

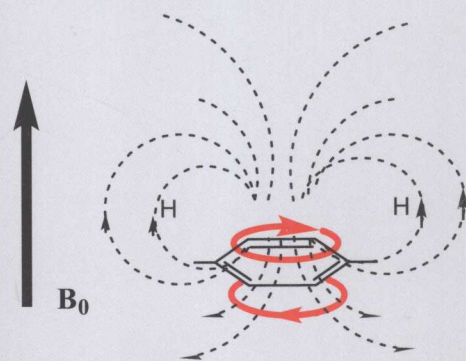


中国教师发展基金会教师出版专项基金资助

BOPU FENXI

波谱分析

徐经纬 牛利 高翔 崔勳 编著



科学出版社

013028439

0657.61
10

中国教师发展基金会教师出版专项基金资助

波谱分析

徐经纬 牛利 高翔 崔勳 编著



科学出版社

北京



北航

C1634901

0657.61

10

013058432

内 容 简 介

本书由多位作者根据中国科学院长春应用化学研究所的讲义编写而成，系统地介绍了红外、拉曼、紫外、质谱和核磁共振方面的基础知识。其中第1~5章介绍核磁共振，包括核磁共振的基本原理、核磁共振氢谱、碳谱、密度矩阵和乘积算符及二维核磁共振谱；第6~9章介绍红外光谱，包括用量子力学和群论方法对分子光谱理论进行描述，双原子分子的振动和转动光谱，多原子分子的振动光谱；第10章介绍拉曼光谱；第11章介绍紫外-可见吸收光谱；第12章介绍质谱方面的内容。书中每部分内容相对独立，可根据需要进行取舍。每章后面都列有参考文献。如果需要对书中的有关内容做进一步了解，可查阅这些文献。

本书可作为研究生教材，也可供有关人员参考。

图书在版编目 (CIP) 数据

波谱分析 / 徐经伟等编著. —北京: 科学出版社, 2013

ISBN 978-7-03-036165-3

I. ①波… II. ①徐… III. ①波谱分析 IV. ①O657.61

中国版本图书馆CIP数据核字 (2012) 第296689号

责任编辑: 相 凌 丛洪杰 / 责任校对: 宋玲玲

责任印制: 阎 磊 / 封面设计: 陈四雄

科学出版社 出版

北京东黄城根北街16号

邮政编码: 100717

<http://www.sciencep.com>

铭浩彩色印装有限公司印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2013年3月第 一 版 开本: 787×1092 1/16

2013年3月第一次印刷 印张: 21 3/4

字数: 513 000

定价: 72.00元

(如有印装质量问题, 我社负责调换)

前 言

随着科学技术的发展，仪器功能越来越强大，分析手段也越来越先进和灵敏，分析结果对科研和生产的指导作用也越来越大。分析仪器的的工作原理建立在现代数学和物理的基础上。例如，多维核磁共振技术所涉及的数学、物理问题就相当复杂。在教学过程中，我们经常陷入两难的困境。过多地讲述原理，会使课程难以理解。过多地偏重应用，则课程深度不够。出书的过程中也遇到同样的问题，书中的重点难以确定。最后我们认为，作为研究生学习用的教材或者参考书，不能回避波谱分析中所涉及的数学和物理问题。我们希望尽量将它们讲述清楚。同时书中尽量举例，将原理和结果相联系，对相应的分析图谱进行说明。

本书由在中国科学院长春应用化学研究所（简称应化所）工作的徐经纬、牛利、高翔、崔勣 4 位研究员给研究生授课时用的讲稿改编而成。其中第 1~9 章由徐经纬撰写，第 10 章由牛利撰写，第 11 章由高翔撰写，第 12 章由崔勣撰写。核磁共振部分由裴凤奎研究员审阅，分子光谱部分由曾广赋研究员审阅并增加了部分内容。

本书的出版得到了科学出版社和长春应用化学研究所研究生部，以及汪尔康院士、杨卫研究员、赵永霞、王晨旭等许多同志的帮助，在此一并表示感谢。

在本书出版过程中，我们深深地感到自身知识水平有限，加之时间仓促，因此本书难免出现不妥之处，在此恳请读者批评指正。

徐经纬

2012 年 2 月 2 日

目 录

前言

第 1 章 核磁共振的基本原理	1
1.1 概论	1
1.2 核自旋和核磁共振现象的描述	3
1.3 玻耳兹曼分布和宏观磁化强度矢量	8
1.4 旋转坐标系和宏观磁化强度矢量在旋转坐标系中的进动	9
1.5 脉冲	10
1.6 单脉冲核磁共振实验	11
1.7 正交检波和数据的输出	13
1.8 弛豫过程	15
1.9 磁屏蔽常数	22
1.10 化学位移	24
1.11 傅里叶变换超导核磁共振仪	26
参考文献	26
第 2 章 核磁共振氢谱	28
2.1 影响氢原子化学位移的因素	29
2.2 各类有机化合物氢原子的化学位移	37
2.3 标量耦合	48
2.4 复杂谱图分析	55
参考文献	79
第 3 章 核磁共振碳谱	81
3.1 核磁双共振和质子宽带去耦	81
3.2 核 Overhauser 效应	85
3.3 反门控去耦抑制 NOE 效应	88
3.4 门控去耦	89
3.5 ^{13}C 的化学位移	90

3.6 常见有机化合物 ¹³ C的化学位移	93
参考文献	100
第4章 密度矩阵和乘积算符	101
4.1 基矢的矩阵表达式、力学量期望值、集合体系的期望值和密度矩阵	101
4.2 Liouville-von Neumann 方程	103
4.3 密度矩阵对核磁共振实验过程的描述	104
4.4 积算符	117
参考文献	124
第5章 二维核磁共振谱	126
5.1 ¹ H- ¹³ C 二维异核相关谱	128
5.2 异核单量子相干谱	132
5.3 异核多量子相干谱	136
5.4 异核多重键相干谱	138
5.5 同核 ¹ H- ¹ H COSY 谱	140
5.6 NOESY 谱	142
5.7 ROESY 谱	143
参考文献	149
第6章 双原子分子的红外光谱	150
6.1 双原子分子振动的经典力学处理	152
6.2 分子对红外线的吸收及其选择定律	154
6.3 双原子分子振动的量子力学处理	155
6.4 双原子分子的转动光谱	162
6.5 傅里叶变换红外光谱仪	171
参考文献	174
第7章 多原子分子振动的处理	176
7.1 分子运动简正模式	176
7.2 CO ₂ 分子振动的简正模式和简正坐标	178
7.3 内坐标与 Wilson FG 矩阵	182
参考文献	188
第8章 分子振动的对称性	189

8.1 分子对称性, 对称操作和点群	189
8.2 对称操作的矩阵表示	192
8.3 不可约表示和特征标表	195
8.4 群的不可约表示的性质和分子简正振动数目的导出	199
8.5 分子振动的红外活性	201
参考文献	203
第 9 章 常见有机化合物的红外谱	204
9.1 烷烃	205
9.2 烯烃	209
9.3 炔烃	213
9.4 卤代烷烃	214
9.5 苯衍生物	216
9.6 醇和醚	219
9.7 醛、酮和费米共振	222
9.8 羧酸和酯	225
9.9 胺和酰胺	227
参考文献	231
第 10 章 拉曼光谱	232
10.1 概述	232
10.2 拉曼光谱原理和分析基础	233
10.3 拉曼光谱仪器介绍	242
10.4 拉曼光谱的实验方法	247
10.5 拉曼光谱的应用	261
参考文献	275
第 11 章 紫外-可见吸收光谱	277
11.1 概论	277
11.2 电磁波与紫外-可见光谱	277
11.3 紫外-可见吸收光谱的表达及基本概念	279
11.4 电子能级跃迁与紫外-可见吸收光谱	281
11.5 仪器基本构成	284
11.6 溶剂	285
11.7 常见的紫外-可见光谱术语	286

11.8 共轭效应·····	288
11.9 不同有机化合物的紫外-可见吸收及 Woodward-Fieser 和 Scott 规则 ···	290
11.10 紫外-可见光谱对有机化合物结构解析的应用举例·····	296
参考文献·····	299
第 12 章 质谱 ·····	300
12.1 质谱简介·····	300
12.2 离子源·····	303
12.3 质量分析器·····	314
12.4 串联质谱·····	322
12.5 色谱-质谱联用技术 ·····	323
12.6 质谱基本概念和碎裂反应·····	325
12.7 质谱的应用·····	331
参考文献·····	335

第 1 章 核磁共振的基本原理

1.1 概 论

核磁共振是目前最重要并且应用最广泛的分析手段之一。它的研究对象是固体和液体物质。它是对有机化合物、生物大分子和各种材料进行结构解析必不可少的工具。与 X 射线衍射的方法相比,它除了能够提供分子和材料的结构信息外,还能提供分子内和分子间的运动信息;同时核磁成像在医学领域得到了广泛应用。总体来说,核磁共振领域所涉及的学科范围十分广泛,实验方法众多,仪器复杂且涉及的理论基础深奥,是一种需要努力学习才能掌握的分析方法。

核磁共振这门科学是从发现有些原子核存在自旋运动,具有核磁矩开始的。为了解释光谱中出现的超精细结构,1924 年 Pauli 提出有些原子核拥有自旋角动量 I ,具有核磁矩的假设。1938 年 Isidor Rabi 在分子束研究中证实了核磁矩的存在并提出核磁矩的测定方法。

超精细结构是指某些光谱线出现的小分裂。以钠黄光为例(图 1-1),钠原子的价电子从 $3p$ 态向 $3s$ 态跃迁时放出黄光。当仪器的分辨率不高时,只能观测到 1 条波长 589.3nm 的黄线。该条谱线对应于钠原子的最外层电子从 $3s$ 轨道到 $3p$ 轨道跃迁时吸收的能量。分辨率提高后,可观察到 589.0nm 和 589.6nm 的 2 条线。谱线间的波长相差 0.6nm 。这种现象称为精细结构。由于 $3s$ 轨道为球形,没有角动量,不能与其他矢量作用产生能级分裂。因此精细结构的产生只能来自于 $3p$ 轨道的能级分裂。1925 年 S. Goudsmit 和 G. Uhlenbeck 提出电子具有自旋运动的假设。如果电子具有自旋运动,就具有自旋角动量。 $3p$ 轨道角动量和电子自旋角动量相互作用,就会造成 $3p$ 轨道的能级分裂。当两个自旋矢量的方向平行时,轨道的能级较高;反平行时,能级较低。尽管这两个轨道的能级差值不大,但是很容易辨别。电子分别从这两个不同能级跃迁到 $3s$ 轨道就产生光谱精细结构。因此 $3^2P_{3/2}$ 与 $3^2P_{1/2}$ 的能级差是由电子的自旋角动量和 $3p$ 轨道角动量相互作用所造成。这样就解释了精细结构产生的原因(图 1-1)。当外加磁场存

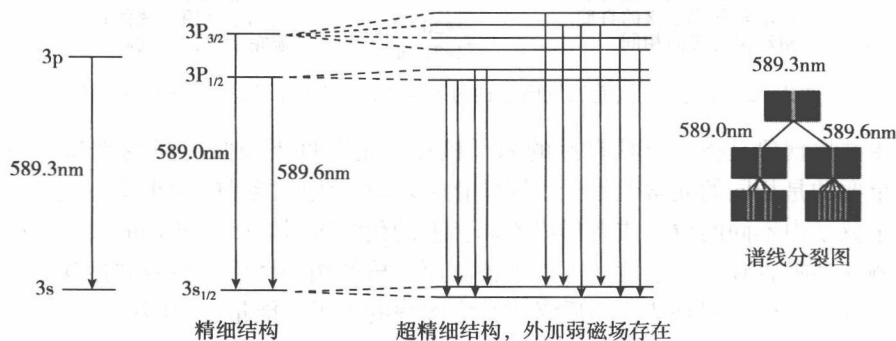


图 1-1 钠原子光谱的精细结构和超精细结构

在时，这 2 条谱线进一步分裂为 10 条。其中 3s 能级有两个，从某个 $3P_{1/2}$ 能级跃迁到这两个不同能量的 3s 能级时，产生的两条谱线间的波长相差 0.002nm，为精细结构波长差的 1/300。这种光谱图进一步分裂产生的图谱称为超精细结构 (hyperfine structure)。

超精细结构被认为是原子核的自旋角动量和电子自旋角动量之间的相互作用的结果。以 3s 轨道的能级分裂为例。由于 3s 轨道为球形对称，没有轨道角动量，因此 3s 能级的分裂不可能来自轨道角动量和电子自旋之间的相互作用。如果电子和原子核都有自旋，则电子自旋所产生的磁矩相对核自旋所产生的核磁矩有两种可能的取向：平行或反平行。这种排列方式的不同，造成了 3s 轨道能级的微小不同。平行时的能量高于反平行时。无外加磁场时，原子核在空间的取向杂乱无章，原子核的角动量的平均值为零。3s 轨道能级为两者之间的平均值。在外加磁场存在的条件下，原子核沿静磁场方向取向。大约一半的钠原子核的自旋角动量与静磁场方向平行，其余相反。这样 $3^2S_{1/2}$ 进一步分裂，产生超精细结构。

氢原子的超精细光谱也是一个很好的例子 (图 1-2)。处于基态的氢原子，可以发射频率为 1420MHz 的窄谱线，即著名的 21cm 波。通过对 21cm 波的观测，可以给出星云转动的速度分布。由于星际空间大部分是低温、低压、低密度区域，这里的绝大部分原子、分子都处于基态，这些物质几乎不可能辐射可见光，因此用光学手段研究星际区域是很困难的。但是，这些区域的氢原子却可以辐射 21cm 谱线，它不会被那些星际物质吸收，所以 21cm 谱线成了探测宇宙空间最重要的辐射线。由于产生 21cm 氢谱线能级跃迁所需要的能量为 $5.9 \times 10^{-6} \text{eV}$ ，而氢原子的电子从基态 1s 跃迁到 2s 所需要的能量为 3.4eV。显然 21cm 氢谱线的不是来自氢原子的电子从 2s 跃迁到 1s 时发射出的谱线。处于基态的氢原子，没有轨道角动量。s 轨道的能级分裂只能来自电子和原子核的相互作用。同样如果电子和原子核都有自旋，则电子自旋所产生的磁矩相对核 (质子) 自旋所产生的核磁矩有两种可能的取向：平行或反平行。前者的能量高于后者，当处于高能级的氢原子跃迁到低能级时，就发出一个频率为 1420.406MHz 的光子，这就是 21cm 氢谱线辐射。

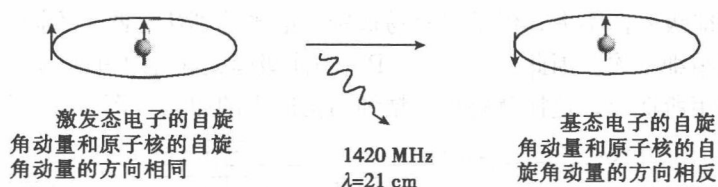


图 1-2 处于 1s 轨道的氢原子通过发射 21cm 电磁波从激发态回到基态

核磁共振现象是指具有核自旋的原子核在一定条件下吸收能量的现象。不同的元素，更重要的是相同的元素但处于不同的化学环境，吸收能量的大小将不同。例如，氢原子位于分子中不同的位置或者形成不同类型的化学键时，吸收能量的大小不同。通过仪器检测这种吸收频率和强度，可得到被测原子核的相关性质。核磁共振现象的基础与其他分析方法一样，都是待测物质吸收特定频率的光子 (能量)，从基态跃迁到激发态。核磁共振中做自旋运动，原子核从交变磁场吸收能量改变自旋状态。核磁共振与其他分析方法明显区别在于为了使原子核能够从交变磁场吸收能量，必须还要有一个外加静磁

场存在。首先外加静磁场使原本在空间中任意取向的原子核的自旋角动量做定向排列。例如，氢原子在外加磁场存在时，其自旋角动量 I 只有两个取向。一个取向在磁场方向上的投影为正值，能量较低，为基态；另一个为负值，能量较高为激发态。两个投影的绝对值相等。其次核自旋的基态跃迁到激发态所需要的能量，除了与核本身的性质有关外，还与静磁场的大小有关。改变磁场强度，就能够改变自旋跃迁能量的能级差和吸收光子的频率。其他的光谱方法，如紫外线和红外线等，跃迁能量的能级差不随外界条件改变。核磁共振的另一个特点是原子核能够在激发态停留很长的时间。这个时间长达几秒甚至几分钟，是电子停留在激发态时间的 10^9 。这种现象带来的好处主要有如下三个方面。首先，根据 Heisenberg 的 $\Delta E \times \Delta t \geq \hbar / 2$ 原理，长的激发态寿命使得核磁共振谱线非常窄。对于有机小分子，半峰宽能够小于 1Hz。细的谱线使得谱峰微小的变化都能够被观察到。其次，在做多维核磁共振等实验时，需要对自旋体系多次操作，研究自旋体系随时间的变化和共振频率在相关原子核之间的传递。没有长的激发态寿命难以办到。最后，长的激发态寿命还能够使动力学研究在一个较长的时间范围内进行。

由于核自旋能级分裂的能量差较小，核磁共振灵敏度较低。核磁共振测定的对象为聚集态物质。具有真正应用意义的聚集态物质的核磁共振信号在 1945 年获得。在 Stanford 大学工作的 Bloch 研究组获得水氢原子的核磁共振信号。在 Harvard 大学工作的 Purcell 研究组获得石蜡氢原子的核磁共振信号。为此 Purcell 和 Bloch 荣获 1952 年的诺贝尔物理学奖。随后 Richard Ernst 因为对高分辨核磁共振波谱学方面的贡献获得 1991 年诺贝尔化学奖，Kurt Wuthrich 因为对核磁共振测定溶液中生物大分子结构方面的贡献获得 2002 年诺贝尔化学奖，Paul Lauterbur 和 Peter Mansfield 因为对核磁成像方面的贡献获得 2003 年诺贝尔医学奖。经过几十年的努力，核磁共振在理论、仪器和应用等方面，都取得了长足的发展。

本书对核磁共振内容的介绍，主要围绕理论和应用部分开展。为了便于理解，对理论部分的介绍从经典力学对核磁共振的解释开始，过渡到量子力学的解释。对图谱的解析也是本书的重点之一。本书对仪器只进行简单的介绍。

1.2 核自旋和核磁共振现象的描述

1.2.1 原子核在静磁场中的进动

经典力学认为原子核在静磁场中的运动规律，与带电线圈在磁场中的运动规律相同。质量为 m 的带电原子核自旋，相当于带电线圈，在静磁场中受力，有如下关系：

$$\mathbf{L} = i\mathbf{A} \times \mathbf{B} \quad (1-1)$$

式中， \mathbf{L} 为带电线圈受到的力矩； i 为原子核自旋运动形成的环电流； \mathbf{A} 为带电线圈的面积矢量，大小为线圈的面积，方向为线圈的法向方向； \mathbf{B} 为静磁场的磁场强度。 \mathbf{L} 方向由右手螺旋定则确定。从式 (1-1) 中可看出，线圈在磁场中所受力矩的大小，除了与电流和磁场强度有关外，还与线圈的面积和取向有关。

定义磁矩

$$\boldsymbol{\mu} = i\mathbf{A} \quad (1-2)$$

带电线圈在静磁场 B 中所受到的力矩可写为

$$L = \mu \times B \quad (1-2')$$

设原子核所带的电量为 q , 运动线速度为 v , 距离矢量 r 和 v 的夹角为 90° , 则原子核自旋形成的电流 i 、面积 A 和磁矩 μ 的大小为

$$\begin{aligned} i &= qv/2\pi r \\ A &= \pi r^2 \\ \mu &= iA = (q/2) r \times v \end{aligned} \quad (1-3)$$

按角动量定义, 原子核的自旋角动量为

$$I = mr \times v \quad (1-3')$$

I 的方向同样由右手螺旋定则确定, 指向带电线圈平面的法向, 与 μ 的方向相同。比较式 (1-3) 的各式, 可得出原子核的磁矩 μ 与自旋角动量 I 的关系

$$\mu = (q/2mc) I \quad (1-4)$$

由式 (1-4) 可见, 原子核自旋时具有磁矩和角动量, 而且磁矩和自旋角动量处于同一方向, 磁矩和角动量成正比, 比例常数与带电粒子的性质相关。原子核的自旋角动量和核磁矩的关系可归纳为

$$\mu = \gamma I \quad (1-4')$$

式中, γ 为磁旋比, 不同的原子具有不同的数值, 是原子核的重要属性。

当磁感应强度恒定为 B_0 的外加磁场存在时 (图 1-3), 磁场对原子核施加力矩 L , 会使原子核围绕 B_0 进动, 与万有引力对陀螺施加力矩, 使陀螺进动类似。由于静磁场与引力场的方向不同, 因此原子核与陀螺进动的方向相反。按式 (1-1)

$$L = \mu \times B_0 \quad (1-5)$$

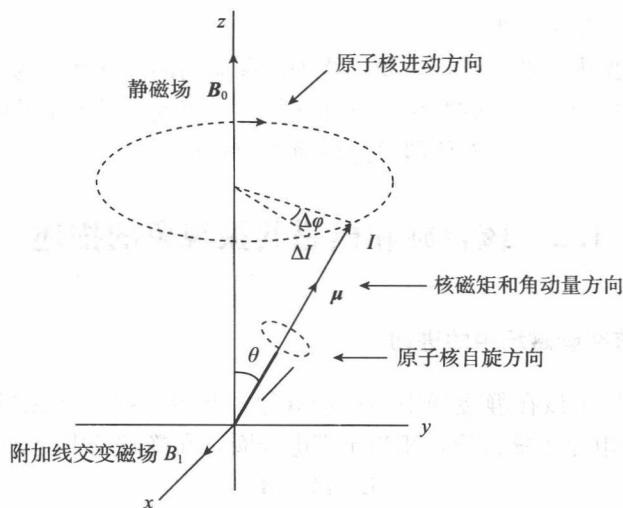


图 1-3 原子核在静磁场中进动示意图

从经典力学中的角动量定理, 结合式 (1-4'), 力矩 L 和自旋角动量 I 之间的关系有

$$L = dI/dt = \mu \times B_0 = \gamma I \times B_0 \quad (1-5')$$

从图 1-3 中的几何关系, 可得出

$$L = d\mathbf{I}/dt = \Delta\mathbf{I}/\Delta t = I \sin\theta \Delta\varphi/\Delta t = \gamma I B_0 \sin\theta \quad (1-6)$$

从式 (1-5')、式 (1-6) 和图 1-3 可知, 沿逆时针方向自旋的原子核, 会沿着顺时针方向定点的绕静磁场进动。进动频率为 ω_0

$$\omega_0 = \Delta\varphi/\Delta t = \gamma B_0 \quad (1-7)$$

式 (1-7) 表明, 原子核的进动频率既与原子核的性质 γ 有关, 又与静磁场的磁场强度 B_0 有关。 ω_0 又称为拉莫尔进动频率, 以弧度为单位。这种磁场中带电粒子的进动由爱尔兰科学家约瑟夫·拉莫尔爵士 (Joseph Larmor, 1857~1942 年) 首先推出。

如果在垂直于静磁场方向, 即图 1-3 中的 x 轴方向加上一个线偏振交变磁场 B_1 , 有

$$B_1 = 2B_1 \cos(\omega_r t) = B_1 \cos\omega_r t + B_1 \cos(-\omega_r t) \quad (1-8)$$

该线偏振交变磁场沿 x 轴方向变化, 可以分解为两个圆偏振交变磁场, 一个在 xy 平面上沿顺时针方向旋转, 为 $B_1 \cos\omega_r t$, 另一个沿反时针方向旋转, 为 $B_1 \cos(-\omega_r t)$ 。这两个圆偏振交变磁场之和为线偏振交变磁场 $2B_1 \cos\omega_r t$, 如图 1-4 所示。 $B_1 \cos(-\omega_r t)$ 与原子核的进动方向相反, 它与核磁矩作用的时间很短, 对原子核的影响可以忽略。而 $B_1 \cos\omega_r t$ 与原子核的进动方向相同, 当 $\omega_r = \omega_0 = \gamma B_0$ 时, 由于电磁波与核磁矩持续作用, 电磁波将能量传递给原子核, 原子核吸收电磁波的能量, 原子核与静磁场的夹角 θ 相应改变, 出现核磁共振现象。因此要使原子核吸收电磁波的能量, 为原子核提供能量的交变磁场 B_1 的频率必须与原子核本身的拉莫尔进动频率相等, 即

$$\omega_r = \omega_0 = \gamma B_0 \quad (1-7')$$

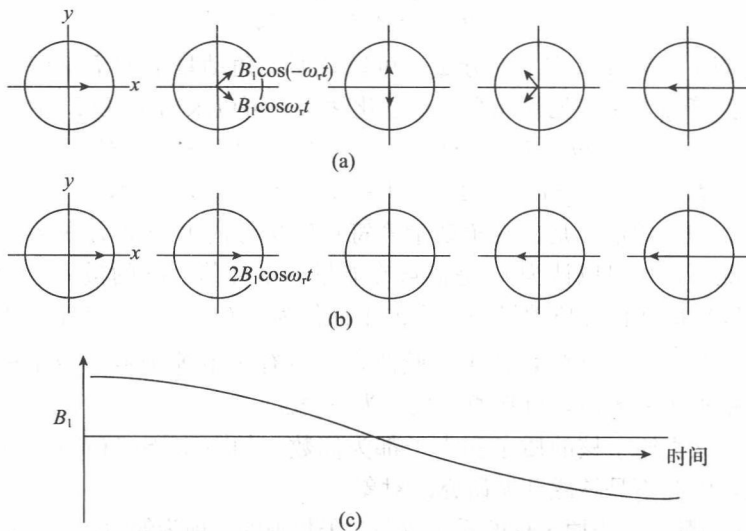


图 1-4 圆偏振交变磁场和线偏振交变磁场关系示意图

(a) xy 平面上两个圆偏振交变磁场随时间的变化; (b) xy 平面上线偏振交变磁场随时间的变化;

(c) x 轴上线偏振交变磁场随时间的变化

1.2.2 自旋角动量和能级的量子化

经典力学初步描述了核磁共振原理, 更加深入地描述必须采用量子力学的方法。按照量子力学的假定, 微粒在稳定状态时的运动规律可用不含时间的 Schrödinger 方程表示

$$H\Psi = E\Psi \quad (1-9)$$

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V\right)\Psi = E\Psi \quad (1-10)$$

$$H \equiv -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V \quad (1-11)$$

式中, $\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V\right)$ 是 Hamilton 算符, 以 H 表示; m 为微观粒子的质量; E 为体系的总能量; V 为体系的势能; Ψ 为描述粒子运动的波函数; ∇^2 为 Laplace 算符

$$\nabla^2 = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \quad (1-12)$$

以上为量子力学对微观粒子的空间运动所作的描述。对具有旋转运动的微观粒子, 式 (1-10) 仍然有效, 但 Hamilton 算符的表达式必须与具有旋转运动体系的经典能量表达式相对应。

对于经典电磁理论, 核磁矩在静磁场中的能量为

$$E = -\boldsymbol{\mu} \cdot \mathbf{B}_0 \quad (1-13)$$

如果静磁场的方向定为 z 轴方向, 并结合式 (1-4'), 能量可写为

$$E = -\boldsymbol{\mu}_z \cdot \mathbf{B}_0 = -\gamma \mathbf{I}_z \mathbf{B}_0 \quad (1-14)$$

式中, I_z 为自旋角动量 I 在磁场方向的分量。将式 (1-14) 写为相应的 Hamilton 算符和 Schrödinger 方程

$$\begin{aligned} H &= -\boldsymbol{\mu}_z \mathbf{B}_0 = -\gamma \mathbf{B}_0 I_z \\ H\Psi &= -\gamma \mathbf{B}_0 I_z \Psi = E\Psi \end{aligned} \quad (1-15)$$

式中, I_z 为自旋角动量在 z 方向的分量。可以证明, 角动量平方 I^2 和 I_z 可以与 H 对易, 采用阶梯算符的方法 (见徐光宪《量子化学》), 可以求出 I_z 和 I^2 的本征值为

$$I_z \Psi = m\hbar \Psi \quad (m=0, \pm 1/2, \pm 1, \dots, \pm I) \quad (1-16)$$

$$I^2 \Psi = I(I+1)\hbar^2 \Psi \quad (I=0, 1/2, 1, 3/2, 2, \dots) \quad (1-17)$$

式中, m 取 $1/2$ 的整数倍, 是自旋角动量算符在磁场方向上分量 I_z 的本征值, 在忽略其他常数的情况下, 也可以认为 m 是核自旋能量的本征值。 m 的最大值为自旋量子数 I 。从式 (1-17) 得到自旋角动量平方 I^2 的本征值为 $I(I+1)$, 因此自旋角动量 I 的大小为 $|I| = \sqrt{I(I+1)}\hbar$ 。 I 的数值由实验测定。只有 I 不等于零的原子核, 才能够产生核磁共振。根据 I 的数值, 可将原子核分为三类。

(1) $I=0$ 。该类原子核的质子和中子都为偶数。如 ^{12}C 、 ^{32}S 、 ^{16}O 等。这类原子核不产生核磁共振, 因此不是核磁共振研究的对象。

(2) I 为半整数。该类原子核的质子数和中子数中的一项为偶数, 另一项为奇数, 如 $I=1/2$; 有 ^1H 、 ^{13}C 、 ^{19}F 、 ^{31}P 、 ^{15}N 、 ^{113}Cd 等。

$I=3/2$; 有 ^7Li 、 ^9Be 、 ^{11}B 、 ^{23}Na 、 ^{33}S 、 ^{39}K 等。

$I=5/2$; 有 ^7O 、 ^{25}Mg 、 ^{27}Al 、 ^{55}Mn 等。

另外还有 I 为 $7/2$ 、 $9/2$ 的原子核。

(3) I 为整数。该类原子核的质子数和中子数均为奇数。例如, ^2H 、 ^6Li 、 ^{14}N 的 $I=1$; ^{58}Co 的 $I=2$; ^{10}B 的 $I=3$ 等。

由于 $I=1/2$ 的原子核电荷均匀分布于核表面, 不具有电四极矩, 核磁共振的谱线

窄，容易分辨和测定，是本书的主要研究对象。

其他的原子核，由于电荷在核表面分布不均匀，具有电四极矩，核磁共振谱线较宽，相对较难测定。本书不对这些原子核的核磁共振谱进行讨论。

将式 (1-16) 代入式 (1-15)，可得

$$E = -m\hbar\gamma B_0 \quad (1-18)$$

因此在静磁场中原子核的能级差为

$$\Delta E = -\Delta m\gamma\hbar B_0 \quad (1-19)$$

按量子力学的选律，只有 $\Delta m = \pm 1$ 的跃迁才能允许，因此相邻能级之间的能量差为

$$\Delta E = \gamma\hbar B_0 \quad (1-20)$$

假设在垂直于静磁场方向加入一交变磁场，设该交变磁场为 $B_1 = 2B_1 \cos\omega_r t$ 。为了使原子核的自旋能级发生跃迁，该交变磁场提供的能量必须满足 $\Delta E = \gamma\hbar B_0$ 的要求。交变磁场的频率必须满足

$$\begin{aligned} \Delta E = h\nu = h\omega_r/2\pi = \gamma B_0 (h/2\pi) \\ \omega_r = \gamma B_0 \end{aligned} \quad (1-21)$$

式 (1-21) 与式 (1-7') 完全相等。量子力学和经典力学得到相同的结论，即当交变磁场的频率与原子核本身的拉莫尔进动频率相等时，原子核吸收能量，产生能级跃迁，出现核磁共振现象。

原子核自旋能级的变化有两个特点。第一个特点是能量变化的量子化，或者说自旋角动量空间取向的量子化。自旋角动量 I 与 B_0 的夹角 $\cos\theta = m/\sqrt{I(I+1)}$ 。按式 (1-16) 和式 (1-18)，自旋为 $I=1/2$ 的原子核， m 取 $\pm 1/2$ 。自旋能级有两个， $m=1/2$ ，称为 α 态，自旋角动量在磁场方向上分量与静磁场相同，为低能级； $m=-1/2$ ，称为 β 态，自旋角动量在磁场方向上分量与静磁场相反，为高能级。原子核吸收能量后，只能从 α 态跃迁到 β 态。同样对于 $I=1$ 的原子核， m 可取 $-1, 0, 1$ ，共 3 个自旋能级。第二特点是能量变化的大小与静磁场的强度 B_0 有关。静磁场强度增大， ΔE 也相应变大。显然同样是从 α 态到 β 态的跃迁， ΔE 越大，就越容易测定。也就是说静磁场强度越大，仪器的灵敏度越高。所以现代仪器的静磁场强度越来越大，仪器的灵敏度越来越高。这两个特点如图 1-5 和图 1-6 所示。

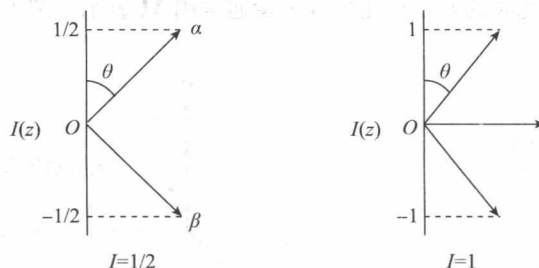
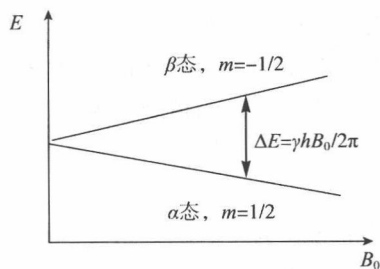


图 1-5 自旋角动量在静磁场中的空间量子化

自旋 I 为 $1/2$ 原子核的自旋角动量 I 在空间有两个取向， I 与 z 轴的夹角 θ

分别为 $\pm 54.73^\circ$ ，自旋 I 为原子核的自旋角动量 I 在空间有三个取向，

I 与 z 轴的夹角 θ 分别为 $\pm 45^\circ$ 和 90°

图 1-6 $I=1/2$ 的原子核自旋能级差 ΔE 与静磁场强度 B_0 关系图

1.3 玻耳兹曼分布和宏观磁化强度矢量

前节在介绍核磁共振原理时，是以单个原子核为对象。实际上核磁共振实验所观察的现象是大量原子核的行为，即使是超高磁场的仪器，测定时所需要的原子个数也在 10^{19} 左右。因此必须对大量原子核的总磁矩的行为进行描述。

原子核在不同自旋能级上的分布可用玻耳兹曼定律来描述

$$N_i \propto e^{-\frac{E_i}{kT}} \quad (1-22)$$

式中， N_i 为处于第 i 个能级的原子核个数； E_i 为第 i 个能级的能量； k 为玻耳兹曼常量； T 为热力学温度； e 为自然对数底数。

单个原子核绕静磁场 B_0 进动时，若以静磁场 B_0 的方向为 z 轴方向，则核磁矩（自旋角动量）在 x 轴、 y 轴和 z 轴上都有分量。例如，某个自旋为 $1/2$ 的原子核，其自旋有 α 态和 β 态两个能级。 I 与 z 轴的夹角 θ 分别为 $\pm 54.73^\circ$ ，无论该原子核处于何种取向，其核磁矩都有 xy 平面的分量。如果有大量氢原子存在，所有的原子核都绕静磁场进动，并且与 z 轴具有 $\pm 54.73^\circ$ 的夹角，形成了两个进动锥面。平衡时原子在锥面上均匀分布，所有原子的核磁矩总和在 x 和 y 方向上的分量将相互抵消。如果原子在 α 态和 β 态的数量相等，则 z 方向的分量也将相互抵消。由于在常温下原子处于 α 态的数量稍多于 β 态的数量，则在 z 方向上有一具有自旋运动的磁矩存在，该磁矩被称为宏观磁化强度矢量。因为通常将平衡态设为实验开始时刻，即 $t=0$ ，所以此时的宏观磁化强度矢量通常用 M_0 表示（图 1-7）。当 M_0 离开平衡

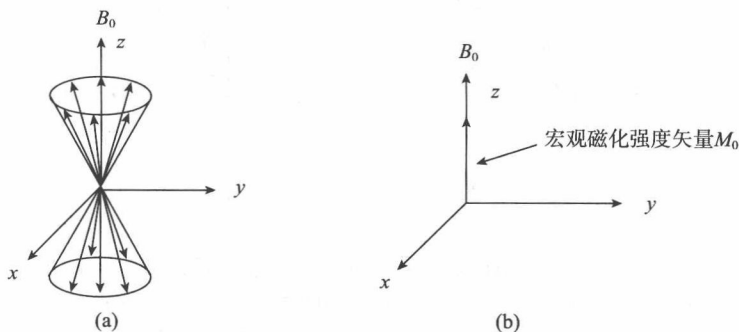


图 1-7 宏观磁化强度矢量

(a) 大量自旋为 $1/2$ 的原子核绕静磁场 B_0 进动；

(b) 核磁矩在 xy 平面上的分量相互抵消，只剩下 z 轴上的宏观磁化强度矢量 M_0

位置后通常用 M 表示。原子核在不同自旋能级上的分布数量不同是宏观磁化强度矢量 M_0 出现的根本原因。描述宏观磁化强度矢量的运动规律相对简单，可以采用 Bloch 方法和矢量理论进行处理。

1.4 旋转坐标系和宏观磁化强度矢量在旋转坐标系中的进动

为了使理论处理更加简单，描述宏观磁化强度矢量的变化规律在旋转坐标系中进行。设旋转坐标系中的 3 个坐标分别为 x' 、 y' 和 z' ，其中 z' 和实验室（静止）坐标系中的 z 轴重合。旋转坐标系以 z' 为转轴，以角速度 ω 旋转。在 $t=t_0$ 时， x 和 x' 轴， y 和 y' 轴重合。

宏观磁化强度矢量在旋转坐标系中将会受到“虚拟场”的作用。在实验室坐标中观察 M 在静磁场中绕 z 轴以拉莫尔频率进动，即 $\omega_0 = \gamma B_0$ 。设旋转坐标系的转动频率为 ω ，如果在旋转坐标系中观察，则 M 以 $\Omega = \omega_0 - \omega$ 的频率进动。当旋转坐标系的旋转频率与 M 的进动频率相等，即 $\omega_0 = \omega$ 时， M 与旋转坐标系的相对位置不变。 M 在旋转坐标系中处于静止状态。这时可以认为 M 没有受到任何磁场的作用，或者存在另外一个虚设磁场与 B_0 相互抵消。由此可见沿旋转坐标系中 z' 轴上存在一个虚拟场，大小为 ω/γ ，方向与 B_0 相反（图 1-8）。

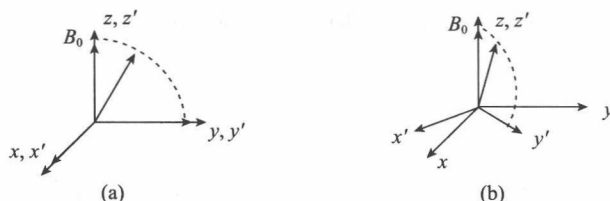


图 1-8 在实验室坐标和旋转坐标中对宏观磁化强度矢量 M 的观察
(旋转坐标系的旋转频率与 M 的进动频率相等，为 γB_0)

(a) $t=t_0$ 时， x 和 x' 轴、 y 和 y' 轴重合，从实验室坐标观察 M 处于 zy 平面，从旋转坐标系观察 M 处于 $z'y'$ 平面；(b) $t=t_1$ 时， x 和 x' 轴、 y 和 y' 轴不重合，相对应坐标轴的夹角为 β ，从实验室坐标观察 M 旋转 β 角度，离开 zy 平面。而从旋转坐标系观察 M 还是处于 $z'y'$ 平面

在垂直于 $-x'$ 方向上施加 B_1 时，有效磁场为

$$B_{\text{eff}} = B_0 + \omega/\gamma + B_1 \quad (1-23)$$

如果 $\omega = \omega_0$ ， B_0 和 ω/γ 大小相等，方向相反，二者相互抵消。这时有效磁场为

$$B_{\text{eff}} = B_1 \quad (1-24)$$

按照 1.2.1 中对交变磁场的描述， $B_1 = 2B_1 \cos \omega_r t$ 可以分解为两个圆偏振磁场，一个与 M 的进动方向相同，为 $B_1 \cos \omega_r t$ ；另一个相反，为 $B_1 \cos(-\omega_r t)$ 。由于后者与 M 作用时间短，可以忽略。如果 $\omega = \omega_0 = \omega_r$ ，从旋转坐标系中观察，则 $B_1 \cos \omega_r t$ 成为静止在 $-x'$ 轴上的静磁场，磁场强度为 B_1 ，这时 M 绕 B_1 章动，章动频率为 γB_1 。由于 M 与 B_1 夹角为 90° ，相当于 M 在 $z'y'$ 平面上向 y' 轴倾倒，如图 1-8 所示。除非特别说明，后面本书对核磁共振的讨论均在旋转坐标系中进行，为了方便而直接用 xyz 取代 $x'y'z'$ ，不过请读者记住这是旋转坐标系。