

JIANMINGHECI

简明核磁共振手册

JIANMINGHECIGONGZHENSHOUCEHECIGONGZHENSHOUCE

● 高汉宾 郑耀华 ● 湖北科学技术出版社

GON ZHENSHOUCE

简明核磁共振手册

高汉宾 郑耀华 编

湖北科学技术出版社

简明核磁共振手册

高汉宾 郑耀华 编

*

湖北科学技术出版社出版发行 新华书店湖北发行所经销

中国科学院武汉分院科技印刷厂印刷

787×1092毫米 16开本 25 印张 1 插页 600 千字

1989年2月第1版 1989年2月第1次印刷

ISBN 7-5352-0281-0/O·10

印数: 1—3000 定价: 11.00元

前 言

核磁共振作为一门边缘科学技术已渗透到物理、化学、生物、地学、医学以及农业、工业等国民经济的许多领域。随着它在我国的迅速普及和发展,各方面人员对核磁共振知识的要求越来越迫切。有关核磁共振的书籍,国内出版很少。专著虽有详细透彻的优点,但很难涉及全面和满足不同专业、不同水平人员的要求。许多读者希望有一本手册性的书籍,既有基础知识介绍,使非专业人员容易了解,对专业人员也能起扩充知识的作用;又有理论和实验方法的分析,对从事实验工作和研究实验方法的人员起帮助理解和深化的作用。我们就是根据这些想法来编写这本手册的。

本手册内容共分十二部分:一,基础知识。二,谱仪技术。三,双共振。四,固体高分辨。五,二维谱。六,多量子跃迁。七,核磁共振成像。八,理论方法(介绍核磁共振波谱的各种理论表述)。九,实验方法(介绍和分析了90个实验脉冲序列)。十,核磁共振各种常用表。十一,各种磁性核的化学位移、偶合常数和弛豫时间(共有62种元素和它的同位素)。十二,核磁共振常用英文缩写词词义。

在编写上,各条目之间虽有联系,但内容基本上是独立的,读者可以根据需要选择查阅。较繁杂的条目特别注有参考文献,它可以帮助读者更深入的了解该条目内容。本手册可供物理、化学、生物、地学、化工、石油、医药、农业等部门的有关专业人员、大专院校相应专业的教师、研究生和学生参考。

本手册的编写得到吴钦义教授的热情鼓励和直接指导。叶朝辉教授提供资料并审阅了部分内容,提了许多宝贵意见。戴培麟副教授始终关心手册的编写工作,初稿完成后,他和彭浩波、李丽云、金惠荪、杨继春等同志作了审查,提了许多修改意见。我们在大家所提意见的基础上,作了较大的修改和补充,特别注意把最新的内容介绍给读者。我们还要感谢沈联芳教授,胡邦豪副教授等波谱研究室的同志以及武汉物理所波谱专业研究生,他们为手册的编写提供了宝贵的资料和意见。可以说,本手册是在大家关心、支持和帮助下编写成的。由于我们水平、能力和时间所限,遗漏、不妥和错误之处,诚恳希望读者批评指正。

编者 1987年2月于中国科学院武汉物理研究所

目 录

一、核磁共振基础知识.....	1
(一)角动量与磁矩.....	1
1、电子轨道角动量 2、电子自旋角动量 3、角动量耦合 4、核自旋角动量 5、磁量子数 6、磁矩 7、电子磁矩 8、核磁矩 9、磁旋化 10、电子 g 因子 11、核 g_N 因子 12、玻尔磁子 13、核磁子	
(二)磁矩与外磁场、内部场相互作用.....	4
14、核磁矩在恒定外磁场中的位能与塞曼能级 15、自旋系统热平衡时各能级的布居数 16、磁感应强度 17、导磁率 18、磁性饱和 19、磁化强度 20、核磁矩的拉摩进动 31、磁偶极、局部场和偶极相互作用 22、射频场	
(三)弛豫过程和弛豫时间.....	9
23、磁化强度的弛豫过程 24、自旋—晶格弛豫 25、自旋—自旋弛豫 26、各种弛豫时间 27、自旋锁定及 T_1 28、自旋章动及 T_2	
(四)磁化矢量运动与旋转坐标系.....	13
29、Bloch方程 30、居里磁化率 31、Bloch磁化率 32、复数磁化率 33、旋转坐标系 34、有效磁场 35、旋转坐标系中的 Bloch 方程 36、色散信号与吸收信号 37、核磁共振—NMR 38、铁磁共振	
(五)核与电子相互作用.....	19
39、核与电子耦合对核磁共振谱线的影响 40、抗磁性物质 41、顺磁性物质 42、化学位移 43、化学位移标尺 44、参考物质 45、外参考化学位移的校正 46、化学位移各向异性 47、化学位移范围 48、化学交换 49、氢键和氢键位移 50、活泼氢 51、溶剂和溶剂效应 52、位移试剂 53、Knight位移 54、自旋耦合 55、一级分析 56、化学等价 57、磁等价 58、分子内运动对等价性的影响 59、受阻旋转对等价性的影响 60、手性和手性基因的不等价性质 61、化学等价的核之间的耦合不引起谱线分裂 62、约简耦合常数 63、自旋耦合常数的符号 64、核电四极矩 65、核电十六极矩 66、核四极共振—NQR	
(六)线形与线宽.....	41
67、线宽 68、线形 69、谱线增宽的弛豫机制	
(七)化合物按自旋系统分类.....	47
70、化合物按自旋系统分类的规定 71、AX系统 72、AX ₂ 系统 73、A ₂ X ₂ 系统 74、AMX系统 75、AB系统 76、ABX系统 77、AB ₂ 系统 78、A ₂ B ₂ 系统 79、ABC系统 80、AA'BB'系统	

二、谱仪技术..... 52

(一) 波谱仪指标.....52

1、灵敏度 2、相对灵敏度 3、绝对灵敏度 4、分辨率 5、匀场 6、样品旋转与旋转边带 7、磁场稳定度 8、频率稳定度 9、磁通量 10、磁通稳定器 11、场-频联锁 12、自动匀场器(分辨率稳定器) 13、波谱仪主要指标的确定标准

(二) 连续波核磁共振(CW-NMR).....59

14、连续波核磁共振 15、CW-NMR 谱仪的基本工作原理 16、CW-NMR 谱仪的基本结构 17、调制 18、调制情况下的 Bloch 方程的解 19、基线稳定的检测系统 20、单边带检测系统 21、慢通过 22、绝热快通过

(三) 脉冲付里叶变换核磁共振(PFT-NMR).....69

23、PFT-NMR 24、付里叶级数 25、付里叶变换 26、付里叶变换性质 27、卷积 28、卷积定理 29、相关与相关定理 30、FID 31、几种简单的 FID 信号付里叶变换图形 32、取样 33、取样定理 34、取样时间 35、离散付里叶变换 36、离散卷积 37、离散卷积定理 38、离散付里叶变换性质 39、快速付里叶变换-FFT 40、脉冲激发 41、随机脉冲激发 42、裁剪激发 43、选择性激发 44、PFT-NMR 谱仪的基本工作原理 45、PFT-NMR 谱仪的基本结构 46、相检波 47、谱线折叠 48、正交检波 49、数字正交检波 50、数字滤波 51、指数滤波 52、洛伦兹到高斯线型变换滤波 53、伪回波变换滤波 54、褶积差滤波 55、相位校正

(四) 快扫相关 NMR.....93

56、快扫相关 NMR

(五) 核磁共振测磁场..... 95

57、NMR 测弱磁场 58、NMR 测强磁场 59、NMR 测井仪

三、双共振..... 98

1、核磁-核磁双共振 2、自旋去耦 3、自旋微扰 4、核间双共振-INDOR 5、连续波实验中的去耦方法 6、宽带去耦 7、选择性去耦 8、偏共振去耦 9、门控去耦 10、反转门控去耦 11、脉冲同核去耦 12、Overhauser 效应 13、核 Overhauser 效应-NOE 14、电子-核双共振 15、极化和极化转移 16、化学诱导动态核极化-CIDNP 17、核干涉双共振 18、自旋回波 19、同核自旋回波 J 调制 20、异核自旋回波 J 调制 21、自旋回波双共振-SEDOR 22、核磁-核四极双共振 23、光磁双共振

四、固体高分辨..... 119

1、固体高分辨 NMR 2、粉末谱 3、魔角旋转 4、准确快速确定魔角的方法 5、均

匀增宽和非均匀增宽 6、旋转回波和旋转边带 7、旋转回波同步取数 8、消除旋转边带的其它方法 9、多脉冲(MP)实验 10、化学位移缩窄因子 11、交叉极化—CP 12、自旋温度 13、多量子(MQ)方法 14、稀释自旋方法 15、动态核极化—DNP

五、二维谱..... 135

1、二维核磁共振(2D—NMR) 2 相干和相干转移 3、二维谱实验时间分段 4、预备期 5、演变期 6、混合期 7、探测期 8、二维谱分类 9、二维J分介谱 10、二维位移相关谱 10、二维NOE谱 12、多量子二维谱 13、二维谱共振峰的命名 14、相干转移回波 15、调制类型 16、相位调制 17、幅度调制 18、相位和幅度调制 19、二维谱物理表示方法 20、二维谱图形表示方法 21、二维谱的实验过程

六、多量子核磁共振..... 151

1、多量子跃迁核磁共振(MQT—NMR) 2、建立多量子相干的方法 3、建立多量子相干的限制条件 4、多量子相干的进动频率 5、多量子相干的特性 6、探测多量子相干的方法 7、分离各阶多量子谱的方法 8、测量零量子相干的弛豫时间 9、测量多量子相干的弛豫时间 10、异核多量子相干的产生与探测 11、异核多量子相干弛豫时间的测量 12、多量子NMR的应用

七、核磁共振成像..... 166

1、自旋密度成像 2、投影重建成像 3、灵敏点(线)扫描成像 4、选择激发成像 5、付里叶变换NMR成像 6、场聚焦NMR成像 7、 T_1 、 T_2 成像 8、定域NMR成像—TMR-I 9、NMR成像的灵敏度、分辨率和速度 10、NMR成像技术的安全性讨论 11、射频场对人体穿透深度与相移 12、人体对射频场的吸收与安全 12、成人正常组织含水量 14、正常脏器、组织的 ^1H 弛豫时间 T_1 值 15、脑正常组织(或液体)的 ^1H 弛豫时间 T_1 值 16、病理组织 ^1H 弛豫时间 T_1 值

八、理论方法..... 177

(一) 密度算符..... 177

1、密度算符的定义 2、密度算符的性质 3、密度算符运动方程 4、自旋密度算符 5、热平衡状态自旋系统的密度算符 σ 。 6、密度算符的矩阵表示及矩阵的物理意义 7、旋转坐标系中的密度算符

(二) 超算符.....

8、交换超算符 9、么正变换超算符 10、投影超算符 11、超算符的本征值和本征算符 12、超算符的矩阵表示

(三) 积算符	189
13、密度算符随时间演变 14、在化学位移作用下的演变 15、在自旋耦合作用下的演变	
16、在脉冲作用下的变换 17、组合旋转 18、自旋量子数大于 $\frac{1}{2}$ 系统的广义积算符	
19、核四极作用下的演变 20、可观测磁化的算符 21、选择激发脉冲的积算符表示	
22、升、降算符的积算符 23、计算中的有关公式	
(四) 其它基算符	213
24、正交基算符 25、单跃迁算符 26、单跃迁升、降算符 27、不可约张量算符	
(五) 表象理论	222
28、薛定谔和海森堡表象 29、相互作用表象	
(六) 平均哈密顿理论	227
30、平均哈密顿 31、利用含时周期微扰进行平均 32、多脉冲实验的平均哈密顿分析	
33、哈密顿舍项 34、Bloch—Siegert 位移 35、翻转坐标系	
(七) 微扰方法	238
(八) 矩方法	241
九、实验方法	243
(一) 测量弛豫时间 T_1 和 T_2 的脉冲序列	243
1、逐步饱和法—PS 2、倒转恢复法—IR 3、快速倒转恢复—FIR 4、利用组合脉冲的FIR 5、Freeman—Hill改进的IR 6、交替相位的IR 7、饱和恢复法—SR 8、可变章动角方法—VNA 9、单扫描方法—SS 10、利用极化转移间接测量 ^1H 的 T_1 11、倒转恢复自旋回波法—IRSE 12、Hahn自旋回波法测 T_2 13、CP脉冲序列测量 T_2 14、改进的CP序列 15、CPMG序列 16、通过极化转移间接测量 ^1H 的 T_2	
(二) 交叉极化和极化转移类脉冲序列	254
17、自旋锁定 18、交叉极化 19、测量稀核 T_1 的交叉极化 20、探测季碳($-\text{C}-$)信号的交叉极化 21、JCP与RJCP液体样品中的交叉极化 22、选择性极化转移—SPT 23、INEPT 24、重聚INEPT 25、INEPT $^{\pm}$ 26、反INEPT 27、PREP 28、EPT 29、反EPT 30、DEPT 31、DEPT $^{\pm}$ 32、DEPT $^{++}$ 33、反DEPT 34、SEMUT 35、APT 36、SEPT	
(三) 组合脉冲、选择激发和去溶剂峰脉冲序列	281
37、四极回波(固体回波) 38、NORSE 39、组合 90° 脉冲 40、组合 180° 脉冲 41、组合Z脉冲 42、组合 180° 去耦脉冲 43、MLEV组合多脉冲去耦 44、WALTZ序列去耦 45、DANTE选择激发 46、SESFORD选择激发 47、QSEX选择激发 48、选择性倒转 49、选择性自旋锁定 50、消除溶剂峰 51、W脉冲序列 52、Redfield零点法 53、Redfield 21412选择性不激发 54、二项式系数脉冲序列 55、WEFT 56、饱和法去溶剂峰	
(四) 二维谱实验脉冲序列	296

57、同核 J 分解谱 58、FOCSY 二维 J 分解谱 59、同核 J 分解谱的多回波实验 60、同核 J 分解谱的常量时间实验 61、同核 J 谱的选择性脉冲方法 62、异核 J 分解谱质子翻转实验 63、异核 J 分解谱门控去耦实验 64、FOCSY 和 RE-FOCSY 门控去耦实验 65、极化转移异核 J 分解谱 66、极化转移间接同核 J 分解谱 67、同核相关谱 68、远程耦合同核相关谱 69、自旋回波相关谱—SECSY 70、折叠校正相关谱—FOCSY 71、Z 滤波的 SECSY 72、异核相关谱 73、宽带同核去耦异核相关谱 74、极化转移异核相关谱 75、间接测量同核耦合的异核相关谱 76、同核中继相干转移二维谱—同核 RCT 77、H→X→H 中继相干转移二维谱 78、H→H→X 中继异核相干转移二维谱—异核 RCT 79、X→H→H 中继相干转移二维谱 80、同核二维交换谱和 NOE 谱—NOESY 81、抑制 J 交叉峰的二维交换谱 82、异核中继的同核 NOESY 83、旋转坐标系中 Overhauser 增强谱—ROESY 84、多量子二维谱 85、多量子相干均匀激发的二维多量子谱 86、多量子滤波二维相关谱 87、Inadequate 88、CCC2D 89、远程 ^{13}C — ^{13}C 耦合伴线谱 90、远程耦合异核相关谱

十、核磁共振常用表..... 334

1、NMR 频率表 2、顺磁共振、电子-核双共振频率表 3、核四极共振频率表 4、几种常用核的四极共振参数表 5、常用质子参考化合物 6、一些常用溶剂的物理性质表 7、其它核常用的参考化合物 8、常用 ^{15}N 参考化合物的 ^{15}N 化学位移 9、常用物理常数表 10、元素周期表

十一、各种磁性核的化学位移、耦合常数及弛豫时间的范围.....349

1、 ^1H , ^2H , ^3H 2、 ^6Li , ^7Li 3、 ^9Be 4、 ^{11}B , ^{10}B 5、 ^{13}C 6、 ^{14}N , ^{15}N 7、 ^{17}O 8、 ^{19}F 9、 ^{23}Na 10、 ^{25}Mg 11、 ^{27}Al 12、 ^{29}Si 13、 ^{31}P 14、 ^{33}S 15、 ^{35}Cl , ^{37}Cl 16、 ^{39}K , ^{41}K 17、 ^{43}Ca 18、 ^{45}Sc 19、 ^{47}Ti , ^{49}Ti 20、 ^{51}V , ^{50}V 21、 ^{53}Cr 22、 ^{55}Mn 23、 ^{57}Fe 24、 ^{59}Co 25、 ^{61}Ni 26、 ^{63}Cu , ^{65}Cu 27、 ^{67}Zn 28、 ^{69}Ga , ^{71}Ga 29、 ^{73}Ge 30、 ^{75}As 31、 ^{77}Se 32、 ^{81}Br , ^{79}Br 33、 ^{85}Rb , ^{87}Rb 34、 ^{87}Sr 35、 ^{89}Y 36、 ^{91}Zr 37、 ^{93}Nb 38、 ^{95}Mo , ^{97}Mo 39、 ^{99}Tc 40、 ^{99}Ru , ^{101}Ru 41、 ^{103}Rh 42、 ^{105}Pd 43、 ^{107}Ag , ^{109}Ag 44、 ^{113}Cd , ^{111}Cd 45、 ^{113}In , ^{115}In 46、 ^{117}Sn , ^{119}Sn 47、 ^{121}Sb , ^{123}Sb 48、 ^{125}Te , ^{123}Te 49、 ^{127}I 50、 ^{129}Xe , ^{131}Xe 51、 ^{133}Cs 52、 ^{135}Ba , ^{137}Ba 53、 ^{138}La , ^{139}La 54、 ^{181}Ta 55、 ^{183}W 56、 ^{185}Re , ^{187}Re 57、 ^{187}Os , ^{189}Os 58、 ^{195}Pt 59、 ^{199}Hg , ^{201}Hg 60、 ^{203}Ti , ^{205}Ti 61、 ^{207}Pb 62、 ^{209}Bi .

十二、英文缩写词词义 374

参考书和文献 384

一、核磁共振基础知识

(一) 角动量与磁矩

1. 电子轨道角动量

电子绕原子核作轨道运动的动量矩 L 称为轨道角动量, 它的绝对值由下式决定:

$$|L| = \hbar \sqrt{l(l+1)}$$

$l = 0, 1, 2, \dots, (n-1)$, n 为主量子数, l 称为角动量量子数。 $l=0$ 的电子态称为 S 态, $l=1$ 称为 P 态, 其余按顺序分别称为 d 、 E 、 F ……态, $l=n-1$ 的轨道是圆, 称它为圆态。

2. 电子自旋角动量

电子除作轨道运动外, 还绕自身的轴旋转, 称为电子自旋。由自旋运动产生的动量矩称为电子自旋角动量, 以 S 表示, 它的绝对值由下式决定:

$$|S| \hbar = \sqrt{s(s+1)}$$

s 称为电子自旋量子数, 它只有一个值 $s = \frac{1}{2}$ 。 S 在空间任何方向的投影只可能取二个值 $S = \pm \frac{1}{2} \hbar$

3. 角动量耦合

原子中电子的结合大体上分为两类, LS 耦合和 jj 耦合。在 LS 耦合的结构中各电子的轨道运动间有较强的相互作用, 因而各电子的轨道角动量合成一个总的轨道角动量 $L = \sum l_i$, 各电子的自旋角动量也合成一个总自旋角动量 $S = \sum s_i$, 然后, 总轨道角动量和总自旋角动量再合成原子的总动量 $J = L + S$ 。

在 jj 耦合中, 各电子的轨道运动和本身的自旋运动相互作用比较强, 因而这两种角动量合成这个电子的总角动量 $j_i = l_i + s_i$, 然后, 各电子的角动量再合成原子的角动量 $J = \sum j_i$ 。在各种原子中原子序数较小 ($Z < 32$) 的结构比较接近 LS 耦合。到了 Pb ($Z = 82$) 完全是 jj 耦合。中间 Z 值的那些原子, 随 Z 值由小到大, 由 LS 耦合逐渐变化到 jj 耦合。

4. 核自旋角动量

原子核的自旋角动量用 P 表示, 它的绝对值由下式决定:

$$|P| = \hbar \sqrt{I(I+1)}$$

I 称为核自旋量子数, 可以取整数或半整数。实验还得出下列经验规律: ①原子核内质子数 Z 和中子数 N 都是偶数时, 核自旋量子数 $I = 0$ 。如 $^{16}O_8$, $^{12}C_6$, $^{32}S_{16}$ 等核的自旋量子数为零。② $Z + N =$ 偶数, 但 Z 和 N 本身都是奇数时, I 取整数值。③ $Z + N =$ 奇数, I 取半整数。

5. 磁量子数

轨道角动量和自旋角动量在外磁场方向上的投影只能取一些不连续的数值；

$$L_z = m\hbar, m = l, l-1, \dots, -(l-1), -l, \text{取 } 2l+1 \text{ 个值}$$

$$S_z = \pm \frac{1}{2}\hbar, \text{只取两个值}$$

$$P_z = m\hbar, m = I, I-1, \dots, -(I-1), -I, \text{取 } 2I+1 \text{ 个值}$$

因此原来简并的能级，在外磁场作用下，按不同的 m 值出现能级分裂，这称为塞曼分裂， m 称为磁量子数。

6. 磁矩

在电磁学中，一般都采用安培对磁矩的定义：

$$\mathbf{M} = i\mathbf{A}$$

这里 $\mathbf{A}$ 为载流线圈的有向面积， $\mathbf{A}$ 的方向由电流方向右手螺旋定则确定， i 为流过线圈的电流。这个定义适用于载流线圈磁矩，电子轨道磁矩。对电子自旋磁矩还可以勉强地认为电子有一定的几何大小，它的自旋运动会形成类似的圆电流，它所产生的磁矩就是电子自旋磁矩。但对中子的磁矩以及原子核磁矩有正有负，就无法用这个定义来说明。因为中子不带电，似乎不应该具有磁矩。原子核带正电，似乎只能有正磁矩而不应该有负磁矩。但是核磁共振实验已经测定中子有磁矩，原子核的磁矩有些是负的。核磁共振所依据的原理是在磁场中磁矩受力的作用。这说明磁矩的定义应该用“磁矩在磁场中受力作用”这一性质来定义。这样，不仅适用于基本粒子、原子核，也适用于宏观载流线圈，微观的轨道磁矩。

7. 电子磁矩

电子轨道运动所产生的磁矩称为轨道磁矩，用 μ_l 表示。它的绝对值：

$$|\mu_l| = \beta_e \sqrt{l(l+1)} = \frac{eh}{4\pi m_e} \sqrt{l(l+1)}$$

它在 Z (外场) 方向的投影：

$$\mu_{lz} = \beta_e m = \frac{eh}{4\pi m_e} m$$

它的最大投影值：

$$\mu_l = \beta_e l = \frac{eh}{4\pi m_e} l$$

这里 β_e 为玻尔磁子。

电子自旋运动所产生的磁矩称为自旋磁矩，用 μ_s 表示。它的绝对值：

$$|\mu_s| = 2\beta_e \sqrt{S(S+1)} = \sqrt{3} \beta_e$$

它在 Z 方向的投影：

$$\mu_{sz} = 2\beta_e (\pm \frac{1}{2}) = \pm \beta_e$$

电子总磁矩：

$$\mu_e = \mu_l + \mu_s$$

它的绝对值：

$$|\mu_e| = g_e \beta_e \sqrt{J(J+1)}$$

g_e 为朗德 (Lande) 因子， J 为电子总角动量量子数。

处于 S 态的电子，轨道磁矩等于零，电子磁矩就是电子自旋磁矩。

8. 核磁矩

当核的自旋量子数 $I \neq 0$ 时，原子核就有磁矩，用 μ_N 表示。它的绝对值：

$$|\mu_N| = g_N \beta_N \sqrt{I(I+1)}$$

这里 g_N 为核的朗德因子， β_N 为核磁子。核磁矩在 Z 方向投影：

$$\mu_{NZ} = g_N \beta_N I_Z$$

9. 磁旋比 (Gyromagnetic ratio)

磁矩与角动量之比称为磁旋比, 也称回磁比, 用 γ 表示。

核的磁旋比: $\gamma_N = \mu_N / P = g_N \beta_N / \hbar$

电子轨道磁旋比: $\gamma_l = \mu_l / L = -\beta_e / \hbar$

电子自旋磁旋比: $\gamma_s = \mu_s / S = -2\beta_e / \hbar$

电子总的磁旋比: $\gamma_e = \mu_e / J = -g_e \beta_e / \hbar$

电子带负电荷, 电流方向与电子运动方向相反, 所以电子磁矩方向与角动量方向相反, 习惯上取角动量方向为正, 则磁矩 μ_e 为负, 电子的磁旋比 γ_e 为负值

核磁矩的符号与核的内部结构有关, 完全由实验测量来确定。大多数核的 g_N 为正值, 少数核的 g_N 为负值, 核的磁旋比符号由 g_N 决定。

核与电子的磁旋比之比为:

$$\left| \frac{\gamma_N}{\gamma_e} \right| = \left| \frac{g_N \beta_N}{g_e \beta_e} \right|$$

可从电子-核双共振频率表中查得。

10. 电子朗德 (Lande) 因子 g_e

电子总角动量等于轨道角动量与自旋角动量的矢量和, 它的绝对值:

$$|J| = |L + S| = \hbar \sqrt{J(J+1)}$$

$$J(J+1) = S(S+1) + l(l+1) - 2[l(l+1)s(s+1)]^{\frac{1}{2}} \cos \widehat{LS}$$

电子总磁矩等于轨道磁矩与自旋磁矩的矢量和, 它的绝对值:

$$|\mu_e| = |\mu_l + \mu_s| = g_e \beta_e \sqrt{J(J+1)}$$

$$g_e = 1 + \frac{J(J+1) + S(S+1) - l(l+1)}{2J(J+1)}$$

称为电子朗德因子。对电子自旋磁矩 $g_e = 2$, 对轨道磁矩 $g_e = 1$ 。

g_e 的值反映了自旋磁矩和轨道磁矩对总磁矩贡献的差别。虽然轨道磁矩和轨道角动量、自旋磁矩和自旋角动量都在一直线上, 但总磁矩和总角动量却不在一直线上。它们的矢量合成由图1.1所示。

11. 核朗德 (Lande) 因子 g_N

与电子朗德因子相类似, 核朗德因子 g_N 表示核的特性, 它是一个无量纲量, 它的正、负符号由实验测量确定。大多数核的 $|g_N|$ 值在 0.1—6 之间, 质子的 $g_N = 5.58536$, 各种核的 g_N 值可查“电子—核双共振频率表”。

12. 玻尔磁子 β_e

玻尔磁子是电子磁矩的最小值, 也是电子磁矩的单位, 记为 β_e , 它的值为:

$$\beta_e = \frac{eh}{4\pi m_e} = 9.2741 \times 10^{-24} \text{ 安培} \cdot \text{米}^2$$

13. 核磁子 β_N

核磁子 β_N 是核磁矩的单位, 取玻尔磁子相同的表示形式, 只是

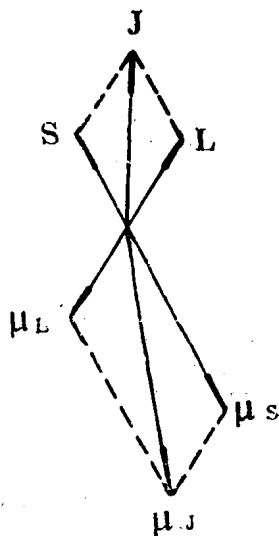


图1.1 电子总角动量与总磁矩的矢量合成图

把电子质量 m_e 换质子质量 m_p , 核磁子的值为:

$$\beta_N = \frac{e\hbar}{4\pi m_p} = 5.0505 \times 10^{-27} \text{ 安培} \cdot \text{米}^2$$

核磁子比玻尔磁子小三个数量级, 所以核磁矩比电子自旋磁矩小三个数量级。

(二) 核磁矩与外磁场、内部场相互作用

14. 核磁矩在恒定外磁场中的位能与塞曼能级

按照量子力学原理, 核磁矩在外磁场中的空间取向是量子化的, 只能取一些确定的方向。如自旋量子数为 I 的核, 只能取 $2I+1$ 个不同方向。核磁矩在外磁场方向上的投影是一些不连续的数值。以后我们约定外磁场方向为 Z 方向, 不再另作说明, 核磁矩在 Z 轴上的投影:

$$\mu_z = g_N \beta_N I_z, \quad I_z = I, (I-1), (I-2) \cdots \cdots (-I-1), -I。$$

核磁矩的不同取向, 形成它与外磁场相互作用能的不同。核磁矩与恒定外磁场的作用能称为核磁矩的位能。位能是标量, 其大小相对于某个参考值而言。规定垂直于磁场的磁矩的位能为零。则磁矩在磁场方向的投影 $\mu_z > 0$ 的位能为负, $\mu_z < 0$ 的位能为正。在外磁场中, 核磁矩的位能:

$$E = -\boldsymbol{\mu} \cdot \mathbf{B}_0 = -\mu_z B_0 = -\hbar \gamma B_0 I_z$$

这里 γ 为核的磁旋比, 以后核的磁旋比 γ_N 的脚标 N 都省去。 $\hbar = h/2\pi$ 。

在外磁场的作用下使原来简并的能级分裂成 $(2I+1)$ 个能级, 这些能级称为塞曼能级, 相邻两能级之能量差 $\Delta E = \hbar \gamma B_0$ 。塞曼能级是等间距能级。图 1.2 是量子数为 $3/2$ 的核自旋在外磁场中的空间取向和塞曼能级图。

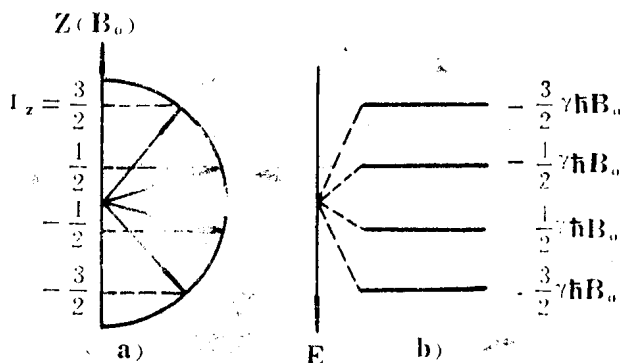


图 1.2 量子数 $I=3/2$ 的核自旋在外磁场里,
a) 核自旋的空间取向, b) 核自旋的塞曼能级

15. 热平衡状态时核自旋在各能级上的布居数

自旋系统处于热平衡时, 核自旋在各能级上的布居数服从玻尔兹曼分布。第 i 能级上的布居数 P_i 为:

$$P_i = \frac{e^{-E_i/KT}}{\sum_{i=1}^n e^{-E_i/KT}}$$

这里 n 是能级总数, E_i 为第 i 个能级的能量值。

在恒定外场 B_0 中, 只考虑自旋系统塞曼相互作用能的情况, 第 i 个能级的能量值 E_i 为:

$$E_i = -\hbar\gamma B_0 m_i$$

m 为自旋系统的磁量子数, 对自旋量子数为 I 的单自旋系统, $m = I, I-1, \dots, -I+1, -I$, 共取 $2I+1$ 个值, m_i 是其中的第 i 个值。第 i 能级上的布居数:

$$P_i = e^{\hbar\gamma B_0 m_i / KT} / \sum_{i=1}^{2I+1} e^{\hbar\gamma B_0 m_i / KT}$$

在高温近似下得:

$$P_i = \frac{1 + \hbar\gamma B_0 m_i / KT}{2I+1}$$

对 $I = \frac{1}{2}$ 的单自旋系统, 处 $|\frac{1}{2}\rangle$ 和 $|\frac{1}{2}\rangle$ 态的布居数:

$$P_{\pm} = \frac{1}{2} \left(1 \pm \frac{1}{2} \hbar\gamma B_0 / KT \right)$$

P_+ 表示处于低能级上的布居数, P_- 表示处于高能级上的布居数。高低能级上布居数之差:

$$\Delta P = P_+ - P_- = \frac{1}{2} \hbar\gamma B_0 / KT$$

对质子在 $2.3488(T)$ 磁场中, 即 $\gamma B_0 / 2\pi = 100 MHz$, 在 $27^\circ C$ 室温下, 两能级间布居数差 $\Delta P \sim 10^{-5}$, 即每 10 万个核, 两能级上粒子数差一个。

由 N 个 $I = \frac{1}{2}$ 的核组成的 I_n 自旋系统, 有 i 个核处于 $|\frac{1}{2}\rangle$ 态, 则有 $N-i$ 个核处于 $|\frac{1}{2}\rangle$ 态, 磁量子数 m_i 的值为:

$$m_i = i \left(\frac{1}{2} \right) + (N-i) \left(-\frac{1}{2} \right) = i - \frac{N}{2}$$

I_n 自旋系统处于 $|m_i\rangle$ 态的几率为:

$$P(m_i) = C_N^i P_+^i P_-^{N-i} = C_N^i 2^{-N} (1 + \hbar\gamma B_0 m_i / KT)$$

$$C_N^i = \frac{N(N-1)(N-2)\dots(N-i+1)}{i!} = \frac{N!}{(N-i)!i!}$$

对 $I_n S$ 自旋系统, 热平衡时系统处于 $|m_i m_s\rangle$ 态的几率为:

$$P(m_i m_s) = \frac{1}{2s+1} \left(1 + \hbar\gamma_I B_0 m_i / KT \right) \left(1 + \hbar\gamma_S B_0 m_s / KT \right) C_N^i 2^{-N}$$

略去高阶项得:

$$P(m_i m_s) = \frac{1}{2s+1} (1 + \hbar\gamma_I B_0 m_i / KT + \hbar\gamma_S B_0 m_s / KT) C_N^i 2^{-N}$$

依照上述方法可以写出各种多自旋系统处于某个态上的几率, 即某个能级上的布居数。

16. 磁感应强度

在电磁学中, 磁场强度专指由给定的外加电流所产生的磁场 H , 单位用奥斯特。在介质中加上被磁化物质所产生的磁场 H' , 我们称合成的磁场强度 $B = H + H'$ 为磁感应强度。它表示介质中的磁场强度。磁感应强度的单位是高斯, 在国际单位制中用特斯拉 (Tesla), 记为 T , $1 T = 10^4$ 高斯。在量纲上, 1 高斯 = 1 奥斯特, 大小相同, 奥斯特用来表示激励磁场, 而高斯用来表示介质中的实际磁场。在核磁共振中说的磁场强度, 指的是磁感应强度 B ,

单位用高斯或特斯拉表示。

17. 导磁率 (导磁系数)

磁感应强度: $B = H + H'$, H' 与磁化强度 M 的关系为 $H' = 4\pi M$, M 与磁场强度 H 的关系为 $M = \chi H$, χ 为磁化率, 所以:

$$B = (1 + 4\pi\chi)H$$

用字母 μ 代替 $(1 + 4\pi\chi)$, 则 $B = \mu H$, μ 称为导磁率, 也称导磁系数。它是一个表示介质磁性的量, 在同样的磁场中, 介质导磁率愈大, 磁感应强度也愈大。

18. 磁性饱和

导磁率最高的材料是铁磁性物质, 把铁磁体置于激励磁场中, 则铁磁体中的磁畴改变自己的位置, 有使其磁化方向与外磁场方向相一致的趋势, 从而使磁感应强度得到增强。当外场逐渐加强时, 磁畴的磁化方向也逐渐接近外磁场方向。到最后, 所有的磁畴都转到和外磁场一致的方向, 磁感应强度达到最大值。此后即使外场继续增加, 磁感应强度也不再增大。这种现象称为磁性饱和。

因为磁性饱和的原因, 电磁铁谱仪的最高质子共振频率只能达 100MHz 。若要再提高频率必须采用超导磁体。

19. 磁化强度

无外磁场时核自旋的方向是杂乱的, 它们的矢量和等于零, 不出现宏观磁矩。但是一当核系统置于磁场中, 各个核磁矩都绕着磁场进动。核自旋的空间取向与塞曼能级相对应, 当热平衡时, 核磁矩的取向服从玻尔兹曼分布, 沿磁场方向的核磁矩数目大于反方向核磁矩的数目。它们的矢量和不再等于零, 呈现一定大小的宏观磁矩 M , 称为磁化矢量。单位体积内的磁化矢量称为磁化强度。磁化强度用来描述在外磁场中自旋系统的磁化程度。图 1.3 表示自旋量子数为 $\frac{1}{2}$ 的自旋系统中, 核自旋的空间取向和分布数目, 它们的矢量和就呈现出沿外场方向的宏观磁矩 M_0 。

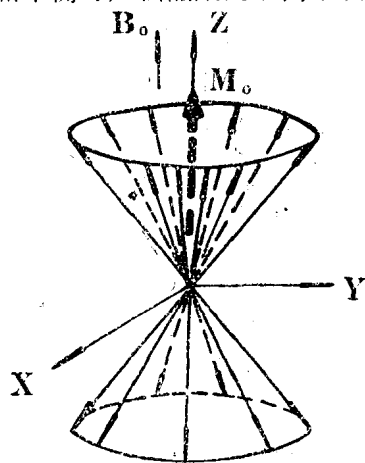


图 1.3 自旋量子数为 $1/2$ 的核自旋在磁场中的分布示意图

处于热平衡状态的自旋系统, 其磁化强度可用玻尔兹曼分布求得:

$$M = \frac{NI(I+1)\gamma^2\hbar^2 B_0}{3KT} = \beta C_I \beta_0$$

这个公式称居里磁化公式, 其中 $C_I = \frac{NI(I+1)\gamma^2\hbar^2}{3}$

称为居里系数, $\beta = \frac{\hbar}{KT}$ 为倒逆温度。

20. 核磁矩的拉摩进动

按照经典理论, 具有磁矩的原子核 (或电子), 由于自旋运动相当于一个高速旋转着的陀螺。磁矩在外磁场 B_0 中受到一个力矩为 $M \times B_0$ 的作用, 在这力矩作用下核磁矩绕 B_0 进动。拉摩进动的角频率 $\omega_0 = -\gamma B_0$, γ 为核 (电子) 的磁旋比, 对 $\gamma > 0$ 的核绕 B_0 作左旋圆进动 $e^{-i\omega_0 t}$, 对 $\gamma < 0$ 的核绕 B_0 作右旋圆进动 $e^{i\omega_0 t}$ 。

21. 磁偶极, 局部磁场, 偶极相互作用^[12]

如果磁矩 M 的线度为 l , 欲求磁矩 M 在离它的中心 r 处所产生的磁场, 若满足条件 $r \gg l$, 则含 l/r 的高次项都可以略去。在这情况下的磁矩称为磁偶极子。原子核的半径 $\sim 10^{-12}\text{cm}$, 电子的半径 $\sim 10^{-13}\text{cm}$, 核-核间距离 $\sim 10^{-8}\text{cm}$ 所以原子核, 电子的大小比核之间、电子之间、电子与核之间的距离小得多, 有充分理由认为所有的核磁矩, 电子磁矩都是磁偶极子。

磁矩 M_2 在 M_1 处产生的磁场为:

$$B_{100} = -\frac{M_2}{r^3} + 3 \frac{r(M_2 \cdot r)}{r^5} \quad (1)$$

r 为 M_2 与 M_1 之间的距离, 方向由 M_2 指向 M_1

由于 B_{100} 与 $\frac{1}{r^3}$ 成比例, 所以只需考虑与 M_1 相邻的核和电子在 M_1 处产生的磁场, 这个由相邻自旋在 M_1 处产生的总磁场称为局部场, 局部场是自旋系统内部磁场。在恒定外场 B_0 中, 局部场可分为平行于 B_0 的分量 $\Delta B_{\parallel}$ 和垂直于 B_0 分量 $\Delta B_{\perp}$ 。由于自旋绕外场迅速进动, 垂直分量 $\Delta B_{\perp}$ 是一个旋转磁场, 旋转频率就是核的拉摩频率。 $\Delta B_{\perp}$ 的作用类似于外加射频场。平行分量 $\Delta B_{\parallel}$ 的作用类似于恒定外场空间分布不均匀部分的作用, 由于自旋在空间取向不同, 所以 $\Delta B_{\parallel}$ 的符号和大小由邻近自旋贡献的磁场分量的代数和决定。

磁矩 M_1 受 M_2 产生的磁场作用, 同样 M_2 受 M_1 产生的磁场作用, 这种磁偶极之间的相互作用称为偶极-偶极作用。偶极相互作用能:

$$E = \frac{M_1 \cdot M_2}{r^3} - 3 \frac{(M_1 \cdot r)(M_2 \cdot r)}{r^5} \quad (2)$$

对核磁矩: $M_1 = \gamma_1 \hbar I_1$, $M_2 = \gamma_2 \hbar I_2$

核自旋之间的偶极相互作用哈密顿为:

$$\mathcal{H}_D = \frac{M_1 \cdot M_2}{r^3} - 3 \frac{(M_1 \cdot r)(M_2 \cdot r)}{r^5} \quad (3)$$

其中前一项包含 $\frac{1}{r^3} \gamma_1 \gamma_2 \hbar^2 I_{1q} I_{2q}$ 的项, $q = x, y, z$; 后一项包含 $\frac{qq'}{r^5} \gamma_1 \gamma_2 \hbar^2 I_{1q} I_{2q'}$ 的项, $q, q' = x, y, z$ 。用极坐标 r, θ, φ 表示磁偶极矩的位置, 如图 1.4 所示。且用 $I^+ = I_x + iI_y$, $I^- = I_x - iI_y$, 那么 (3) 式可写成极坐标表示:

$$\mathcal{H}_D = \frac{\gamma_1 \gamma_2 \hbar^2}{r^3} (A + B + C + D + E + F) \quad (4)$$

其中:

$$A = I_{1z} I_{2z} (1 - 3 \cos^2 \theta)$$

$$B = -\frac{1}{4} (I_1^+ I_2^- + I_1^- I_2^+) (1 - 3 \cos^2 \theta)$$

$$C = -\frac{3}{2} (I_1^+ I_{2z} + I_{1z} I_2^+) \sin \theta \cos \theta e^{-i\varphi}$$

$$D = -\frac{3}{2} (I_1^- I_{2z} + I_{1z} I_2^-) \sin \theta \cos \theta e^{i\varphi}$$

$$E = -\frac{3}{4} I_1^+ I_2^+ \sin^2 \theta e^{-2i\varphi}$$

$$F = -\frac{3}{4} I_1 I_2 \sin^2 \theta \Omega^2 \epsilon$$

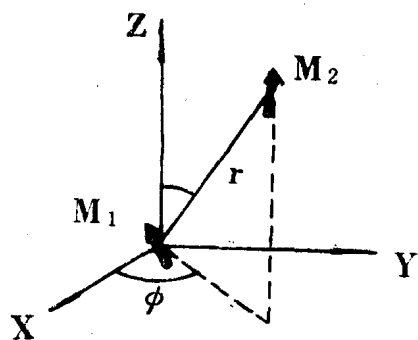


图 1.4

在恒定外场 B_0 中，同核二自旋系统的塞曼能：

$$\mathcal{H}_z = -\gamma \hbar B_0 (I_{1z} + I_{2z})$$

因为 $\mathcal{H}_z \gg \mathcal{H}_D$ ，可以把 $\mathcal{H}_D$ 作微扰项处理，微扰矩阵元包含 $A, \dots, F$ 共六项。经过 $\mathcal{H}_D$ 微扰后，能级发生移动，能量的一级修正值：

$$E_m^{(1)} = H'_{mm} = \langle m | \mathcal{H}_D | m \rangle$$

为 A, B 两项的贡献。二级修正值：

$$E_m^{(2)} = \sum_n \frac{|H'_{mn}|^2}{E_m - E_n} \quad n \neq m$$

这是 C, D, E, F 四项的贡献。同时对波函数也有修正；设零级波函数为 $\varphi_m^{(0)}$ ，则：

$$\varphi_m = \varphi_m^{(0)} + \sum_n \frac{\langle n | \mathcal{H}_D | m \rangle}{E_m - E_n} \varphi_n^{(0)}$$

可见对波函数的修正是 C, D, E, F 项的贡献。波函数混杂的程度由系数

$$\langle n | \mathcal{H}_D | m \rangle / E_m - E_n$$

决定。分母 $E_m - E_n \sim \gamma \hbar B_0$ ，分子 $\langle n | \mathcal{H}_D | m \rangle \sim \frac{\gamma^2 \hbar^2}{r^3} \sim B_{loc} \gamma \hbar$ ，因此，系数

$$\frac{\langle n | \mathcal{H}_D | m \rangle}{E_m - E_n} \sim \frac{B_{loc}}{B_0} \sim 10^{-4}$$

说明态的混合度是很小的。但它会使原来被禁阻的 $\Delta m = 0, \pm 2$ 的多量子跃迁成为可能，只是跃迁几率比 $\Delta m = \pm 1$ 要小得多。

以上分析表明 $\mathcal{H}_D$ 中的六项作用是， A, B 对能量有一级修正，其余四项对能量一级修正无贡献，对二级修正有贡献，通常把后四项略去，只考虑 A, B 两项。同核偶极相互作用哈密顿写为：

$$\mathcal{H}_D = \frac{1}{2} \frac{\gamma^2 \hbar^2}{r^3} (3 \cos^2 \theta - 1) (3 I_{1z} I_{2z} - I_1 \cdot I_2)$$

异核偶极相互作用：

$$\mathcal{H}_D = \frac{1}{2} \frac{\gamma_1 \gamma_2 \hbar^2}{r^3} (1 - 3 \cos^2 \theta) I_{1z} I_{2z}$$

以上二式称为含项化偶极相互作用。

22. 射频场

核磁共振频率按电磁波频率分段，处于射频波段。因为核自旋只同电磁波中的交变磁场发生相互作用，所以把激励电磁波称为射频磁场，简称射频场。

电磁波是横波，由两个互相垂直的振动矢量，即电场强度 $\mathbf{E}$ 和磁场强度 $\mathbf{B}$ 来表征。波谱仪发射通道发射的电磁波是偏振波， $\mathbf{B}$ (或 $\mathbf{E}$) 矢量振动方向与波的传播方向保持在一个平面内。也就是说 $\mathbf{B}$ 矢量沿一条线振动，所以也称线偏振场。强度为 $2B_1$ 的线偏振磁场的一般表示式为：

$$\mathbf{B}_\phi = 2B_1 \cos(\omega t + \phi)$$

这里 ω 为射频场的角频率， ϕ 是初始相位角。 $\mathbf{B}_\phi$ 表示 $\mathbf{B}$ 矢量沿与 x 轴成 ϕ 角度的直线振动。