

核磁共振波谱

裘祖文 裴奉奎 编著

科学出版社

核磁共振波谱

袁祖文 裴奉奎 编著

科学出版社

1989

内 容 简 介

核磁共振波谱学是研究物质结构的重要工具,近四十年来已在物理、化学、生物、医学的研究工作中得到广泛的应用。

本书主要介绍核磁共振波谱学的基本原理和应用。全书共十三章。内容包括核磁共振基本原理、化学位移、自旋-自旋偶合、图谱解析、脉冲 Fourier 变换核磁共振波谱、双共振技术和 NOE 效应、弛豫、脉冲实验的密度矩阵及算符描述、多脉冲实验、多维核磁共振波谱、固体高分辨核磁共振波谱、动态核磁共振波谱和顺磁体系的核磁共振波谱等。

本书可供从事核磁共振波谱研究的物理、化学、生物和医学的科研工作者及教师参考,也可作为物质结构专业的研究生和高年级大学生的辅助教材。

核 磁 共 振 波 谱

袁祖文 裴奉奎 编著
责任编辑 白明珠

科学出版社出版
北京朝阳门内大街 137 号

中国科学院印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行 各地新华书店经售

*

1989年2月第一版 开本:850×1168 1/32
1989年2月第一次印刷 印张:18 3/4
印数:0001—1,770 字数:496,000

ISBN 7-03-000614-3/O·158

定价: 17.20 元

54.25
12
KG02/22

前 言

核磁共振波谱学是一门年轻而发展极为迅速的科学。在短短40年中它大致经历了四个阶段：从1945年到1951年是发明核磁共振法并奠定理论和实验基础的时期；Bloch和Purcell由此获得了Nobel奖金。从1951年到1960年前后，是连续波核磁共振(CW-NMR)波谱大发展的时期；除物理学家外，NMR技术的巨大作用已开始为化学家和生物学家所公认，他们用 ^1H ， ^{19}F ， ^{31}P -NMR技术解决了许多重要的科学难题。1959年Pople等在他们的优秀著作中对这一时期的工作作了很好的介绍。1965年前后，NMR进入到第三个阶段，这就是脉冲Fourier变换NMR技术的兴起(PFT-NMR)；这是NMR技术一次革命性的飞跃，它不仅大大提高了NMR的灵敏度和分辨率，而且实现了常规测定天然丰度极为稀少的 ^{13}C 核；这一时期发展起来的双频和多频共振技术，使得NMR面目为之一新。从70年代后期起，由于NMR和计算机的理论和技术的不断发展并日趋成熟，因而NMR在广度和深度方面都出现了新的飞跃性进展。

面对核磁共振波谱学的迅速发展，有关这方面的许多书籍不过几年就变得陈旧和落后于形势的发展，而重要论文和评述性文章又众多浩瀚，但深浅不一，读起来有一定困难。这就需要一本既能大致反映现代进展，又比较易读、严谨的中级书籍，作为进一步专研NMR理论和技术的桥梁，这也就是我们编写本书的宗旨。

此书是我们根据1982年秋季起为吉林大学理论化学研究所和长春应用化学研究所几届研究生讲课的讲义修改而成的。全书共十三章。它除了可以作为波谱研究生的教科书外，也可以作为NMR专业工作者的主要参考书。目前，我国多数的NMR工作

者是应用 NMR 技术解决一些化学或物理问题。我们相信,本书对有关读者能有所裨益,它会有助于提高 NMR 的科学研究能力和水平。

由于我们学识水平有限,本书一定有许多缺点和错误,尚祈读者指正。

裘祖文 裴奉奎

1986.10.22 日于长春

目 录

第一章 核磁共振基本原理.....	1
1-1 简史	1
1-2 原子核的磁性	2
1-3 核磁共振的量子力学描述	6
1-4 核磁共振的经典力学描述	14
1-5 NMR 仪器.....	21
第二章 化学位移.....	30
2-1 定义、内标和外标	30
2-2 化学位移理论	34
2-3 较大分子的屏蔽常数	41
2-4 化学位移的图表和经验公式	55
第三章 自旋-自旋偶合	71
3-1 定义,一级规则.....	71
3-2 J 偶合常数分类和 Dirac 向量模型	77
3-3 自旋-自旋偶合理论.....	79
3-4 J 偶合常数	86
第四章 图谱解析.....	105
4-1 自旋体系的命名和磁等性	105
4-2 分析复杂 NMR 谱的量子力学方法	107
4-3 具体体系	112
4-4 多核体系	138
4-5 液晶溶剂中的 HNMR 谱.....	142
第五章 脉冲 Fourier 变换核磁共振波谱.....	149
5-1 灵敏度问题	149
5-2 PFT-NMR 的数学基础	151
5-3 PFT-NMR 实验.....	164
5-4 取数据	172

5-5	数据处理	189
第六章	双共振技术和 NOE 效应	207
6-1	引论	207
6-2	自旋去偶实验	208
6-3	选择辐照实验	222
6-4	核 Overhauser 效应 (NOE)	236
第七章	弛豫	251
7-1	引论	251
7-2	分子运动和液体的弛豫过程	253
7-3	核磁偶极-偶极弛豫	258
7-4	其它弛豫机理	266
7-5	弛豫时间的测量	272
7-6	^{13}C 自旋-晶格弛豫时间的化学意义	285
第八章	脉冲实验的密度矩阵及算符描述	299
8-1	分析脉冲实验的几种方法	299
8-2	密度矩阵方法	300
8-3	密度算符	313
8-4	脉冲串接方法	330
第九章	多脉冲实验	333
9-1	引言	333
9-2	偶合体系的自旋回波	335
9-3	自旋回波 FT(SEFT); ^{13}C -NMR 信号的分类	339
9-4	一些极化传递实验	343
9-5	INADEQUATE 实验	354
9-6	一些选择性 PFT 实验	359
第十章	多维核磁共振波谱	367
10-1	二维核磁共振波谱的原理	367
10-2	二维 J 谱	382
10-3	异核化学位移相关谱	396
10-4	同核化学位移相关谱	405
10-5	二维化学交换/NOE 谱	413
10-6	多量子跃迁谱	419

10-7	自旋成象	432
第十一章	固体高分辨核磁共振波谱	448
11-1	固体中核的各种相互作用	449
11-2	^{13}C 固体高分辨技术	459
11-3	丰核多脉冲实验	484
第十二章	动态核磁共振波谱	488
12-1	经典方法	489
12-2	密度矩阵方法	500
12-3	速率常数和热力学参数的计算	514
12-4	一些实例	519
第十三章	顺磁体系的核磁共振波谱	528
13-1	镧系位移试剂和弛豫试剂	528
13-2	顺磁位移的一般理论	554
13-3	自由基诱导的 ^{13}C 顺磁位移	560
附录 1	自旋为 $1/2$ 核的 NMR 性质	577
附录 2	自旋大于 $1/2$ 核(四极矩核)的 NMR 性质	579
附录 3	一些常用的有关化学位移数据的书籍	586
参考文献		588

第一章 核磁共振基本原理

1-1 简 史

核磁共振(简称 NMR)是 1945 年发展起来的一种新技术,在短短四十多年时间里它的飞速发展显示出了它的极大生命力。早在 1924 年 Pauli 就从光谱的超精细结构预料到某些原子核应具有自旋角动量和磁矩。在外磁场中,磁矩与磁场相互作用形成一组能级,能级间距在射频范围内,因此在适当频率的射频作用下应该出现共振吸收现象。30 年代 Rabi 和 Gorter 等做了许多重要工作。1936 年 Gorter 试图观察 LiF 中 ${}^7\text{Li}$ 核的共振吸收。不幸的是,由于他使用的样品太纯,不含铁杂质,使样品弛豫时间太长而失败了。直到 1945 年美国两个实验室同时独立地观察到了 NMR 吸收现象:一个是斯坦福大学的 Bloch, Hansen 和 Packard 观察到了水中质子的信号,另一个是哈佛大学的 Purcell, Torrey 和 Pound 观察到了石蜡中质子的信号,从此 NMR 就应运而生。Bloch 和 Purcell 在 1952 年获得了诺贝尔奖金。1951 年前后,Procter, 虞福春, Arnold 和 Gutowsky 等发现了化学位移和 J 偶合现象, NMR 开始为化学家所重视。1953 年出现了第一台 30MHz 连续波商品核磁共振谱仪(简称 CW-NMR),1958 年及 60 年代初又出现了 60MHz, 100MHz 仪器。在 50 年代中大大发展了 ${}^1\text{H}$ -NMR, ${}^{19}\text{F}$ -NMR 和 ${}^{31}\text{P}$ -NMR, 并且 60 年代初开始出现双共振技术。

在此期间, NMR 又从原理上开始朝另一个更为重要的方向发展,这就是脉冲 Fourier 变换 NMR 技术(简称 PFT-NMR)。由于电子计算机等技术的飞速发展,以及在 1965 年 Cooley 和 Tukey 提出了快速 Fourier 变换计算方法, PFT-NMR 技术就成为现实,这是 NMR 技术的又一次革命性飞跃。它的出现使天

然丰度极为稀少的 ^{13}C , ^{29}Si , ^{15}N , ^{17}O 等核的观察成为可能,而且从1970年开始出现了许多种PFT-NMR的商品仪器。

从70年代后期起,由于NMR和计算机的理论和技术的不断发展并日趋成熟,因而NMR无论在广度和深度方面出现了新的飞跃性进展,它的重大进展有下列几方面:(1)为了提高灵敏度和分辨率,仪器向更高的磁场发展,现已有200, 300和500MHz,甚至600MHz的超导NMR谱仪。(2)用各种新的脉冲系列,发展了NMR的理论和技术的,在应用方面作了重要的开拓。(3)出现了二维核磁共振谱(简称2D-NMR)和多量子跃迁NMR(简称MQT-NMR)测定技术。(4)进行了多核的研究,原则上可应用到所有磁性核。(5)出现了CP-MAS等固体高分辨NMR技术。(6)出现了“核磁共振成像技术”等新的分支学科,已经可以把整个人体放入仪器中进行观察,成为今天医学诊断中极重要的工具。

总之,NMR技术已是物理、化学、生物、医学、地学等必不可少的工具,而且它的理论和技术的还在不断发展中。

1-2 原子核的磁性

众所周知,原子核是由质子和中子所组成,质子带正电,中子不带电,故原子核带正电,其电荷数 Z 等于核中质子数,也等于原子序数,原子核的质量数 A 等于质子数加中子数,因此我们可以把核记作 ${}^A\text{X}_Z$,如 ${}^1\text{H}_1$, ${}^{12}\text{C}_6$, ${}^{13}\text{C}_6$,等等。

原子核除具有电荷和质量外,许多原子核还具有自旋角动量 \mathbf{P} ,其大小为

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

I 的值可以是零、整数或半整数。按照量子力学原理,自旋角动量在 z 方向的分量为

$$P_z = m_l \hbar \quad (1-2)$$

其中 m_l 为 $I, I-1, I-2, \dots, -I+1, -I$ 中的某一值。由(1-2)式可知角动量在 z 方向的最大投影值为

$$P_{\max} = I\hbar \quad (1-3)$$

原子核的自旋量子数 I 和核的 A, Z 值是有密切关系的, 其关系见表 1-1.

表 1-1 原子核自旋量子数 I 和 A, Z 的关系

质量数 A	原子序数 Z	I 值	例 子
奇	奇、偶	半整数	$^1\text{H}, ^{13}\text{C}, ^{19}\text{F}, ^{15}\text{N}, ^{31}\text{P}, \dots$
偶	奇	整数	$^2\text{H}, ^{14}\text{N}, \dots$
偶	偶	零	$^{12}\text{C}, ^{16}\text{O}, ^{32}\text{S}, \dots$

I 为零的核称为非磁性核, 它不能作为 NMR 研究的对象.

按照经典电磁学理论, 旋转电荷可以看成是在环路上运动的电流, 原子核既有电荷又有自旋, 因此也就有相应的磁偶极矩 μ , 它和角动量 \mathbf{P} 之间有如下关系

$$\mu = \gamma \mathbf{P} \quad (1-4)$$

γ 称为旋磁比 (gyromagnetic ratio), 它的值可以在附录 1 中查到, 如 ^1H 核 $\gamma = 26.7519 (\text{radT}^{-1}\text{s}^{-1}) \times 10^7$, 其中 $T = 10^4\text{G}$. 又如 ^{15}N 核 $\gamma = -2.712 (\text{radT}^{-1}\text{s}^{-1}) \times 10^7$. 注意: γ 的值可正可负, 这是核的本性所决定的.

由于核磁矩 μ 和自旋角动量 \mathbf{P} 之间有 (1-4) 式的关系, 因此, μ 在 z 轴上的投影 μ_z , 最大投影 $\mu_{z,\text{max}}$ 和长度 μ 依次为

$$\begin{aligned} \mu_z &= \gamma P_z = \gamma \hbar m_I \\ \mu_{z,\text{max}} &= \gamma \hbar I \\ \mu &= \gamma \hbar \sqrt{I(I+1)} \end{aligned} \quad (1-5)$$

和核自旋数 I 有关的另一个性质是核电四极矩. 实验表明, 对于 $I = \frac{1}{2}$ 的核, 电荷在核上的分布是球对称的, 这种核不具有电四极矩, 容易得到高分辨的核磁共振谱, 是 NMR 研究的主要对象, 如 $^1\text{H}, ^{19}\text{F}, ^{31}\text{P}, ^{13}\text{C}$ 等. 对于 $I > \frac{1}{2}$ 的核, 则它不仅具有磁矩, 而且具有电四极矩, 电荷在核上的分布不是球对称的. 我们可形象化地把 $I = \frac{1}{2}$ 的无电四极矩核看成是旋转球体, 则 $I > \frac{1}{2}$ 的核就

可看成是旋转椭球体, 旋转轴平行于核磁矩的方向. 令 $\rho(x, y, z)$ 是核内的电荷分布函数, 则电四极矩的定义为

$$eQ = \int \rho(x, y, z)(3z^2 - r^2) dx dy dz \quad (1-6)$$

式中 z 方向是旋转轴的方向, r 是点 x, y, z 到原点的距离. 电四极矩 eQ 的值可正可负, 它相当于核的旋转椭球是“雪茄型”或“盘子型”(图 1-1), Q 的量纲应为长度的平方, 通常单位为 cm^2 . 因核半径约为 10^{-12}cm , 所以 Q 的大小为 10^{-24}cm^2 量级(见附录 2).

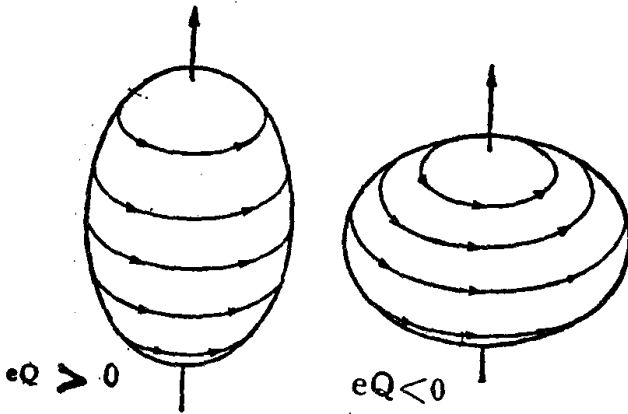


图 1-1 $I > \frac{1}{2}$ 核的两种旋转椭球 (eQ 是核的电四极矩)

一般说来, 研究具有电四极矩的核要比研究 $I = \frac{1}{2}$ 的核困难得多, 核电四极矩和电场梯度的相互作用引起了额外的复杂性. 在许多情况下, 这种作用很强, 仅次于核磁矩和外磁场的作用.

为了表征哪种核较易研究, 哪种核较难研究, 可以粗略地引入一种“可接受度”(Receptivity) 的概念, 由于在外磁场强度 H_0 固定, 射频功率最佳, 以及 $T_1 = T_2$ 的条件下, 可以证明 CW-NMR 的信号强度 $\mathcal{I} \propto \gamma^3 N I(I+1)$, 其中 N 为核的自然丰度. 因此可以以 ^1H 和 ^{13}C 核为标准, 定义两种可接受度如下:

$$D_x^p = \left| \frac{\gamma_x}{\gamma_p} \right|^3 \frac{N_x I_x (I_x + 1)}{N_p I_p (I_p + 1)} \quad (1-7)$$

$$D_x^c = \left| \frac{\gamma_x}{\gamma_c} \right|^3 \frac{N_x I_x (I_x + 1)}{N_c I_c (I_c + 1)}$$

我们可将 N 分成三类：丰富 ($N > 90\%$)，中等 ($10\% < N < 90\%$) 和稀少 ($N < 10\%$)。也可将 r 分成三类：强核 ($|r|/10^7 > 10$)，中等核 ($2.5 < |r|/10^7 < 10$) 和弱核 ($|r|/10^7 < 2.5$)，因而可以将核分成九类，如表 1-2 ($I = \frac{1}{2}$ 核) 和表 1-3 ($I > \frac{1}{2}$ 核)。一些常见核的可接受度见附录 1 和附录 2。

表 1-2 按可接受度将 $I = \frac{1}{2}$ 核进行分类

	丰核 ($N > 90\%$)	中等核 ($10-90\%$)	稀核 ($N < 10\%$)
强核	^1H ^{19}F ^{31}P	^{203}Tl ^{205}Tl	^3He
中等		^{111}Cd ^{113}Cd ^{129}Xe ^{171}Yb ^{195}Pt ^{199}Hg	^{13}C ^{15}N ^{29}Si ^{77}Se ^{115}Sn ^{117}Sn ^{119}Sn ^{123}Te
弱核	^{89}Y ^{103}Rh	^{107}Ag ^{109}Ag ^{183}W	^{57}Fe ^{187}Os

表 1-3 按可接受度将 $I > \frac{1}{2}$ 核进行分类

	丰核	中等核	稀核
强核	^7Li		
中等核	^9Be ^{23}Na ^{27}Al ^{51}V ^{55}Mn ^{59}Co ^{73}As ^{93}Nb ^{127}I ^{209}Bi	^{10}B ^{11}B ^{35}Cl ^{63}Cu ^{65}Cu ^{69}Ga ^{79}Br ^{81}Br ^{87}Rb ^{137}Ba ^{139}La ^{187}Re	^2H ^6Li ^{17}O ^{21}Ne
弱核	^{14}N ^{39}K	^{25}Mg ^{37}Cl ^{83}Kr ^{95}Mo ^{131}Xe ^{189}Os ^{201}Hg	^{33}S ^{47}Ti ^{41}K ^{53}Cr ^{67}Zn ^{73}Ge ^{87}Sr ^{97}Mo

上面已经提到，可接受度只是一种粗略的分类，它并非是决定容易或不容易研究的唯一条件。特别是 $I > \frac{1}{2}$ 核，由于核电四极矩的影响，它强烈地依赖于核在分子中的环境。例如 ^{14}N 核 ($I=1$)，对于球对称的 $(\text{CH}_3)_4\text{N}^+$ 离子，半高宽 $W_{\frac{1}{2}} = 4.5\text{Hz}$ ，很容易研究，但苯胺 $\langle \text{C}_6\text{H}_5 \rangle\text{-NH}_2$ 的 ^{14}N ， $W_{\frac{1}{2}} = 1300\text{Hz}$ 。又如 NaCl 溶液中

的 ^{35}Cl 的 $W_{\frac{1}{2}} = 10\text{Hz}$, 而在 CCl_4 中的 ^{35}Cl 核, $W_{\frac{1}{2}} = 10\text{kHz}$. 两者相差 1000 倍! 所以, 对于 $I > \frac{1}{2}$ 核, 只有在电场梯度很小的情况下才可以观察其 NMR. 最常见的 $I > \frac{1}{2}$ 核是氘核.

1-3 核磁共振的量子力学描述

1. 能级和跃迁

当将核磁矩 μ 置于沿 z 轴的磁场 \mathbf{H}_0 中, 磁矩和磁场相互作用, 能量算符为

$$\mathcal{H} = -\mu \cdot \mathbf{H}_0 = -\gamma \hbar H_0 I_z \quad (1-8)$$

我们知道, 算符 I^2 和 I_x, I_y, I_z 中的任一个可对易, 故 I^2 和 I_z 有共同本征函数 $|l, m\rangle$, 因此

$$E_m = \langle l, m | \mathcal{H} | l, m \rangle = -\gamma \hbar H_0 m \quad (1-9)$$

其中

$$m = -l, -l+1, \dots, l-1, l \quad (1-10)$$

总共有 $2l+1$ 个能级. (1-9) 式表明, μ 相对于 \mathbf{H}_0 的取向是量子化的. 从 (1-9) 式可知

$$E_{m-1} - E_m = \gamma \hbar H_0 \quad (1-11)$$

(1-11) 式告诉我们, 能级的间距和 m 无关, 即能级是等距的, 其间距和磁场强度 H_0 成正比.

正象其它的光谱方法, 如果要观察能级间粒子的跃迁就需要在垂直 \mathbf{H}_0 的方向上加上射频场 $\mathbf{e}_x 2H_1 \cos 2\pi\nu t$, 因此

$$\mathcal{H}' = -\mu \cdot \mathbf{H}' = -2H_1 \mu_x \cos 2\pi\nu t \quad (1-12)$$

根据含时微扰理论可知, 在能级 m 和 m' 之间单位时间跃迁几率为

$$P_{mm'} = \gamma^2 H_1^2 |\langle m | I_x | m' \rangle|^2 \delta(\nu_{mm'} - \nu) \quad (1-13)$$

其中

$$\nu_{mm'} = \frac{\Delta E_{mm'}}{\hbar} = \frac{\gamma H_0 |m' - m|}{2\pi} \quad (1-14)$$

从 (1-13) 和 (1-14) 式可知:

1° 跃迁几率正比于 γ^2 和 H_1^2 , 故射频功率越大, 信号越强, 但是若射频功率太强, 它会出现“饱和现象”, 此时信号反而减弱。

2° 从 $\langle m' | I_x | m \rangle$ 矩阵元可知, 只有当 $|m' - m| = 1$ 时, 其值才不为零, 亦即只有相邻能级之间才能发生跃迁, 非相邻能级之间跃迁是禁阻的, NMR 的选择定则即为 $|m' - m| = 1$ 。

3° 射频场必须垂直于恒磁场 H_0 , 如果射频场平行于 H_0 , 则微扰 Hamilton 量中出现 I_z , 跃迁矩阵元中出现 $\langle m' | I_z | m \rangle$, 它只有当 $|m' - m| = 0$ 时, 才不为零, 因此不能产生能级间的跃迁。

4° 从 $\delta(\nu_{mm'} - \nu)$ 可知, 只有当射频频率 ν 等于 $\nu_{mm'} = \frac{\gamma H_0}{2\pi}$ 时, 才出现强信号, $\nu_{mm'}$ 称为 Larmor 频率。当然实际情况不可能是无限窄的 δ 函数。任何 NMR 谱线都有一定的宽度, 其线型函数 $g(\nu)$ 是频率 ν 的偶函数, 并满足归一化条件

$$\int_{-\infty}^{\infty} g(\nu) d\nu = 1 \quad (1-15)$$

对于 $I = \frac{1}{2}$ 核, (1-13) 式可简化成

$$P_{\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}} = \frac{1}{4} \gamma^2 H_1^2 g(\nu) \quad (1-16)$$

其中 $g(\nu)$ 是 Lorentz 型函数或近似 Lorentz 型函数。

$\nu = \frac{\gamma H_0}{2\pi}$ 或 $\omega = \gamma H_0$, 称为共振条件。由此可计算出对应于 $\nu_0 = 60\text{MHz}$ 和 100MHz , 其质子的共振磁场为 1.4T 和 2.35T 。

2. Boltzmann 分布

迄今为止, 我们只考虑了单个核自旋的行为, 实际上在观察 NMR 时, 我们观察的是含有大量核的宏观体系的平均行为。当核处于 H_0 中, 它的磁矩总倾向于和 H_0 方向平行, 这时它处于能量最低的状态中。但与此相反, 热运动倾向于在 $2I + 1$ 个能级中

有相等的粒子数。这两种矛盾因素促使体系最后导致热平衡状态，此时在各个能级上的粒子数服从 Boltzmann 分布。例如，对于 $I = \frac{1}{2}$ 核，

$$\boxed{E_{-\frac{1}{2}}} \quad n_- = \frac{N}{2} e^{-\frac{\gamma \hbar H_0}{2kT}} \simeq \frac{N}{2} \left(1 - \frac{\gamma \hbar H_0}{2kT}\right) = \frac{1}{2} (N - n) \quad (1-17)$$

$$\boxed{E_{1/2}} \quad n_+ = \frac{N}{2} e^{\frac{\gamma \hbar H_0}{2kT}} \simeq \frac{N}{2} \left(1 + \frac{\gamma \hbar H_0}{2kT}\right) = \frac{1}{2} (N + n)$$

这个差数 $n = n_+ - n_-$ 是非常小的。以氢核为例，当 $H_0 = 2.35\text{T}$ 时， n 约为 $10^{-5}N$ 。对于其它核，由于 $|\gamma|$ 更小， n 也更小

当加上射频场后，低能级上的粒子吸收射频能量上跃到高能级，同时高能级上的粒子放出能量到周围环境下跃到低能级。净的结果是上跃的多于下跃的，故表现为吸收谱，其信号强度将与 $n = n_+ - n_-$ 成正比，所以和红外光谱、可见光谱、顺磁共振相比，NMR 的灵敏度是很低的，当然增强 H_0 可以增加灵敏度，这就是目前大力发展超导 NMR 仪的一个主要原因。

从 (1-17) 式可知，磁矩在两个状态的权平均值是

$$\begin{aligned} \bar{\mu} &= \frac{n_+}{n_+ + n_-} (\mu) + \frac{n_-}{n_+ + n_-} (-\mu) \\ &= \frac{1}{2} \left(1 + \frac{\mu H_0}{kT}\right) (\mu) + \frac{1}{2} \left(1 - \frac{\mu H_0}{kT}\right) (-\mu) \\ &= \frac{\mu^2 H_0}{kT} = \frac{\gamma^2 \hbar^2 H_0}{4kT} \end{aligned} \quad (1-18)$$

上式是对于 $I = \frac{1}{2}$ 核，对于一般的核，则为

$$\bar{\mu} = \frac{\gamma^2 \hbar^2 I(I+1)H_0}{3kT} \quad (1-19)$$

如果单位体积中有 N 个核，则总的磁化量为 $N\bar{\mu}$ ，因此“体磁化率” (volume magnetic susceptibility) κ 为

$$\kappa = \frac{N\bar{\mu}}{H_0} = \frac{N\gamma^2\hbar^2 I(I+1)}{3kT} \quad (1-20)$$

3. 共振吸收和自旋-晶格弛豫

上面介绍了自旋体系在外磁场中通过热运动建立起 Boltzmann 分布, 现在讨论在射频作用下这种自旋体系在共振时会发生什么变化? 令 P_{\uparrow} 和 P_{\downarrow} 依次为吸收跃迁几率和辐射跃迁几率, 则 Einstein 公式告诉我们

$$\begin{aligned} P_{\uparrow} &= B_a \rho(\nu) \\ P_{\downarrow} &= B_c \rho(\nu) + A_c \end{aligned} \quad (1-21)$$

式中 $\rho(\nu)$ 是跃迁频率 ν 处的辐射密度, B_a 是吸收系数, B_c 是受激发射系数, A_c 是自发发射系数. 由于 $A_c \propto \nu^3 B_c$, 和光谱相比, NMR 的频率是非常小的, 所以自发跃迁几率可以忽略, 而 $B_a = B_c$, 因此

$$P_{\uparrow} = P_{\downarrow} \quad (1-22)$$

即受射频作用的影响, 上跃的跃迁几率应等于下跃的跃迁几率, 净的吸收为

$$Pn = B\rho(\nu)(n_{+} - n_{-}) \quad (1-23)$$

而跃迁的动态方程即为

$$\begin{aligned} \frac{dn_{+}}{dt} &= -n_{+}P_{\uparrow} + n_{-}P_{\downarrow} \\ \frac{dn_{-}}{dt} &= n_{+}P_{\uparrow} - n_{-}P_{\downarrow} \end{aligned} \quad (1-24)$$

及

$$\frac{dn}{dt} = \frac{d}{dt} (n_{+} - n_{-}) = -2Pn \quad (1-25)$$

解此式, 得

$$n(t) = n(0)e^{-2Pt} \quad (1-26)$$

$n(0)$ 是 $n(t)$ 在 $t = 0$ 时的值. (1-26) 式告诉我们, 当 $t = \infty$ 时, $n(t) = 0$, 即在射频场诱导跃迁作用下, 上、下两个能级的布居数