学家就能够从中选择一个中介的耦合常数, 如 145 Hz, 使得核在旋进 3.45 ms 之后, 由 J 耦合所贡献的相位正好达到 $\pi/2$, 偏离程度不会大于 10%. 因此各种脉冲序列便蓬蓬勃勃发展起来, 并在有机分子的结构解析中得到了最大范围的应用.

在(4.4)式中讨论 AX 核的跃迁时, 我们已暗示, ②→③

的零量子跃迁和①→④的双量子跃迁是检测不到的,这是因为,多能级体系中的跃迁选择定则与二能级的选择定则 $\Delta m = \pm 1$ 是相同的. 这可以很容易地予以证明, 根据(1.9)式, I_x 由升降算符 I^+ 和 I^- 组成. 当我们将(4.3)式中的波函数代入(4.6)式时, 就会得到 $\mathcal{H}_{23} = \mathcal{H}_{14} = 0$.

讨论与思考

4.1 计算弱耦合 AX_2 系统 5 条谱线的跃迁位置和相对强度.

4.2 对强耦合 AB 系统, 求证(4.8)式中所列的跃迁位置和相对强度.

4.3 试根据(4.7)式和(4.8)式, 证明当 $(\delta_A - \delta_B)^2 \gg J^2$ 时, (4.7)式中的谱线位置变成(4.4)式, 并且相对强度均为 1.

4.4 考察下面三个分子中的 C—H 单键耦合常数 (Hz) 和键 sp 杂化类型

	耦合常数	键杂化类型
C_2H_6	125	sp^3
C_2H_4	157	sp^2
C_2H_2	248	sp

说明为什么化学键中 s 电子所占的成分越多, 耦合常数就越大.

第五讲 核磁弛豫

关键词：自旋-晶格(纵向)弛豫，自旋-自旋(横向)弛豫，相关时间，功率谱密度，无规涨落局部场，极窄条件

弛豫是一个广泛使用的概念，在能级分裂的量子力学系统中，弛豫可理解为粒子受到激发之后，以非辐射的方式从激发态回到基态而达到 Boltzmann 平衡的过程，此过程中能量的交换是通过热能进行的。

在 Bloch 矢量模型中，磁化强度的弛豫由纵向弛豫和横向弛豫表征。纵向弛豫表示核自旋体系沿静磁场方向(纵向)建立磁化强度的过程，横向弛豫表示受激发的磁化强度在垂直于静磁场的方向(横向)上消失的过程。

两种弛豫时间常数 T_1 和 T_2 已唯象地出现在 Bloch 方程中(见第二讲)。若初始条件为 $M_z(t=0)=M_0\cos\theta_0$ ， $M_y(t=0)=M_0\sin\theta_0$ ，则根据 Bloch 方程，可知磁化强度各分量随时间的变化关系由(2.10)各式表示，其中 T_1, T_2 作为衰减常数出现。这些关系式即为测量 T_1, T_2 的实验原理。

T_1 过程之所以称为自旋-晶格弛豫，是因为自旋体系在建立(或恢复) z 方向的磁化强度以使体系达能量最低时，要将自身的能量通过热能的形式传递给周围的环境(习惯上称为晶格)。而 T_2 过程的能量交换却在自旋体系的内部进行。设磁化强度在 $t=0$ 时位于 xy 平面。磁化强度是各别自旋磁矩的矢量和。在无规涨落的局域磁场的作用下，各个自旋磁

矩获得(或者失去)的能量不尽相同,因此旋进的频率便有快有慢,导致在 xy 平面上的散相.这可以看成是一部分自旋将能量传给了另一部分自旋,使对方的旋进加快而自身却较慢慢地旋进.如果用“跃迁”来描述这一过程,相当于一个自旋发生吸收跃迁的同时,另一跃迁便发生了发射跃迁(flip-flop过程),能量在自旋内部是守恒的.因此,便有了自旋-自旋弛豫这一名称.这两种弛豫都是不可逆的热力学过程.与此相反,由射频场和静磁场的非均匀度引起的弛豫(本质上是散相,但习惯上也称为弛豫)却是可逆的.这将在第七讲“自旋回波”中详细介绍.

尽管 T_1 , T_2 的宏观机制看来有区别,但微观机制却可以统一描述.设在旋转坐标系中有无规涨落磁场

$$\mathbf{B}^*(t) = (B_x^*, B_y^*, B_z^*), \quad (5.1)$$

使得自旋磁化强度 $\mathbf{M}$ 按下述经典的微分方程运动

$$dM_x/dt = \gamma(M_y B_z^* - M_z B_y^*) \quad (5.2a)$$

$$dM_y/dt = \gamma(M_z B_x^* - M_x B_z^*) \quad (5.2b)$$

$$dM_z/dt = \gamma(M_x B_y^* - M_y B_x^*) \quad (5.2c)$$

则可以证明:

$$1/T_1 = [\overline{B_x^{*2}} + \overline{B_y^{*2}}][\tau_c/(1 + \omega_0^2 \tau_c^2)] \quad (5.3)$$

$$1/T_2 = \tau_c \overline{B_x^{*2}} + (1/2)[\overline{B_x^{*2}} + \overline{B_y^{*2}}][\tau_c/(1 + \omega_0^2 \tau_c^2)] \quad (5.4)$$

式中 τ_c 称为相关时间. (5.2)和(5.3)式说明,纵向弛豫只与无规场的横向分量有关,而横向弛豫与纵向和横向分量都有关系.

有一种常见的情形,称为极窄条件.即 $\omega_0 \tau_c \ll 1$. 这是一

般稀的、非粘性溶液都能满足的条件。通常的有机溶剂中， $\tau_c \sim 10^{-12} \text{s}$ ，在这种情况下， B^* 为各向同性，

$$\overline{B_x^{*2}} = \overline{B_y^{*2}} = \overline{B_z^{*2}} = \overline{B^{*2}}/3 \quad (5.5)$$

即有

$$1/T_1 = 1/T_2 = (2/3)[\tau_c/(1 + \omega_c^2 \tau_c^2)] \overline{B^{*2}} \quad (5.6)$$

相关时间 τ_c 是对无规涨落场 $B^*(t)$ 相关性的统计描述。假设 $B^*(t)$ 的起源是偶极子的场，在确定的某一时刻，可写出

$$B^* = [3(\mu \cdot r)r/r^3] - (\mu/r^3) \quad (5.7)$$

式中 μ 为核近旁沿静磁场方向取向的某一偶极子。在溶液中，由于分子的翻滚，矢径 r 的方向随时间无规地变化，因此 r 是时间的随机函数。由于分子的翻滚是无规的，因此 B^* 对时间的平均值为零。但其平方平均值并不为零。对这种无规涨落物理量的最好描述是采用相关函数。 B^* 的自相关函数记为：

$$G(\tau) = \overline{B^*(t+\tau)B^*(t)} \quad (5.8)$$

它量度了物理量 B^* 在 t 时刻与 $t+\tau$ 时刻的相关性。尽管在 (5.8) 式中出现了时间变量 t ，但是 $G(\tau)$ 不是 t 的函数，而只是 τ 的函数，当分子运动非常快时，相关性很差， τ 稍长一些就无相关性了，即 $G(\tau)$ 值衰减很快。当分子运动很慢时， τ 较长仍存在相关性，即 $G(\tau)$ 值衰减很慢。在最简单的情形， $G(\tau)$ 可用指数表示：

$$G(\tau) = \overline{B^{*2}} \exp(-|\tau|/\tau_c) \quad (5.9)$$

相关性的 大小就用时间常数 τ_c 来度量, 称为相关时间. (5.9) 式的 Fourier 变换称为功率谱密度函数. 因 $G(\tau)$ 是一个偶函数, 它的 Fourier 变换只存在实部.

$$\begin{aligned} J(\omega) &= \int_{-\infty}^{\infty} G(\tau) \exp(i\omega_0 \tau) d\tau \\ &= \overline{B^{*2}} \cdot \tau_c / (1 + \omega_0^2 \tau_c^2) \end{aligned} \quad (5.10)$$

在从 (5.2) 各式到 (5.3) 和 (5.4) 式的计算过程中, 正好用到了 (5.10) 式.

核磁弛豫具有许多不同的机制. 偶极-偶极相互作用是最重要的一种. 此外还有四极弛豫机制, 化学位移各向异性机制等等. 这些机制是用 (5.6) 式中的 $\overline{B^{*2}}$ 的不同的形式表示出来的. 下面各式分别适用于极窄条件下偶极、四极和化学位移各向异性的弛豫:

$$\overline{(B^{*2})}_{dd} = \text{const} \cdot (\gamma_1 \gamma_2 / r^3)^2 \quad (5.11)$$

$$\begin{aligned} \overline{(B^{*2})}_{qp} &= \text{const} \cdot (2I+3) / [I^2(2I-1)] \\ &\quad \cdot [e^2 q_v Q / \hbar]^2 [1 + \eta^2 / 3] \end{aligned} \quad (5.12)$$

$$\overline{(B^{*2})}_{ua} = \text{const} \cdot (\gamma B_0 \Delta \sigma)^2 \quad (5.13)$$

以上关于核磁弛豫的经典理论给出了比较简明的物理图像. 但是, 当讨论到具体问题, 核磁弛豫的理论是相当复杂的. 在从事关于弛豫的研究时, 应对所用的公式小心从事. 我们研究弛豫, 或者说通过弛豫来研究化学问题, 不管用多么复杂的表达式, 重要的是要善于区别是与结构有关的因子 $\overline{B^{*2}}$ 在变化, 还是与动态有关的因子 τ_c 在变化.

在研究弛豫时, 相关时间 τ_c 是一个很重要的物理概念. 图 5.1 是 Bloembergen 获得的 T_1 , T_2 与 τ_c 的关系图, 它与

(5.3), (5.4)式是一致的. 从该图中可以看出, T_2 单调地随 τ_c 下降, 而 T_1 则在 $\omega_0 \tau_c = 0$ 处出现极小点. 当 $\omega_0 \tau_c \ll 1$ 时, T_1 与 T_2 相等. 当 $\omega_0 \tau_c > 1$ 时, T_1 随 τ_c 增长, 而 T_2 继续减小. 因此对于粘性样品或固体样品, τ_c 很大, T_1 很长而 T_2 很短.

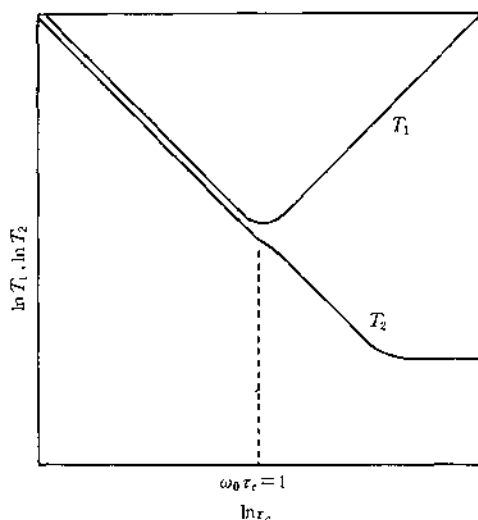


图 5.1 弛豫时间 T_1, T_2 , 与相关时间 τ_c 的关系图, T_2 随 τ_c 的增大而单调下降, 而 T_1 的变化在 $\omega_0 \tau_c = 1$ 处有一极小点

注意, 随着磁场强度的提高, T_1 - τ_c 曲线的极小点要向左移动, 换句话说, 在弱场中满足极窄条件的 NMR 体系, 在强场中便不一定满足了. 而满足还是不满足极窄条件, 对于从实验结果推测分子的运动状况至关重要. 在第十五讲中还要讨论这个问题.

使人感到困难的是，在一个复杂的分子体系中，处于不同化学环境的核往往具有不相同的相关时间，亦即同一分子中可以有多个相关时间，甚至不同弛豫机制的相关时间也可能不同。在这种情况下，要想一个一个地把所有相关时间都确定出来，在目前来说是不可能的。

根据(2.10)式，可以设计出各种脉冲序列来测定弛豫时间。对于 T_1 ，最常用的是二脉冲序列

$$\text{delay} - \theta - \tau - (\pi/2) - \text{FID} \quad (5.14)$$

其中 τ 为变量。当 θ 为 π 脉冲时，该序列就称为反转-恢复序列。当 θ 为 $\pi/2$ 时，就称为饱和和恢复法（实际上为饱和恢复法中的一种），因为单个的 $\pi/2$ 脉冲可以使自旋系统的上下能级粒子占有数相等，亦即达到了饱和。如下三种办法也是常用的饱和方法：①连续波照射。其机制是利用射频场的不均匀性迫使磁化强度在章动过程中快速散相而达到饱和。该方法只适合于单个信号。②用间隔依次递减的一系列 90° 脉冲。开始时脉冲的间隔要大大大于 T_2 ，到最后时，要小小于 T_2 ，其饱和机制实际上是单个 90° 脉冲与连续波照射机制的结合。该方法的优点是可以用于饱和多个核。③一个 90° 脉冲后加一梯度场（见第十七讲），也可以达到有效的饱和。无论用反转恢复法还是用饱和恢复法，最后都是将所测量到的信号强度代入到(2.10c)式中去进行计算。如果 M_0 和 θ 都能准确测定，那么计算就很简单，否则就须进行拟合。只要时延 delay 长到足以使自旋体系完全恢复平衡， θ 的精确程度及 τ 的选择都不会影响拟合结果的精度。但当时延不足够长时，用二脉冲方法得到的结果精度就要受影响。在这种情况下可采用其它饱和手段，时延可以设置得很短而精度也得到保证。在

实验中,不能用(2.10)式进行单指数拟合是常见的事情.在这种情况下,就得用多指数进行拟合,而这时的弛豫机制就可能非常复杂.

假如静磁场是均匀的, T_2 的测量可以直接根据 FID 的衰减速率按(2.10)式计算.但是静磁场的不均匀度是很可观的.在仔细匀场之后,(2.13)式中与不均匀度直接有关的 T_2' 仍然可以短到一二百毫秒.这就严重影响到 T_2 较长的核弛豫的测量.幸好由不均匀场引起的弛豫是热力学的可逆过程,当采用自旋回波及 CPMG 方法(见第七讲)时,就能将不均匀度的影响消除掉.

弛豫总是与谱线增宽相联系的,而在各种谱线增宽机制中,必须区别均匀增宽和非均匀增宽两类机制. NMR 信号总是有一定宽度的,表观上覆盖着一定的频率.所谓均匀增宽,是指在整个信号中,只存在着单一的频率.例如由本征 T_2 , 包括偶极、四极和化学位移各向异性等弛豫机制所引起的谱线增宽效应,都属于均匀增宽,它反映的是谱线的自然线宽.所谓非均匀增宽,是指整个信号是由不同频率的分量所组成的,例如在不均匀磁场条件下所获得信号就是如此.在固体 NMR 实验中(见第二十讲),区别这两种增宽机制是很重要的.

讨论与思考

5.1 关于 T_1 的实验测定,已经发展出了许多序列.最常用的有反转-恢复法,脉冲序列如下为(5.14)式,其中 $\theta = \pi$,试用矢量模型进行分析,计算(1) FID 幅度为零时的 τ 值;(2) 当 $\tau = T_1, 2T_1, 3T_1, 4T_1, 5T_1, 6T_1, 7T_1$ 时, M_x 与 M_0 的比值.

5.2 在研究弛豫时,分清楚体系是在极窄范围之内还是之外十分重要. 请参考 T_1 , T_2 - τ_c 图,讨论当分子(或链段)的运动变快时, ^{13}C 的弛豫速率变快还是变慢(分极窄范围之内和之外两种情形讨论).

* 5.3 ^{13}C 的弛豫机制主要为偶极, ^{14}N 的弛豫机制主要为四极,试以 $\text{CH}_3\text{CH}(\text{NH}_2)\text{COOH}$ 分子为例,讨论同一分子中偶极弛豫的相关时间和四极弛豫的相关时间是否相等,为什么?

5.4 如果发现弛豫速率与磁场强度有关,是什么机制在起作用?

第六讲 偶极和四极相互作用

关键词：偶极耦合，四极耦合，久期项，核电四极矩，电场梯度，主轴坐标系

在第四讲中已经讨论了 NMR 中最为重要的一种相互作用：经由键电子传递的自旋-自旋间接耦合作用。除此之外，还有另外两种相互作用在 NMR 中也是极为重要的，它们是偶极-偶极相互作用和四极相互作用。

核自旋常常不是孤立存在的。如果某一核自旋附近存在着另外一种自旋，两自旋间就必然存在着偶极-偶极相互作用。由于是通过空间直接进行作用而不需要什么介质，因此又称为直接耦合作用。

一个磁偶极在空间的磁场可以用(5.7)式描述。于是二自旋的磁偶极间的相互作用 Hamiltonian 就可写为

$$\mathcal{H}_d = \gamma_1 \gamma_2 \hbar^2 \mathbf{I}_1 \cdot \mathbf{D} \cdot \mathbf{I}_2 \quad (6.1)$$

其中 $\mathbf{D}$ 为偶极张量，它是一个对角元之和为零的无迹张量：

$$\mathbf{D} = r^{-3} \begin{bmatrix} 3x^2 - r^2 & 3xy & 3xz \\ 3xy & 3y^2 - r^2 & 3yz \\ 3xz & 3yz & 3z^2 - r^2 \end{bmatrix} \quad (6.2)$$

展开(6.1)式并变换成球极坐标后，可组合成为所谓的偶极 ABC 六项：

$$\mathcal{H}_d = (\gamma_1 \gamma_2 \hbar^2 / r^3) (A + B + C + D + E + F) \quad (6.3)$$

其中

$$\begin{aligned} A &= I_{1z} I_{2z} (1 - 3 \cos^2 \theta) \\ B &= (-1/4) (I_1^+ I_2^- + I_1^- I_2^+) (1 - 3 \cos^2 \theta) \\ C &= (-3/2) (I_1^+ I_{2z} + I_{1z} I_2^+) \sin \theta \cos \theta \exp(-i\phi) \\ D &= (-3/2) (I_1^- I_{2z} + I_{1z} I_2^-) \sin \theta \cos \theta \exp(i\phi) \\ E &= (-3/4) I_1^+ I_2^+ \sin^2 \theta \exp(-2i\phi) \\ F &= (-3/4) I_1^- I_2^- \sin^2 \theta \exp(2i\phi) \end{aligned} \quad (6.4)$$

这之中只有一项可以与 Zeeman 项相对易, 即为 A 项, 称为久期项. 所有项都是极坐标 θ, ϕ 的函数.

用球极坐标表示有一个好处, 那就是从算符可直观地看出各项的物理意义. 如 A 项仅包括 z 分量, 它是不能导致跃迁的, 其作用是与定态微扰有关的能级分裂. 其它各项与能级跃迁有关, B 项可与零量子相联系, C, D 项与单量子跃迁有关, 而 E, F 项则涉及到双量子跃迁.

偶极相互作用明显地造成了能级的增宽. 以久期项为例, 当 I_1 与 I_2 之间有偶极耦合且 $I_2 = 1/2$ 时, I_1 的跃迁一分为二, 当有 n 个不等价自旋磁矩在近旁时, I_1 的跃迁数增至 2^n . 当系统中的分子不呈有序排布时 (非晶态), θ 角可以任意, 于是 I_1 的跃迁被分裂成数不清的跃迁而成为一条非常宽的谱带. 这就是固体谱中所观察到的现象.

可是在液体中, 分子的无规翻滚运动的速率 ($\sim 10^{12} \text{s}^{-1}$ 亦即分子相关时间的倒数), 比 NMR 的共振频率 ω ($\sim 10^8 \text{s}^{-1}$) 快得多. 这相当于核自旋对射频电磁波的响应速率跟不上分

子的翻滚,于是我们在进行核磁共振的观测时,只能看到(6.4)式中 θ 和 φ 的时间平均效应.这一时间效应可以由对(6.1)式的偶极 Hamiltonian 取空间平均来实现.其运算是对于(6.1)式中的 $\mathbf{D}$ 张量求迹:

$$\overline{I_1 \cdot \mathbf{D} \cdot I_2} = I_1 \cdot I_2 [(1/3)\text{Tr}\{\mathbf{D}\}] \quad (6.5)$$

这种操作方法在 NMR 中常常要用到.算符 $\mathbf{I}$ 之所以能从求平均符号下提出来,是因为它已沿 z 轴量子化,即不管分子如何取向,自旋总是沿 z 轴取向.它是不能被分子的运动所平均的.由于 $\mathbf{D}$ 是一个无迹张量,(6.5)式的结果显然为零.这种运算相当于对(6.3)式中的各项进行方位角的积分.容易发现,(6.3)式中的所有项对空间方位角的平均都为零.于是偶极相互作用对能级的分裂被溶液分子的无规运动给取消了,使得本来可能宽化的谱线又变窄了.这就是“运动窄化”效应.“偶极增宽”和“运动窄化”可用图(6.1)进行说明.

当偶极 Hamiltonian 在溶液中作为定态微扰不存在时,却在另一方面构成了含时微扰,因为 A, B, C, D, E, F 中的所有极坐标都成了时间的函数.这些含时微扰中含有诱发自旋跃迁的频率.尽管该含时微扰的时间平均值为零,但其平方平均值却不为零,其相关函数的功率谱密度便可对核的弛豫作出贡献(见第五讲讨论).由于偶极弛豫与核间距的 -6 次方成比例,所以对结构分析很有用处.但是在一个复杂的分子体系中,要想具体确定核的弛豫是由哪一对偶极子的相互作用导致的,是由 A 至 F 各项中哪一项起作用的,往往是十分的困难,因为许多相互作用同时对核弛豫有贡献.(6.3)式的各项也同时有贡献.但是与偶极弛豫关系十分密切,且主要由 E 项和 F 项所决定的 NOE 效应却能从各种相

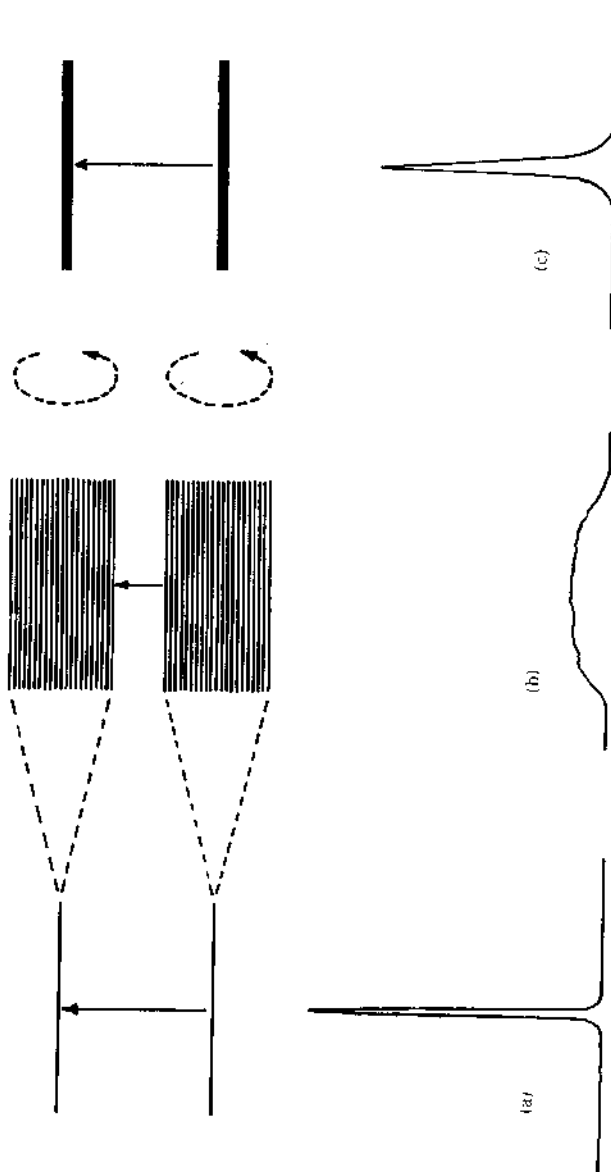


图 6.1 “偶极增宽”和“运动窄化”示意图。(a) I_1 核只有单一频率的跃迁,谱线取自然宽度。(b) 由于 I_1 近旁有很多 $1/2$ 核,它们使得 I_1 核的能级发生分裂,因此谱线中包含数不清的跃迁频率而宽化了。(c) 分子无规则取向的运动使得能级发生交换,就像绕着原始能级发生了快速旋转一样,平均看来好像能级分裂消失,因此谱线又窄化了,但有了偶极弛豫机制,谱线比图(a)中的更宽一些。

互作用中选出确定的一对偶极子，这将在第十二讲和第十五讲中介绍。

四极耦合是涉及核自旋的一种重要的相互作用，它本质上是核电荷与核外电子的电相互作用。但由于其中包括了核自旋算符 I ，因此属于核自旋相互作用，而且四极相互作用能又在射频波范围之内，因此属 NMR 讨论的范畴。

四极作用 Hamiltonian 可表示如下：

$$\mathcal{H}_Q = I \cdot Q \cdot I \quad (6.6)$$

式中张量 Q 称为四极张量，它也是一个无迹张量，具有与 D 张量是完全类似的表达形式。在分子主轴坐标系中， Q 呈对角形，其三个主轴分量为

$$Q_{ii} = eQV_{ii}/2I(2I-1) \quad (6.7)$$

($i=x, y, z$)。式中 eQ 称为核四极矩， V_{ii} 称为电场梯度张量的主值分量。

当核自旋为 $1/2$ 时，核电荷的分布是球对称的。但当核自旋 $I \geq 1$ 时，核电荷的分布偏离球对称，呈椭球分布。根据电动力学教程中对一般带电体相互作用进行多极子展开的处理方法，将核电荷与核外电子的相互作用能按 Taylor 级数展开时，依次可得到如下所示的各级相互作用能：

- ① 点电荷 · 静电势
- ② 电偶极 · 电场
- ③ 电四极 · 电场梯度
- ④ 电八极 · 电场二次梯度
- ⑤ 电十六极 · 电场三次梯度

.....

第一种相互作用不造成能级劈裂，无讨论必要。核电荷是关于中心分布的，故不存在电偶极。所以对于电荷分布非球对称的 $I \geq 1$ 的核的电相互作用来说，在无外场作用时能产生能级劈裂的第一项便是四极项。在从简单的能量表达式向算符表达式转换的过程中，须用到量子力学中著名的 Wigner-Eckart 定理，从而得到了 (6.6) 式所示的核电四极 Hamiltonian。

在这里顺便提一提，对于中心对称的带电体系，电偶极、电八极等 2 的奇次方多极子都是不存在的。至于核电十六极，理论上已证明当 $I \geq 2$ 时是存在的，但至今尚未获得实验的验证。

展开 (6.6) 式，同样可得到与偶极 ABC 相应的六项。但是由于各学科独立发展的历史原因，在讨论四极相互作用时，不是采取与讨论偶极相互作用相类似的方法，而是常常在分子主轴坐标系中展开 (6.6) 式，因为在无外磁场时，核自旋可认为沿主轴坐标系中 z 轴量子化。这样，(6.6) 式中的张量 Q 便只剩下对角元。展开并将 (6.7) 式代入，得到：

$$\mathcal{H}_Q = [eQ/2I(2I+1)](I_x^2 V_{xx} + I_y^2 V_{yy} + I_z^2 V_{zz}) \quad (6.8)$$

令

$$V_{xx} = eq \quad (6.9)$$

$$(V_{xx} - V_{yy})/V_{xx} = \eta \quad (6.10)$$

分别称为电场梯度主轴分量和不对称因子，于是就得到实用中四极作用 Hamiltonian 的常见公式：

$$\mathcal{H}_Q = [e^2 q Q / 4I(2I-1)] [(3I_z^2 - I^2) + \eta(I_x^2 - I_y^2)] \quad (6.11)$$

当不存在磁场时,在有利的情况下可观测到四极共振信号.当引入磁场时,Zeemann 能可以看作是对四极作用的微扰.亦可把四极作用看作是对 Zeemann 分裂的微扰,视二者相对大小而定.

在溶液中,与偶极 Hamiltonian 一样,四极 Hamiltonian 平均为零,这是因为 Q 与 D 一样,也是无极张量.在分子无规运动的情况下,四极 Hamiltonian 中的各项都是时间的函数.从而构成了含时微扰而产生了四极弛豫机制.

四极弛豫对化学环境变化十分敏感,从而为结构研究提供了有效的手段.

自旋 $I > 1/2$ 的核的四极矩是一个常数,但核外电子及带电基团的电场梯度依具体体系而定.当电子云分布为球对称时,在核所在处的电场梯度一定为零.同样正八面体对称,正四面体对称,立方对称都不能产生电场梯度.在这些情况下的四极相互作用都为零.因此具有这些对称性的四极核有与 $1/2$ 核差不多的弛豫速率.但当对称性下降时,四极核的弛豫会急剧加快,有时使得谱线宽得无法测定.

在 NMR 中,偶极耦合和四极耦合构成了磁化强度弛豫的最主要机制.此外,化学位移各向异性,自旋-旋转耦合等相互作用也有时对弛豫有贡献. 1H 和 ^{13}C 核,弛豫的主要机制便是与质子的偶极耦合.因此不与质子相连的羰基碳以及分子中孤立的质子如氯仿等的弛豫,只能靠化学位移各向异性或自旋旋转机制,弛豫时间就特别的长.溶液中的氧气能提供非常强的顺磁磁矩,它与核的偶极相互作用可使核的弛豫急剧加快.

在考虑诸如 O_2 分子所提供的顺磁性偶极弛豫机制时, O_2 分子不是确定地停留在某一核附近,而是在所有同类核

附近出现的概率相等. 如果要定量地计算 O_2 与核之间的距离, 就应该考虑交换作用.

以上我们定性地介绍了偶极作用和四极作用中的一些概念. 如果希望对涉及偶极和四极弛豫的公式(5.11)和(5.12)式给予证明, 就需要用到弛豫的量子统计理论. (5.11)式的证明似乎是直接的. 由(5.7)式偶极子的场可以直接看出其对应的涨落场的相关函数与距离 r 的 6 次方成反比. (5.12)式的证明比较麻烦. 有兴趣的读者可以在掌握密度矩阵原理之后尝试对(5.12)式的证明.

讨论与思考

6.1 根据(6.1)和(6.2)式, 导出偶极 A, B, C, D, E, F 的表达式.

6.2 根据(6.9)和(6.10)式, 从(6.8)式导出(6.11)式.

6.3 如果同时考虑 Zeeman 作用和四极作用, 试问, $I=1$, $I=3/2$ 和 $I=2$ 的核分别能观测到几条跃迁?

第七讲 自旋回波

关键词：自旋回波，散相-重聚，扩散效应，CPMG 序列

自旋回波是 NMR 中最为重要的概念之一。在现代 NMR 的技术中，几乎无处不见自旋回波的贡献。

早在 1950 年，NMR 领域中卓越的科学家，时域 NMR 的创始人 E. L. Hahn 用

$$\pi/2 - \tau - \pi/2 - \tau - \text{FID} \quad (7.1)$$

序列观察到了自旋回波现象。对这一现象的解释曾一度使人感到困惑。后来当中间的 $\pi/2$ 脉冲用 π 脉冲取代后，自旋回波的真相立即大白了。

自旋回波的机制是十分清楚的。自旋回波属于一种能量守恒的散焦-聚焦过程，或称为散相-重聚过程。第一个在 x 方向发射的 $\pi/2$ 脉冲的作用是使磁化矢量倒向 y 轴。假如这时旋转坐标系的旋转速率 ω 正是磁化强度的旋进频率 ω_0 ，则在旋转坐标系中，该磁化矢量应该不再偏离 y 轴，它只会以本征 T_2 为时间常数沿 y 轴衰减至零。但由于静磁场不均匀性 ΔB 的分布，位于 y 方向的磁化强度开始在 xy 平面上散相。经过 τ 时延，对应 ΔB_i 的，旋进频率为 $\Delta\omega_i$ 的某一磁元就有了相对于参考点 y 轴为 $\Delta\omega_i\tau$ 的相位偏移。相位偏移的数值大小不一，因而造成散相。但是这种散相却是热力学可逆过程。当在 y 方向上施加 π 脉冲时，可使偏离的相位异号，

成为 $-\Delta\omega_i\tau$ 。 π 脉冲过后,该磁元的旋进频率并不改变,再经过一个 τ 的时延,正好相偏为零,而获得重聚(见图 7.1)。如果在 x 方向上施加 π 脉冲,也可获得重聚,但此时的重聚不是在 y 方向而是在 $-y$ 方向。读者可参照图 7.1 进行理解。

那么为什么用两个 $\pi/2$ 脉冲也能观察到自旋回波呢?有人将其归因于脉冲宽度的不准确。因为在固体样品中,用两个 $\pi/2$ 脉冲总可以观测到回波,有人又认为与固体中复杂的相互作用有关。但是,Hahn 回波的理论解释是在实验发现 44 年之后的 1994 年才得到澄清的。Hahn 本人应用非线性响应理论,简明地揭示了回波的非线性本质,并证明了当第二个脉冲为 π 时,可获得最大回波幅度。

利用自旋回波能消除磁场不均匀性的特性,可以通过自旋回波序列

$$\pi/2 - \tau - \pi - \tau - \text{FID} \quad (7.2)$$

逐步改变时延 τ ,记录一系列的自旋回波幅度 $M(t)$,以测定自旋-自旋弛豫时间 T_2 ,因为根据(2.10)式可知自旋回波的幅度为

$$M(t) = M_0 \exp(-\tau/T_2) \quad (7.3)$$

而由不均匀度产生的 T'_2 被回波消除了。

但是,当磁场不均匀性太大时,测定单回波幅度以计算自旋-自旋弛豫时间会有很大的误差,这是因为分子在溶液中不是静止的,而是在经历永无休止的自扩散运动。设某一自旋在 t 时刻位于位置 1 以 ω_1 的速率(对应于不均匀局部场 ΔB_1)旋进。在 $t+\Delta t$ 时刻经由平动扩散到达位置 2,从而以 ω_2 的速率(对应于不均匀局部场 ΔB_2)旋进。当 ω_1 与 ω_2 不相

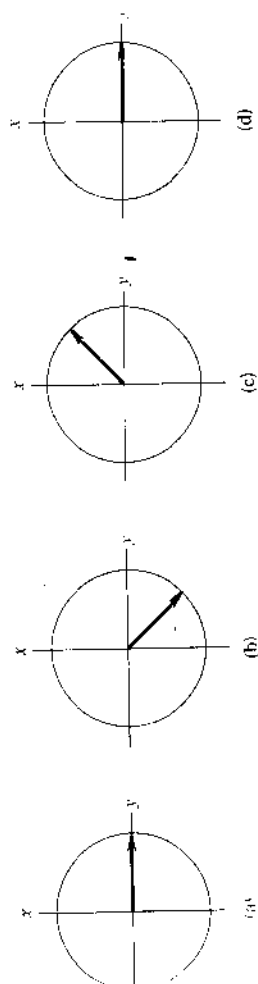


图 7.1 自旋回波示意图. (a) 某一小磁元与其它所有组成宏观磁化强度的小磁元同时被 90° 脉冲转向 y 轴. (b) 在不均匀场 ΔB_z 的影响下, 它以 $\Delta\omega_0$ 的圆频率进动而获得了 $\Delta\omega_0\tau$ 的相位. (c) 在 π 脉冲的作用下, 相位变成了一 $\Delta\omega_0\tau$. (d) 再经过一段同样长的 τ 时延又与其它磁元在 y 轴重聚

等时, 在回波过程中便无法获得准确的相位补偿而要失去一部分能量, 从而造成回波幅度除横向弛豫外的进一步衰减,

$$M(t) = M_0 \exp(-\tau/T_2) \exp[-(2/3)\tau^3 D(\Delta B/\Delta z)^2] \quad (7.4)$$

式中 D 为分子扩散系数, $(\Delta B/\Delta z)$ 为磁场梯度. 根据这一理论, 一方面在测定 T_2 时要排除含 D 因子的干扰, 另一方面又可发展一种测定 D 的方法.

测定 D 的技术的设计思想是在 z 方向上强加一梯度场, 使 $(\Delta B/\Delta z)$ 增大几个数量级. 同时有意地使 τ 很大, 这样一来, 指数中的扩散项就会比弛豫项大很多从而可使 T_2 项处于可忽略不计的地步. 这是梯度场在 NMR 中最早的使用. 没想到在几十年后的今天, 梯度场在 NMR 中找到了非常广泛的使用, 这将在第十七讲中介绍.

测 T_2 的技术的设计思想是相同的, 即设法使指数中的 D 项忽略不计. CPMG 序列就具有这种功能.

CPMG 序列由 Carr, Purcell, Meiboom 和 Gill 发展起来的. 该序列是在 $(\pi/2)_x$ 脉冲之后连续施加一系列的间隔相同的偶数个 $(\pi)_x$ 脉冲. 当间隔 τ 取得非常小, 可使得回波幅度指数中的扩散项由于与 τ 的三次方成正比而与 T_2 项相比可忽略不计, 从而排除了扩散对 T_2 测量的干扰. CPMG 序列还有一个优点是对 π 脉冲的不准确表现出不敏感, 因偶数个 π 脉冲有补偿不准确度的功能.

如今, 自旋回波的应用已远远超出了对不均匀场的补偿. 在丰富多采的脉冲序列中, 在许多种二维技术中, 在 NMR 成像技术中, 都用上了自旋回波技术.

当我们研究一个分子的 NMR 谱时, 我们往往把旋转坐

标系的旋转频率定在谱的某一特定位置上(该点称为射频的发射中心, 见第十讲), 所有相对于这一点有位移的都称为化学位移偏置. 用上面所述的原理可以说明化学位移偏置引起的散相在自旋回波中也能得到重聚, 例如有不相耦合的 a, b 两个信号. 一个非选择性的 $\pi/2$ 脉冲可以使这两个磁化矢量同时位于 y 轴, 它们的初始相位是相同的(所有信号具有相同的初相位是记录谱的必要条件, 否则谱的相位不可调整, 见第十章). 但是由于它们有各自的旋进频率, 不管旋转坐标系的频率如何选择, 经过 τ 时延后, 二者在 xy 平面上的相位差都是 $\Delta\omega\tau$. 这时施加一个 π_y 脉冲, 可使它们的相位差变成 $-\Delta\omega\tau$. 随后各自的进动频率并不改变, 因为 π 脉冲并不改变化学位移偏置的符号, 如同不改变局部不均匀场 ΔB_z 的符号那样, 于是经过同样长的 τ 时延, 二者相位差为零, 又在 y 轴上相聚. 此时测得的谱与 $\pi/2$ 脉冲之后立即测得的谱在相位上没有区别. 只是在幅度上有一个由 T_2 造成的损失. 自旋回波可使化学位移偏置引起的散相达到重聚, 这一结论十分重要, 它为发展新的脉冲方法创造了条件.

然而自旋-自旋间的耦合却严重地影响着自旋回波的幅度, 以至于耦合系统的 T_2 当无法去耦或缺乏选择性脉冲时变得不可测量. 原由可陈述如下: 某一含有 $+J/2$ 信息的磁化强度分量以 πJ 的圆频率进动 τ 时延后, 相位变为 $\pi J\tau$. π_y 脉冲使其相位变为 $-\pi J\tau$, 改变了原有相位的符号, 但同时又使 α 和 β 态进行了反转, 即原来与 α 态相连, 含有 $J/2$ 信息现在变成了与 β 态相连, 含有 $-J/2$ 的信息了. 于是随后的进动频率不是 πJ 而是 $-\pi J$. 再旋进一个 τ 时延后, 获得的相位为 $-2\pi J\tau$ 而不是零, 因此不能产生重聚. 这种情况称为 J 调制. 在这段分析中, 我们没有必要再涉及化学位移的

偏置，因为在 π 脉冲的作用下，它会得到重聚，所以在讨论自旋回波对耦合网络的作用时，常常不再提及化学位移。

但是当 τ 取特定值如 $(1/2J)$ 时， $\pm J/2$ 的两个分量在自旋回波序列的作用下可在 $-y$ 方向上重聚。取 $(1/J)$ 时，可在原始位置 y 轴上重聚。这种特定的取值在现代脉冲序列中十分有用，然而要测定 T_2 却是不适用的。

可是当采用理想的选择性 π 脉冲时，即使存在着 J 耦合，仍然可以产生重聚。例如异核耦合的 $^{13}\text{C}-^1\text{H}$ 系统，当受质子耦合的某一 ^{13}C 分量在 τ 时延之后获得 $\pi J\tau$ 的相位后，施加 $^{13}\text{C}\pi$ 脉冲使相位异号即可达到重聚的目的。由于此时并未对 ^1H 施加 π 脉冲，随后的进动频率并不变号，因而在 2τ 时获得重聚（见图 7.2 路径 I）。同样的道理也适用于 CH_2 , CH_3 等其它 C-H 系统。由于是异核系统，所以当对 ^{13}C 施加 π 脉冲时，对质子毫无影响，因此说是理想的选择性 π 脉冲。

其实只要是选择性 π 脉冲的作用，不管作用在哪一种核上都能将耦合作用重聚掉。例如在上面的 C-H 例子中，当以 $J/2$ 为进动频率的 ^{13}C 分量在获得 $\pi J\tau$ 的相位后，立即施加 $^1\text{H}\pi$ 脉冲。此时虽然 $\pi J\tau$ 的相位不变号，但是随后的旋进频率由 $J/2$ 变成了 $-J/2$ ，因此到 2τ 时刻即可获得二分量的重聚（见图 7.2 路径 II），所以异核耦合对 T_2 测量的影响是可以克服的。

仅仅对施加 $^1\text{H}\pi$ 脉冲使 ^{13}C 旋进频率变号而不对 ^{13}C 施加 π 脉冲最后使耦合分量重聚，这一原理可用于二维异核相关实验中的去耦。最简单的异核相关逆谱实验序列（又称为异核多量子相关 HMQC 实验，见第十六讲）中，在 t_1 的正中间插入一个 $^1\text{H}\pi$ 脉冲实现了三个目的：①使 ^1H 的化学位移引起的散相获得了重聚，②使场不均匀度引起的散相获得

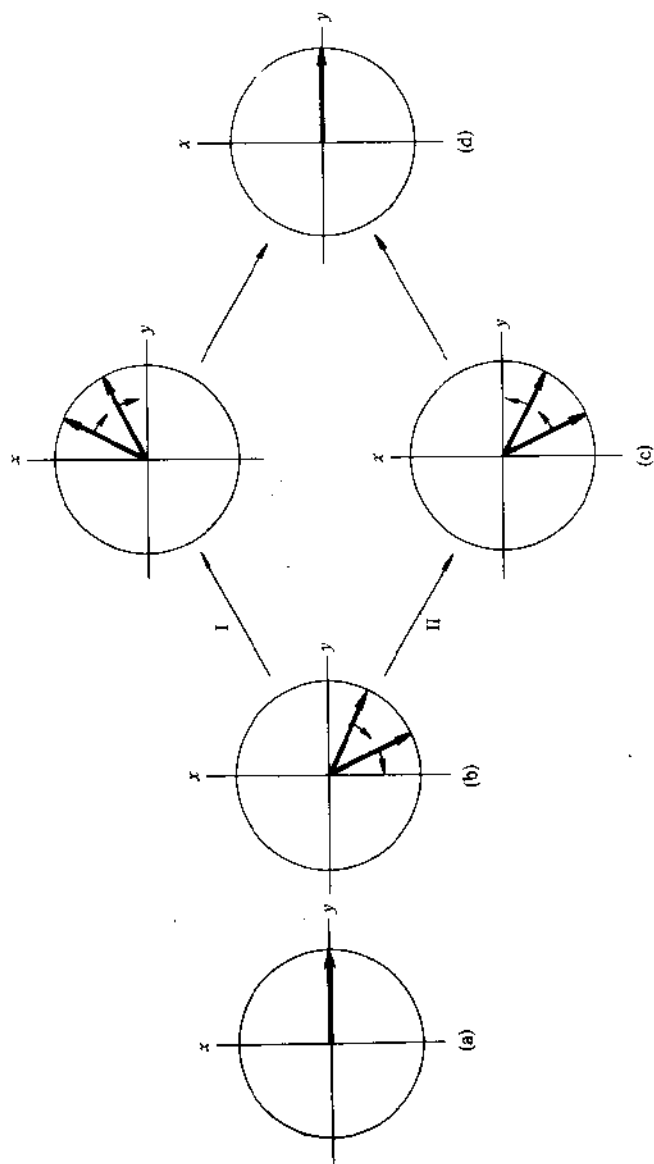


图 7.2 J 耦合系统的自旋回波示意图。(a)受 H 耦合的 ^{13}C 二分量在零时刻位于 y 轴。(b)经 τ 时间的旋进，二分量分别获得 $(\delta \pm \pi J)\tau$ 的相位。(c)若只反转 ^{13}C 而不反转 H，则使二分量的相位分别变成 $(\delta \pm \pi J)\tau$ ，但随后的旋进频率不变导致沿 y 轴径 D；若只反转 H 而不反转 ^{13}C ，则相位保持不变，但随后的旋进频率改变方向(路径 II)。(d)最后两路径都导致在 y 轴重聚

了重聚;③使 ^1H 对 ^{13}C 的耦合引起的散相获得了重聚而实现了在 t_1 期间对 ^1H 的去耦。

非选择性 π 脉冲不能使由耦合产生的散相实现重聚这一性质虽然对 T_2 的测量产生了不可克服的消极影响,但是富有灵感的波谱学家却利用它设计了许多 J 调制的实验,这将在讲到二维谱时再作介绍。

在这里我们对自旋回波序列(7.2)对AX系统的作用功效作一简单的总结。设 $\pi/2$ 脉冲是非选择性的,当 π 脉冲也是非选择性时,只有化学位移被重聚,耦合作用得不到重聚;当 π 脉冲是选择性脉冲时,如果作用在被观察核上,化学位移和耦合作用均能得到重聚;如果作用在非观察核上,则耦合作用被重聚而化学位移得不到重聚。这些结论也适合于 $\pi/2$ 脉冲作用在被观察核的情形。

自旋回波技术是为克服静磁场不均匀性的影响,以测定磁化强度的旋进衰减速率 $1/T_2$ 而发展起来的。与自旋回波相仿的一种回波,称为转动回波,却与射频场的不均匀性有关,可以用来测定磁化强度的章动衰减速率 $1/T_0$ 。如果将射频场对准某一核进行长时间照射,则在射频场不均匀度的影响下,磁化矢量会在 yz 平面上散相。但当采用如下脉冲序列时,

$$\pi/2 - \theta_x - \theta_x \quad (7.5)$$

其中 θ 为逐渐变化的脉冲长度,则在 x 方向照射时由射频场不均匀性引起的散相在 θ_x 期间得到重聚。这样测得的谱幅度可用于测量本征的章动衰减速率 $1/T_0$ 。

讨论与思考

7.1 如何利用自旋回波的原理获得线宽为自然线宽的

NMR 谱?

7.2 导致自旋回波幅度衰减的因素有哪些?

7.3 试说明 CPMG 序列排除 T_2 测量中扩散效应干扰的原理.

7.4 自旋回波曾引起热力学家们的兴趣, 似乎难用热力学定律来解释. 试讨论, 自旋回波是否违背热力学定律?

第八讲 顺磁体系

关键词：顺磁分子，磁化率位移，生成位移，各向同性位移，接触位移，偶极位移，顺磁弛豫

顺磁体系曾经是 NMR 领域内的热门话题，当时为了使严重重叠的图谱得到解析，人为地添加少许被称为位移试剂的顺磁性稀土配合物。另一方面，为了使某种核的弛豫加快，以克服累加中的饱和效应，又可加入一些被称为弛豫试剂的顺磁物质。如今在 NMR 成像技术迅速发展的时候，顺磁分子又成为成像中具有实用意义的造影剂。

所谓顺磁分子，是指含有未偶电子的分子，例如过渡态金属离子及其配合物，稀土离子及其配合物，自由基分子，三线态分子如 O_2 分子等。顺磁分子与抗磁分子的最大区别，是摩尔磁化率大 3—4 个数量级，且符号为正。在第三讲中曾经指出过，化学位移的标定，必须使用内标作参考。否则须进行磁化率的校正。顺磁分子所引起的顺磁磁化率位移是相当显著的。例如在 0.1 mol 浓度的稀土离子水溶液中，磁化率位移比由稀土离子引起的各向同性位移大一个数量级。

顺磁分子的非常大的磁化率归结于未偶电子的磁矩，电子的磁偶极为普通核的磁偶极的 10^3 — 10^4 倍。因此，溶液中只要有少量顺磁分子就会通过偶极-偶极相互作用极大地加快核的弛豫（见第六讲）。最初的核磁弛豫的偶极理论就是根据高自旋 Fe^{2+} 离子的水溶液的实验结果发展起来的。

顺磁分子对 NMR 峰的弛豫的影响是普遍的,但是有一些特定的顺磁分子还对 NMR 峰的化学位移有重要影响,这主要是稀土离子配合物。

由顺磁离子或配合物导致的顺磁位移被称为各向同性位移,它又分为接触位移和偶极位移两类贡献。这两类贡献十分类似于核之间的标量 J 耦合和偶极耦合情形。

假定某一核 I 与未偶电子自旋 S 之间有 Fermi 接触作用(直接的,或经由价电子传递的间接的接触作用),耦合常数为 A_F ,则接触作用 Hamiltonian 与核间 J 耦合具有相同的形式:

$$\mathcal{H}_F = A_F \mathbf{I} \cdot \mathbf{S} = A_F I_x S_x \quad (8.1)$$

以上按弱耦合处理已忽略了 x 和 y 项。根据与 J 耦合相同的分析(见第四讲), I 核的跃迁就会分裂成 $(2S+1)$ 重峰。但是,4f 电子的弛豫跃迁速率($>10^{12}$ Hz)已大大超过了 Fermi 作用能($<10^6$ Hz),所以(8.1)式中的电子自旋角动量算符 S_x 不能对 I_x 产生分裂,它只起到一个在各 Zeeman 态的平均值 $\langle S_z \rangle$ 的作用

$$\mathcal{H}_F = A_F \langle S_z \rangle I_x \quad (8.2)$$

实际效果类似于去了耦。由于这一 Hamiltonian 的存在, NMR 信号在原有 Zeeman 频率 $\omega_0 = \gamma B_0$ 的基础上就有了一个位移 $A_F \langle S_z \rangle$ 。经计算,有

$$\langle S_z \rangle = -g\beta B_0 S(S+1)/(3kT) \quad (8.3)$$

其中 g 为电子自旋 g 因子。这一位移可为几个到几十个 ppm 的量级。

对于稀土离子, S 不是好量子数。取而代之的是由 S 和

L 相耦合而产生的角动量量子数 J , 当引入一个常数 $g_J - 1$ 时,

$$g_J - 1 = [J(J+1) + S(S+1) - L(L+1)]/[2J(J+1)] \quad (8.4)$$

可使得接触位移的表达式成为

$$\delta_{\text{con}} = A_F g(g_J - 1) \beta J(J+1) / (3\gamma \hbar kT) \quad (8.5)$$

式中 g 为实验值, g_J 为按(8.5)式的计算值. 测量接触位移便可计算出 Fermi 接触常数 A_F .

读者不仅要问, 对于弱耦合的 AX 系统, A 核的两条峰的共振频率为 $\omega_A \pm J/2$. 若对 X 核去耦, 则 A 核在 ω_A 处共振, 没有任何额外的位移. 但在顺磁体系中, 电子自旋 S 与核自旋 I 的耦合却因电子的快速弛豫而出现接触位移, 这究竟是什么原因呢?

在这里我们必须区别平衡跃迁和非平衡跃迁这两个概念. 平衡跃迁指的是跃迁在 Boltzmann 平衡条件下进行, 结果并不改变能级的 Boltzmann 分布, 而非平衡跃迁指的是跃迁结果使得体系偏离了 Boltzmann 平衡. 所有由外界电磁场的扰动引起的跃迁都属于非平衡跃迁. 而在热平衡条件下的稀土 4f 电子自旋的热弛豫跃迁, 则属于平衡跃迁, 电子自旋能级间的 Boltzmann 平衡一直保留着, 所以有一个非零的 $\langle S_z \rangle$ 值. 如果对体系强加一个高功率的交变电磁场, 对电子自旋进行饱和照射而获得真正的“去耦”, 其结果是上下能级的粒子数相等, 即 $\langle S_z \rangle = 0$. 所以在去耦实验中是不能观测到位移的.

偶极作用的 Hamiltonian 的形式如下:

$$\mathcal{H}_D = \mu_n \cdot \mathbf{D} \cdot \mu_e \quad (8.6)$$

该式实际上就是(6.1)式,只不过(6.1)式中的两个偶极子都是核自旋的偶极,而这里一个是核,一个是电子.需要立即回答的问题是, $\mathbf{D}$ 是无迹张量,根据运动窄化理论,溶液分子的无规翻滚运动应能使(6.1)式平均为零,可是为什么不能使(8.6)式平均为零,为什么(8.6)式还能导致核的额外的化学位移呢?问题的根源在于电子磁矩与核磁矩在本质上有差异.

核自旋磁矩可简单地表示为

$$\mu_n = \gamma \hbar \mathbf{I} \quad (8.7)$$

可是电子自旋磁矩却应该表示为

$$\mu_e = -\beta \mathbf{g} \cdot \mathbf{S} \quad (8.8)$$

其中张量 $\mathbf{g}$ 是有迹的.(8.8)式暗示当电子磁矩沿 z 方向取向时,电子自旋 S 的 x 和 y 分量对 μ_z 也有贡献.

将(8.7)和(8.8)式代入(8.6)式,得到

$$\mathcal{H}_D = \gamma \hbar \beta \mathbf{I} \cdot \mathbf{D} \cdot \mathbf{g} \cdot \mathbf{S} \quad (8.9)$$

在溶液分子的翻滚运动作用下,(8.9)式对空间的平均为

$$\overline{\mathcal{H}_D} = \gamma \hbar \beta \mathbf{I} \cdot \mathbf{S} [(1/3) \text{Tr} \{ \mathbf{D} \cdot \mathbf{g} \}] \quad (8.10)$$

虽然 $\mathbf{D}$ 是无迹的,但 $\mathbf{D}$ 与 $\mathbf{g}$ 的点积却是有迹的,所以(8.10)式并不为零.

再对电子能级平均,就得到

$$\overline{\mathcal{H}_D} = \gamma \hbar \beta (1/3) \text{Tr} \{ \mathbf{D} \cdot \mathbf{g} \} \langle S_z \rangle I_z \quad (8.11)$$

如果令

$$\gamma \hbar \beta (1/3) \text{Tr} \{ \mathbf{D} \cdot \mathbf{g} \} = A_D \quad (8.12)$$

称为赝接触常数, (8.11) 式便与 (8.2) 式取得了完全相同的外形, 产生的位移量为 $A_D \langle S_z \rangle$, 数值上与 $A_F \langle S_z \rangle$ 同量级. 所以偶极位移也被称为“赝接触位移”.

在分子主轴坐标系中写出 g , 使之成为对角形, 再利用 $\mathbf{D}$ 的无迹特性, 可以得到

$$\begin{aligned} \delta_{\text{dp}} = & [\beta^2 g J(J+1)/3KT] (1/2r^3) [(g_x - g)(3\cos^2\theta - 1) \\ & + (g_x - g_y)\sin^2\theta \cos\phi] \end{aligned} \quad (8.13)$$

因此偶极位移可反映出核与顺磁中心的立体取向关系.

以上我们采用了非常直观的分析方法, 推出了由 $4f$ 电子对核磁共振信号产生的偶极位移公式. 推导过程中包括了两部分平均化处理. 一是对空间的平均, 这是与分子的无规运动有关的, 另一是对能级的平均, 这是与电子的热弛豫跃迁有关的. 实际上在推导接触位移公式时也是这样做的, 因为 (8.1) 式是从张量关系式

$$\mathcal{H}_F = \mathbf{I} \cdot \mathbf{A}_F \cdot \mathbf{S} \quad (8.14)$$

通过取空间平均而获得的.

由于 $\langle S_z \rangle$ 是从 Boltzmann 平衡中推导出来的, 因此不管是接触位移还是偶极位移, 都与温度有关. 如果考虑电子的零场分裂, 则 $\langle S_z \rangle$ 与绝对温度 T 的关系更为复杂, 此处我们不予介绍. 但是需要注意的是, 从变温实验中获取化学位移值须特别的小心, 因为参考标的温度依赖关系往往是相当复杂的.

对于不直接参与配位的核，一般偶极位移是主要的。但是，在顺磁体系中的 NMR 实验并不总能观测到各向同性位移。这要分两种情况，一种情况是因为有些顺磁体系中的核磁弛豫急剧加快，以致使谱线宽化到无法观测的程度，另一种情况是观测核相对于顺磁中心无确定的取向，以致(8.13)式中的几何因子平均为零。

对于适合第一种情形的顺磁离子或顺磁配合物，可以用来作为弛豫试剂。为了克服第二种情形中的无确定取向造成的消极影响，人们合成了一系列配位数未饱和的稀土配合物。在这些配合物中，在特定的方位角上留下一些位置，使被观测的核可以在此处停留而获得一定的偶极位移。因此凡是用作位移试剂的配合物都是配位数未饱和的配合物。

在能观测到顺磁位移的系统，需要扣除配合物生成位移，才能获得真正的各向同性位移。所谓配合物生成位移，指的是与相应的抗磁性金属离子形成配合物后共振峰发生的移动，一般用抗磁性 La 和 Lu 离子来确定这种生成位移。但是分离接触贡献和偶极贡献也不是很简单的事情，于是就发展了不少计算程序。然而实际上利用(8.13)式进行结构分析的应用价值并不十分大，其范围只限于顺磁离子的配合物。

讨论与思考

8.1 考察(8.2)式。如果 AX 耦合系统中的 X 核有很快的热弛豫速率，使得耦合 Hamiltonian 成为 $J\langle I_{Xz} \rangle I_{Az}$ 。试计算由此引起的 I_{Az} 谱峰的位移。说明为什么在核与核的耦合系统中，一般不考虑这一类位移。

* 8.2 对于电子自旋磁矩，Bleaney 认为应该为

$$\mu_e = -\chi \cdot B_0 / N \quad (8.15)$$

其中有

$$N\mu_e = M_e \quad (8.16)$$

的假定， M_e 为电子的磁化强度。在此基础上导出的关于镧系位移试剂的公式成为正式的理论。试讨论，(8.16)式与量子力学的磁化率理论式

$$M_0 = N\langle\mu_e\rangle = \chi B_0 \quad (8.17)$$

$$\langle\mu_e\rangle = g^2\beta^2 S(S+1) / 3kT \quad (8.18)$$

有无矛盾？

8.3 说明为什么在测量质子弛豫时间时需要将样品去气或充氮，而测四极核时却无需这样处理。

第九讲 辐射阻尼效应

关键词：阻尼，辐射阻尼，辐射阻尼效应

众所周知，NMR 的致命弱点是它的灵敏度低。因此，从 NMR 发展的半个世纪以来，用于 NMR 实验的磁场强度不断提高，人们正在不断地克服射频线路方面的困难，以使之与强磁场的发展相适应。如今高达 750 MHz 的 NMR 谱仪已大规模走向市场，1000 MHz 的谱仪正在研制中。

强磁场的应用无疑提高了 NMR 的检测灵敏度，因信号强度与 B_0 的二次方成比例[见(2.15)式]，然而在另一方面，却使得在弱场下已存在的但并不突出的辐射阻尼效应显露出来，成为强场 NMR 的一个严重问题。所以在这里我们辟出专讲来进行讨论。

在早期的 NMR 中，谱线增宽效应被称为阻尼(damping)效应。如弛豫阻尼，非均匀阻尼等等。

有一种阻尼效应，是由磁化强度旋进时在线圈中强大的自激感生电流诱发的，称为辐射阻尼效应。该自激电流一方面产生我们观察到的 NMR 信号，另一方面又驱使磁化强度回到 z 方向，其作用就像是一个特形脉冲(见第十八讲)。因此辐射阻尼过程看上去很像是一个与射频脉冲作用相反的过程(图9.1)。

让我们回顾基础物理学中的 Lenz 效应：感生电流的磁场要反抗外界产生感生电流的磁通量变化。在辐射阻尼效应

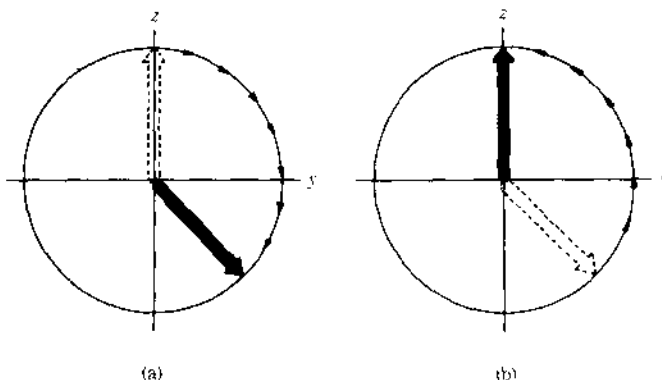


图9: (a)射频脉冲的作用使得磁化强度偏离 z 轴,偏离的相位与时间成正比。(b)辐射阻尼场的作用使得磁化强度回到 z 轴,但返回的速率与时间不成比例,当横向分量强时返回速率快,横向分量弱时返回速率慢

的例子中,产生感生电流的磁通量变化就是磁化强度的旋进,其结果是使旋进着的磁化强度恢复到平衡状态。这是早期人们对辐射阻尼效应的认识。Lenz 定律从定性的角度上部分解释了辐射阻尼效应,但远远不能对辐射阻尼效应作出确切的解释。实际上,“辐射阻尼”这个名词也是不恰当的。在本讲内容中,我们先从理论和实验效应上作一些阐述,然后再讨论有关辐射阻尼效应中的一些物理概念。

对辐射阻尼效应的定量解释需要求解用辐射阻尼项修正的 Bloch 方程。为简便直观,我们首先做如下假设:

- ① 在旋转坐标系中考虑问题;
- ② 射频脉冲沿 x 方向施加,使得初始条件为 $M_x = M_0 \cos \theta_0$, $M_y = M_0 \sin \theta_0$ 及 $M_z = 0$, 亦即磁化强度已偏离 z

轴；

③ 弛豫忽略不计；

④ 射频脉冲不复存在。

这样，Bloch 方程变为：

$$dM_x/dt = 0 \quad (9.1a)$$

$$dM_y/dt = \gamma M_z B_1(t) \quad (9.1b)$$

$$dM_z/dt = -\gamma M_y B_1(t) \quad (9.1c)$$

同时，当弛豫已忽略时，磁化强度在 yz 平面上守恒，在任何时候都有：

$$M_y = M_0 \sin \theta \quad (9.2a)$$

$$M_z = M_0 \cos \theta \quad (9.2b)$$

或

$$M_x^2 + M_y^2 = M_0^2 \quad (9.2c)$$

(9.1)式中的 $B_1(t)$ 不是外加的射频场，而是由感生电流产生的磁场。如果 $B_1(t)$ 为常数，那么 (9.1b)，(9.1c) 式的解就是简谐振动。但是当 $B_1(t)$ 为时间 t 的函数时，情形就不相同了。根据电流感应磁场的原理，我们可以写出 $B_1(t)$ 的具体形式：

$$\begin{aligned} B_1(t) &= LI/A = L\varepsilon/(rA) = L/(rA) \cdot 4\pi\omega M_y A \\ &= 4\pi Q M_0 \sin \theta \end{aligned} \quad (9.3)$$

它是与 M_y 成正比的。其中 L 为电感系数， I 为电流强度， A 为线圈面积， r 为电阻， Q 为描述电路灵敏度的品质因子。将 (9.3) 式代入 (9.1c) 式，得到

$$dM_x/dt = 4\pi\gamma Q M_y^2 \quad (9.4)$$

令

$$4\pi\gamma Q M_0 = 1/T_r \quad (9.5)$$

为辐射阻尼速率, 则有

$$d\cos\theta/dt = T_r \sin^2\theta \quad (9.6)$$

其解为

$$\tan(\theta/2) = \tan(\theta_0/2) \exp(-t/T_r) \quad (9.7)$$

我们的目的是要求解 M_x 和 M_y , 尤其是 M_y , 它是 FID 的包迹函数, 可解得:

$$M_y = M_0 \operatorname{sech}\{-t/T_r + \ln[\tan(\theta_0/2)]\} \quad (9.8)$$

该式表明, FID 包迹呈典型的双曲正割曲线(图9.2). 当脉冲转角大于 $\pi/2$ 时, FID 的幅度先增长, 然后再衰减. 与图9.1相比较, 可以加深对这种 FID 包迹的理解. 实验事实证明了在强的辐射阻尼情形, 确有和 (9.8) 式所示的 FID 包迹.

那么什么样的情形算是强的辐射阻尼情形呢? 这是由 T_2^* 和 T_r 相对大小决定的. 若 $T_r \ll T_2^*$, 则为强的辐射阻尼情形, 否则就是弱的. 目前已发现水中质子的 T_r 可短至 10ms, 而一般的匀场条件使 T_2^* 在 200 - 500 ms 之间, 这是典型的强效应情形.

现在我们要指出, “辐射阻尼”这个术语是不恰当的. 所谓阻尼, 必定使信号衰减. 但是根据 (9.8) 式可以看出, 当脉冲偏转角大于 $\pi/2$ 时, 时域信号不但不衰减, 反而出现增长. 由此也说明 Lenz 效应亦不能解释 (9.8) 式.

究竟用什么术语恰当呢? 如果分析这一现象的本质, 可以发现用 “NMR 激光” 或 “NMR 受激放大” 是较为恰当的.

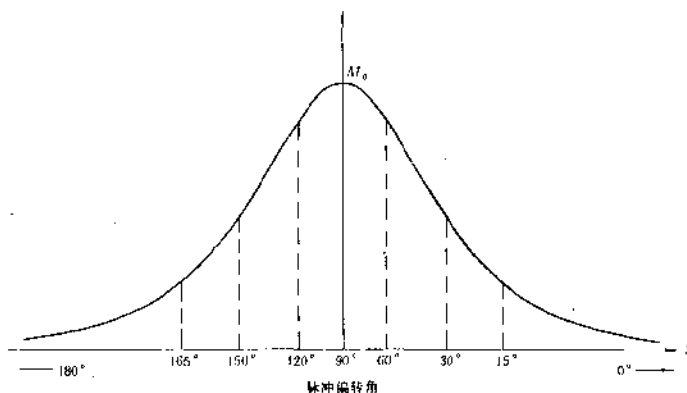


图9.2 受辐射阻尼作用的核磁共振时域信号的包迹. 由双曲正割函数(9.8)式描写. 它与脉冲偏转角 θ_0 有关, 当 $\theta_0 < \pi/2$ 时, 信号单调地随时间衰减; 当 $\theta_0 > \pi/2$ 时, 信号先增长后衰减. 当 $\theta_0 = \pi$ 时, 理论上应等待无限长的时间才能看到信号

仔细地研究 NMR 与光学的对应关系, 可知, 当 $\theta_0 = \pi$ 时, NMR 的二能级正好发生反转. 这种情况下的时域信号得到连续放大, 完全类似于激光信号, 连数学描述都是相仿的. 当 $\theta_0 = \pi/2$ 时, 初始条件是上下能级的粒子数相等. 在这种情况下无信号放大, 这对应于激光的下沿, 而以 T_2 为衰减常数的 FID 实际上相当于自发辐射过程. 但是这种描述又与传统的 NMR 概念相矛盾, 从来都认为在 NMR 中自发辐射是可以忽略的. 总之, 在这方面还存在一些含混值得澄清. 由于历史的原因, 文献都采用“辐射阻尼”这一术语. 我们也只好沿用这一术语.

NMR 线形是时域信号的 Fourier 变换, 但(9.8)式的

Fourier 变换却不是简单的事情。经过一些巧妙的数学处理，可得到变换后的线形公式。我们在这里不详细进行推导，只给出结果。结果的线形表达式包括 $\theta_0 \leq \pi/2$ 和 $\pi/2 \leq \theta_0 < \pi$ 两部分：

$$S(\omega) = \begin{cases} 2M_0 \sum_{n=0}^{\infty} (-1)^n \frac{(2n+1)/T_r}{[(2n+1)/T_r]^2 + (\omega - \omega_0)^2} \\ \quad \times [\tan(\theta_0/2)]^{2n+1} \end{cases} \quad \text{若 } \theta_0 \leq \pi/2 \quad (9.9a)$$

$$\begin{cases} 2M_0 \sum_{n=0}^{\infty} (-1)^n \frac{(2n+1)/T_r}{[(2n+1)/T_r]^2 + (\omega - \omega_0)^2} \\ \quad \times \{2\cos[(\omega - \omega_0)t_0] - [\cot(\theta_0/2)]^{2n+1}\} \end{cases} \quad \text{若 } \pi/2 \leq \theta_0 < \pi \quad (9.9b)$$

其中

$$t_0 = T_r \ln[\tan(\theta_0/2)] \quad (9.10)$$

脉冲偏转角不仅显含在公式中，而且还隐含在参数 t_0 中。

(9.9) 式表明，受辐射阻尼影响的 NMR 线形不是 Lorentz 线形，而是一系列 Lorentz 线形的权重叠加。当 $\pi/2 \leq \theta_0 < \pi$ 时，由于余弦因子的作用，NMR 线形会出现对称的振荡。(9.9) 式看上去十分复杂，但相应的谱峰强度表达式却十分简单：

$$I = S(\omega = \omega_0) = M_0 T_r \theta_0 \quad (9.11)$$

它表明受辐射阻尼作用的 NMR 强度应由与脉冲偏转角成正比的锯齿函数描写。

进一步的分析还可看出，NMR 信号的线宽和相位都受到辐射阻尼效应的严重影响，都变成了脉冲偏转角的函数。

当脉冲偏转角最小时, 信号有最大的半高宽. 当脉冲偏转角达 π 时, 信号最窄. 当脉冲偏转角大于 90° 时, 信号的相位出现了对称的色散型畸变. 图 9.3 示出典型的受辐射阻尼效应的信号随脉冲偏转角的变化. 用 (9.9) 式可以给出精确的模拟.

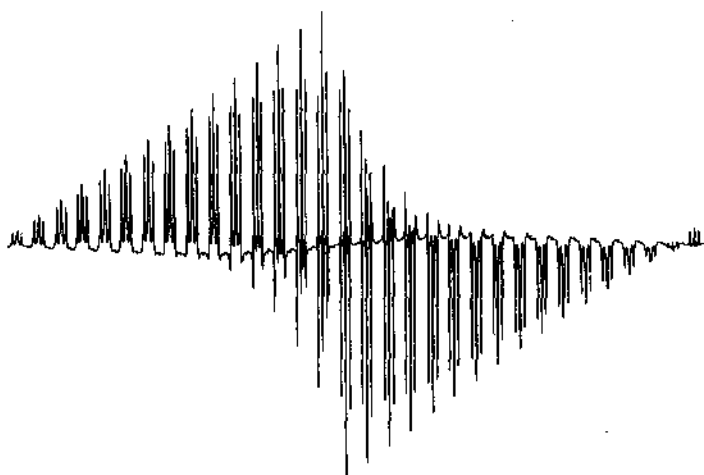


图 9.3 在 500MHz 谱仪上测出的溶于氘代氯仿中的乙基苯 (浓度为 80%) 甲基信号随脉冲偏转角 ($0-360^\circ$) 的关系. 这是典型的受辐射阻尼强烈影响的谱线线形, 从中可看出三个特点: ①信号强度与 θ_0 呈锯齿函数关系, 当 θ_0 接近 π 时有最强信号; ②当 $\theta_0 > \pi/2$ 时, 有对称的线形畸变; ③当信号有最大强度时, 线宽最窄

所有这些现象都是传统的 NMR 理论所不能预料的. 因此传统的 NMR 理论应该是某种情况下的特例. 事实正是如此. 当我们将横向弛豫时间和辐射阻尼效应一齐考虑时, 就

得到了普适条件下的线形公式：

$$S(\omega) = \begin{cases} (2M_0T_1q/T_2) \sum_{n=0}^{\infty} (-1)^n \frac{(2n+1)q/T_2}{[(2n+1)q/T_2]^2 + (\omega - \omega_0)^2} \\ \quad [\tan(\eta/2)]^{2n-1} & \text{若 } \eta \leq \pi/2 \quad (9.12a) \\ (2M_0T_1q/T_2) \sum_{n=0}^{\infty} (-1)^n \frac{(2n+1)q/T_2}{[(2n+1)q/T_2]^2 + (\omega - \omega_0)^2} \\ \quad \{2\cos[(\omega - \omega_0)t_0] - [\cot(\eta/2)]^{2n+1}\} & \text{若 } \pi/2 \leq \eta < \pi \quad (9.12b) \end{cases}$$

式中 η , q 和 t_0 的定义是

$$\cos \eta = [(T_2/T_1)\cos\theta_0 + 1]/q \quad (9.13)$$

$$q = [1 + (T_2/T_1)^2 + 2(T_2/T_1)\cos\theta_0]^{1/2} \quad (9.14)$$

$$t_0 = (T_2/q)\ln[\tan(\eta/2)] \quad (9.15)$$

这个看上去极为复杂的公式可以在忽略 T_2 时约化成描述辐射阻尼线形的(9.9)式,也可以在忽略 T_1 时约化成描述一般NMR线形的(2.11)式。

辐射阻尼效应在强磁场NMR实验中是非常显著的。如果对这一问题没有认识,就难以理解实验中的许多现象。特别是在二维实验中,辐射阻尼所引起的各种难辨真相的效应已经导致了人们的误解,有待于从理论和实验上予以澄清。(9.9)式和(9.12)式实际上已能预测许多辐射阻尼现象,但因为数学关系复杂,不是那么显而易见,为此我们把辐射阻尼在实验中的几种典型效应定性概括如下:

① 当脉冲偏转角大于 $\pi/2$ 时, FID 信号先增长后衰减;

② 信号强度与脉冲偏转角成正比。在接近 π 时, 信号有最大幅度;

③ 当脉冲偏转角大于 $\pi/2$ 时, 信号相位畸变, 当达到 π 时, 相位严重振荡;

④ 谱线宽度是脉冲偏转角的函数. 当脉冲角最小时为最宽, 达 π 时为最窄;

⑤ 传统的强度法无法测 T_1 , 反转-恢复法也不能用;

⑥ 探头的调谐状态愈佳, FID 衰减愈快;

⑦ 匀场条件好, FID 衰减不一定慢;

⑧ T_1 对 FID 的衰减有影响;

⑨ 二维谱中沿 ω 轴出现类似于多量子相干的信号.

还可能有一些效应不断地被发现, 因为辐射阻尼近年来正在引起人们的重视. 作为基础课导论, 我们不可能详尽地展开讨论. 但是有必要对上述第七种效应作一说明.

如果匀场条件非常好, 体系的磁化强度是用 M_0 来描写的. 但如果磁场有很严重的不均匀性, 则信号的非均匀增宽严重, 磁化强度中将包含有许多各别的频率分量, 这样, 具有特定频率的磁化强度就必定被降低. 其结果, 使得辐射阻尼时间常数 T_1 变长. 当辐射阻尼效应是线宽的决定因素时, 差的匀场条件会导致慢的 FID 衰减. 在另一方面, 如果匀场条件差到由磁场不均匀性来支配线宽时, 则差的匀场条件将导致快的 FID 衰减.

在生物样品的 NMR 实验中, 人们感兴趣的研究对象都存活于水溶液中, 而水中质子的磁化强度非常的强, 以致于辐射阻尼效应非常显著. 在压抑溶剂水峰的实验中, 必须考虑辐射阻尼的影响. 幸好由辐射阻尼效应所导致的增宽是一种均匀增宽, 因此可以用单频照射的办法予以消除. 如果采取其它的脉冲方法, 辐射阻尼效应是难以排除的.

辐射阻尼是磁化强度恢复到平衡态的一种重要机制. 磁

化强度在以这种方式回复到基态时，没有任何的散相过程。这也是它可以与激光相对应的因素之一。到目前为止，尚未发现辐射阻尼有什么值得应用的效应。但随着研究的深入开展，有可能将其潜在的应用价值开发出来。

讨论与思考

9.1 试从 (9.7) 式导出 (9.8) 式。

9.2 将 (9.8) 式与第二讲中讨论的常规时域信号包迹 $M_y = M_0 \sin \theta_0 \exp(-t/T_2)$ 进行比较，证明 $t=0$ 时，二者相等，并解释所得结果。

9.3 对时域信号积分即得出频域信号的峰高。根据 (9.8) 式，证明当存在强辐射阻尼效应时，频域信号的强度与脉冲转角成正比。

第十讲 时域与频域

关键词：自由感应衰减(FID)、Lorentz 线型，吸收和色散，窗函数（滤波），Nyquist 采样定律，折迭，截尾效应，变迹，动态范围溢出，正交检波，信噪比，谱峰分辨率，数字分辨率，接收机增益

在这一讲中，我们要涉及数字信号处理中的许多概念，这些概念对 FTNMR 是十分重要的。

让我们简单地回顾一下 FTNMR 的发展过程。早期的 NMR 实验用的是连续波仪器，固定磁场强度不变，缓慢地改变射频的频率 ω ，在 $\omega = \omega_0$ 处便可记录到共振信号（或者固定射频频率不变，缓慢地改变磁场强度）。这样的实验称为慢通过实验。实验中所施加的射频功率是非常弱的，由于在特定时刻射频中只包含有单一的频率，因而称为连续波。

“慢通过”实验是非常慢的，单次扫描需数分钟。如果提高扫描速率，则会使信号严重失真。NMR 信号本来就非常弱，实验占时又长，因此在短时间内获得好的信噪比成为早期 NMR 波谱学工作者的主要任务。如果能在瞬间使所有信号同时激发，就可大大缩短实验时间，将节省下来的时间用来对信号进行累加，可以极大地提高信噪比。这一思路就发展成为当今的时域实验方式。其实在 Ernst 从事 FTNMR 研究之前很久，脉冲时域 NMR 就已经存在，时域信号 FID 也早已为人所熟知，只是缺乏计算机系统对 FID 进行 Fourier

变换而已. 所以在某种意义上说, 没有计算机的发展, 就没有 FTNMR 的今天.

强的射频脉冲是由方脉冲函数与连续波函数相乘获得的, 经 Fourier 分析可知, 强脉冲所覆盖的频率宽度与脉冲宽度成反比, 即脉冲越窄, 覆盖的频率越宽. 脉冲无穷窄, 则频率范围无穷宽. 这样, 在短脉冲的作用下, 所有感兴趣的核就可瞬间被激发. 如果我们希望以 90° 脉冲来激发所有核, 又希望脉冲很短, 那就只有提高脉冲的功率, 即射频场的强度 B_1 .

在脉冲 FT 仪器中, 由探头检测到的电动势经放大得到的电信号是时域信号, 它是由磁化强度在静磁场的感应下的自由进动产生的, 其幅度依时间成指数衰减, 因此时域信号便称为自由感应衰减 (FID), 典型的 NMR 信号为

$$s(t) = M_0 \sin \theta_0 \exp[(i\omega_0 - 1/T_2)t] \quad (10.1)$$

其中 θ_0 为脉冲偏转角, (10.1) 式的复数 Fourier 变换

$$S(\omega) = M_0 \sin \theta_0 / [1/T_2 + i(\omega - \omega_0)] \quad (10.2)$$

的实部和虚部分别给出吸收型信号 $S^r(\omega)$ 和色散型信号 $S^i(\omega)$

$$S^r(\omega) = (M_0 \sin \theta_0 / T_2) / [(1/T_2)^2 + (\omega - \omega_0)^2] \quad (10.3)$$

$$S^i(\omega) = M_0 \sin \theta_0 (\omega - \omega_0) / [(1/T_2)^2 + (\omega - \omega_0)^2] \quad (10.4)$$

吸收型信号 $S^r(\omega)$ 具有形如 $a/(a^2 + x^2)$ 的典型 Lorentz 线形, 谱线的半高宽为 $1/(\pi T_2)$ Hz [图 10.1(a)].

由于测量到的时域信号 FID 须经过 Fourier 变换才能得到可反映分子结构的频域谱, 所以在 FT 之前可对 FID 进行

数学加工,以满足各种要求.加工的过程是用适当的函数(称为窗函数或滤波函数)去乘以 FID. 一种最常见的窗函数是指数函数 $\exp(-\pi Lt)$, 此处 L 为谱线增宽常数. 将其与 (10.1) 式相乘之后, 再进行 Fourier 变换, 便使得谱线宽度在 $1/(\pi T_2)$ Hz 的基础上增加了 L Hz [图10.1(b)].

采用指数函数增宽谱线的目的, 是使基线噪声得以增宽, 进而突出了 NMR 信号. 但是这样一来, 却使谱线分辨率下降. 因此在滤波过程中, 分辨率和信噪比是一对矛盾.

如果取 L 为负值, 则可提高分辨率. 但除了使信噪比严重下降外, 还出现了人为的截尾效应, 当采样时间 AQ 很短时, 也有截尾效应.

所谓截尾, 是指在采样时间 AQ 之内, FID 的幅度不能衰减到零. 其效应反映在相应的频域谱上会出现振荡尾波, 而影响图谱外观[图10.1(c)]. 这是 Lorentz 函数与 sinc 函数[定义为 $\text{sinc}x = \frac{\sin(\pi x)}{\pi x}$]卷积的结果, 在时域中则为指数函数受到方框函数的调制. 为了克服截尾效应, 除了在实验中延长 AQ 外, 可以采用被称为变迹 (apodization) 的数学处理方法, 以 Gauss 窗, 正弦窗, 平方正弦窗等对 FID 进行处理, 从而达到使 FID 的包迹平滑地衰减到零的目的. 经过变迹处理而获得的信号使得尾波得以改善[图10.1(d)].

在检测线圈中获得的电讯号是连续的模拟信号, 然而在谱仪中却必须通过计算机进行数字式采样. 如果采样点相对于 FID 信号的震荡周期来说是非常的密, 那么数字式信号和模拟式信号就没有什么差异. 但是在一张谱中, 中心频率设定后, 化学位移偏置有大有小, 采样点对偏置小(即频率低)的信号可能是密的, 对偏置大(即频率高)的信号就可能

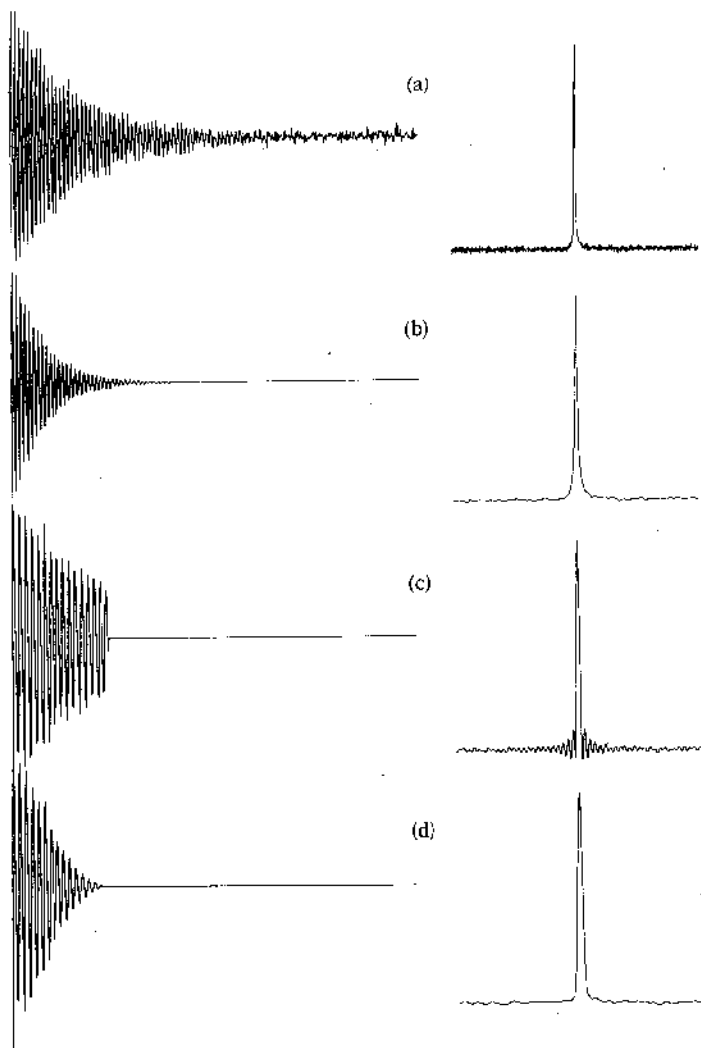


图10.1 FID 的数学加工及其效果实例, 观测核为 ^{23}Na . (a) 未经任何处理的 FID 及其 Fourier 变换信号. (b) 用指数函数并取增益因子为 10Hz 对 (a) 中 FID 进行滤波, 谱增宽, 信噪比提高. (c) 由于采样时间不够, FID 在尾部被截去, 在频域出现了振荡尾波. (d) 对 (c) 中 FID 用平方余弦函数进行变迹处理, 使 FID 平滑地衰减至零, 尾波得以消除

是很疏的。当疏到一定程度，数字式信号和模拟式信号就会有相当大的差异，以使得 Fourier 变换后的信号失真。那么究竟有什么样的界限来限制采样点不能太疏呢？Nyquist 采样定理回答了这个问题，即采样点数必须遵从采样定理才能不使获得的信号失真。采样定理表述为：采样速率 $f_s = 1/\Delta t$ 不能低于信号所含的最高频率 $f_{\max}$ 的两倍，所获得的图谱才能忠实地反映系统的全部频率。可表示为

$$1/\Delta t \geq 2f_{\max} \quad (10.5)$$

其中 Δt 为采样间隔。当采样速率确定后，遵循采样定理的最大频率即称为 Nyquist 频率 f_N 。

该定理可简明地理解为：在周期函数的一个周期内至少要采集两个样点，才能忠实地表示出该函数的频率，因为 (10.3) 式可写为

$$1/\Delta t \geq 2/\Delta T \quad (10.6)$$

其中 ΔT 为该函数的周期。

如果某一信号的频率高于 Nyquist 频率 f_N ，为 $f_N + \Delta f$ ，那么用 $1/\Delta t = 2f_N$ 的采样速率去采集该信号时，在一个周期内不能采到两点，这样采集的样点经 Fourier 变换之后，该信号不可能出现在 $f_N + \Delta f$ 处，而只会出现在 $f_N - \Delta f$ 处。这就是所谓折迭现象。

在仪器中，采样速率就是模数转换 ADC 速率，亦即在实验中所设定的谱宽范围 SW。让我们以实验图谱来说明违背 Nyquist 采样定理的折迭现象。图 10.2 上图是遵循采样定理的图谱，最大化学位移偏置为 2000 Hz，而采样速率为整个谱宽 5000 Hz。这时采样速率大于化学位移偏置的 2 倍。如果

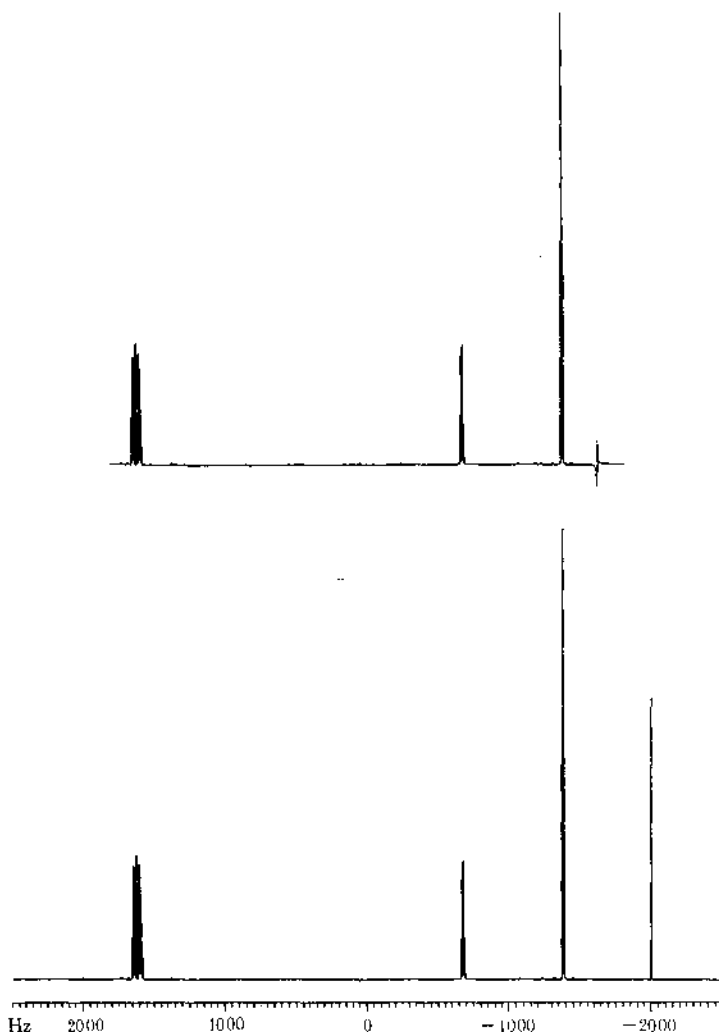


图10.2 信号折迭现象说明实例. 样品为溶于氘代丙酮的乙基苯, 下图: 当谱宽为5000Hz时, 样品中所有信号都合理地进入了图谱, 位于最高场-2000Hz处的峰为四甲基硅烷(TMS)峰, 它有大的化学位移偏置, 频率比Nyquist频率(2500Hz)低, 谱正常. 上图: 当谱宽设置为3600Hz时, TMS峰的频率的绝对值(2000Hz)高于Nyquist频率(1800Hz), 于是它被折迭进谱中, 位于-1600Hz处, 并且有强度和相位的畸变

错误地将谱宽设为3600 Hz, 此值明显小于 2×2000 Hz, 就出现了折迭现象, 本应出现在 $1800 + 200$ Hz 处的信号, 折迭到了 $1800 - 200$ Hz 的地方, 并且相位和幅度都有失真. 因此在实验中, SW 必须覆盖所有的信号才能避免折迭.

谱仪的正交检波 ADC 速率由采样数据点 TD 对采样时间 AQ 的比值来表示. 数据点中有一半要用于实部采样, 另一半要用于虚部. 真正的 ADC 速率实际为 $TD/(2AQ)$. 因发射中心位于谱宽 SW 的中心, 根据采样定理, 便有

$$TD/(2AQ) = SW \quad (10.7)$$

实验中常常是设定 TD 和 SW , 而让计算机去设定 AQ .

采样时间的倒数

$$1/AQ = 2SW/TD = R \quad (10.8)$$

称为数字分辨率. 如果数字分辨率 $R = 1.0$ Hz, 那么化学位移的精度在 500 MHz 频域谱上就是 0.002 ppm, 在 200 MHz 的频域谱上就是 0.005 ppm. 当报道的化学位移精度与数字分辨率相违背时, 便要让人笑话. 为了提高数字分辨率, 可采用零填充的方法, 即在 Fourier 变换之前, 给定变换点 $SI > TD$, 则频域数字分辨率便不是 $2SW/TD$, 而是 $2SW/SI$.

在自旋回波一讲中曾提到, 被检测的信号初始相位必须相等, 亦即所有磁化强度(包括耦合分量)都应位于 y 轴. 但是信号检测之前, 一般有一个可调的时延, 常常由实验谱宽和采样点决定, 也可以人为设置. 该时延过后才开始采样. 因此在 Fourier 变换之后的谱上, 信号的初相位就会不一样. 通过计算机的工作, 这些相位畸变可以得到补偿. 所以在 FT NMR 实验中, 总有一个调整相位的过程.

在实验中，有如下几种效应应引起实验者的注意：

(1) 动态范围溢出。检测线圈中出来的电动势信号一般须经放大，放大多少应由接受机增益 RG 控制。当增益太大时，会出现计算机动态范围溢出问题，表现在频域谱上会出现一系列与化学位移偏置有关的边带(图10.3)。

(2) 镜像峰。在早期的 FT 谱仪上，实行的是单通道实信号检测。检测实信号的缺点是不能分辨正频率和负频率，所以只好把发射中心定在谱的一边。在现代化的仪器中，均采用正交检波，即用相位相差 $\pi/2$ 的两个相敏检波器同时检测一个信号，以分别获得信号的实部和虚部，因而可以区别正负频率。这样发射偏置便可设在谱的中心位置。但正交检测要求二检波器绝对正交，稍有差异，便会出现以发射偏置为中心的镜像峰。虽然很弱，有时也会产生干扰。用简单的八次相位循环可予以克服(图10.4)。

(3) 饱和效应。当需要对微弱信号进行累加时，应注意由于弛豫时延不充分引起的饱和效应，其表现是信号的积分强度不能反映实际的强度比。长的脉冲间隔有利于克服饱和效应，但占用的实验时间太长，短的脉冲宽度(即小的脉冲偏转角)也有利于克服饱和效应，但获得的信噪比较差。在实验中往往需根据具体情况来设置实验条件(图10.5)。

若在 FT 谱仪上做 ^1H NMR 实验，磁场和射频的稳定性十分重要。假如两次采样之间磁场有一个 10^{-8} 的漂动，就无法用累加获得正常的谱，因此必须用场-频联锁技术来解决这个稳定性问题。一般用氘代试剂中的 ^2D 来作为锁场核。以 ^2D 的共振点来标定磁场值。不管是频率还是磁场发生漂移，锁场系统就会通过反馈电路对磁场实行一个直流补偿。在 NMR 中用氘代溶剂是一举两得的好事，一是不会引入

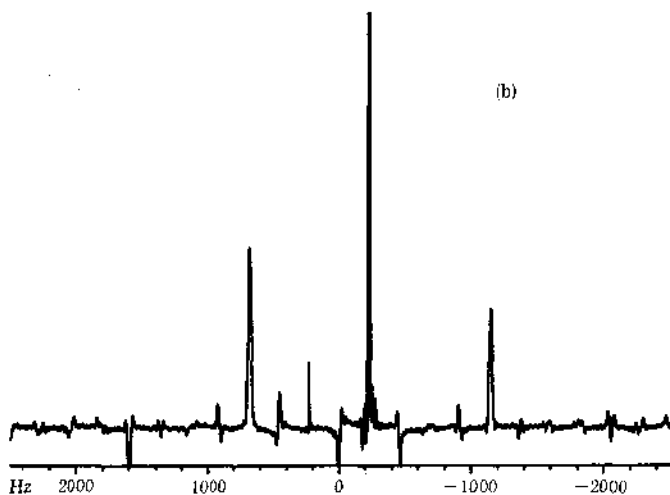
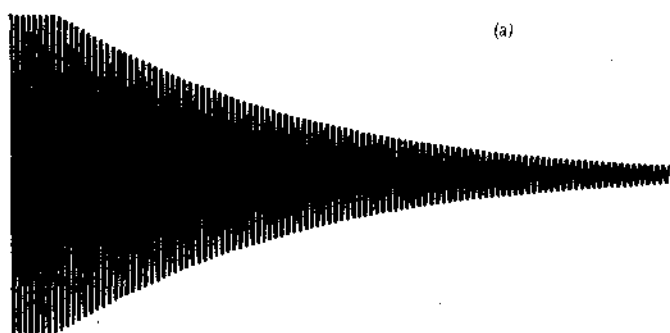


图10.3 接收机动态范围溢出现象. 由于设定的接收机增益因子太大, FID 顶部被截去, 谱中出现了数不清的边带, 这些边带出现在化学位移偏置的整数倍地方. 谱中只有位于 -210Hz 的强峰为真实峰, 其余都是假峰

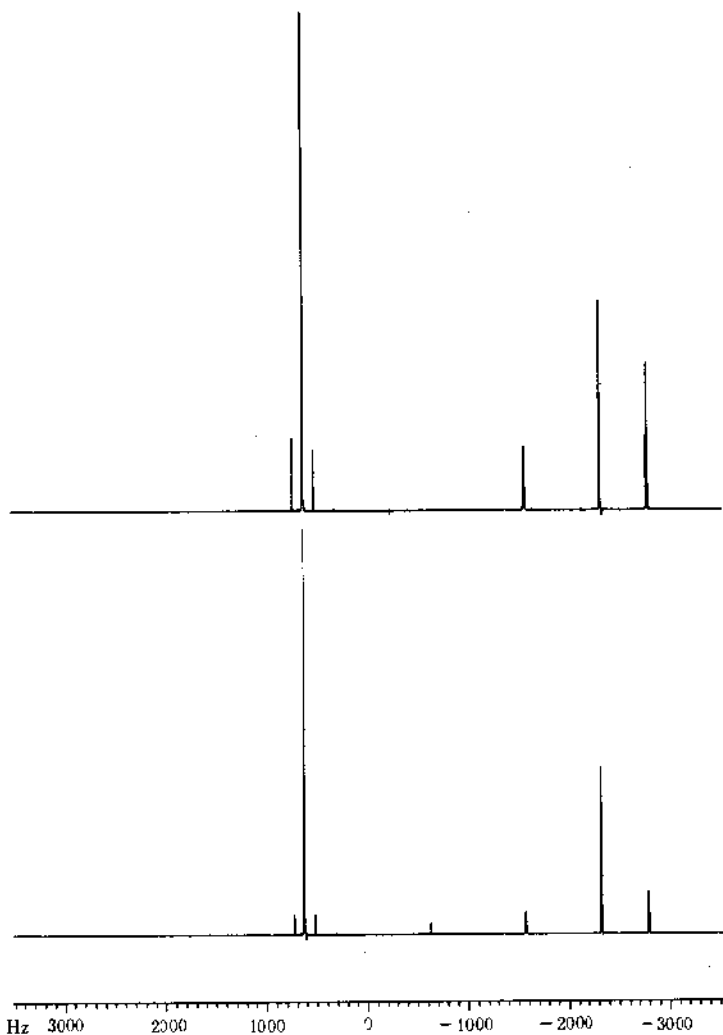


图10.4 关于发射中心对称的微小的镜像峰说明实例. 样品为常用于测线形的溶于氘代丙酮的氯仿, 其中含有少量杂质. 下图: 一次采样, 位于 -600Hz 处的小峰是位于 600Hz 处的真实峰的镜像峰, 其强度约为真实峰的 0.3% . 上图: 八次相位循环, 镜像峰不存在

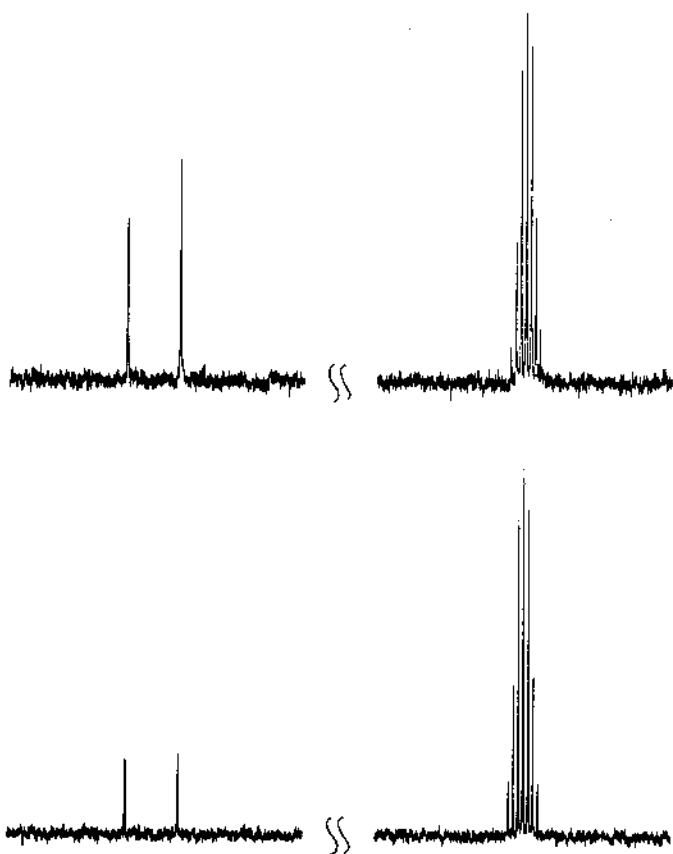


图10.5 $\text{CHCl}_3 + \text{CD}_3\text{COCD}_3$ 样品中 ^{13}C 谱. 下图: 一次采样, 需时1s. 氯仿的二重峰强度只有氘代丙酮中心峰的1/5左右. 上图: 300次累加, 2次空扫, 脉冲间隔1s, 共需时11min. 强度比发生改变, 弛豫慢的氘代丙酮信号的饱和效应明显, 信号变弱. 就连氯仿二重峰由于弛豫时间有差异也显出不同的饱和效应. 从这个例子还看出, 累加300次得到的谱的信噪比未必比一次采样好, 可见参数的设置至关重要

^1H 信号,二是能提供锁场信号.

讨论与思考

10.1 在仪器验收时,以 0.1% 乙基苯的 CH_2 四重峰为参考进行一次扫描,本应测得信噪比为 480,但实际只测得 320. 试讨论,有哪些因素可能影响测量结果?

10.2 L 因子为谱线增宽常数,其作用是使谱线加宽. 当面积保持不变时,应使谱线强度降低. 但在实用中却成为提高信噪比的人为手段. 试讨论理由何在?

10.3 采用指数滤波以增强信号的灵敏度是最常用的方法. 设二信号的积分强度比为 M_1/M_2 . 试讨论,当采用指数滤波 $\exp(-at)$ (a 为常数) 处理 FID 时,对二信号的积分比会产生什么影响? 如果采用 Gauss 滤波 $\exp(-a^2t)$ 时,情况又如何?

10.4 设浓度相等的两核的弛豫时间 T_1 分别为 1s 和 2s. 当用 90° 脉冲激发,且脉冲间隔设为 2s 时,试计算累加 100 次和 1000 次之后两核的强度比.

10.5 如果用很短的脉冲,且射频功率又很弱,会得到什么样的激发效应?

第十一讲 密度矩阵和积算符

关键词：密度矩阵，相干，主导方程，积算符

Bloch 方程在描述脉冲 NMR 实验方面是非常成功的，这主要是因为射频的作用对象可以看作是一个宏观矢量。在耦合网络十分复杂的情况下，如果单个地讨论某一跃迁，仍然可以用 Bloch 方程。但是若讨论某一跃迁与另一跃迁之间的关系，即耦合关系时，单一的矢量模型是不恰当的，Bloch 方程也就遇到了困难，因此就发展了密度矩阵（或密度算符）方法和积算符方法。密度算符方法是 NMR 中最严格的数学方法，本讲只介绍一些最基本的概念。

设自旋统计系统的状态为 ψ ，密度矩阵定义为

$$\sigma = |\psi\rangle\langle\psi| = \sum c_i c_j^* |i\rangle\langle j| \quad (11.1)$$

式中已注意到 ψ 可以用正交归一基展开， c_i, c_j 为展开系数。

密度矩阵对角元

$$\sigma_{rr} = \langle r|\sigma|r\rangle = c_r c_r^* = P_r \quad (11.2)$$

表示自旋系统处于本征态 $|r\rangle$ 的概率，非对角元

$$\sigma_{rs} = \langle r|\sigma|s\rangle = c_r c_s^* \quad (11.3)$$

则表明自旋系统中 $|r\rangle$ 和 $|s\rangle$ 态的相干叠加或相干。一个相干即代表一个跃迁，如 $c_r c_s^*$ 即表示 $|r\rangle, |s\rangle$ 态间的跃迁。只有

当 $|r\rangle, |s\rangle$ 态间发生跃迁时, 矩阵元 σ_{rs} 才不为零. 当 $|r\rangle, |s\rangle$ 的量子数相差为 1 时, σ_{rs} 代表单量子跃迁, 否则为多量子跃迁或多量子相干.

密度算符的运动方程称为 Liouville-von Neumann 方程, 称为自旋系统的主导方程.

$$d\sigma/dt = -i(\mathcal{H}\sigma - \sigma\mathcal{H}) = -i[\mathcal{H}, \sigma] \quad (11.4)$$

它是根据 Schrödinger 方程

$$(d/dt)|\psi\rangle = -i\mathcal{H}|\psi\rangle \quad (11.5)$$

导出的. 简单的推导可以证明, (11.4) 式与经典的 Bloch 方程

$$d\mathbf{M}/dt = \gamma\mathbf{M} \times \mathbf{B} \quad (11.6)$$

式是对应的, 不过要用到一个定理. 该定理为: 统计系统力学量的期望值为力学量算符矩阵与密度矩阵乘积的迹. 例如对于 I_x , 就有

$$\langle I_x \rangle = \text{Tr}\{\sigma I_x\} = \text{Tr}\{I_x \sigma\} \quad (11.7)$$

求对时间的微商, 有

$$\begin{aligned} d\langle I_x \rangle/dt &= \text{Tr}\{I_x d\sigma/dt\} \\ &= \text{Tr}\{-iI_x[\mathcal{H}, \sigma]\} \\ &= \text{Tr}\{-i\sigma[I_x, \mathcal{H}]\} \end{aligned} \quad (11.8)$$

为简单起见, 设 $\mathcal{H}$ 为

$$\mathcal{H} = -\gamma B_0 I_z = -\omega_0 I_z \quad (11.9)$$

代入 (11.8) 式, 并注意

$$[I_x, I_z] = -iI_y \quad (11.10)$$

即得

$$d\langle I_x \rangle / dt = \text{Tr}(-\sigma\omega_0 I_y) = \omega_0 \langle I_y \rangle \quad (11.11)$$

此即为 (11.6) 式的一个分量。

若在密度矩阵的主导方程上加上弛豫项，则与经典的 Bloch 方程取得了对应关系。密度矩阵的对角元与自旋系统的纵向极化 I_z 相对应，非对角元在孤立 1/2 核自旋系统中对应于单跃迁算符 I^+ 和 I^- ，在耦合网络中则对应着更为复杂的各类乘积算符。Liouville-von Neumann 方程 (11.4) 式的一般解为

$$\sigma(t) = \exp(-i\mathcal{H}t)\sigma(0)\exp(i\mathcal{H}t) \quad (11.12)$$

如果系统从热平衡出发，那么 (11.12) 式中的 $\sigma(0)$ 就代表热平衡时的密度矩阵，它只有对角元。每一对角元值即是由 Boltzmann 平衡时各态的布居数所决定。

如果系统从非平衡状态出发，则 $\sigma(0)$ 实际描述的是 0 时刻的状态，它是由前一段时间的扰动所决定的。在现代 NMR 实验中，自旋系统所受到的扰动主要包括脉冲作用和自由演化。这两种扰动的含时 Hamiltonian 是不相同的。脉冲作用中含有横向算符 I_x 和 I_y ，而自由演化作用只含有纵向算符 I_z 。

如果有一系列的依时间顺序排列的作用，如 $\mathcal{H}_1, \mathcal{H}_1, \mathcal{H}_3$ ，Liouville-von Neumann 方程的解仍然很简单，将 (11.12) 式中的 $\mathcal{H}$ 换成三个 Hamiltonian 的和即可。但是要注意这三个算符往往是不可对易的，所以须小心对待，安排成如下顺序：

$$\sigma(t) = \exp[-i(\mathcal{H}_3 + \mathcal{H}_2 + \mathcal{H}_1)t] \sigma(0) \\ \times \exp[i(\mathcal{H}_1 + \mathcal{H}_2 + \mathcal{H}_3)t] \quad (11.13)$$

(11.12)和(11.13)式中算符出现在指数中. 指数算符的计算是颇为复杂的. 过多地研究密度算符容易使人陷入抽象的数学计算中而使问题的物理图像含混不清. 因此对于近代NMR实验的理解, 最好采用积算符方法.

$I=1/2$ 耦合系统的积算符的个数与自旋个数 N 的关系是 4^N . 因此当二个自旋相耦合时, 就有 $4^2=16$ 个积算符, 它们可以分为三组.

第一组: $1/2$

第二组: $I_{1x}, I_{1y}, I_{1z}, I_{2x}, I_{2y}, I_{2z}$

第三组: $2I_{1z}I_{2x}, 2I_{1x}I_{2y}, 2I_{1x}I_{2x}$
 $2I_{1y}I_{2x}, 2I_{1y}I_{2y}, 2I_{1y}I_{2z}$
 $2I_{1z}I_{2z}, 2I_{1x}I_{2y}, 2I_{1x}I_{2z}$

它们的物理意义如下:

第一组: 常数算符.

第二组: I_{kz} . z -磁化强度, 纵向极化;

I_{kx} . x -磁化强度, x -同相位相干;

I_{ky} . y -磁化强度, y -同相位相干.

第三组: $2I_{kx}I_{lx}$, 自旋 k 的 x 相干, 与自旋 l 成反相位;

$2I_{ky}I_{lx}$, 自旋 k 的 y 相干, 与自旋 l 成反相位;

$2I_{kx}I_{lx}, 2I_{ky}I_{ly}, 2I_{kx}I_{ly}$ 等, 二自旋相干, 包括零量子相干和双量子相干;

$2I_{1z}I_{2z}$, 纵向二自旋序.

多量子相干是算符演化过程中的不可观测量(见第十六讲). 这里涉及到一些新的概念需要作些说明. 在所讨论的

耦合系统中, I_{kx} 表示 k 核的二个跃迁, 而不是只表示一个跃迁, 并且这两个跃迁都是吸收型, 故称为同相位相干. $2I_{kx}I_{lx}$ 也表示 k 核的二个跃迁, 但二跃迁的相位正好相差 180° , 故称为反相位相干. 纵向二自旋序表示一种非平衡的布居. 例如二自旋耦合的四个能级中, 若平衡时的分布为 $-2, 0, 0, 2$, 纵向二自旋序则表示 $1, -1, -1, 1$.

积算符在描述脉冲实验方面具有矢量模型所不能及的优越性. 例如对于孤立核单脉冲实验, 可描述如下:

$$I_x \xrightarrow{(\pi/2)_z} I_y \xrightarrow{t} I_y \cos \Omega t + I_x \sin \Omega t \quad (11.14)$$

在二自旋耦合系统中, 每一相干的演化除了受到化学位移 Ω 的作用外, 还受到耦合 πJ 的作用. $\pi/2$ 脉冲作用之后产生的 I_y 算符在 πJ 的作用下的演化为

$$I_y \xrightarrow{\pi J} I_y \cos \pi J t - 2I_{1x}I_{2x} \sin \pi J t \quad (11.15)$$

此结果似乎不可思议, 但仔细分析确实如此.

$$I_{1y} \nearrow I_{1y}I_2^\alpha \longrightarrow (I_{1y} \cos \pi J t + I_{1x} \sin \pi J t) I_2^\alpha \quad (11.16a)$$

$$I_{1y} \searrow I_{1y}I_2^\beta \longrightarrow (I_{1y} \cos \pi J t - I_{1x} \sin \pi J t) I_2^\beta \quad (11.16b)$$

二式相加, 并利用下面二关系式

$$I_2^\alpha + I_2^\beta = 1 \quad (11.17a)$$

$$I_2^\alpha - I_2^\beta = 2I_{2x} \quad (11.17b)$$

就得到了(11.15)式. 注意在(11.17b)中有一个系数 2, 它是一种特殊的定义, 是为了描述的完整性而引入的, 并不代表什么物理意义. 在讨论中有时我们也把它略去. 如果单脉冲之后立即进行检测, 可检测到如(11.16a)和(11.16b)式所示

的核 1 的两个分量。此时的描述不用(11.15)式更为明确。但如果在演化之后还要施加脉冲，就得用(11.15)式。例如在(11.15)式的基础上再施加一个 $(\pi/2)_y$ 脉冲，则 I_{1y} 项保持不变， $I_{1x}I_{2x}$ 项就变成了 $I_{1z}I_{2x}$ ，相干便从核 1 转移到了核 2 上。这是描述相干转移的最好手段。

在这里，我们要对相干、跃迁、极化等概念进行一些说明，因为这些概念在现代 NMR 中常常要用到。在量子力学中两个波函数的乘积就称为相干项，正是根据这一点，密度矩阵的非对角元就称为相干，因为它是不同展开系数的乘积。在 NMR 中所提到的相干或相干量，指的都是密度矩阵的非对角元，因为跃迁的结果，是使得能级发生混合。在某种意义下可以说一个跃迁就代表一个相干，因此吸收跃迁和发射跃迁表示两个相干。但相干有比跃迁更为深刻更为广泛的含义。在宏观磁化强度中，我们也有时用到相干这个词，如相干激发，它指的是“同相位”的意思，这时的相干，是与“散相”相对立的。极化是指对平均值或平衡值的偏离，因此磁场可使自旋体系产生极化而获得磁化强度(属极化强度的一种)。极化与相干的主要区别是，极化一般指纵向物理量，而相干是一种横向物理量。

讨论与思考

11.1 参考光学中的相干光和量子力学中的相干波的定义，讨论为何在 NMR 中，跃迁即为相干？这些概念之间有什么联系和区别？

11.2 利用

$$I^+ = I_y + iI_x, \quad I^- = I_y - iI_x$$

说明积算符 $I_{1x}I_{2x}$, $I_{1x}I_{2y}$ 中确实含有零量子相干和双量子相干.

11.3 证明方程(11.4)式的一般解为(11.12)式.

11.4 算符 I_{kx} 与 $2I_{kx}I_{lx}$ 有什么不同? 它们分别对应着什么样的图谱?

11.5 在密度矩阵计算中, 常常要用到 Boltzmann 平衡中的密度矩阵, 一般用如下所示的高温近似就可以得到:

$$\exp(-\gamma \hbar B_0/kT) = 1 - \gamma \hbar B_0/kT$$

计算室温下 500MHz 的谱仪中质子的 $\gamma \hbar B_0/kT$ 值, 讨论要达到多强的磁场强度才有必要进行第二级近似.

第十二讲 不灵敏核的增强

关键词：双共振，Overhauser 增强效应，极化转移，相干转移

我们已多次指出过，灵敏度低是 NMR 最主要的缺点。因此，NMR 研究工作者一直不倦地致力于实验灵敏度的提高。尤其对不灵敏的核（低丰度，低旋磁比的核）更为重要。

如今已经发展出了许多可资利用的提高灵敏度的脉冲技术。而所有这些技术都是通过双共振实验来实现的。双共振和自旋回波一样，也是 NMR 中极为重要的概念。双共振方法首先是 Overhauser 于 1953 年创立的，与此同时发现了著名的 Overhauser 效应。该效应本来是研究核-电子双共振时发现的一种信号增强效应。当其原理用于核-核双共振时，便使得不灵敏核得到增强。如今虽然核的 Overhauser 效应（NOE）在信号增强方面的功能已经被极化转移和相干转移所取代，但是在另一方面却成为研究生物大分子空间结构的基础（见第十五讲讨论）。

Overhauser 效应的基本前提是：耦合系统中应存在着有效的交叉弛豫机制或多量子弛豫机制。设 ^1H - ^{13}C 耦合体系有 ①= $\alpha\alpha$ ，②= $\alpha\beta$ ，③= $\beta\alpha$ 和 ④= $\beta\beta$ 四个能级。粒子在跃迁之后从④能级直接弛豫回到①能级称为双量子弛豫；②、③能级之间的弛豫称为零量子弛豫。二者统称为交叉弛豫。在平衡时，四个能级上的粒子数分布遵从 Boltzmann 分布，

设相对粒子数比为 $5:3:-3:-5$ 。(注:这不是严格的粒子数比,而是“剩余粒子数比”,在 NMR 中常用这种简化的描述方法。)当对 ^1H 核进行饱和照射时,能级①和③的粒子布居数相等,②和④的布居数相等,四能级的分布变为 $1:-1:1:-1$ 。若无交叉弛豫,此时去激发 ^{13}C 核,自然只能得到幅度为 2 的平衡跃迁强度。若存在有效的双量子弛豫机制,在饱和照射中跃迁到④能级上的粒子通过双量子弛豫迅速地回到①能级,①与④之间努力趋向 Boltzmann 平衡。但由于照射仍在进行,所以①与③,②与④之间的粒子数努力保持相等。经过一段时间,①,②能级之间,③,④能级之间的粒子数差大于 2,获得额外的极化度。这种情况下去观测 ^{13}C 核,则信号必然得到增强。图 12.1 定性地示出 NOE 的原理。达到最大增强信号的条件是零量子弛豫通道完全不通,①与④达到 Boltzmann 平衡,①与③,②与④之间保持布居数相等(^1H 核的饱和)。

以上粗略的解释使我们对 Overhauser 效应有一个定性的了解。定量的推导可获得最大增强效果为 $0.5\gamma_1/\gamma_2$ 。因 ^1H 与 ^{13}C 的旋磁化比率约为 4,因此 ^1H - ^{13}C 之间的双共振可得到 ~ 2 的最大增强效应,即可观测到幅度为 6 的增强了的信号。然而零量子弛豫通道常常不是关闭着的,它极力使得②与③能级趋向 Boltzmann 平衡,因此,NOE 常常只能获得小于 1 的增强效果。

在这里,我们又遇到饱和照射的问题。我们曾在第二讲中指出,能级饱和是不能靠跃迁速率来达到的。在实验中,达到饱和的有效办法,最简单的是一个 90° 脉冲,其次是靠射频梯度。这里必须注意,虽然单个 90° 脉冲可产生饱和,但交叉弛豫需要时间。在这段时间中,如不能有效地保持饱

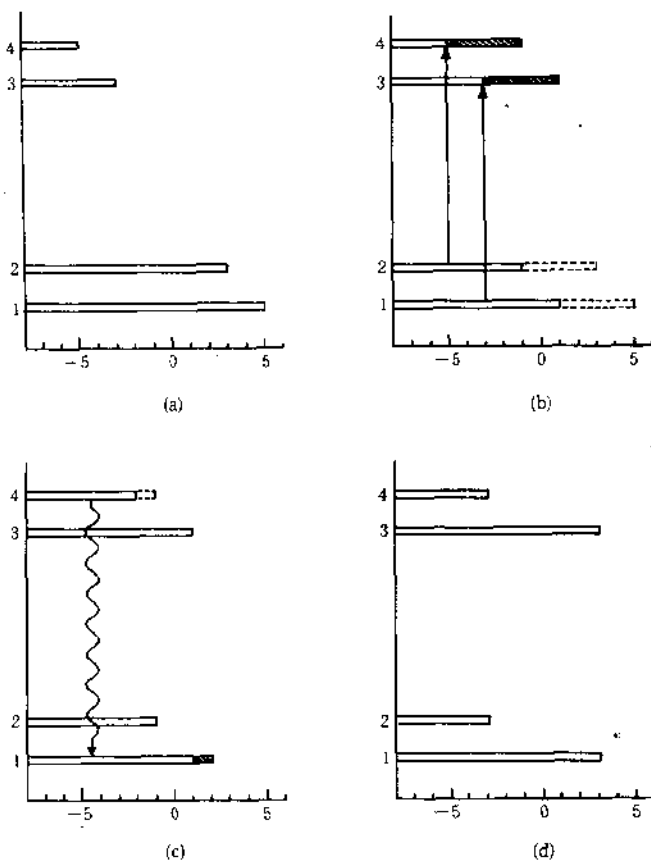


图 12.1 ^1H - ^{13}C 耦合系统 NOE 效应示意图。纵坐标表示能级，横坐标表示粒子数分布。(a) 在热平衡下，耦合系统的四个能级的粒子数分布达 Boltzmann 平衡，相对粒子数比为 5:3:-3:-5。(b) 对 ^1H 进行饱和照射，能级①与③，②与④的粒子数相等。(c) ①与④之间的强烈的双量子弛豫机制使这两能级之间的粒子数分布向 Boltzmann 平衡靠近，①与②之间，③与④之间出现了偏离 Boltzmann 平衡的极化。(d) 最大 NOE 效应的条件。

和, 就不可能有额外的极化产生. 因此饱和照射和单个 90° 脉冲的功能是不一样的.

如果我们不是通过双共振来获取非平衡跃迁的增强效应, 而是通过脉冲技术选择性地反转 ①, ③ 能级的粒子数, 使四个能级上的分布比为 $-3:3:5:-5$, 此时去激发 ^{13}C 核的跃迁 ① $\rightarrow$ ② 和 ③ $\rightarrow$ ④, 便得到幅度为 -6 (增强因子为 -3) 和 10 (增强因子为 5) 的非平衡跃迁强度 (图 12.2). 这是最基础的极化转移技术, 即把一种核的极化转移到另一种核上使其信号得到增强. 这种增强效果大大优于 NOE.

在实验中, 选择性的激发并不方便. 如果能用非选择性的激发, 则效果必将更佳. 所谓 INEPT (insensitive nuclei enhanced by polarization transfer) 实验即是在不灵敏核增强技术方面的一种突破性进展.

让我们考虑如下脉冲序列

$$(\pi/2)_x - 1/2J - (\pi/2)_y \quad (12.1)$$

作用在 CH 系统的 ^1H 上, $1/2J$ 的时延正好使得 ^1H 的二个相干分量相差 180° 相位, 即沿 x 轴成反平行取向. $(\pi/2)_y$ 脉冲的作用使得其中一个相干分量回到 z 方向恢复到平衡状态, 而另一相干则沿 $-z$ 方向取向成为非平衡极化 (粒子数反转), 这样, 便名副其实地实现了选择性的能级反转. 但是此时如果用 $\pi/2$ 脉冲观察 ^{13}C 信号, 得到的强度不是 10 和 -6 , 而是 8 和 -8 . 原因是: 第一个 $\pi/2$ 脉冲使得 ① 与 ③ 能级的粒子数分布相等, ② 与 ④ 能级的粒子数分布相等, 如同前面已指出的, 四能级的分布变成 $1:-1:1:-1$. 而演化之后的 $\pi/2$ 脉冲产生的是 $-4:4:4:-4$ 的纵向二自旋序, 这是与简单的选择性反转有区别的. 用积算符方法可予

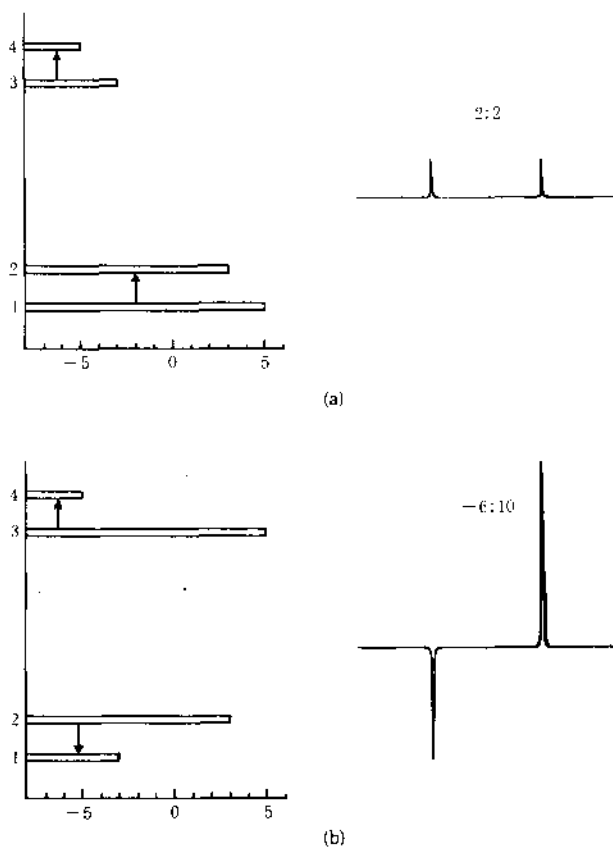


图 12.2 ^1H - ^{13}C 耦合系统中, 选择性反转获得极化增强示意图. (a) 热平衡时激发 ^{13}C , 得到 2:2 的双峰. (b) 选择性地反转①, ③能级, 之后再激发 ^{13}C 可得到 -6:10 的双峰

以进一步的说明. 第二个 $\pi/2$ 脉冲脉冲作用前的积算符可以

用(11.16)式描述. 将时延 $t=1/2J$ 代入, 可知积算符变为 $2I_{1x} \cdot I_{2x}$, 因 $(\pi/2)_y$ 脉冲只作用在 ^1H 核上, 故使积算符变为 $2I_{1x} \cdot I_{2x}$, 即为纵向二自旋序. 至于为何粒子数比为 $-4:4:4:4$, 而不是 $-1:1:1:-1$, 密度矩阵计算和实验都可给出证明.

上述脉冲序列仅适用于无化学位移偏置的情形. 因为一旦有化学位移偏置, 在 $(\pi/2)_y$ 脉冲前磁化矢量就不可能沿 x 方向取向, 因而 $(\pi/2)_y$ 脉冲也不可能建立纯的二自旋序. 因此, 上述脉冲序列当存在化学位移偏置时效果很差. 如果将序列修改成

$$\begin{array}{l} ^1\text{H}: \quad (\pi/2)_x - 1/4J - \pi - 1/4J - (\pi/2)_y \\ ^{13}\text{C}: \quad \text{-----} \pi \text{-----} (\pi/2)_x \text{----- FID} \end{array} \quad (12.2)$$

利用自旋回波技术来克服化学位移偏置效应, 就可以获得理想的二自旋序. 这就是著名的 INEPT 序列.

以乘积算符来描述 (12.2) 序列可加深理解. 仍以 1 代表质子, 2 代表 ^{13}C , 积算符演化如下:

$$\begin{aligned} I_{1x} &\xrightarrow{(\pi/2)_{1x}} I_{1y} \xrightarrow{1/4J} \left\{ \begin{array}{l} [I_{1y}\cos(\pi/4) + I_{1x}\sin(\pi/4)]I_2^a \\ [I_{1y}\cos(\pi/4) - I_{1x}\sin(\pi/4)]I_2^b \end{array} \right\} \\ &\xrightarrow{(\pi)_{1,z}} \left\{ \begin{array}{l} [I_{1y}\cos(\pi/4) - I_{1x}\sin(\pi/4)]I_2^b \\ [I_{1y}\cos(\pi/4) + I_{1x}\sin(\pi/4)]I_2^a \end{array} \right\} \\ &\xrightarrow{1/4J} \left\{ \begin{array}{l} -I_{1x}I_2^b \\ I_{1x}I_2^a \end{array} \right\} = I_{1x}I_{2z} \xrightarrow{(\pi/2)_{1y}} I_{1z}I_{2x} \xrightarrow{(\pi/2)_{1x}} I_{2z}I_{2y} \quad (12.3) \end{aligned}$$

整个步骤说明的都是 ^1H 核从平衡极化 (Boltzmann 平衡) 到非平衡极化 (纵向二自旋序) 的过程, 最后质子的极化就转移到了 ^{13}C 上, 使得信号的增强达 4 倍. 但是我们看到, 从 $I_{1x}I_{2z}$ 到 $I_{1z}I_{2y}$, 实际上是相干转移, 即将 ^1H 的横向相干转变

成了 ^{13}C 的横向相干。因此,极化转移与相干转移并无什么本质的区别。

(12.3)式最后的反相位相干代表的是一正一负的信号。虽然信号得到增强,但若此时去耦,则正负信号抵消,得到的是一个零强度的信号。为了获得增强的去耦谱,在序列(12.2)之后再加上自旋回波,使二相干分量经过简单的重聚成为同相位相干

$$\begin{aligned}
 I_{1x}I_{2y} &= \left\{ \begin{array}{l} I_1^\alpha I_{2y} \xrightarrow{1/4J} \begin{array}{l} I_1^\alpha [I_{2y}\cos(\pi/4) + I_{2x}\sin(\pi/4)] \\ -I_1^\beta [I_{2y}\cos(\pi/4) - I_{2x}\sin(\pi/4)] \end{array} \\ \xrightarrow{\pi_{1,2}} \begin{array}{l} I_1^\beta [I_{2y}\cos(\pi/4) - I_{2x}\sin(\pi/4)] \\ -I_1^\alpha [I_{2y}\cos(\pi/4) + I_{2x}\sin(\pi/4)] \end{array} \end{array} \right. \\
 &\xrightarrow{1/4J} \left\{ \begin{array}{l} I_1^\beta (-I_{2x}) \\ -I_1^\alpha (I_{2x}) \end{array} \right\} = I_{2x} \quad (12.4)
 \end{aligned}$$

而得到同相位谱。这时再进行去耦,就会得到增强的去耦谱。

在(12.4)式的分析中,取 $1/4J$ 时延是只考虑了CH耦合网络。对于 CH_2 , CH_3 ,则需要用不同的时延,才能获得各自的最强信号。若采用某一确定的时延,不但不能在强度方面照顾到所有的核,而且还会发生相位畸变。

克服这一困扰的办法是采用 DEPT (distortionless enhancement by polarization transfer) 序列。该序列为

$$\begin{aligned}
 ^1\text{H}: & (\pi/2)_x - 1/2J - \pi - 1/2J - \Phi - 1/2J - \\
 ^{13}\text{C}: & \xrightarrow{\quad} \pi/2 \xrightarrow{\quad} \pi \xrightarrow{\quad} \text{FID} \quad (12.5)
 \end{aligned}$$

其中 Φ 的变化为 $\pi/4$, $\pi/2$, $3\pi/4$ 。用积算符方法可粗略地分

析该序列所产生的极化转移机制,但完整的分析需要借助密度矩阵. 这里我们仅指出 DEPT 序列的效果. 在特定的 Φ 值下, ^{13}C 信号强度与 C-H 的耦合类型有关:

$$\text{CH: } I = \sin\Phi$$

$$\text{CH}_2: I = \sin 2\Phi$$

$$\text{CH}_3: I = (3/4)(\sin\Phi + \sin 3\Phi) \quad (12.6)$$

例如当 $\Phi = 3\pi/4 = 135^\circ$ 时, CH 和 CH_3 信号为正, CH_2 信号为负. 如果我们改变 Φ 做不同的实验, 再对结果进行线性组合, 就可以分别得到 CH, CH_2 和 CH_3 的 ^{13}C 谱. 这种技术就称为谱编辑技术.

DEPT 序列不仅提高了不灵敏核的检测灵敏度, 而且还为耦合网络的识别提供了谱编辑的可能, 一度成为十分盛行的手段. 然而, 谱学技术的发展又使得这种当年看来十分完美的技术变得陈旧. 取而代之的便是二维逆谱技术.

我们来分析最简单的异核二维逆检测序列, 它在讨论自旋回波时已经接触过:

$$^1\text{H}: (\pi/2)_x \rightarrow 1/2 J \rightarrow t_1/2 \rightarrow \pi \rightarrow t_1/2 \rightarrow 1/2 J \rightarrow \text{FID}$$

$$^{13}\text{C}: \xrightarrow{\quad\quad\quad} \pi/2 \xrightarrow{\quad\quad\quad} \pi/2 \xrightarrow{\quad\quad\quad} \quad (12.7)$$

0
1
2
3
4
5
6

标号为 0—6 处的积算符分别为:

$$\sigma_0 = I_{1x} + I_{2x}$$

$$\sigma_1 = I_{1x}$$

$$\sigma_2 = 2I_{1x}I_{2x}$$

$$\sigma_3 = 2I_{1x}I_{2x}$$

$$\sigma_4 = 2I_{1x}I_{2z}\cos\Omega_2t_1$$

$$\sigma_5 = 2I_{1x}I_{2z}\cos\Omega_2t_1$$

$$\sigma_6 = I_{1x}\cos\Omega_2t_1$$

$$\text{FID} = I_{1x}\cos\Omega_2t_1\cos\Omega_1t_2$$

这样,对 ^{13}C 的检测变成为对 ^1H 的检测,使得在稀溶液中检测 C-H 二维相关谱只需半小时左右.

设天然丰度的 ^{13}C 信号强度为 1,则最佳 NOE 给出的增强效果是信号强度为 3,(实验中一般小于 2),若采用 INEPT 或 DEPT,则强度可达 4.当采用二维逆检测序列时,信号强度达 31.6(约为 $4^{5/2}$).信号强度有了量级的提高.

讨论与思考

12.1 什么情况下会出现负的 Overhauser 效应?

12.2 将 INEPT 序列用于 N-H 耦合系统检测 ^{15}N ,可获得多少倍的增强?

12.3 根据(12.6)式,计算 $\Phi = \pi/4, \pi/2, 3\pi/4$ 不同的 C-H 耦合类型的 ^{13}C 强度,并导出 CH, CH_2 , CH_3 的 ^{13}C 谱的谱编辑公式.

12.4 从文献中查出氨基酸中酰氨氮与质子的耦合常数,定出一个合适的 $1/2J$ 值以便进行 ^{15}N 的 INEPT 实验.

第十三讲 基于 J 耦合的二维单量子相干转移谱:二脉冲序列

关键词:化学位移相关谱 (COSY), 耦合分解谱, 对角峰, 自相关峰, 交叉相关峰

随着 NMR 应用的不断深入开展, 大分子的结构解析遇到了谱峰严重重叠的困难, 这就向 NMR 波谱学家提出了新的挑战: 如何进一步提高 NMR 谱的分辨率?

二维 NMR 的发展满意地回答了这个问题, 它使得严重重叠的一维谱峰散开在二维平面上, 极大地提高了谱的分辨率。不仅如此, 它还还为谱峰的归属提供了非常直接的方式, 并能提供许多一维实验难以提供的结构和动力学信息。

二维实验是巧妙地将时域分割成两个区段。在第一个时区 (t_1 期, 对应的频域为 F_1 或 ω_1) 里不采样, 让各相干自由演化。如果相干和相干之间无联系, 那么二维谱就不能达到将一维信号散开在二维平面的目的。在前面各章节内容中, 我们已经粗略地了解到, 相干之间可以发生转化, 因此相干自由演化的结果直接影响到采样期 (即第二时区 t_2 , 对应 F_2) 初始时 FID 的幅度或相位。最后采集的二维数据分别对二个时区作 Fourier 变换, 就得到了我们所需要的二维 NMR 谱。这两个时区分别称为演化期和检测期。此外还有准备期和混合期, 图 13.1 中示出二维实验时区的分割。准备期即对应于一维谱中的弛豫时延和激发脉冲, 而混合期则对应着多

脉冲实验中的其它脉冲及时延。在实验中， t_1 逐渐变化，即每采一次样， t_1 就增一个值。因此 t_1 的变化是不连续的。其实在实验中，虽然 t_2 连续变化，但我们进行的是数字化采样， t_2 也是由不连续的采样点构成。最后采集到的样点组成一个数据矩阵，矩阵的横坐标变化是 t_2 ，纵向变化是 t_1 。

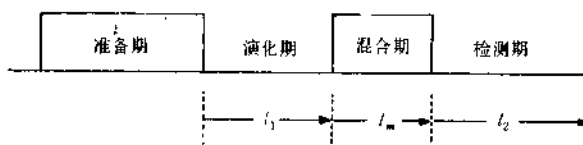


图 13.1 二维 NMR 实验时区的分割。准备期由弛豫时延和激发脉冲所组成，混合期由脉冲和必要的时延所组成，演化期间一般不包含脉冲

实际上，在测定弛豫时间 T_1 的实验中就已经有了二维实验的雏形。 T_1 实验中磁化强度的恢复期即可看作是二维中的演化期 t_1 ，只不过最后的结果只须作一维 Fourier 变换而已。

二维谱的种类非常多，通常将二维谱分为三类：①二维分离谱，其功能为分离不同的相互作用，在液体实验中主要有 J 分解谱；②二维相关谱，其功能为通过 J 耦合来建立不同核的化学位移之间的联系，包括多量子谱；③二维动态谱，其功能为探测各核之间的交叉弛豫和动态交换。

在本课程中，我们将采用另外一种分类方式来展开对二维 NMR 的讨论。在本讲中，我们只讨论二脉冲序列的二维谱，实际上包括了二维 J 分解谱和二维化学位移相关谱

COSY, 我们将它们合在一起讨论, 因为它们都是以 J 耦合为基础的单量子相干转移实验。

首先考察最简单的 Jeener 实验, 它也称为同核 COSY 序列:

$$\pi/2 - t_1 - \pi/2 - \text{FID}(t_2) \quad (13.1)$$

它导致一对耦合对的密度算符按下式变化:

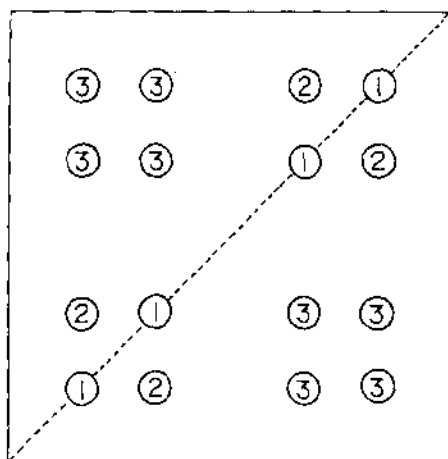
$$I_{1x} \xrightarrow{\pi/2} I_{1y} \xrightarrow{t_1} 2I_{1x}I_{2x} \xrightarrow{\pi/2} 2I_{1z}I_{2z} \xrightarrow{t_2} \quad (13.2)$$

第一个脉冲建立了相干, 第二个脉冲实现了相干转移。这就是最简单, 也是最经典的关于二维 COSY 谱中交叉峰的理论解释。对于 (13.2) 式, 在检测期检测的是第二个核的信号, 可是该信号却包括了 t_1 期间的第一个核的化学位移信息。如果检测的是 t_1 期的幅度调制信号, 则可以表示为(见下一讲)

$$s(t_1, t_2) = \cos(\Omega_1 t_1) \exp(-i\Omega_2 t_2) \quad (13.3)$$

在此式中为简便没有写出各核的弛豫衰减项。但从该式中已能看得出二维谱中的交叉峰的意义。实际上, 对 Jeener 实验的完整数学描述是十分复杂的。(13.2) 式和 (13.3) 式仅仅是对交叉峰的简化描述。

同核 COSY 谱是关于主对角线完全对称的二维谱。主对角线上的峰与普通一维谱上的峰相同, 称为对角峰。邻近主对角线的属于同一核的多重态之间的交叉峰称为自相关峰。二种不同核之间的交叉峰称为交叉相关峰。对于简单的 AX 弱耦合系统, 用 Jeener 序列可得到二维平面上的 16 个峰。(图 13.2)



- ① 对角峰
② 自相关峰
③ 交叉峰

图 13.2 AX 弱耦合系统 COSY 谱峰命名, 谱由 4 个对角峰①, 4 个自相关峰②和 8 个交叉峰③组成, 交叉峰又称为交叉相关峰

用另一种简单的图像, 亦可解释同核二维 COSY 中的所有峰, 这要用到如下两个定则: ① $\pi/2$ 脉冲使耦合网络中的所有能级发生混合; ② π 脉冲使能级布居数发生倒转. 这第二个定则是人所共知的, 第一个定则将在后面用实验结果予以证明.

于是在第一个 $\pi/2$ 脉冲的作用下, 所有能级的粒子数发生混合, 产生了 $I_1^\alpha I_2^\alpha$, $I_1^\alpha I_2^\beta$, $I_1^\beta I_2^\alpha$ 和 $I_1^\beta I_2^\beta$ 四个单量子相干. t_1

期间的演化并不产生相干转移,各相干独立地以各自的共振频率进动.如果不施加第二个脉冲而进行检测,我们便只能得到对角线上的4个峰[图13.3(a)].但第二个 $\pi/2$ 脉冲使所有能级再次发生混合,所有相干之间发生交换,于是就出现了COSY谱中的 $4 \times 4 = 16$ 个二维峰[图13.3(b)].

如果将序列(13.1)中的第二个脉冲换成 π 脉冲,成为

$$\pi/2 - t_1 - \pi - \text{FID}(t_2) \quad (13.4)$$

由于 π 脉冲不能使所有的能级混合,而只能使 α, β 态发生交换(而不是混合),因而16个峰退化到只能观测到4个峰,它们是 $I_{1y}I_2^{\alpha}$ 与 $I_{1y}I_2^{\beta}$, $I_1^{\alpha}I_{2y}$ 与 $I_1^{\beta}I_{2y}$ 的两两互换.在这种情况下,不仅相关交叉峰消失,连对角峰也消失了[图13.3(c)]

将(13.4)式中的 π 脉冲移至 t_1 期中间,成为

$$\pi/2 - t_1/2 - \pi - t_1/2 - \text{FID}(t_2) \quad (13.5)$$

便成为二维 J 谱序列.与(13.4)式的区别是,在 t_1 期间化学位移偏置被重聚了.因为这里的 π 脉冲是非选择性脉冲,故耦合的信息仍然保留.于是在 ω_1 轴上只有 J 耦合的信息[图13.3(d)].从图13.3中我们可以看出,一个COSY谱是如何变化成为 J 谱的.

对于异核如C-H耦合系统,若所有脉冲均同时施于两种核,并同时检测两种核,则用(13.1)序列可得到从 ^1H 频率到 ^{13}C 频率的全范围相关谱,用(13.5)序列可得到全范围的 J 分解谱.因此,H-H COSY, C-H 异核相关,逆检测 C-H 相关,只是全范围相关谱中的一角(图13.4).

但是,仪器的设置不允许我们同时检测两种核.只检测一种核就得到异核相关谱或 J 分解谱.虽然在理论上可以这

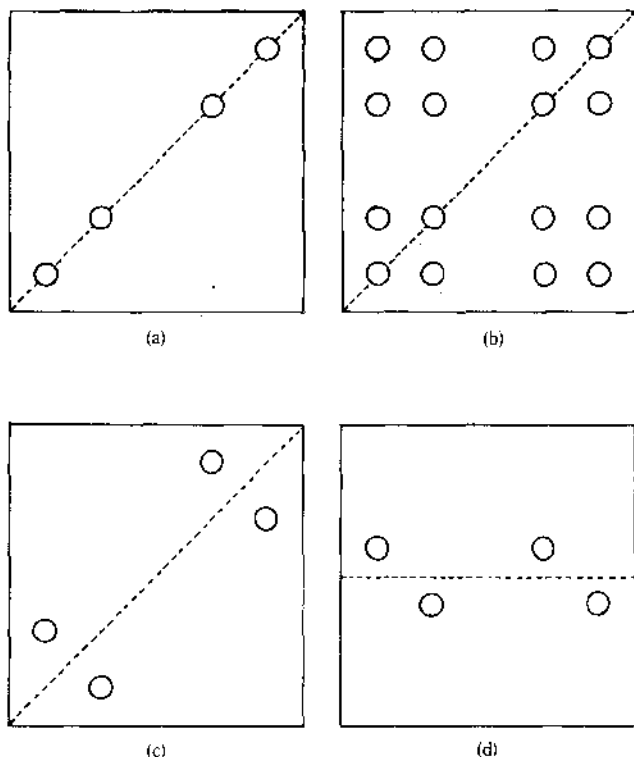


图 13.3 (a)如果只施加一个 $\pi/2$ 脉冲, 进行二维检测(即无混合期), 则只能得到对角线上的 4 个对角峰. (b)如果用两个 $\pi/2$ 脉冲, 则得到二维平面上的 16 个峰, 即 COSY 谱. (c)如果第二个 $\pi/2$ 脉冲换成 π 脉冲, 则只得到 4 个自相关峰. (d)如果再延迟采样, 就得到 J 分解谱. J 分解谱所检测的信号实际上就是 COSY 谱中的自相关信号

样做, 在实际中却必须考虑 ^{13}C 的天然丰度. 例如虽然用

$$\pi/2(\text{H}) - t_1 - \pi/2(\text{H}, \text{C}) - \text{FID}(\text{C}) \quad (13.6)$$

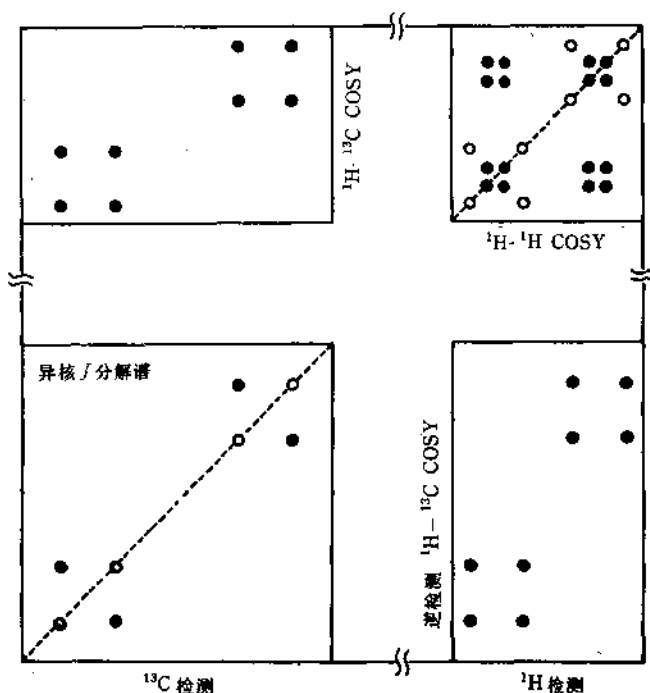


图 13.4 用(13,1)序列获得的 ^{13}C - ^1H 耦合系统的“全范围相关谱”示意图。“全范围相关谱”的概念是把 ^{13}C 和 ^1H 看成“同核”而产生的。常用的四种实验： ^1H - ^1H COSY 谱， ^1H - ^{13}C 异核相关谱，逆检测 ^1H - ^{13}C 异核相关谱和异核 J 分解谱检测的仅是“全范围相关谱”中的某一区块。图中实心圆是实验中有意义的信号，空心圆信号虽存在，但人们在实验中有意识将它们弄去了，注意在异核相关实验中，一般在两个方向上都进行了去耦，因而实际上只检测两个信号。如果 ^{13}C 有100%的丰度，则还有 ^{13}C - ^{13}C 之间的耦合交叉峰出现

确实可以获得 C-H 相关谱,但是由于信噪比太低而无实用价值,因而发展了基于极化转移的二维异核相关实验.又如用如下序列:

$$\pi/2(C) - t_1 - \pi/2(H,C) - \text{FID}(H) \quad (13.7)$$

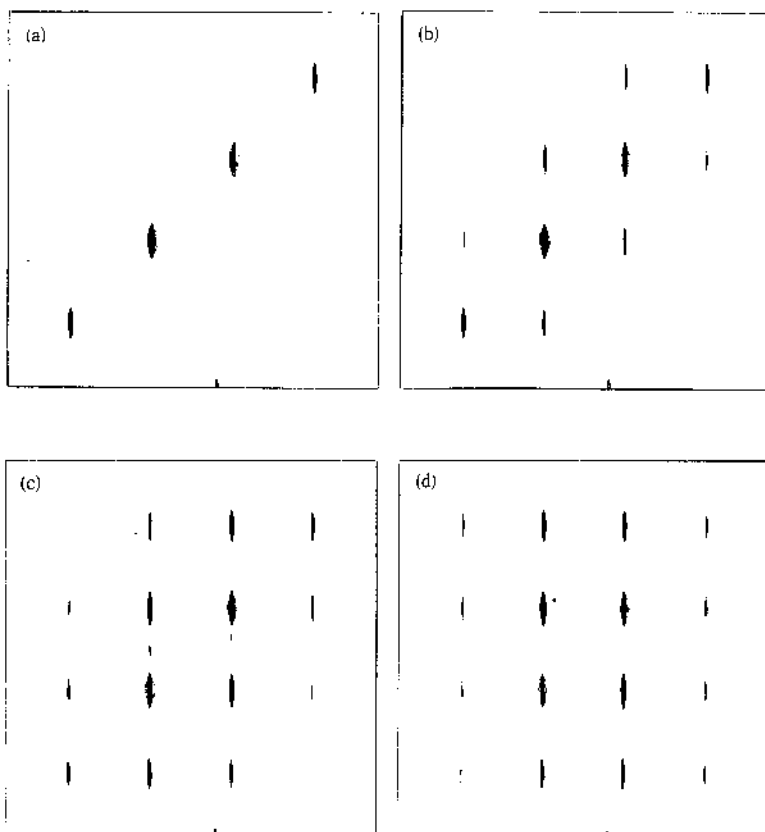
原则上可以获得异核逆谱,但是 ^1H (^{13}C) 的信号太强而影响检测,因而发展了基于多量子相干的二维异核逆谱实验.尽管全范围相关谱是不可检测的,但理论上还是有一定意义的. $\pi/2(H)$ 或 $\pi/2(C)$ 脉冲实际上相当于一个大耦合网络中的选择性带选脉冲.只观察一种核即相当于选择性的观测.将这种思想用于研究复杂分子的局部结构是很有用处的.例如在大蛋白分子的研究中,利用带选脉冲研究全谱中的某一区块是十分诱人的.

现在让我们用实验来证明上边提及的一个定则: $\pi/2$ 脉冲使耦合网络中的所有能级发生混合.我们将如下的序列:

$$\pi/2(C) - t_1 - \Phi(H) - \text{FID}(C) \quad (13.8)$$

作用于 CH_3 自旋系统,逐渐改变 ^1H 的激发脉冲偏转角 Φ ,得到了一系列二维谱(图 13.5).这些谱相当于普通二维 COSY 谱中由对角峰和自相关峰组成的对角块,并无多少特殊.但是根据这些谱确实可以导出上述定则.当 Φ 脉冲不存在时,我们只得到了 4 个对角峰.当 Φ 很小时,仅有相邻的能级间的粒子发生部分混合.随着 Φ 的增大,相邻的能级间混合程度逐渐增大,并且不相邻的能级间也有了混合.当 $\Phi = \pi/2$ 时,所有能级间发生了均匀的混合.当 Φ 继续增大,我们看到对角峰强度逐渐减小,直至 $\Phi = \pi$, 对角线的峰消失,只剩下反对角线上的交叉峰.最后这种情况实际上是异核 J 谱.

本讲中我们只介绍了最简单的二维谱：二脉冲序列二维谱，其中同核 COSY 应用最为广泛。但是基于 J 耦合的二维谱的种类相当繁杂，第十六讲中的多量子跃迁谱也是依赖于体系的 J 耦合的。即使不涉及多量子跃迁，也有非常多的种类。就拿 COSY 来说，就分绝对值 COSY，相敏 COSY，COSY-45°(读脉冲不是 90° 而是 45°)，接力 COSY，多量子滤



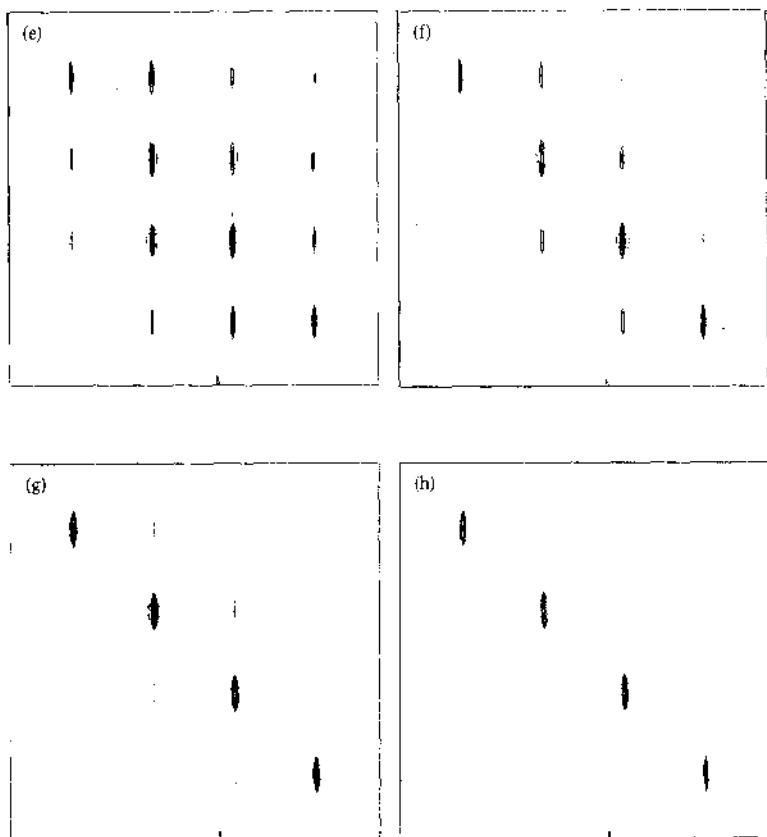


图 13.5 用(13.8)脉冲序列对甲醇的甲基进行 ^{13}C 二维观测. 从(a)到(h), ϕ 角的变化为: (a) $\pi/8$, (b) $\pi/4$, (c) $3\pi/8$, (d) $\pi/2$, (e) $5\pi/8$, (f) $3\pi/4$, (g) $7\pi/8$, (h) π . 我们可以把这种谱称为二维能级混合谱. 它告诉人们, $\pi/2$ 脉冲可使自旋体系中的所有能级发生混合

波 COSY, 全相关 COSY, 等等. 但是只要对基本 COSY 的物理思想有清楚的了解, 其它谱的分析也就不难了.

讨论与思考

13.1 画出 A_2X_3 系统的 COSY 和 J 分解谱示意图.

13.2 为什么 J 分解谱可说成是 COSY 谱的一种简化形式? 请讨论它们的异同.

13.3 用积算符描绘出 J 分解实验中的密度算符的演化.

第十四讲 二维谱中的 几个重要概念

关键词：相位循环，相干转移路径，轴峰，相位调制，绝对值谱，幅度调制，相敏谱，TPPI 方法， t_1 噪声

上节中关于二维谱的描述是理想的，但是要得到这样理想的谱，需要经过许多巧妙的处理，这主要是相位循环。在前面的密度算符的描述中，我们只选取了那些对人们有用的项，而那些被略去的项却能产生许多人们不需要的信号。这些信号严重干扰了图谱的解析，必须在设计实验时用相位循环把它们除去，这就涉及到许多新的概念。

(1) 相位循环

在通常的单脉冲一维实验中，脉冲(读数脉冲)的相位总是与接收机的相位相同。可是在二维实验中，最简单的实验也包含两个脉冲。这些脉冲的相位随着累加次数的变化而变化，变化一定的次数，又回到原始相位。因此叫相位循环。

在仪器上，每个脉冲都可以取四种相位，因此相位循环有非常多的变化。究竟取什么样的变化，要依相位循环的目的而定。相位循环主要用于三种目的：①选择相干转移路径；②消除轴峰；③消除镜像峰。

(2) 相干转移路径的选择

二维谱实际上是用平面图来勾画相干转移的路径。但在实验中,相干转移路径不是唯一的,脉冲的作用能建立起许多条相干转移通道。而特定的实验只对特定的通道感兴趣,不需要的通道就要设法堵死。因而就提出了选择相干转移路径的问题。

一对本征态间的跃迁是与两个相干相联系的:吸收和发射。若为单量子跃迁,吸收和发射的相干阶数分别为 $p=+1$ 和 -1 。在二维谱学中,所有相干转移路径必须从 $p=0$ 的热平衡出发,而必须以单量子相干 $p=\pm 1$ 结束。演化过程是不能改变相干阶数的。相干阶数的改变只能通过脉冲来实现。理由很简单,如无脉冲的作用,所有的算符都只能保留原状而其幅度随时间变化到热平衡值。所以相干转移路径的选择就与脉冲的相位有关。

在二脉冲 COSY 实验中,我们的目的是要选择 $p=0 \rightarrow +1 \rightarrow -1$ 的路径。第一个脉冲产生了 $0 \rightarrow +1$ 的相干变化,但同时又产生了我们不需要的 $0 \rightarrow -1$ 的相干。我们希望第二个脉冲只建立从 $+1$ 到 -1 , $\Delta p=-2$ 的通道,但 $\Delta p=-1$, $\Delta p=0$ 的相干路径都存在。所以我们必须进行相位循环。

根据相干转移选择定则(其证明请参考 Ernst 的原著),相位循环的次数必须大于受抑制的相干路径数。但在实用中,须考虑相位移动间隔只能是 $\pi/2$ 。所以实用中的相位循环次数都是 4 的倍数。

用相干转移选择定则来讨论相位循环,只是从理论上解决了相位循环的次数问题。相位循环实际上带来了什么效果,

是需要用实验来验证的，不过根据密度算符的演化，可以推算出实验结果。

(3) 轴峰

在二维实验中， t_1 逐渐变化，直至 $t_1^{\max}$ 。这段时间中，由于纵向弛豫的作用，在读数脉冲作用之前，总存在着有一部分纵向分量。因此在 t_2 期间检测的 FID 信号中，就包含有这一部分分量，它在 t_1 期间未受到任何频率的调制，可以描述成 $[1 - \exp(-t_1/T_1)]$ （见第二讲和第六讲讨论）。设想对这一分量进行 Fourier 变换，必定出现一个零频信号。因此，这些峰出现在平行于 ω_2 的 $\omega_1 = 0$ 的一条线上，其强度有时要大于正常的谱峰，必须将它们压抑掉。因此在二维谱中，应该采取最基本的相位循环。由于轴峰是由读数脉冲前的 z 分量产生的，只要将读数脉冲相位与接收机相位进行交替就可以了。以二脉冲 Jeener 实验为例，我们来说明相位循环何以能消除轴峰。在 t_1 结束时，二自旋的耦合系统的密度算符已演化成包含有许多分量，它们是：

轴峰： I_{1z}, I_{2z}

对角峰： I_{1y}, I_{2y}

交叉峰： $I_{1x}I_{2x}, I_{1x}I_{2y}$

$(\pi/2)_y$ 脉冲对这三项的作用是：

$$I_{1x} \longrightarrow -I_{1x}$$

$$I_{1y} \longrightarrow I_{1y}$$

$$I_{1x}I_{2x} \longrightarrow -I_{1x}I_{2x}$$

而 $(\pi/2)_y$ 脉冲的作用却为：

$$I_{1x} \longrightarrow I_{1x}$$

$$I_{1y} \longrightarrow I_{1y}$$

$$I_{1x}I_{2x} \longrightarrow -I_{1x}I_{2x}$$

把这两组信号相加, 即轴峰消失. 其它峰得以保留. 在所有脉冲序列的设计中都考虑了消除轴峰的问题.

(4) 相位调制与绝对值谱

在现代的 NMR 仪器中, 为了使检测出来的信号能区别正负频率而又使发射中心位于谱的中心, 采样时都采取正交检波, 二维谱中的采样同样是正交式的. 但是在间接采样的另一维上却有不同采样方式. 在两维上都取正交检波方式的二维 FID 为

$$s(t_1, t_2) \sim \exp(i\Omega_1 t_1) \exp(i\Omega_2 t_2) \quad (14.1)$$

由于(14.1)式可写成 $\exp(i\Omega_1 t_1 + i\Omega_2 t_2)$ 的形式, 借用无线电中的术语, 它可以看成是 $\Omega_1 t_1$ 对 $\Omega_2 t_2$ 的相位调制, 因而这样的二维信号称为相位调制信号. 分别进行两次 Fourier 变换后, 得到的线形为

$$S(\omega_1, \omega_2) \sim A_1 A_2 - D_1 D_2 + i A_1 D_2 + i D_1 A_2 \quad (14.2)$$

其中 A, D 分别表示吸收型和色散型. 无论取实部还是取虚部, 都得到混合扭曲的相位. 实部为纯吸收纯色散的叠加, 虚部为混合线形的叠加. 这种谱的直接显示是极不理想的, 因此采用绝对值显示以克服相位扭曲. 计算表明, 色散信号的半高宽是吸收信号的 $\sqrt{3} \approx 1.73$ 倍. 不仅如此, 当取绝对值后, 谱的底部严重增宽. 这样一来, 便无法分辨精细的耦合结构.

t_2 期间的检测与通常一维谱的正交检测是没有区别的.

Fourier 变换之后, 中心频率在谱的正中间, 所有相对中心频率为正的峰出现在谱的左边, 为负的峰则在右边. 相应地, 如 (14.1) 式所示的 FID 在 t_1 期间也取正交检测方式, 则中心频率也位于谱的正中间. 因此在 F_1 维取正交检测方式时, 轴峰是位于谱的正中位置的, 它对谱解析的干扰尤为严重.

(5) 二维镜像峰

在第十讲中我们指出过, 当正交检测时实部和虚部不严格正交时, 就会在关于发射中心对称的镜的位置上出现很弱的镜像峰.

在二维实验中, 这类镜像峰无疑也是存在的, 但还有一类强度与真实信号相等的镜像峰.

当测 ω_2 这一维谱采用正交检测时, Fourier 变换之后的信号相对于发射中心是正还是负, 是真实可辨的. 按照同样的道理, 在 ω_1 维上取正交检波方式, 也应该区别正负信号. 从 $\Delta P = 0$ 到 $\Delta P = -1$ 的相干转移路径有两条: $\Delta P = 0 \rightarrow +1 \rightarrow -1$ 和 $\Delta P = 0 \rightarrow -1 \rightarrow -1$. 然而在间接检测时却不能区别这两条相干转移路径, 因此对 t_1 进行 Fourier 变换后的二维谱是原始谱与镜像谱的叠合, 所以一个简单的谱都会变得十分复杂.

也许从理论上我们应该得知复数正交检波与 I^+ , I^- 算符相对应, 但仪器的设计却使得 t_1 期的正交检测仍然不能区别正负频率. 这在实验中是应十分注意的.

(6) 幅度调制与相敏谱

从上面的讨论可以看出, (14.2) 式中不理想的相位扭曲来源于 (14.1) 式中的复信号. 如果复信号变为实信号, 就可

获得好的相位,这时的 FID 为

$$s(t_1, t_2) \sim \cos(\Omega_1 t_1) \exp(i\Omega_2 t_2) \quad (14.3)$$

检测期 t_2 开始时,信号的幅度受到调制. 频域线形成为

$$S(\omega_1, \omega_2) \sim A_1 A_2 - i A_1 D_2 \quad (14.4)$$

取实部可得到纯吸收的线形,获得相敏谱. 但是在 t_1 期间仍然无法辨别正负频率. 虽然把发射偏置移到谱的负端(即让所有信号都以正信号出现)可使问题得到解决,但两维中的偏置就会不一致,在应用中感到十分不方便.

(7) 与时间成比例的相位增量方法 TPPI

采用 TPPI 检波方式,既能得到实信号,又能辨别正负频率. 将这种思想推广用于二维谱,就得到幅度调制的 FID,获得相敏二维谱.

TPPI 检波的特点是,每隔一个采样点,检波相位就改变 $\pi/2$. 若固定检波相位不变,则脉冲相位向相反的方向改变 $\pi/2$. 我们用图 14.1 来详细说明 TPPI 的采样原理. t_1 期间磁化强度的旋进可以用复数 $\exp(i\omega_0 t_1)$ 来描述. 如果我们在 x 和 y 方向上分别采样(即采样相位固定为 0 和 $\pi/2$),则在 x 方向采集到复信号的虚部,在 y 方向上采集到复信号的实部,二者相加即得到复信号. 如果第一个样点在 y 方向上采集,第二个样点在 $-x$ 方向上采集,第三个样点在 $-y$ 方向上采集,第四个样点又在 x 方向上采集,如此循环,使得信号的相位与时间成正比,获得的信号将是一个频率加快了实信号. 如果该磁化强度的旋进频率为 ω_0 ,则用 TPPI 方式检测到的实信号是 $\cos[\omega_0 t_1 + (\pi/2)(t_1/\Delta)]$,其中 Δ 为二

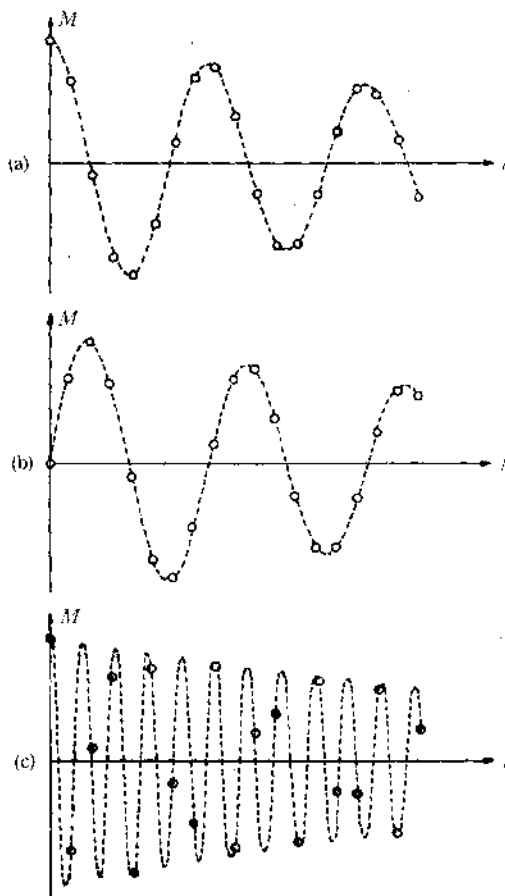


图 14.1 正交采样与 TPP 采样示意图, 设复信号 $M_0 \exp(i\omega_0 t)$ 位于 xy 平面, 并在初始时刻位于 y 轴, 那么在 y 方向上检测就获得了实信号 $M_0 \cos(\omega_0 t)$, 如(a)所示; 在 x 方向上检测就获得了复信号的虚部 $M_0 \sin(\omega_0 t)$, 示于图(b)。如果采取与时间成比例的相位增量(TPP)方法检波, 就获得了(c)中的信号, 它是一个频率加快的余弦信号 $M_0 \cos[(\omega_0 + \pi/2\Delta)t]$ 。将(c)中各样点与(a)和(b)中各样点相比较, 可知(c)中第一点等值于(a)中第一点, 即在 y 方向上采样; (c)中第二点为(b)中第二点的负值, 即在 $-x$ 方向上采样; (c)中第三点为(a)中第三点的负值, 即在 $-y$ 方向上采样; (c)中第四点等值于(b)中第四点, 即在 x 方向上采样; 以此类推。这样做的优点是既采到了实信号, 同时又因引入了一个参考值($\pi/2\Delta$)而区别了正负频率

采样点之间的时间间隔(即采样频率的倒数)。由于有了这个参考频率($\pi/2\Delta$),所以, ω_0 是正值还是负值就可以区别出来了,而轴峰也就自然地移到了谱的边缘。需要注意的是, t_2 期间的检波方式仍然是正交检波, TPPI 方式只是对 t_1 期间而言的。

TPPI 只是二维检测中获得幅度调制信号的方法之一,但它是最常用的方法。

(8) t_1 噪声

t_1 噪声是二维谱中最常见的噪声峰,它不像一般的噪声峰那样平均地分布在二维谱平面上,而是沿 ω_1 轴呈一系列规整的分布。其机理仍然不甚明了。非常强的信号一般要带来 t_1 噪声峰。

t_1 噪声峰来源于二维 FID 在 t_1 这一维上出现了类似于动态范围溢出的饱和效应,其根源是一次采样之后,磁化强度未能得到充分的弛豫就进行了第二次激发。这样,部分残留的横向磁化强度使得问题复杂化。最后的结果是频域中沿 ω_1 轴出现一系列类似于多量子峰的伪峰。核的弛豫速率越慢, t_1 噪声峰就越强。

目前消除 t_1 噪声的办法是,适当地增大弛豫时延和进行适当的相位循环。对谱进行对称化操作可以使大部分 t_1 噪声消失。

本讲中介绍的这些概念是二维 NMR 实验工作者所必须了解的。这些概念在一维实验中不存在或不重要。消除轴峰和消除 t_1 噪声的步骤在二维实验中是必不可少的,图 14.2 中示出了一次采样和四次相位循环的绝对值谱,一次采样和四次相位循环 TPPI 相敏谱。对这些图谱的深刻认识有助于

理解上述所有概念。

此外，在二维 NMR 的数据处理中，还有如下一些值得强调的地方。

零填充是一个重要步骤。 t_2 期间采样点的多少对实验时间的影响不大，但 t_1 期间的“采点样”（一般称为二维谱的实验次数）的多少却大有关系。因此为了使实验时间不致太长，实验次数常常在 256 或 512 间进行选择，而 t_2 期间的采样点总选 1K 或 2K。由采样点少造成的分辨率低可以由零填充进行适当的补偿。零填充后虽然数字分辨率得到提高（见第十讲），但截尾效应仍然存在。

为了克服截尾效应，在二维 NMR 的数据处理中，变迹处理就非常重要。不经过窗函数处理而记录一维谱是常事，但不经窗函数处理得到的二维谱是很难拿得出手的。用于二维数据变迹处理的窗函数有正弦钟函数，平方正弦钟等。总之为了获得一个理想的二维谱，需要有多方面的考虑。

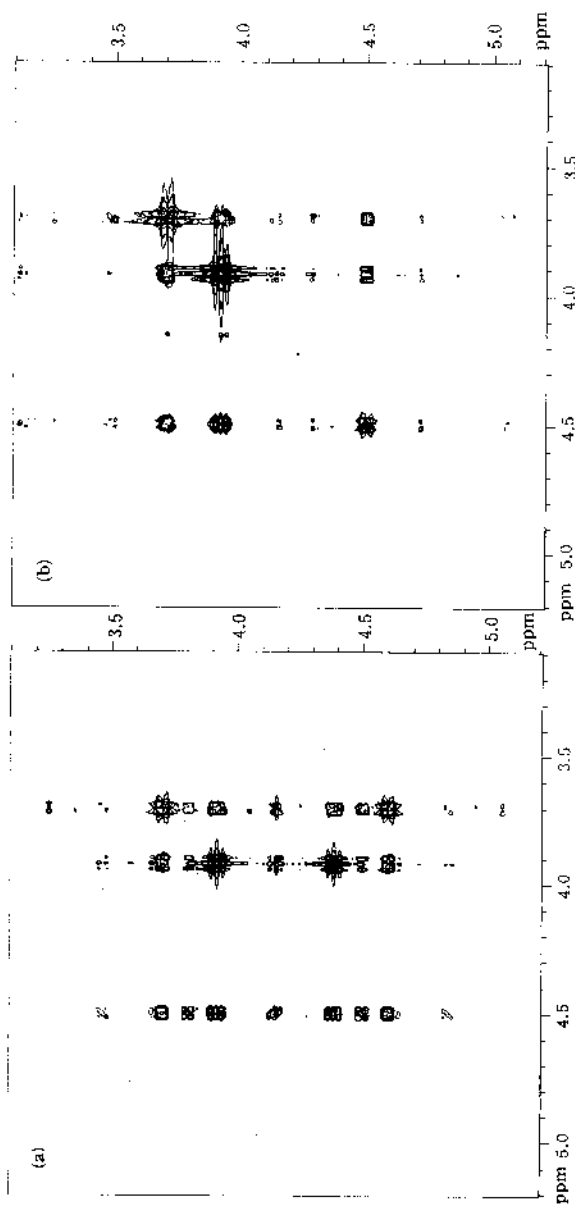
讨论与思考

14.1 为什么轴峰出现在二维平面 $\omega_1=0$ 的地方？该零点是如何规定的？是否与零 ppm 相对应？

14.2 为什么采用 TPPI 检波方式可获得实信号，同时又能辨别正负频率？

* 14.3 既然选择定则规定了只能检测总的量子数增量为 $\Delta p = \pm 1$ 的相干，为什么还必须对 $p=0 \rightarrow +1 \rightarrow 0$ 的路径进行技术上的压抑？

* 14.4 试讨论 t_1 噪声的可能来源和消除办法。



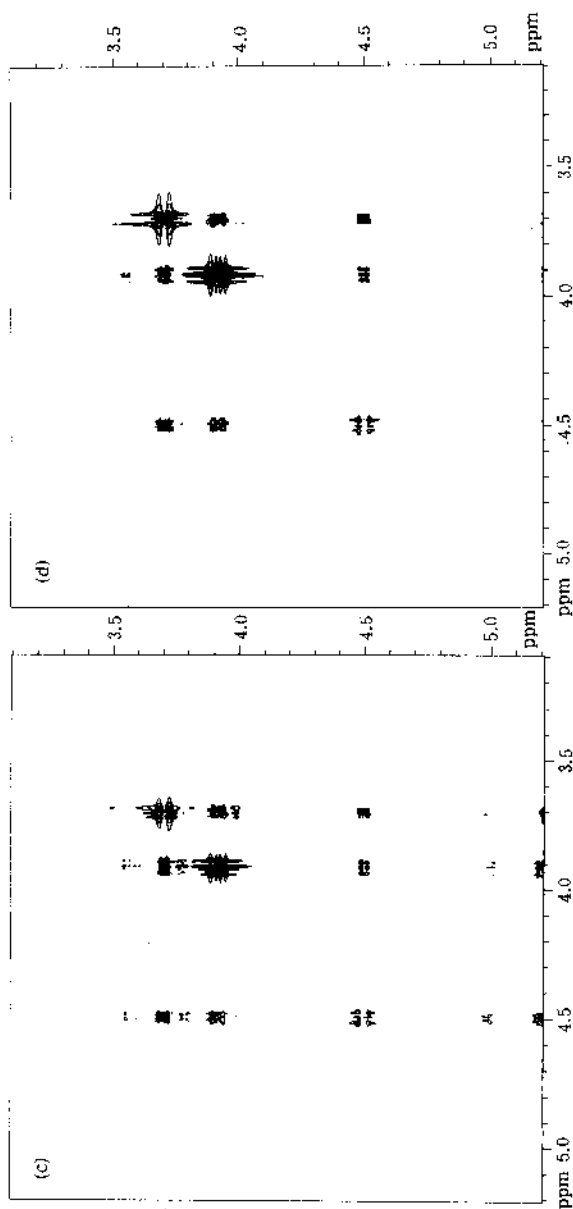


图 14-2 α, β -二溴丙酸的 ^1H COSY 谱。该分子中有三个相互耦合的磁性不等价质子，在 COSY 谱上应出现 9 组峰。(a) 一次采样绝对值谱，由于轴峰(位于 F_1 轴的中心线)，镜像峰和 t_1 噪音峰的严重干扰，真实峰无法辨认。(b) 四次相位循环绝对值谱，9 组峰已能辨认清楚。镜像峰消除得最为干净，轴峰次之， t_1 峰几乎没能消除。(c) 一次采样 TPP1 相敏谱，轴峰移到了 F_1 轴的边缘。谱的质量已能与四次采样的绝对值谱(b)相比较。(d) 四次相位循环 TPP1 相敏谱，仍有弱的轴峰和 t_1 噪音峰。所有谱都用同样的数学方法处理，但绝对值谱与相敏谱的峰形不同

第十五讲 基于动态交换和多量子弛豫的二维极化转移谱

关键词：动态平衡，化学交换，多量子弛豫

很早，Gutowsky 等人就从实验中发现了例如 N,N-二甲基甲酰胺(DMF)之类的化合物，二个甲基的谱峰在较低的温度下是分立的。随着温度的升高，二峰逐渐变宽，并渐渐叠合，最终变成一个很窄的单峰。合理的解释是分子中的 C—N 键并不是简单的单键，而是带有许多的双键性质，因而二甲基并不能绕 C—N 键自由旋转，有一定的位阻（势垒）。只有活化能超过位阻的分子才能进行旋转，表现为二甲基之间的位置交换十分缓慢。随着温度的升高，活化能超过位阻的分子数量逐渐增多，二甲基的交换速率加快。当到达一定温度，交换速率超过 NMR 的观测频率时，二峰不能分辨，便成为单峰。这是典型的化学交换体系。像 DMF 那样通过分子内旋转而实现的化学环境的变化只有用 NMR 才能观测到。到目前为止，几乎凡是有涉及到化学交换的研究中都用了 NMR 技术，如分子的互变异构，络合物的离解平衡，有机分子的键迁移等等。

测量一维 NMR 谱的线形随温度的变化以便研究动态交换，这方面已有了非常完善的理论，就是在 Bloch 方程的基础上加上动态交换项，其解析解可以合理地模拟出从慢交换到快交换的 NMR 线形变化。根据这一理论，可以通过变温

实验定量地分析二峰之间的交换速率和交换位阻。NMR 中的快交换和慢交换的定义是：如果参与交换的核在不同的化学环境中出现分立的 NMR 信号，就称为慢交换；如果只出现一个信号，就称为快交换。在慢交换情形，交换速率（以 s^{-1} 为单位）要小于二化学位移（以 Hz 为单位）之差，否则就为快交换。对于快交换体系，NMR 是无能为力的。NMR 只能为慢交换体系提供动态信息。

基于动态交换的二维交换谱（EXSY）可以取代变温实验而获得定量的结果。实验脉冲序列为

$$\pi/2 - t_1 - \pi/2 - \tau_m - \pi/2 - \text{FID} \quad (15.1)$$

t_1 期间以 Ω_A 旋进着的 A 核的横向分量，被第二个 $\pi/2$ 脉冲转为纵向，然后在 τ_m 期间产生化学交换（同时有纵向弛豫过程）转变为 B 核，在 FID 期间以 Ω_B 旋进，从而在二维谱上产生 A、B 之间的交叉峰。

τ_m 期间的动力学过程可由如下微分方程组描述：

$$(d/dt) \begin{bmatrix} M_A \\ M_B \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} -(k_{AB} + R_{1A}) & k_{BA} \\ k_{AB} & -(k_{BA} + R_{1B}) \end{bmatrix} \begin{bmatrix} M_A \\ M_B \end{bmatrix} \quad (15.2)$$

式中 k 为交换速率常数， R_1 为纵向弛豫速率。(15.2) 式可写为

$$(d/dt)M = L \cdot M \quad (15.2a)$$

式中 L 为 (15.2) 式中的动力学矩阵。该方程的通解为

$$M = \exp\{Lt_m\} \cdot M_0 \quad (15.3)$$

我们的任务就是想法测出数据矩阵 M 和 M_0 再根据 (15.3) 式计算出 L 。化学交换谱是关于主对角线对称的，与

COSY 相仿。例如 AB 交换系统在二维平面上可出现 4 个峰。是否可建立一个与这 4 个峰相适应的方程呢？按下述操作即可做到。令

$$I_{AA} + I_{AB} = M_A \quad (15.4a)$$

$$I_{BA} + I_{BB} = M_B \quad (15.4b)$$

式中 I_{AA} 和 I_{AB} 代表二维谱中 A 谱这一横行上的二个峰强， I_{BA} 和 I_{BB} 则代表 B 谱横行上的二峰强。将 (15.4) 式代入 (15.2) 式，可知右边可写成动力学矩阵 L 与幅度矩阵

$$I = \begin{bmatrix} I_{AA} & I_{AB} \\ I_{BA} & I_{BB} \end{bmatrix} \quad (15.5)$$

的乘积，左边矩阵 M 也就可改写成 I 。所以 (15.3) 式可改写成

$$I = \exp\{Lt_m\} \cdot I_0 \quad (15.6)$$

与 (15.3) 式不同的是： I 和 I_0 是 $n \times n$ 维方阵， I_0 为对角阵，其元素即为 M_0 中的元素，代表热平衡时各峰的强度，可以在 t_m 为零时获得，也可以用一维谱测得。

通常将 (15.6) 式写为

$$A = I \cdot I_0^{-1} = \exp\{Lt_m\} \quad (15.7)$$

A 在实验中是一个可测的量，它代表二维交换谱中的幅度矩阵。通过 (15.7) 式即可求解出动力学矩阵 L 。求解的方法有：

(1) 用一么正变换矩阵 X 使 L 对角化成 L_d ，

$$X \cdot L \cdot X^{-1} = L_d \quad (15.8)$$

则

$$A = X^{-1} \cdot \exp\{L_d t_m\} \cdot X \quad (15.9)$$

对角矩阵求指数,即为对每一对角元求指数,所以运算很方便.但这种解法仅对二位交换体系有解析解.对多位交换体系必须用计算机模拟图谱求解,原因是 L 是未知矩阵.

(2) 对 A 实施对角化运算.根据(15.9)式,可知么正变换矩阵亦为 X :

$$X \cdot A \cdot X^{-1} = A_d \quad (15.10)$$

于是

$$\begin{aligned} L_d t_m &= \ln A_d \\ L t_m &= X^{-1} \cdot \ln A_d \cdot X \end{aligned} \quad (15.11)$$

同样,对角矩阵求对数只须对每一对角元求对数.同时, A 为已知矩阵,因此这种方法要比第一种方法方便得多.

(3) 对(15.7)式取对数后直接展开

$$\begin{aligned} L t_m &= \ln A \\ &= (A-1) - 1/2(A-1)^2 + 1/3(A-1)^3 \dots \end{aligned} \quad (15.12)$$

计算既直接又简单.

当然方法(2)和(3)需要一定的数学前提.即 A 的本征值为正且不能小于 2.而实际上 A 的本征值是小于 1 的,这点已得到了证明.

在实验中容易遇到的一个麻烦是标定 I_0 和 I 的每个峰的强度问题. NMR 的积分是相对的,只有同一张谱的积分才可比较.假如 I_0 中各元素之和归一化为 1,那么在测定 I

中各元素值时,就必须考虑在 t_m 这段时间中由弛豫导致的信号衰减. 当交换系统中各核的弛豫时间相差不大时,可以统一地用一个平均弛豫时间来估算归一化时的衰减,从而使问题得到简化.

但是在实验之前,我们对交换速率往往没有量级的估计,有时很难选择合适的 t_m 值,因而实验不一定成功. 有时虽得到了二维交换谱,但 t_m 也可能不是最佳的. 这就是二维交换谱比 COSY 谱显得更困难的地方. 尽管用单一的混合时间原则上可求出动力学矩阵,但用多个混合时间进行尝试通常是必要的.

与二维交换谱在理论和实验上都十分类同的是在生物分子空间结构的确定方面具有重要意义的二维 NOE 谱. 其实验序列与 (15.1) 式完全相同. 然而在 τ_m 期间纵向极化的转移机制却不相同. 二维 NOE 谱的动力学矩阵为 (以二维 NOE 体系为例)

$$L = \begin{bmatrix} -R_{1A} & R_{BA} \\ R_{AB} & -R_{1B} \end{bmatrix} \quad (15.13)$$

注意与 (15.2) 式中的 L 矩阵是不同的. 用上面提到的计算方法,可从实验数据矩阵 A 中解出 L 矩阵.

交叉弛豫速率常数中含有丰富的结构信息. 因为交叉弛豫速率

$$R_{AB} \propto r^{-6} \quad (15.14)$$

生物大分子存在于溶液中时,常常具有确定的二级结构和三级结构,长长的肽链是多重扭曲和折迭的. 折迭到一定的程度时,肽链中相隔很远的氨基酸残基会靠得很近,质子与质

子间的偶极偶极相互作用将导致一对核间的交叉弛豫，因而在二维 NOE 谱上出现交叉峰。研究表明，在一定条件下，相距 $>5\text{\AA}$ 的二核，NOE 峰消失，根据这一约束条件，可从二维 NOE 谱的积分强度推算核间距。再经过计算机处理，可获得分子的三维空间结构。

用二维 NOE 谱去解决结构问题时须十分小心。根据理论计算，在极窄范围内，NOE 交叉峰是负的，在慢运动条件下，交叉峰才是正的。当 $\omega_0\tau_c = 1.12$ 时，完全不出现交叉峰。此外，耦合系统中的 NOE 效应也是十分复杂的。 J 耦合峰常常干扰 NOE 峰的定量测定。当既存在化学交换又存在 NOE 效应时，分离这两种贡献是困难的。但是大自然给人们安排好的事物是十分合理的，有耦合关系的二自旋，其空间距离常常可由分子结构进行估算而无须进行 NOE 测量，而既有化学交换又有 NOE 效应的现象非常少，在实验中，我们研究的总是“纯的”化学交换和“纯的”NOE 系统。

核磁共振在确定生物分子空间三维结构中的应用是当前一个热门课题，但是也是一项十分困难的研究工作。当生物分子比较小时，分子运动较快，分子无确定的构象，NOE 谱峰只反映出一级结构，这样就使得研究意义大大降低。有时，分子虽有确定的构象，但由于溶液粘度不够大，分子相关时间短，使得 $\omega_0\tau_c \leq 1.12$ ，NOE 峰不出现或为负峰，也使得构象测定有困难。当分子太大时，又会遇到谱峰严重重叠的问题。因此选择合适的蛋白分子作研究就至关重要。在常温下，分子量在 5KD 至 10KD 间的蛋白质比较适合于 NMR 研究。若分子不太大，或因分子中各基因 τ_c 差异很大而 NOE 峰不明显时，可采用被称为“ROE”的实验，其序列为

$$\pi/2-t_1-\text{自旋锁定}-t_2- \quad (15.15)$$

这种实验可以使得所有的 NOE 交叉峰都以相同相位出现而与 $\omega_0\tau_c$ 值无关。所谓自旋锁定，是使得沿某一横向轴的磁化强度分量一直“锁定”在这个方向上。因此“ROE”实验被称为旋转坐标系中的 NOE 实验。

在分析生物分子的 NOE 峰时，每一位上的质子能与其它许多质子产生 NOE 效应，所要分析的矩阵是多维的而不是二维的，所以计算量非常大。同时，当用(15.14)式求取结构参数时，需要知道相关时间 τ_c ，而在整个的大分子中， τ_c 不可能是一个单一的参数。如果要具体地测定每一个 τ_c 又是不可能的。因此就采取了一些必要的近似处理方法。目前，用于处理生物分子 NOE 谱以定结构的程序非常多，定出的结构也不一定准确。但 NMR 乃是唯一的方法，因此仍受到人们的重视。

讨论与思考

15.1 在二维交换谱实验中，如仅仅对第二维上的投影进行积分，是否可以计算出动力学矩阵 L ？（提示：二维 EXSY 是对称的。）

15.2 在生物大分子的 NOE 实验中，混合时间 t_m 常常选为 200~300ms。试指出 t_m 太大和太小对实验结果有何不利影响。

15.3 为什么用 NOE 实验难以研究小分子的构象？

第十六讲 多量子跃迁与基于 J 耦合的多脉冲二维谱

关键词：多量子相干，INADQUATE 实验，HMQC 实验，多量子滤波

众所周知，量子力学中的跃迁选择定则都是量子数增量为 ± 1 ，NMR 也是如此，然而在 NMR 中，却有一个重要分支是多量子跃迁。早期在连续波 NMR 实验中曾观测到了 $\Delta m = \pm 2$ 乃至更高阶的跃迁，而现代的 NMR 实验中，多量子跃迁已不再被认为是受禁阻的了。关于连续波多量子实验的解释是：NMR 的跃迁选择定则为 $\Delta m = \pm 1$ ，然而在一定的条件下，这种在一级微扰理论中导出的选择定则便被打破了。手段之一是用较强的连续波照射压抑 $\Delta m = \pm 1$ 的信号使之饱和。这相当于迫使含时 Hamiltonian 中的一级微扰项为零，而不得不考虑二级微扰项。于是就可获得 $\Delta m = \pm 2$ 的二级跃迁选择定则。

连续波中的多量子跃迁，曾经有过许多理论方面的讨论。可是我们曾在第一讲中指出过微扰方法在讨论 NMR 跃迁时是不适当的，因此如何用 Bloch 方程和密度算符给这类实验给予描述，尚有疑问。可是连续波多量子实验已不能引起人们的兴趣。现在人们感兴趣的是时域 NMR 实验中的多量子跃迁。

现代 NMR 对多量子跃迁的检测是采用二维谱方法，即

在 t_1 期间让多量子相干进行演化，然后用一个读脉冲将其转化成可检测的单量子相干。假定读脉冲之前（即 t_1 终点）系统的积算符是 $I_{1x}I_{2y}$ （含有零量子 and 双量子信息）， $\pi/2$ 脉冲便可将其转化成反相位的单量子相干 $I_{1x}I_{2x}$ 或 $I_{1x}I_{2y}$ ，进而被检测。注意在多量子跃迁谱中，我们检测的仍然是单量子信号，所以多量子跃迁二维谱的定义是 t_1 为多量子相干的演化期。

简单的 $\pi/2-\pi/2$ 脉冲即可产生多量子相干。在第二个 $\pi/2$ 脉冲之前，耦合系统的演化已产生了形如 $I_{1x}I_{2x}$ 的反相位单量子相干。如果采用 $(\pi/2)_y$ 脉冲，使之变成 $I_{1x}I_{2x}$ ，便完成了二核间的单量子相干转移，从而可获得 COSY 谱（见第十二讲）。但如果采用 $(\pi/2)_x$ 脉冲，即转化成了 $I_{1x}I_{2y}$ ，于是就产生了多量子相干。由此又可见脉冲相位的作用。

同核多量子跃迁二维谱的外形与产生多量子相干的序列有关，可通过与 COSY 谱的比较予以说明。对 AX 系统，COSY 谱向两个方向上的投影得到的是与常规一维谱完全相同的 4 条峰。当用 $\pi/2 - \tau - \pi - \tau - \pi/2$ 这一类似夹心面包式的脉冲产生多量子信号时，二维多量子跃迁谱在 ω_2 轴上的投影仍与常规一维谱相同，可是在 ω_1 轴上的投影却不同。双量子谱得到的是位于 $\delta_A + \delta_X$ 的单峰，图 16.1 中示出 AX 系统的双量子谱，从中可以看出与 COSY 谱的差异。另一方面我们又可看到，双量子谱是以另一种形式再现核间的 COSY 关系。

这一类谱除了在理论上突破跃迁选择定则禁阻的意义外，还有可贵的应用价值。例如天然丰度 ^{13}C 的 IN-ADQUATE (incredible natural abundance double quantum transfer experiment 的缩写) 谱可清楚地揭示出分子的骨架。

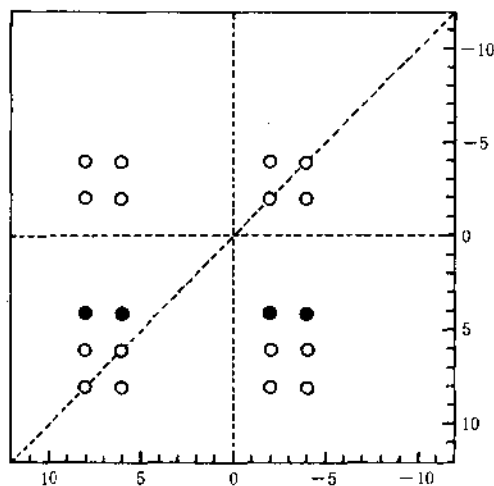


图 16.1 AX 系统双量子谱示意图. 双量子谱在 F_1 维上只得到一个单峰, 化学位移位于二核偏置之和处. 实心圆表示双量子信号, 空心圆表示 COSY 信号

它实际上是同核双量子谱. 尽管费时较长, 但获得的结果是其他物理手段根本无法得到的. 在样品中, 天然丰度的 ^{13}C 耦合对无疑可看成是孤立的, 而耦合对的双量子频率为二孤立核的化学位移之和. 这样, 如果两个核有同样的双量子跃迁频率 (即在二维双量子谱的水平线上出现一对峰), 就可判断这两个核为一对耦合对. Freeman 等测出的生物碱潘胺 (或称异红豆碱) 的 INADQUATE 实验所采用的脉冲序列为

$$\pi/2 - \tau - \pi - \tau - \pi/2 - t_1 - \pi/2 - \text{FID} \quad (16.1)$$

其中 π 脉冲的作用是保证 t_1 开始时双量子相干与化学位移频

率无关, 这样 ω_1 轴上反映的就是 t_1 期的双量子演化频率. 注意 INADQUATE 实验中检测的是由 ^{13}C 耦合产生的 ^{13}C 卫星峰, 而与 ^{12}C 相连的 ^{13}C 主峰需通过相位循环予以压抑. 在另一方面, 还要在相位循环中压抑零量子相干仅留下双量子相干. 所以这类实验的难度是很大的.

与同核多量子谱相比, 异核多量子谱具有更为广泛的应用. 而且实验也较容易进行. 被称为 HMQC (heteronuclear multiple quantum correlation 的缩写) 的 4 脉冲序列, 曾作过几次讨论[(12.6)式], 为方便再次列出如下:

$$\begin{array}{l} ^1\text{H:} \quad \pi/2 - 1/2J - \pi - 1/2J - \text{FID} \\ \text{X:} \quad \pi/2 - t_1 - \pi/2 \end{array} \quad (16.2)$$

它使得可以通过 ^1H 谱间接地观测到 X 核 (如 ^{13}C , ^{15}N) 的跃迁. 故称为逆检测谱. 在核磁屏蔽一讲中所示的二茂铁络合物的 ^1H - ^{13}C 化学位移相关谱, 就是用该序列测定的.

$\pi/2(\text{H})$ 产生的 I_x 经 $1/2J$ 时延后, 获得了反相位单量子相干 $I_x S_z$. 此时的 $\pi/2(\text{X})$ 对 S_z 的作用便产生了多量子相干 $I_x S_y$. 经过 t_1 的演化之后, $\pi/2(\text{X})$ 脉冲又将其转化成反相位单量子相干, 随后再经过 $1/2J$ 时延的演化而进行检测. 由于 t_1 期间是多量子的演化, 因此也属于多量子谱, 但其外观完全是异核相关谱.

让我们仔细地比较(16.1)和(16.2)这两个序列, 它们都是用 3 个 $\pi/2$ 脉冲加一个 π 脉冲组成. 仅仅是 π 脉冲的位置不同. 可是用(16.1)序列测得的谱, 在 F_1 维上获得的是耦合对的化学位移之和, 可是用(16.2)序列在 F_1 维上却仅得到 X 核的化学位移.

与多量子相干有紧密联系的另一种二维谱称为多量子滤

波谱。在这种实验中，同样有多量子相干的演化。但是演化期是时长固定的混合期而不是时长逐渐变化的 t_1 期。多量子跃迁谱与多量子滤波谱的区别可说明如下。同样是一个三脉冲实验：

$$\pi/2 - \tau_1 - \pi/2 - \tau_2 - \pi/2 - t_2 \quad (16.3)$$

如果演化期定在 τ_2 ，得到的是多量子跃迁谱。如果演化期定在 τ_1 ，则得到的是多量子滤波谱。以典型的双量子滤波 COSY (DQF-COSY) 实验为例， $\tau_1 = t_1$ ，第二个 $\pi/2$ 脉冲必定会产生多量子相干。这些多量子相干在通常的 COSY 谱中都被相位循环给消除了。然而在 DQF-COSY 实验中，需要保留的正是这些多量子相干。经混合期 τ_2 后，这些多量子相干被最后一个 $\pi/2$ 脉冲转化成可检测的单量子相干。经过一定的相位循环后，未被第二个 $\pi/2$ 脉冲转换成多量子相干的信号大部分被滤去，于是便称为多量子滤波谱。这类谱使得 COSY 谱中对角线上的峰的数量大大减少。DQF-COSY 是应用十分广泛的实验技术，其优点是降低了对角峰的强度，使得对角线附近的一些交叉峰能较好地分辨开来。但是 DQF-COSY 谱是相当耗时的。这一方面是由于序列中脉冲越多，所需要的相位循环次数便越多；另一方面由于滤波过程会使整个谱的信噪比降低。实验中务必考虑这些因素。

在这里，我们要再次强调相位循环的重要性，如果确定 $\tau_1 = t_1$ ，那么双量子滤波 COSY 序列与 NOE 序列就完全相同了，于是这两种实验的区别就在于相位循环。要选择出 NOE 相互作用而对 COSY 峰进行压抑，就得进行有效的相位循环。当然 NOE 实验中的混合时间要比 DQF-COSY 中的混合时间要长得多。DQF-COSY 中只须微秒级混合时间，而在

NOESY 中需数百毫秒。

在 DQF-COSY 脉冲序列的作用下, 第二个 $\pi/2$ 脉冲既能产生双量子相干(这部分相干经最后的 $\pi/2$ 脉冲转换成单量子相干而被检测), 又能产生单量子相干(这部分相干经相位循环大部分被压抑掉)。如果注意到单量子相干中有一部分是经过相干转移而获得的 $I_{1z}I_{2y}$ 类的相干, 而这一类相干又可能演化成 $I_{2y}I_{3x}$ 相干时, 就可以发展一种称为接力相干谱(Relayed COSY)的实验:

$$\pi/2 - t_1 - \pi/2 - \Delta - \pi - \Delta - \pi/2 - t_2 \quad (16.4)$$

从外形上看, 与 DQF-COSY 实验的区别是在混合期多了一个 π 脉冲, 而在执行中, Δ 的取值要比 DQF-COSY 实验大得多。在这个较长的 Δ 期间, 有一定的化学位移散相, 因此采用了回波 π 脉冲以便消除化学位移偏置效应。原则上, 可以增加若干个接力混合期, 使得长长的化学链上的耦合关系可一个接一个地追循出来。但是时间一长, 信号的灵敏度也就在接力混合期间受到损失。

为了解决这个问题, 波谱学家们发展了一种称为全相关谱(Total COSY 或 TOCSY)的方法。该方法借用了固体 NMR 实验中的 Hartmann-Hahn 匹配条件(详见第二十讲讨论), 其脉冲序列如下

$$\pi/2 - t_1 - \text{自旋锁定} - t_2 \quad (16.5)$$

用这个脉冲序列, 可以把有直接 J 耦合或间接 J 耦合联系的一长串的自旋关联在二维谱上。

细心的读者容易发现, (16.5)序列与(15.15)序列是完全一样的。(16.5)序列用以解决基于 J 耦合的耦合网络关联

问题,而(15.15)序列用以解决基于交叉弛豫的空间位置的关联问题.结果显然是不同的,但是在实验中究竟有什么区别呢?

前面我们提到过,DQF-COSY 序列与 NOESY 序列的外形是完全一样的,区别在于:①混合期的时间长短有区别,在 NOE 实验中通常为数百毫秒,在 DQF-COSY 实验中仅为几微秒.②相位循环不同. TOCSY 实验与 ROESY 实验的区别也是这两点.因自旋锁定期即为混合期,故在这两种实验中自旋锁定时间相差较大,在 TOCSY 实验中一般仅几毫秒,而在 ROESY 实验中为数百毫秒.此外因自旋锁定期期间,自旋间的相互作用机制不一样,因此施加的自旋锁定功率也不同.在 ROESY 实验的自旋锁定期,自旋经历的是偶极偶极间的固有弛豫相互作用,因此只须加很弱的射频功率.而在 TOCSY 实验中,我们要强迫自旋自旋间进行与外界环境绝热的自旋间一上一下(filp-flop)的能量交换作用,所以要用强的功率.

由于自旋系统的复杂性,也由于脉冲序列的不完善性,所以在检测基于 J 耦合的相关峰时,常常会有基于动态弛豫的相关峰出现.即在 TOCSY 实验中有 ROE 峰的干扰,在 NOE 实验中会有 COSY 峰的干扰等等.如何排除这些干扰,在实验中和图谱解析中是要认真注意的问题.

多脉冲的实验变化是非常多的,相干转移通道也是非常多的.当涉及到异核耦合体系时,序列中脉冲的个数常常增至十来个,变化更为复杂.但 NMR 实验中的众多变化可给出丰富的结构和动态信息.这是 NMR 优点之所在,也是 NMR 实验的难点之所在.

讨论与思考

16.1 为什么 $I_x S_y$ 之类的算符为双量子数和单量子相干的混合算符?

16.2 导出纯的双量子算符和纯的单量子算符.

第十七讲 脉冲梯度场实验

关键词：脉冲直流梯度场，脉冲交变梯度场，压水峰，压轴峰，压单量子相干峰

在自旋回波一讲中曾经讨论过，引入脉冲梯度场，可以突出分子扩散效应对自旋回波幅度的影响，从而使得利用 NMR 测量扩散系数成为可能。

梯度场脉冲在 NMR 中的作用远不仅如此。它的神奇功效可以用于压抑生物样品中的溶剂水峰，压抑二维实验中的轴峰，压抑多量子实验中的单量子相干峰及用于 NMR 成像等等。

说到脉冲梯度场，有必要区别脉冲直流梯度场和脉冲交变梯度场。如果脉冲直流梯度场中的脉冲是一个在时间轴上的方框函数，而脉冲交变梯度场上的脉冲则是方框函数与连续波函数的乘积。脉冲是对时间而言，梯度是对空间而言。在不作说明时，脉冲梯度场指的都是脉冲式直流梯度场，而且是指 z 方向的梯度。

下面我们仅讨论梯度场在 NMR 谱学中的作用，而在成像中的应用留待在第十九讲中介绍。

(1) 压水峰原理

在“辐射阻尼”一讲中，我们已经提到过消除水峰的问题。水中质子的浓度为 $110\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ，而生物样品的浓度通

常在 $\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 量级, 5 个量级的差异使水峰在谱中占绝对优势, 而人们感兴趣的生物信号却只好掩埋在噪声之中。如果不把水峰压掉, 则水峰要占满接收机的动态范围, 生物信号便无法观测。所以几十年来, 压水峰成为生物 NMR 中的一个重要课题。已经提出了许许多多种压水峰方法, 近年来提出的梯度场方法便是其中的一种。

根据 (7.4) 式, 分子扩散运动对自旋回波幅度的影响是指数关系。这里写出在脉冲梯度场的作用下的自旋回波幅度关系式, 它与在稳定梯度场作用下的关系式 (7.4) 式是有区别的。

$$I = I_0 \exp[-t/T_2 - \gamma^2 G^2 \delta^2 (\Delta - \delta/3) D] \quad (17.1)$$

式中 G 为梯度的强度, 用 Gauss/cm 量度, δ 为梯度脉冲的宽度, Δ 是二梯度脉冲之间时间间隔的一半。

设在生物样品中, 溶剂水分子和溶质生物大分子的扩散系数分别为 D_1, D_2 , 那么在强度为 G , 持续为 δ 的一对梯度脉冲的作用下, 二者的自旋回波幅度比为

$$I_1/I_2 = \exp[-\gamma^2 G^2 \delta^2 (\Delta - \delta/3) (D_1 - D_2)] [I_1^0/I_2^0] \quad (17.2)$$

这里我们没有考虑弛豫时间 T_2 的影响, 它相对于强梯度的作用是可以忽略不计的, 尽管水分子与生物分子的 T_2 有较大的差异。

水的扩散系数约为 $2 \times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$, 一般生物大分子的扩散系数为 $0.11 \sim 0.15 \times 10^{-9}$ 。设当不加梯度场时, 二者的自旋回波幅度为 $I_1^0/I_2^0 = 10000$ 。那么加上一对适当强度的脉冲梯度, 使得 $I_2 = I_2^0/2$ 时, 水峰的回波幅度下降达 $I_1 = 10^{-6} I_1^0$, 于是便达到了基本消除水峰的目的。当然用这样的方法, 大

分子信号的幅度也受到影响。这可通过增加累加次数予以弥补。

在自旋回波梯度场脉冲实验中，下面二种序列是等价的：

$$\pi/2 - (+G\delta) - \pi - (+G\delta) - \text{FID} \quad (17.3a)$$

$$\pi/2 - (+G\delta) - (-G\delta) - \text{FID} \quad (17.3b)$$

但是在生物分子的水溶液中，有一部分水分子被束缚在大分子周围，这些水分子的扩散系数并不比大分子小多少。虽然它们相对于自由水来说是少部分，但因水分子与生物分子浓度的悬殊差异，这部分束缚水给出的 NMR 峰却可能是非常强的。

另一种用脉冲梯度场消除水峰的办法是：用一个选择性 90° 脉冲把水峰转到 xy 平面，然后紧接着发一个梯度场脉冲。该梯度场的作用是使得横向磁化强度散相而不出现信号。然后再对样品进行激发时，就检测不到水信号。

但是水信号的辐射阻尼效应是非常强的，选择性脉冲与梯度场脉冲之间的微小间隔就足以使水峰快速偏离 xy 平面。这样，虽然 xy 平面的横向分量被消除了，但纵向分量依然存在，这样在读数脉冲之后，仍有很强的水信号。

(2) 压二维轴峰原理

二维轴峰来源于 t_1 期间经由纵向弛豫回复到 z 方向的部分磁化强度，它们在 t_1 期间未受到任何频率的调制。这是在任何二维谱中都存在的令人讨厌的信号，前面曾指出过必须采用相位循环将它们消除干净。即使样品的浓度足够大，信号足够强，4 次相位循环也是必不可少的。

然而采用梯度场脉冲却可以把它们消除掉。例如简单的 COSY 实验, t_1 结束时和 t_2 开始时, 即第二个 $\pi/2$ 脉冲作用前后分别加上两个极性相反, 面积相等的梯度场脉冲, 就可以将轴峰消除掉。其原理简单分析如下:

设若第一个梯度之前, 自旋系统的积算符含有 I_y , $I_{1x}I_{2y}$, I_z 等横向和纵向分量加上梯度后, 便在原有的旋进相位上加上了由梯度场赋予的相位 $\gamma G\delta$ 。因为梯度是沿 z 方向的, 它对 z 方向的磁化强度分量虽有暂时的微小扰动, 但梯度一撤走, z 方向的分量就可恢复原状。而 x, y 分量被梯度强加的 $\gamma G\delta$ 的相位却不能在梯度场撤走时消失。如果这些横向分量不能被第二个 $\pi/2$ 脉冲转到纵向, 那么这一部分相位就可以用极性相反的梯度来抵消。这就是梯度可以恢复相干相位的原理。可是对于 t_1 期间的 I_z 分量, 它被第二个 $\pi/2$ 脉冲转到 xy 平面后, 立即受到后一个梯度脉冲的作用而难以检测。因此轴峰便不复存在。

(3) 多量子谱中压抑单量子峰原理

以二维逆谱 4 脉冲 HMQC 序列测 C-H 相关为例,

^1H : $\pi/2 - 1/2J - \pi - 1/2J - \text{FID}$

^{13}C : $\pi/2 - t_1 - \pi/2$

梯度场: $G\delta - G\delta - 0.5G\delta$

在该实验中, t_1 期间自旋系统的单量子相干通常是通过相位循环予以消除的。如果能在 $\pi(\text{H})$ 脉冲前后分别施加面积为 $G\delta$ 的脉冲, 而在检测开始前再加上一个面积为 $-0.5G\delta$ 的梯度, 则可达到消除 t_1 期间单量子相干的目的。

让我们来分析这个过程. 在 $\pi/2(\text{H}) - 1/2J - \pi/2(\text{C})$ 之后, 系统中产生了双量子相干 $I_1^+ I_2^+$, 其进动频率为 $\omega_{\text{H}} + \omega_{\text{C}} = (\gamma_{\text{H}} + \gamma_{\text{C}})B_0$. 当施加一面积为 $G\delta$ 的梯度时, 相干要散相. 散相程度正比于 $G\delta$:

$$\Delta\Phi_1 = (\gamma_{\text{H}} + \gamma_{\text{C}})G\delta$$

$\pi(\text{H})$ 脉冲过后, 双量子相干中的质子分量的相位要变号, 使得

$$\Delta\Phi_2 = (-\gamma_{\text{H}} + \gamma_{\text{C}})G\delta$$

在此基础上, 再加上一个 $G\delta$, 得到

$$\begin{aligned}\Delta\Phi_3 &= (-\gamma_{\text{H}} + \gamma_{\text{C}})G\delta + (\gamma_{\text{H}} + \gamma_{\text{C}})G\delta \\ &= 2\gamma_{\text{C}}G\delta \approx 0.5\gamma_{\text{H}}G\delta\end{aligned}$$

要抵消此相位, 必须再加上一 $0.5\gamma_{\text{H}}G\delta$ 的梯度, 使双量子相干的相位得到恢复. 与此同时, 由前面两个梯度场脉冲所引起的质子单量子相干的重聚也就被最后这个梯度脉冲给冲散了.

当然也可设计面积比为其它比例的一些脉冲场梯度.

如果观测的是 N-H 相关, 那么场梯度的面积比便是另外一种情形, 这与 ^{15}N 与 ^1H 之间的旋磁比有关. 但最终还是为了使前面的梯度所引起的双量子相干的散相获得重聚, 并使 t_1 期间的单量子相干最后得不到重聚, 充分地散开而观测不到. 因此在某种意义上说, 梯度脉冲具有选择相干转移路径的功能.

(4) 交变场梯度脉冲的作用

z 方向直流梯度的作用是使得在 z 方向不同截面上的核具有快慢相差很大的旋进频率, 因此在直流梯度脉冲作用的

很短时间内，旋进着的横向磁化强度会很快散相。然而 z 方向上的梯度对 z 方向上的磁化强度是没有影响的。

假如我们要使磁化强度在 yz 平面上散相，就得施加与该平面相垂直的方向上的梯度脉冲。因此在 yz 平面上章动着的磁化强度可以用一个 x 方向上的梯度来加速衰减。在第二讲中曾指出过，射频照射下磁化强度的饱和主要是由射频场的不均匀性造成的。如果能使该不均匀性得到强化，那么达到饱和的速率就可大大加快。这就是用射频梯度场消除水峰的工作原理。从原理上说，射频梯度应该是最有效的消除水峰方法，但在硬件上实现仍在试验阶段。

交变场中的梯度与直流场中的梯度一样，也具有选择相干转移路径的功能。举一个很简单的例子： x 方向发射的梯度交变场可以使所有的 I_y , I_z 算符消失，而只留下 I_x 算符，这样就可以设计实验，保留有用的算符项而消去不需要的算符项。但是与直流梯度不同的是，直流梯度可以采用重聚的方法使某些算符项得以恢复，而交变梯度中虽有旋转回波可资利用（见第七讲），但旋转回波却毫无选择性。

讨论与思考

17.1 脉冲梯度场实验中，梯度场的作用总是与脉冲的面积成正比。试讨论，加大 G 和 δ 各有什么利弊？

17.2 施加梯度场脉冲对氘锁信号会产生振动，因此在梯度场脉冲实验中是不能锁场的。在这种情况下有哪些应该引起注意的事项？

17.3 若在 C-H 二维逆谱的脉冲梯度场实验中，前面二个梯度脉冲的面积分别为 40 和 15，试计算最后一个梯度脉冲的面积。

第十八讲 组合脉冲及选择性脉冲

关键词：组合脉冲， z 脉冲，MLEV 序列，WALTZ 序列，BIRD 序列，脉冲去耦

在以丰富多采的脉冲序列为特征的现代 NMR 实验中，对脉冲宽度的精确度有十分严格的要求。但是由于射频场本身存在着难以准确估量的不均匀性，以及射频脉冲由有限强度所引起的偏置效应，脉冲宽度在几何空间及在频域上都难以做到均匀。克服这些缺点的有效方式是采用组合脉冲。已经发明出来了数不清的组合脉冲，这一讲我们介绍一些最基本和最常用的。

另一方面，在实验中常常需要进行选择性激发，这些选择性的激发有时可以用脉冲序列来实现，有时也可以用特形脉冲来实现，这一讲中我们也介绍这些方法。

(1) 组合 π 脉冲

最简单的组合 π 脉冲是

$$(\pi/2)_x \pi_y (\pi/2)_x \quad (18.1)$$

设若由于射频场的不均匀性， $(\pi/2)_x$ 并不能使所有核都倒向 xy 赤道平面，而是在 yz 平面上与赤道平面相交的地方有一个扇形散开，那么 π_y 脉冲的作用是使得越过赤道平面的分量转到北部，而不及赤道平面的分量转到南部。这时再加一个

$(\pi/2)_z$ 脉冲,就基本上将所有分量转到了南极点,射频场的不均匀性基本得到克服.组合 π 脉冲是最成功的组合脉冲,应用十分广泛.

(2) 组合 $\pi/2$ 脉冲

用如下组合脉冲

$$(\pi/2)_z(\pi/2)_y \quad (18.2)$$

代替 $(\pi/2)_z$ 脉冲,能达到较好的效果,因为随后的 $(\pi/2)_y$ 脉冲将散开在 yz 平面的各分量都转向了赤道平面.与(18.1)式相比可以看出,该组合脉冲恰恰是组合 π 脉冲的一半.但是这种组合并不能将这种散相重聚.因此组合 $\pi/2$ 脉冲的应用价值不如组合 π 脉冲.

在这个组合 $\pi/2$ 脉冲中,第二个 $(\pi/2)_y$ 在形式上可看作“空扫”脉冲,因为它对自旋系统的激发不起实质性的作用.

(3) z 脉冲

由于探头线圈的设置,我们不可能在 z 方向上发脉冲.但是如下所示的一类组合脉冲

$$(\pi/2)_x\phi_y(\pi/2)_{-x} \quad (18.3)$$

就相当于绕 z 轴发了一个 ϕ 角的脉冲.设若磁化强度已位于 y 方向, $(\pi/2)_x$ 脉冲将其转向了 $-x$ 方向. ϕ_y 脉冲使之在 xz 平面上偏离 $-x$ 轴 ϕ 角.最后, $(\pi/2)_{-x}$ 脉冲将其转向 xy 平面,其位置相对于 y 轴正好偏离 ϕ 角.总的效果相当于绕 z 轴转动了 ϕ 角.于是上述组合脉冲相当于 ϕ_z 脉冲.用这样的

方法,可以迫使横向磁化强度绕 x 轴转动任意弧度,即相当于使射频脉冲达到任意角度的相移。

(4) MLEV 序列

如果用组合脉冲

$$R = (\pi/2)_x \pi_y (\pi/2)_x \quad (18.4)$$

作为基本单元,构成大的组合 $RRRR$ 或 $RRRR$,就成为 MLEV-4. 进一步可得到 MLEV-8, MLEV-16 等. 这些序列相当于一个理想 π 脉冲。

MLEV 序列最早的应用是用于去耦,但因需要相移,并对相移较敏感而逐渐被 WALTZ 序列取代,但 MLEV 序列的一个重要用途是用于自旋锁定。

传统的自旋锁定方法是当时间较长时,频谱近似于连续波,偏置效应十分严重. 用组合脉冲来进行自旋锁定,则可覆盖很宽的谱带. 在 TOSCY 实验中采用交叉极化进行相干转移时,就是采用 MLEV 进行自旋锁定的。

(5) WALTZ 序列

我们先构造一个组合 π 脉冲

$$R = (\pi/2)_x (\pi)_{-x} (3\pi/2)_x = 1\ 2\ 3 \quad (18.5)$$

这是一个简单的组合 π 脉冲. 与(18.4)式相比,它似乎不能补偿由射频不均匀性所引起的散相. 但是因射频不均匀性与射频功率成比例. 当用较弱的射频功率时,就不必过多地考虑章动中的散相. (18.5)式的突出优点是对射频相移不敏感. 将(18.5)式作为基本单元. 然后再构造成 WALTZ-4:

$$RRRR = 1\ 2\ 3\ 1\ 2\ 3\ 1\ 2\ 3\ 1\ 2\ 3$$

及 WALTZ-8 和 WALTZ-16. 所有这些组合序列的功能相当于一个 π 脉冲. 它们对相移的误差更不敏感.

该序列的重要应用是异核去耦. FT NMR 的早期均采用噪声调制的宽带去耦, 所需功率大, 使线圈发热, 样品发热, 对仪器不利. 尤其是当谱仪不断向高场发展的时候, 问题更为严重. 为了克服这一困扰, 就发展了脉冲去耦方法.

曾在多量子跃迁谱一讲中讨论 HMQC 谱时已经清楚, t_1 期间的 $\pi(^1\text{H})$ 脉冲使得 ω_1 轴上的 ^{13}C 谱完全去耦. 脉冲去耦的原理与此相同. 在检测期每两个采样点的中期采用异核 π 脉冲, 则在采样点上, 由耦合造成的散相正好重聚, 于是采集的 FID 即为完全去耦的 FID. 采用组合脉冲去耦可以达到更为理想的效果.

(6) 选择性反转 BIRD 序列

BIRD 序列属于选择性脉冲, 它用于异核耦合体系, 由 4 个脉冲组成

$$\begin{aligned} I: & (\pi/2)_x - 1/4J - \pi_y - 1/4J - (\pi/2)_x \\ S: & \text{---} \pi \text{---} \end{aligned} \quad (18.6)$$

该序列的功能是选择性地反转 I 核中与 S 核无耦合的磁化矢量, 而让与 S 核相耦合的磁化矢量保持在 z 方向不变. 这样在 BIRD 脉冲之后等待一个适当的时延, 使反转的那一部分恢复到零点附近, 就可以达到选择性筛选的目的. 该序列在 HMQC 实验中常常用到. 其作用功能分析如下: 设 I 代表质子, S 代表 ^{13}C , $(\pi/2)_x(\text{H})$ 脉冲作用后, 产生了 I_y 的横向磁化强度, 它由两部分组成, 一部分是与 ^{12}C 相连接的质

予,它占有 99%的比例,另一部分是仅占 1%的与 ^{13}C 相连接的质子,由于随后有产生自旋回波作用的 π 脉冲.因此在自旋回波形成的时候,与 ^{12}C 相连接的质子的磁化强度在原位上(y 轴)重聚,一个 $(\pi/2)_x$ 脉冲即把它转至 $-z$ 方向.我们曾经指出过(见第七讲) π 脉冲不能使受 J 耦合的二分量产生重聚.可是在时延等于确定的某些值时,还是可以重聚的.如(18.6)式那样,设定 τ 时延为 $1/4J$,则与 ^{13}C 相连接的磁化强度二分量可在回波时,在 $-y$ 轴上相聚. $(\pi/2)_x$ 脉冲就可将其转向 z 方向,这样就实现了选择性的反转,其原理与 INEPT 序列(见第十二讲)相同.

(7) 选择性激发 DANTE 序列

选择性脉冲近年来在 NMR 中有很广泛的用途.在第十二讲中我们提到过,选择性的能级反转有利于极化转移,在第七讲中我们指出过,选择性的反转能使耦合系统也实现回波,此外在压抑水峰,在各种二维实验中,选择性的脉冲都十分有用.

DANTE 序列是具有代表性的一种选择性脉冲序列.它是由数十个短间隔的脉冲组成,具有非常好的选择效果.设每一脉冲的偏转角为 α ,脉冲间短间隔为 τ .当第一脉冲作用之后,被激发的磁化矢量要旋进,获得的进动相位为 $\Omega\tau$.此时发第二个脉冲.若 $\Omega\tau = 2\pi$,则磁化强度会得到相对于 z 轴为 2α 角度的偏转,以后的各个 τ 期间的旋动都使之仍回到原始相位,所以当有几个脉冲时,最后会获得 $n\alpha$ 的激发角度.如果 $\Omega\tau$ 与 2π 有差异,则以后若干个 τ 的进动以及若干个脉冲的作用会使之相位无定,达到不被激发的效果.因此 DANTE 序列具有选择性.理论和实验都证明,选择的带

宽为 $\omega_0 \pm (n/\tau)$, 其中 ω_0 为中心频率。

(8) 特形脉冲

在进行选择激发时, 特形脉冲也有很广的用途。

我们知道, 强的宽度很窄的脉冲, 可用于宽谱带的激发, 此类脉冲称为硬脉冲。而弱的宽度很宽的脉冲, 能用于窄谱带的激发, 亦即可以进行选择性的激发。但是, 方形脉冲的选择性很差, 因方形脉冲的 Fourier 变换为 sinc 函数。

很显然, 在频域中选择性最好的是方形函数。如果我们在时域中构造一个 sinc 函数, 就能达到理想的选择性。但是在电路上实现 sinc 函数也许不容易, 因此就发展了其它具有特殊形状的时域脉冲, 用于选择性激发, 这些脉冲就称为特形脉冲。一般功率都较低, 故统称为软脉冲。

特性脉冲在现代 NMR 实验中应用很广, 例如在生物分子的研究中, 酰胺上的质子与主链上的质子的 NOE 峰最能体现分子三维构象。因此常常要用特形脉冲选择性地激发酰胺部分。在 NMR 成像中(见下一讲), 特形脉冲要用于选片激发。所以特形脉冲仍在不断的发展和改进中。

讨论与思考

18.1 举例说明几何空间的不均匀性和频域上的不均匀性。

18.2 如果要使 CH_2 基团的 $^1\text{H}(^{12}\text{C})$ 峰位于 z 轴, 而使 $^1\text{H}(^{13}\text{C})$ 的二分量沿 x 轴成反平行取向, 该用什么序列和取什么参数?

18.3 仔细比较(18.6)式的 BIRD 序列与(12.2)式中的 INEPT 序列, 指出这两个序列的在形式上和功能上的异同。

第十九讲 成像基础

关键词：投影重建，断层成像，Fourier 成像， T_1 ， T_2 成像

NMR 谱学实验发展到成像技术是一大飞跃。成像的思想在 1972 年提出后只几年功夫便使得成像仪器进入了医学临床。NMR 在半个世纪中从物理研究到化学应用，到生物应用，再到临床医学应用所走过的路程，是当今基础科学的发展推动社会进步的最有说服力的例子。

NMR 成像的实验原理可以用投影重建方法予以说明。这种方法的原理也最简单，易于为初学者所接受。假如我们对一个样品管中的水进行测试，处于均匀磁场 B_0 中的信号是无法区别空间位置的，其共振频率为 $\omega = \gamma B_0$ [图 19.1 (a)]。如果在某一方向（例如 x 方向）上施加一线性梯度场 G_x ，（其梯度方向沿 x 轴，但磁场方向仍沿 z 轴，单位为 Gauss/cm），位于不同空间位置的核的共振频率就成为 x 坐标的函数。

$$\omega = \gamma(B_0 + G_x X) \quad (19.1)$$

如果在 y 方向上也加一梯度场 G_y ，那么共振频率即成为 y 坐标的函数。这样得到的二个谱相当于样品在 x 和 y 方向上的投影[图 19.1(b)]。进行像重建时，是将这样两个信号向平面上进行反投影。因此这个圆样品管就会给出一个近似

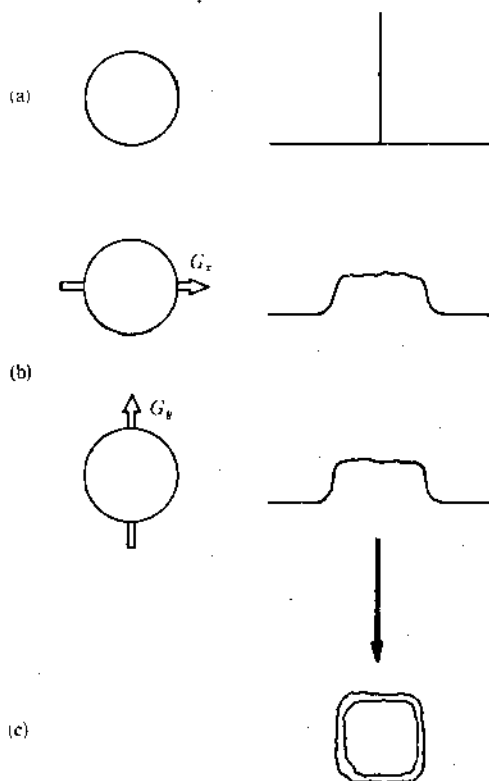


图 19.1 投影重建成像原理示意图。(a)在均匀场中,获得一个极窄的峰。(b)在 x 方向上加梯度,得到一个宽峰;在 y 方向上加梯度,得到同样的宽峰。(c)将所得的两个宽峰在两个方向上进行反投影,就能重建出一个方形的平面像

方形的平面像[图 19.1(c)]。如果在平面上的四个方向上施

加梯度,就能获得一个近似正八方形的像,与圆形就比较接近了.如果用相移技术或转动成像物体或采用 x, y 方向梯度的线性组合在更多的方向上施加梯度,便会改善投影重建像的质量.同时,数学上的计算处理也能提高像的质量.如果利用选择性脉冲只选出 z 方向上很薄的一层平面上就得到了断层平面成像.

这种对圆形样品成像的观点很容易推广到任意物体,特别适用于自旋密度不均匀体系.这就是 NMR 成像的潜力之所在.

这种投影重建的断层成像方法是从早已成熟的 X 射线断层成像方法中借鉴过来的.由此可见学科之间的相互渗透是多么重要.但是 NMR 有比 X 射线优越得多的方面. X 射线只能进行“投影”式观测,而 NMR 却有丰富多采的各种实验手段.因此,到如今, NMR 的成像技术早已突破了投影重建方法稳定梯度场所规定的框框,不胜枚举的成像方法已经发明出来.在成像技术中交变梯度场,自旋回波,选择性激发等技术得到大规模应用.

Fourier 成像是应用十分广泛的一种成像方法.这种成像方法与常规的多维 NMR 方法颇为相近.

在二维 FT NMR 中,横向磁化强度的演化经历 t_1, t_2 两个阶段.在 t_2 期间记录的 FID 经二维 Fourier 变换,就得到两维坐标都为频率的 Fourier 谱.在无耦合的情况下,我们就得到对角线上的一个单峰.如果在 t_1, t_2 两个阶段分别加上 x 和 y 方向的梯度,那么在 t_2 期间采集的 FID 经 Fourier 变换,同样得到两维坐标都为频率的二维谱.但是,根据 (19.1) 式,频率是空间坐标的函数,我们就可以把 ω_1 变换成 X , 把 ω_2 变换成 Y , 重新得到一个二维谱,这个二维信号即

是一个平面像。

值得注意的是，与投影重建方法不同，这样经 Fourier 变换获得的像不是方形的，而是再现了物体的平面像。这是因为获得的任何一维谱都不是投影谱，而且得到的平面像也不是经反投影而获得的。这种成像方法免去了反投影重建过程中繁杂的计算过程，大大节省了计算时间。所以 Fourier 成像方法是 NMR 成像中广泛采用的方法。

在 Fourier 成像中， x 方向上的梯度可以采用改变梯度幅度而保持 t_1 不变的方法进行，即作为二维自变量之一的 t_1 成为常数而 x 梯度的幅度 G_x 成了自变量。于是在二维 Fourier 变换中，对 t_1 的变换就变成了对 G_x 的变换。用 (19.1) 式仍然可以解释成像的原理。设平面中，某一点核的共振频率为 ω ，那么在 t_1 期间，核旋进过程中所获得的相位就是 $\omega_0 t_1 + \gamma G_x X t_1$ ，由于 t_1 为常数，所以无法对 t_1 进行变换，但是 G_x 为变量，变换的结果直接地就是空间坐标 X 的函数。由于梯度场的作用是梯度场面积 $G_x t_1$ ，所以改变 G_x 或 t_1 ，得到的相位编码的效果是等同的。

为了进一步说明 NMR 成像原理，在图 19.2 中我们示出了成像中常用的一个脉冲序列。该脉冲序列的功能分析如下。首先用一个非选择性 90° 脉冲使所观测的对象中所有自旋全部激发，然后在 t_1 期间施加一个 y 方向上的幅度可变的梯度，这段时间称为对 FID 进行相位编码期。从 t_1 期结束到 t_2 检测期 (AQ) 开始一段时间内，有一个 G_x 梯度，并有一个选择性 180° 脉冲。在 G_x 梯度的作用下，横向磁化强度在 xy 平面上散相，不同 z 坐标的各分量含有不同的共振频率。 180° 特形脉冲的作用是选择性地反转具有特定频率的那一部分分量，亦即选出了具有特定 z 坐标的那一切片的磁化强

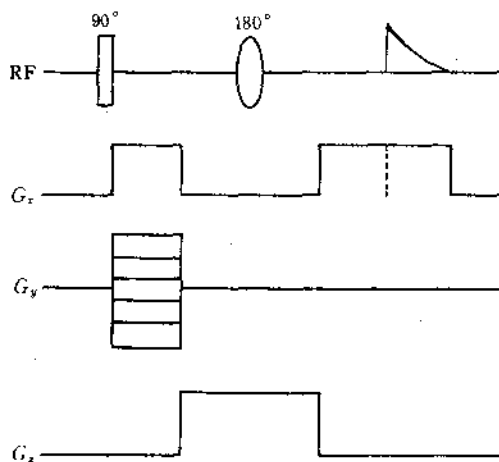


图 19.2 Fourier 成像所用的典型的脉冲序列

度，这一部分分量能在 AQ 开始时形成回波而被检测，其它分量则不能形成回波，因而检测不到，所以这一段时间称为选片期，它对应着二维谱中的混合期。最后在 G_x 的存在下检测 FID。为了使检测到的回波是中心对称的，在 t_1 期间须施加一 G_x 梯度作为补偿。最后得到的 FID 对 t_2 和 G_y 进行 Fourier 变换，就得到了具有特定 z 坐标的那一切片上的平面像。

在这里我们仅仅介绍了平面成像原理。若要获得三维图像，只须变换选择性特形脉冲的选择频率，对整个物体进行切片扫描即可。懂得了平面成像原理，其它成像原理是容易理解的。

在 NMR 中所能获得的各种信息原则上都可以用于成

像。核磁共振信号的强度能用于定量分析，因此基于信号强度的变化就有了自旋密度成像。例如人体内软组织含水密度大，硬组织含水密度小，水的密度的分布就给出了清晰的像。核磁共振可在一张谱上区别不同的化学位移，如水的化学位移和脂肪的化学位移就有区别。如果只选择性地对其中的一组份成像，就构成了化学位移成像。当然选择某一组份，仍然要根据其信号强度去进行成像，所以化学位移成像也是自旋密度成像，是选择某一特定化学成份的自旋密度成像。

在医学和研究中，广泛应用的一种成像方法是弛豫时间成像。我们以 T_1 成像为例来介绍弛豫时间成像的原理。在 T_1 成像中经历 t_1 和 t_2 演化的磁化强度不是用简单的 90° 脉冲激发产生的，而是用 $180^\circ - \tau - 90^\circ$ 的反转恢复脉冲序列产生的。如果让 τ 变成若干个值，就得到若干张自旋密度像，其中每个像元的深浅度即为像点信号的强度。它们都是 τ 的函数。对每一个像点进行 T_1 计算，就得到每一像点的 T_1 值，最后，以 T_1 值作为平面像的强度，就得到了 T_1 成像。硬软组织的 T_1 有很大的差异，软组织 T_1 短，硬组织 T_1 长，于是就可以有一定的对比度。如果要增强对比度，可以用造影剂，它实质上是一种弛豫试剂，它能使软组织中的 NMR 信号弛豫加快，使之与硬组织中的 T_1 相比产生更大的反差。

如果我们仅对研究对象的某一部分感兴趣，NMR 成像可以有很好的空间选择性。它可以像电视扫描一样，对研究对象进行逐点的观察，结果可以获得小范围或小区域的像。这种逐点扫描的方法称为灵敏点方法。其原理简述如下。

设整个物体的横向磁化强度在无梯度时达共振沿 y 轴取向，这时沿 x 方向施加一交变梯度场 $G_x(t)$ ，因为是交变场，受其作用磁化强度必偏离 y 轴，结果是梯度为零的节面（设

为 $x=x_0$ 上的磁化强度(它们受到强度为零的交变场的作用)仍然呆在 y 轴, 其它面上的磁化强度不但离开了 y 轴, 而且快速地被梯度场驱动而散相了。如果再加上脉冲梯度场 $G_y(t)$, 使节面为 $y=y_0$, 就留下了 $x=x_0, y=y_0, z$ 为任意的一条直线上的信号不散相。如果再加上 $G_z(t)$, 使其节面为 $z=z_0$, 结果就选出了坐标为 (x_0, y_0, z_0) 这一点上的信号。逐步地扫描, 就能任意地选择成像的部位。这种方法可用于探测动物的内部器官而不受外部组织的干扰, 具有极大的应用价值。

类似地, 还有线扫描技术和切片扫描技术。

在 NMR 成像研究中, 如同在常规 NMR 研究中一样, 分辨率和灵敏度是永远面临的问题。

NMR 成像的分辨率由许多因素决定。①基础磁场的均匀性, 即在无梯度存在时, 磁场越均匀越好。这是因为按 (19.1) 式, 梯度场是加在均匀场之上的。倘若基础磁场本来就已存在一个梯度 ΔB_0 , 它与所加的梯度 $G_x X$ 相比并不弱, 而且方向还可能有正有负, 就会大大干扰信号的共振频率对坐标 X 的线性依赖关系, 使得信号失真、交错而影响分辨率。②梯度强度 G 值要大, 使得信号频率对 X 的依赖关系显著。③数据矩阵要大, 因为数字分辨率直接影响到成像的空间分辨率。

但是分辨率提高与灵敏度增强往往是一对矛盾。例如将分辨率为 1mm^2 与分辨率为 1cm^2 的像相比, 1cm^2 范围内的所有核只须给出一个信号便可达到 1cm^2 的分辨率, 此时的信号灵敏度可能没有问题。但若要求有 1mm^2 的分辨率, 那么在 1cm^2 范围内的核须给出 100 个 NMR 信号, 灵敏度也就下降了 100 倍, 这就可能带来问题。因此在灵敏度不够的

情况下,强行提高分辨率是难做到的。

目前生物研究已经向 NMR 成像提出了许许多多课题:例如,高分辨率成像和快速成像,被称为功能成像的新技术能在数十毫秒时间内采集到大脑的像,这给脑功能的研究带来了很大的希望。NMR 成像正成为全球科学的热点和难点之一。

讨论与思考

19.1 在 Fourier 成像中,为什么可以使自变量成为 (G_x, t_2) 而不能使自变量成为 (t_1, G_y) ?

19.2 如果用弛豫试剂作为造影剂以加大软组织和硬组织 T_1 的对比度,是否可以用同样的方法加大 T_2 的对比度?

第二十讲 固体 NMR 初步

关键词：各向异性，粉末谱线形，魔角旋转，高功率去耦，交叉极化，自旋温度

在物理、化学、材料、矿物等方面的研究中，常常遇到无法溶于液体和无法变成液体的固体样品，如何发挥 NMR 的长处，使之对这些固体样品也能起到结构研究和动态研究的作用，从 NMR 的发展初期起就成为人们关心的问题。人们很早就注意到固体 NMR 信号的极宽的谱线，也认识到偶极增宽，四极增宽和化学屏蔽各向异性等相互作用。van Vleck 还发展了“矩法”用以从宽的谱线中提取出有用的信息。但直至魔角旋转技术发明之前，固体 NMR 的应用一直受到极大的限制。

近 20 年来，在液体 NMR 技术和 NMR 成像技术大力发展的同时，固体高分辨 NMR 也得到了迅速的发展。固体 NMR 的理论和技术方面的所取得的成就，代表了 NMR 的发展水平。如今固体高分辨 NMR 已成为一个相当强的分支，它与液体 NMR 和 NMR 成像形成了三足鼎立的局面，在理论上相互补充，在实验技术上相互借鉴，共同繁荣了 NMR 学科。

固体和液体在本质上的区别是固体分子的运动不自由，它只能限于不改变晶格位置的振动和局部范围的转动，而如液体那样的平动和翻滚运动都是不可能的，所以各种相互作

用都不能被平均掉,反映在 NMR 谱上,就会出现许多复杂的效应,最重要的效应是线宽和线形。

对固体谱的讨论涉及到各种相互作用,最重要的有化学屏蔽各向异性相互作用,偶极-偶极相互作用,四极耦合相互作用。后两种相互作用在第五讲中已作过详细讨论。它们的张量都是无迹张量。化学屏蔽各向异性张量则不相同,它是一个有迹张量,不能被分子运动平均掉。液体中我们测到的是各向同性的屏蔽常数 σ ,它是 σ 张量的空间平均值。核的化学屏蔽各向异性的程度依赖于核所处晶场对称性。

上述三种相互作用在空间坐标系中都表现为二阶张量的形式。在分子晶轴坐标系(或称张量主轴坐标系)中,均可写成对角的形式。然而, NMR 实验是在实验室坐标系中进行的(磁场方向为 Z 轴),所以在固体 NMR 和基础理论中,坐标变换是十分重要的。

假定分子晶轴坐标系为 $(1, 2, 3)$, 实验室坐标系为 (x, y, z) , z 与 3 轴夹角为 β 。从分子晶轴坐标系向实验室坐标系的变换过程为可用直观的几何转动表示(见图 20.1):

首先绕 3 轴转动 γ 角,使 2 轴转到与 z 轴相垂直的位置上,记为 Y 轴;然后绕 Y 转动 β 角, z 轴即与 3 轴重合,最后绕 z 轴转动 α 角,二坐标系就重合了。也可以用数学变换矩阵来表示。变换矩阵为 $R(\alpha, \beta, \gamma)$,

$$R(\alpha, \beta, \gamma) = \begin{bmatrix} \cos\alpha \cos\beta \cos\gamma - \sin\alpha \sin\gamma & \cos\alpha \cos\beta \sin\gamma + \sin\alpha \cos\gamma & -\cos\alpha \sin\beta \\ -\sin\alpha \cos\beta \cos\gamma - \cos\alpha \sin\gamma & -\sin\alpha \cos\beta \sin\gamma + \cos\alpha \cos\gamma & \sin\alpha \sin\beta \\ \sin\beta \cos\gamma & \sin\beta \sin\gamma & \cos\beta \end{bmatrix} \quad (20.1)$$

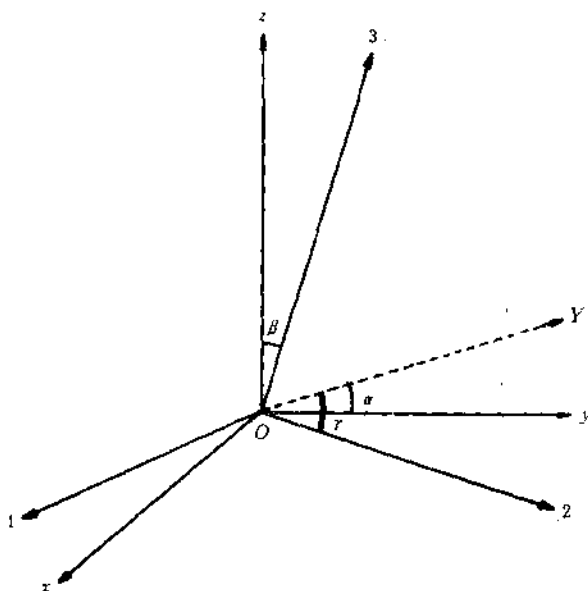


图 20.1 从分子晶轴或张量主轴坐标系(1,2,3)向实验室坐标系(x, y, z)的变换示意图. YOy 平面与 $xO3$ 平面相垂直

有了坐标变换的基础,我们便可进行如下的讨论.

(1) 粉末线形

为简明起见,我们只考虑化学屏蔽的各向异性,设分子具有轴对称性. Hamiltonian 为

$$\mathcal{H} = -\gamma \hbar (\mathbf{I} \cdot \boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{B}_0) \quad (20.2)$$

或简记为

$$\mathcal{H} = \mathbf{I} \cdot \boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{B}_0 \quad (20.2a)$$

对该式的讨论一般在实验室坐标系中进行, 因自旋要在磁场 B_0 中量子化. 我们检测的也是实验室坐标系中的分量. 我们的目的是试图在实验室坐标系中求解分子晶轴坐标系中的 σ_{11} , σ_{22} 和 σ_{33} . 根据上述讨论, 我们有

$$\begin{aligned} \boldsymbol{\sigma} &= \begin{bmatrix} \sigma_{xx} & \sigma_{xy} & \sigma_{xz} \\ \sigma_{yx} & \sigma_{yy} & \sigma_{yz} \\ \sigma_{zx} & \sigma_{zy} & \sigma_{zz} \end{bmatrix} \\ &= R^{-1}(\alpha, \beta, \gamma) \begin{bmatrix} \sigma_{\perp} & 0 & 0 \\ 0 & \sigma_{\perp} & 0 \\ 0 & 0 & \sigma_{\parallel} \end{bmatrix} R(\alpha, \beta, \gamma) \quad (20.3) \end{aligned}$$

在一级微扰理论中, I_x , I_y 项可忽略不计, 只须考虑 I_z 项, 即所谓久期项, 经计算可得

$$\sigma_{zz} = (\sigma_{\parallel} - \sigma_{\perp}) \cos^2 \beta + \sigma_{\perp} \quad (20.4)$$

折合成共振频率, 有

$$\omega_{zz} = (\omega_{\parallel} - \omega_{\perp}) \cos^2 \beta + \omega_{\perp} \quad (20.5)$$

设分子晶轴相对于实验室 z 轴的取向为立体角 Ω , 则取向 Ω 通过 Euler 角 (α, β, γ) 直接影响到共振频率 $\omega(\omega_{zz})$. 如果分子取向为 Ω 时核的共振频率为 ω , 则在 $\omega + d\omega$ 范围内, NMR 信号强度 $I(\omega)d\omega$ 就与在 $\Omega + d\Omega$ 范围内发现分子晶轴的概率 $P(\Omega) d\Omega$ 成正比. 收缩一常数因子后, 可写出

$$I(\omega)d\omega = P(\Omega)d\Omega \quad (20.6)$$

对于随机取向的粉末样品, 在任意角元 $d\Omega$ 发现分子晶轴的

概率相等。于是 $P(\Omega) = 1$ 。对轴对称体系：

$$d\Omega = \sin\beta d\beta = d\cos\beta \quad (20.7)$$

可以得到

$$I(\omega) = (1/2)[(\omega - \omega_{\perp})(\omega_{\parallel} - \omega_{\perp})]^{-1/2} \quad (20.8)$$

这就是轴对称体系化学位移各向异性粉末谱的线形公式。该式正确地描述了轴对称体系的实验线形(图 20.2)。对于非轴对称体系，亦可从理论上计算线形。

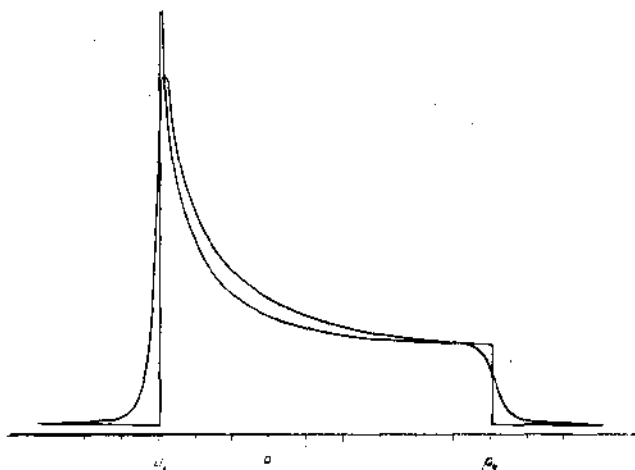


图 20.2 轴对称分子体系的粉末线形

在偶极偶极相互作用下和四极耦合相互作用下的粉末谱也具有特征的线形。在偶极耦合的情形，谱的分裂显示的是被称为 Pake 双峰的特征谱线(图 20.3)。它可看成是两个

方向相反的轴对称粉末谱的交合.

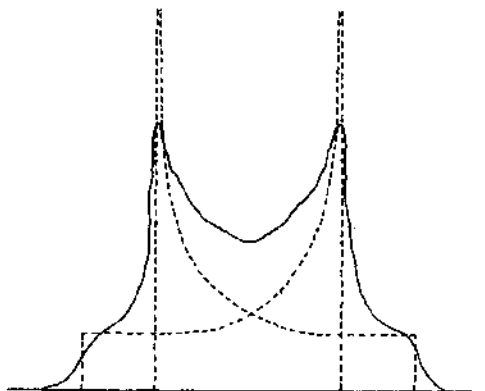


图 20.3 Pake 双峰示意图. Pake 双峰描述的是受偶极耦合产生的分裂线形. 实线: 实验中可能获得的线形. 虚线: 理论分析得到的线形, 可以用图 20.2 来说明

(2) 魔角旋转技术

在所有上述三种相互作用下的久期项中, 都含有 $(3\cos^2\beta - 1)$ 的因子. 如果能有一种方法, 使得 $\beta = 54.44^\circ$, 则 $3\cos^2\beta - 1 = 0$, 从而四极增宽和偶极增宽得到应有的缩窄, 化学位移各向异性消失, 而只剩下各向同性的高分辨率化学位移谱.

固体 NMR 研究的先驱 Andrew 和 Lowe 正是基于这种考虑. 他们各自独立地发展了魔角旋转技术. 该技术的要点是迫使样品绕相对于 z 轴为魔角 ($\theta = 54.44^\circ$) 的方向轴作快速的机械转动. 设某一核相距原点为 R , 其到魔角转轴的距离为 r (图 20.4), 简单的几何计算可得知, 当转速充分大

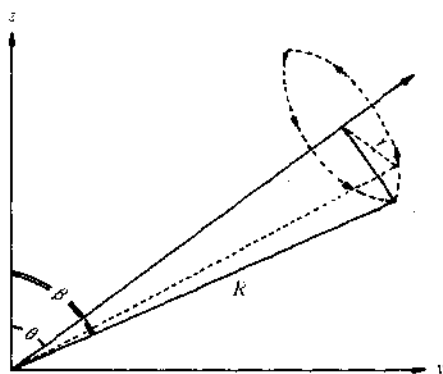


图 20.4 魔角机械旋转原理示意图

时， β 角与 θ 角的关系为

$$\overline{\cos^2 \beta} = [2(R^2 - r^2)\cos^2 \theta + r^2 \sin^2 \theta] / 2R^2 \quad (20.9)$$

因 θ 为魔角，故不管 β 为何值，总有 $\overline{\cos^2 \beta} - 1/3 = 0$ ，达到了窄化谱线的目的。

在许多关于魔角旋转的说明中，都引入了不可约球张量的变换关系，运用平均 Hamiltonian 理论，也能证明魔角旋转的功能。此处我们采用简单直观的几何变换，易为初学者所接受。需要说明的是，当魔角旋转速率不及相互作用的强度时，对于不均匀增宽，会出现一系列旋转边带。关于消除魔角旋转边带，已经发展了许多多脉冲方法。这些方法已广泛用在固体高分辨 NMR 实验中。而对于均匀增宽，并不能直接得到完全窄化的谱，在这方面有更多的理论处理。

(3) 强功率去耦和交叉极化技术

理论和实践都证明,如果魔角旋转的速度不及固体信号的宽度,那么均匀增宽的信号便得不到窄化,而非均匀增宽的信号会出现以魔角旋转转速为特征的旋转边带。

非均匀增宽指宽谱线是由许许多多窄谱线组成的。例如由不均匀场导致的增宽效应就是典型的非均匀增宽。在固体中,化学位移各向异性属非均匀增宽。一个宽谱线之下包含有非常多的进动频率。与非均匀场增宽相对应,均匀增宽只含有单一的频率,其谱线宽化是由时域信号的急剧衰减造成的。如本征 T_2 机制即是典型的均匀增宽,由辐射阻尼造成的宽化效应也是均匀增宽,固体中稀核的均匀增宽主要是由异核质子耦合产生的。只要能将质子的耦合作用去掉,就能去掉均匀场增宽效应。高功率去耦方法就是以这种考虑为基础发展起来的。

我们曾讨论过稀核信号的增强方法。那些方法在固体中仍然有用。但在固体中最有月处的另一种方法是交叉极化(CP),其要点是在稀核和丰核之间建立一个 Hartmann-Hahn 平衡条件:

$$\gamma_I B_I = \gamma_S B_S \quad (20.10)$$

在这个条件下,丰核 I 的极化就能转移到稀核 S 上去。对该条件的理解需要用自旋温度的概念。这一条件的有效建立往往是固体 NMR 实验的成功关键。

所谓自旋温度,是参照 Boltzmann 平衡中的绝对温度 T 而发展起来的一个概念。如果 k, l 二能级上的粒子数分布达热平衡,则粒子数比为

$$N_k/N_l = \exp[-(E_k - E_l)/kT] \quad (20.11)$$

在 π 脉冲作用下, 二能级上的粒子布居数发生反转, 就成为

$$N_k/N_l = \exp[(E_k - E_l)/kT] \quad (20.12)$$

如果定义一个温度 θ , 称为自旋温度, 仍然将 (20.12) 式写成 Boltzmann 平衡式 (20.11) 那样, 使得

$$N_k/N_l = \exp[-(E_k - E_l)/k\theta] \quad (20.13)$$

显然就有 $\theta = -T$, 于是就出现了负温度的概念.

在 90° 脉冲的作用下, $N_k = N_l$ 即 $N_k/N_l = 1 = \exp(0)$. 满足上述关系式的条件是 $\theta = \infty$. 于是就有了温度无穷大的概念. 在自旋温度的意义下, $\theta = -T$ 是最热的, $\theta = \infty$ 次之, 而 $\theta = T$ 是最冷的.

从上述定义我们看到, 当磁化强度沿我们选定的坐标 (z 方向) 取向时, 有最低的自旋温度, 而与该坐标垂直时, 便有无穷大的温度. 因此在这个意义上说, 自旋温度还与讨论时所选取的坐标有关. 如果我们选取 y 轴作为参考坐标, 则 $M_y = M_0$ 具有最低的自旋温度, $M_y = 0$, $M_z = M_0$ 时有最高的自旋温度. 但不管怎样定义, 热总是从高温流向低温, 这一点是不能违反的.

现在有三个热库: 丰核热库 I, 稀核热库 S, 和晶格热库 L.

在实验中, 首先用一个 90° 脉冲使丰核 I 磁化强度转至 y 方向. 在以旋转坐标系中的 y 轴为参考坐标时, 丰核 I 有最低的自旋温度, 而保留在 z 方向的稀核 S 与环境具有相同的无穷大高温, 热能将从 S 和 L 热库流向 I. 我们的目的是使 S 得以冷却, 而冷却源是 I. 如果不采取某些有效措施, 冷却源

I 将迅速吸取环境热库 L 的热量, 因 L 库比 S 库大得多, 这样 S 就得不到冷却. 为此对 S 和 I 同时作用两个射频场 B_s 和 B_I . Hartmann-Hahn 条件就是使得 S 和 I 的磁化强度关于 y 轴的旋进(或偏离 z 方向的章动)频率相等. 在此条件下, 热能最容易通过自旋间“一上一下(flip-flop)”的偶极弛豫从 S 库传到 I 库, 或者说 S 库最容易被冷却. 我们把这个过程称为自旋间的“热接触”. 由于丰核 I 的自旋特别多, 故 I 库很大, 在较短的时间内, S 库就得到冷却. 并且 I 库和 S 库的自旋温度会变得相等. 冷却的结果是 S 核沿 y 轴取向, 或者说 S 在 B_s 的作用下获得了磁化. 根据 Hartmann-Hahn 条件(20.9)式和 y 方向 S 和 I 的自旋温度相等这两个条件, 通过计算可知 S 核获得了 γ_I/γ_S 倍的极化增强因子. 这时去观测 S 核, 就能获得很大的信号增强.

如果 Hartmann-Hahn 条件不成立, 环境 L 库就会很快与 I 库达到热平衡. 最后是 I 核沿 z 轴取向, 体系的极化消失, 而稀核也得不到极化增强.

以上三点只作为固体 NMR 的入门知识. 固体 NMR 谱学的内容十分丰富. 例如当魔角旋转速率不够时的边带效应及其消除办法, 二维分离技术, 变角旋转技术等等. 这些内容均超过了本课题的范围.

讨论与思考

20.1 导出(20.7)式并解释 H 线形.

20.2 导出(20.8)式.

375-075

335:1

6:5006