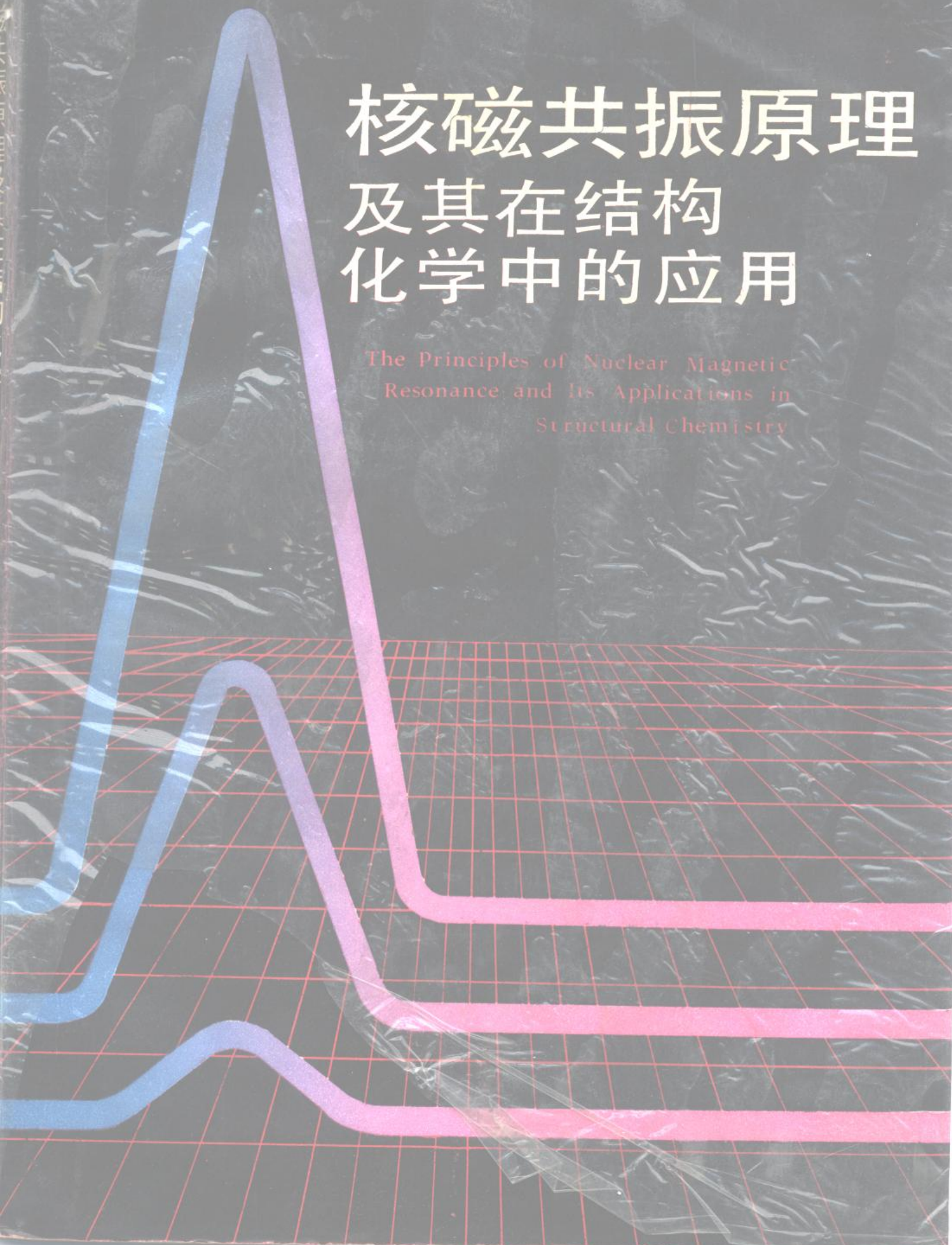


杨文火 王宏钧 卢葛覃 编著

# 核磁共振原理 及其在结构 化学中的应用

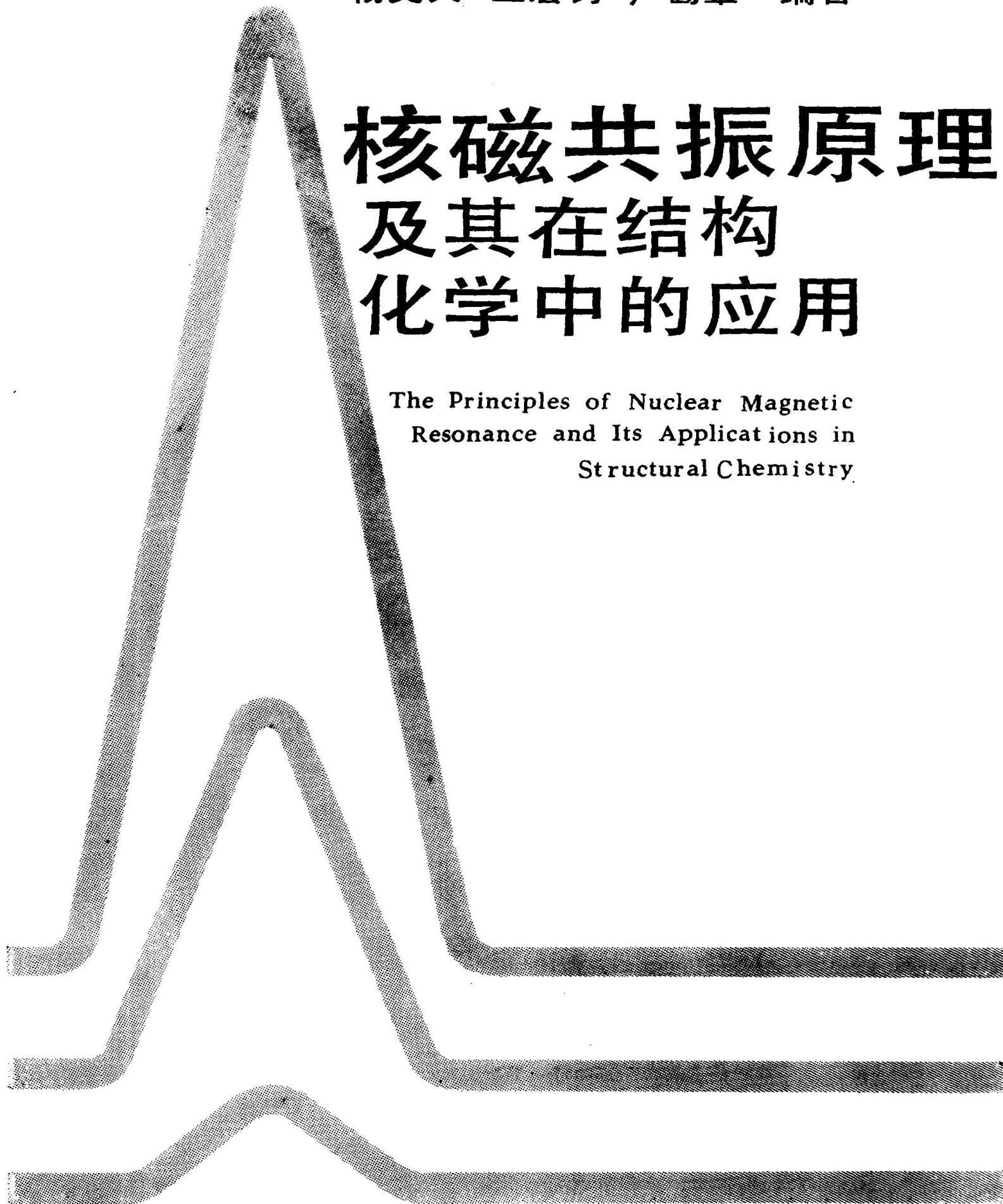
The Principles of Nuclear Magnetic  
Resonance and Its Applications in  
Structural Chemistry



杨文火 王宏钧 卢葛覃 编著

# 核磁共振原理 及其在结构 化学中的应用

The Principles of Nuclear Magnetic  
Resonance and Its Applications in  
Structural Chemistry



福建科学技术出版社 1988年·福州

**核磁共振原理及其在结构化学中的应用**

杨文火 王宏钧 卢葛覃

\*

福建科学技术出版社出版

(福州得贵巷27号)

福建省新华书店发行

封面印刷: 福建新华印刷厂

内文印刷: 闽侯青圃印刷厂

开本787×1092毫米 1/16 20.25印张 5插页 463千字

1988年12月第1版

1988年12月第1次印刷

印数: 1—2,400

ISBN 7—5335—0183—7/O·12

定价: 7.50元

# 序

1946年核磁共振 (NMR) 原理提出后, 很快受到世人的重视, 并使NMR技术发展成为一种研究和测试工具。鉴于该技术所固有的特性, 凭借它可以取得丰富的分子结构信息, 使其研究对象和应用范围日益广泛, 目前已成为研究分子动力学和分子结构的一种不可或缺的重要手段。随着高技术成就的不断涌现, 超导磁体、电子计算机、脉冲Fourier变换等关键设备和技术相继采用, 使核磁共振谱仪的功能有了飞跃的发展。高温超导材料研究成果的曙光, 为研制与普及灵敏度更高、稳定性更好的NMR超导谱仪, 展现了美好的前景。

近年来, NMR方法已深入到各个学科领域。化学、物理学、生物学、医学、药物学等研究领域以至工农业生产, 都出现了NMR技术的踪迹。随着谱仪的引进和国产化, NMR技术的应用范围不断扩大, 我国各类科技人员迫切要求迅速掌握NMR技术。目前国内外有关NMR的专著虽已不少, 但有的偏重于理论探讨, 使初学者望而生畏; 有的已显陈旧, 不能反映当前谱仪、测试技术和应用的发展状况。因此, 急需有一本适于各种学科领域中从事NMR技术的初学者迅速掌握和运用的入门书。

杨文火等同志编著的《核磁共振原理及其在结构化学中的应用》一书, 第一章对NMR的基本原理和应用作了深入浅出的介绍。第二、三章重点叙述当前NMR的核心问题之一——化学位移和自旋耦合, 尤其是其中作者对耦合常数系统研究的新成果, 填补了目前这方面的一些空白, 形成了本书的特色。第四至六章详细阐述NMR谱的分析原理、一级谱和高级谱的, 并概括介绍简化谱分析的方法。第七章简要介绍 $^{13}\text{C}$ 谱的原理、应用和新进展。

书取材较广泛, 大体上反映了近年来NMR的新成就, 并融进了作者多年从事NMR测试和研究的成果和经验。本书避开了繁琐的量子力学运算, 在尽量保持理论严谨性的前提下直接给出有关结论和公式。书中所附思考题、习题和有关参数、图谱, 既便于初学者自学, 又能为进一步提高NMR理论水平提供必要的基础知识。因此, 它是高年级大学生、研究生、科技工作者和分析测试人员学习和运用NMR技术的一本较好的入门书和应用指南, 也可作为高校的教学参考书。

刘春万

1988年元月

KG/2/10  
前 言

本书是为从事有机合成和有机结构分析的科研人员、分析测试人员及有关高等院校师生提供的一本核磁共振方面的自学入门书和教学参考书。

本书的问世可追溯到1981年，作者应邀先后在福建省微生物研究所、福州大学、福建省测试技术研究所和安徽师范大学讲授《核磁共振谱的分析和应用》，曾引起学员们的普遍兴趣。随着讲课次数的增多，讲义内容逐步充实完善，加上近年作者发表的一些论文也引起学术界的重视，因此，作者接受友人的建议，将自己多年来的工作进行一番总结，对上述讲稿和论文进行补充整理，编著成此书。

本书共七章，第一章简要介绍核磁共振的基本原理和一般性应用；第二、三章着重讨论核磁共振谱的两个基本参数（化学位移和偶合常数）与分子结构之间的关系；第四至第六章介绍波谱分析的原理和应用；最后一章介绍碳谱的实验方法、应用和新进展。此外，附录收集了有关的实验数据、谱图及NMR大事记；第三章还比较系统地介绍作者近年来关于偶合常数的主要研究结果，其中有些尚属未公开发表的资料，这些研究结果中的一部分内容在第四、五章的分析实例中已得到了应用。

本书在取材和内容编排上力求做到：注重概念，讲求实用，由浅入深，前后照应。但因编著者水平有限，加上编写时间仓促，不当乃至谬误之处在所难免，恳请读者批评指正。

在本书编写和出版过程中，得到中国科学院主席团执行主席卢嘉锡教授的鼓励和推荐；同时也得到中国科学院福建物质结构研究所所长张乾二教授、常务副所长张长美同志以及科研处、图书馆、人教处负责人张永茂、林仲达、蔡钦荣等同志的关怀和支持；刘春万教授审阅了全稿，提出了宝贵意见并为本书作序；本书的出版还得到中国科学院福建物质结构研究所、福州抗菌素厂和三明制药厂的资助；在此一并表示谢意。

本书第一章、第二章和附录I由杨文火、卢葛草编写，第七章由王宏钧编写，其余部分由杨文火编写。

作者

1988年4月



# 目 录

第一章 核磁共振基础.....	( 1 )
§ 1—1 引 言.....	( 1 )
§ 1—2 核磁共振基本原理.....	( 2 )
一、原子核的磁性.....	( 2 )
二、核磁矩在磁场中的运动——拉莫尔进动.....	( 4 )
三、在射频场作用下所发生的现象——核磁共振吸收.....	( 5 )
§ 1—3 核磁共振谱仪.....	( 7 )
一、磁场.....	( 7 )
二、射频源.....	( 8 )
三、探头.....	( 9 )
四、接收机.....	( 9 )
五、示波器、记录仪.....	( 9 )
六、匀场线圈.....	( 9 )
七、扫描线圈.....	( 9 )
八、电子计算机.....	( 9 )
§ 1—4 核磁共振谱的分类.....	( 9 )
一、固体宽谱线NMR.....	( 9 )
二、液体高分辨NMR.....	( 10 )
三、固体高分辨NMR.....	( 10 )
§ 1—5 核磁共振的应用.....	( 11 )
一、定性分析.....	( 11 )
二、定量分析.....	( 12 )
三、化合物结构的判别.....	( 13 )
四、未知物结构的测定.....	( 13 )
五、在分子方面的应用.....	( 13 )
六、药物分析.....	( 14 )
七、在生物学上的应用.....	( 15 )
八、在医学上的应用.....	( 17 )
习题.....	( 18 )
参考文献.....	( 19 )

第二章 化学位移	( 20 )
§ 2—1 概述	( 20 )
一、化学位移	( 20 )
二、化学位移的发现	( 20 )
三、机理	( 21 )
四、参考物质	( 21 )
五、标度	( 22 )
六、几个术语	( 22 )
§ 2—2 影响化学位移的因素	( 23 )
一、原子与分子的磁屏蔽	( 23 )
二、诱导效应	( 24 )
三、共轭效应	( 24 )
四、磁各向异性效应	( 25 )
五、范德华效应	( 27 )
六、氢键效应	( 27 )
七、溶剂效应	( 28 )
八、介质磁化率效应	( 29 )
九、顺磁效应	( 29 )
§ 2—3 化学位移的计算	( 31 )
一、次甲基和亚甲基化学位移的计算	( 32 )
二、烯氢化学位移的计算	( 32 )
三、取代苯质子化学位移的计算	( 34 )
四、三取代萘化学位移的计算	( 35 )
五、取代吡啶化学位移的计算	( 37 )
六、稠环芳烃质子化学位移的计算	( 39 )
七、甲基稠环芳烃甲基质子化学位移的计算	( 40 )
§ 2—4 化学位移数据表	( 41 )
一、各种基团质子的 $\delta$ 值范围 (表2—13)	( 42 )
二、烷基化合物 ( $R_x$ ) 的化学位移 (表2—14)	( 43 )
三、甲基的化学位移 (表2—15)	( 43 )
四、次甲基的化学位移 (表2—16)	( 44 )
五、亚甲基的化学位移 (表2—17)	( 46 )
六、炔类化合物的化学位移 (表2—18)	( 47 )
七、活泼氢的化学位移 (表2—19)	( 47 )
八、醚与酯的化学位移 (表2—20)	( 48 )
习题	( 48 )
参考文献	( 48 )

<b>第三章 自旋偶合</b> .....	( 50 )
§ 3—1 概述.....	( 50 )
一、自旋偶合.....	( 50 )
二、自旋偶合的发现.....	( 50 )
三、机理.....	( 51 )
四、分裂规则 (一级分裂) .....	( 51 )
五、符号.....	( 53 )
§ 3—2 影响偶合常数的因素.....	( 54 )
一、核的旋磁比.....	( 54 )
二、原子序.....	( 56 )
三、相隔化学键的数目 (核间距) .....	( 57 )
四、化学键的性质.....	( 57 )
五、化学键电子云分布.....	( 58 )
六、键角.....	( 60 )
七、取代基.....	( 62 )
§ 3—3 偶合常数的计算.....	( 74 )
一、1,2-双取代乙烯偶合常数 $^3J_{H-H}$ 的计算 (方法一) .....	( 74 )
二、取代乙烯偶合常数 $^3J_{H-H}$ 的计算 (方法二) .....	( 76 )
三、取代苯偶合常数的计算 (方法一) .....	( 80 )
四、取代苯偶合常数的计算 (方法二) .....	( 83 )
五、二取代萘偶合常数的计算.....	( 85 )
六、二取代吡啶偶合常数的计算.....	( 87 )
§ 3—4 偶合常数表.....	( 90 )
一、一些简单分子 (离子) 的 $^1J$ 值 (表3-46) .....	( 90 )
二、一些简单分子 (离子) 的 $^2J$ 值 (表3-47) .....	( 91 )
三、一些烃类分子的 $^nJ_{H-H}$ 值 (表3-48) .....	( 92 )
四、一些芳环和杂芳环的 $J_{H-H}$ 值 (表3-49).....	( 93 )
五、一些杂环化合物的 $^8J_{H-H}$ 值 (表3-50) .....	( 94 )
六、一些取代乙烷的 $^3J_{H-H}$ 值 (表3-51) .....	( 95 )
七、一些单取代乙烯的 $J_{H-H}$ 值 (表3-52) .....	( 96 )
八、一些化合物的H—F偶合常数 (表3-53) .....	( 98 )
九、一些化合物的H—P偶合常数 (表3-54) .....	( 99 )
习题.....	(100)
参考文献.....	(101)
<b>第四章 波谱分析原理·一级谱的分析</b> .....	(103)
§ 4—1 波谱分析的内容和目的.....	(103)
§ 4—2 自旋体系 (波谱类型) 的分类.....	(103)



一、概述	(103)
二、分类原则	(104)
三、举例	(104)
§ 4—3 NMR谱解析的一般原理	(105)
一、波函数	(106)
二、哈密顿算符	(107)
三、久期方程	(107)
四、谱线共振频率的计算	(108)
五、谱线相对强度的计算	(108)
六、一些备用关系式	(108)
§ 4—4 AX自旋体系波谱的计算	(108)
一、AX自旋体系的波函数	(108)
二、AX自旋体系的哈密顿算符	(109)
三、本征函数与本征值	(109)
四、跃迁数目与跃迁能量	(110)
五、跃迁几率	(110)
六、AX体系的共振频率和相对强度	(111)
§ 4—5 一级谱的分析	(111)
一、一级谱的特征	(112)
二、一级谱分析实例	(113)
§ 4—6 AMX型NMR谱的分析	(118)
一、波谱解析	(118)
二、分析实例	(118)
习题	(121)
参考文献	(122)
<b>第五章 高级谱的分析</b>	(124)
§ 5—1 AB型NMR谱的分析	(124)
一、AB体系的谱线位置(共振频率)和相对强度	(124)
二、分析应用实例	(126)
§ 5—2 AB <sub>2</sub> 型NMR谱的分析	(130)
一、AB <sub>2</sub> 型NMR谱的特征和解析方法	(130)
二、分析应用实例	(131)
§ 5—3 ABX型NMR谱的分析	(133)
一、ABX型NMR谱的特征及解析方法	(133)
二、分析应用实例	(135)
§ 5—4 AA'XX'型NMR谱的分析	(140)
一、AA'XX'自旋体系的NMR参数	(140)

二、AA'XX'型NMR谱特征及解析方法	(140)
三、分析应用实例	(141)
习题	(144)
参考文献	(146)
<b>第六章 波谱分析方法的简化</b>	<b>(147)</b>
§ 6—1 提高磁场强度	(147)
一、提高磁场强度的优点	(147)
二、NMR谱仪磁体简介	(148)
§ 6—2 位移试剂	(149)
§ 6—3 自旋去偶	(150)
一、去偶原理	(150)
二、去偶实例	(150)
§ 6—4 自旋模拟	(152)
习题	(152)
参考文献	(152)
<b>第七章 碳谱</b>	<b>(153)</b>
§ 7—1 引言	(153)
§ 7—2 实验方法	(153)
一、脉冲傅立叶变换	(153)
二、 $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ 宽带去偶	(154)
三、使用低发射功率的质子宽带去偶	(156)
四、质子偏共振去偶	(156)
五、选择性质子去偶	(158)
六、脉冲质子去偶	(159)
七、极化转移技术	(161)
八、二维核磁共振	(169)
§ 7—3 化学位移	(178)
一、概述	(178)
二、碳链状态与 $^{13}\text{C}$ 化学位移的关系	(180)
三、化学位移计算	(181)
§ 7—4 分析应用实例	(196)
习题	(205)
参考文献	(206)
<b>附录 I 一些化合物的基团<math>\delta</math>值顺序表</b>	<b>(209)</b>
<b>附录 I 氢谱分析实例</b>	<b>(256)</b>
<b>附录 II 氢谱碳谱综合分析例题</b>	<b>(299)</b>
<b>附录 IV NMR大事记</b>	<b>(310)</b>

# 第一章 核磁共振基础

## § 1-1 引言

1946年,美国哈佛(Harvard)大学的Purcell学派和史坦福(Stanford)大学的Bloch学派各自独立观察到一般状态下物质的核磁共振(NMR)现象<sup>(1,2)</sup>。可是,对于这一重大发现,当时并未引起人们的足够重视,因为这种实验技术除了用于测定原子核的磁矩外,尚不知有别的用途。直到1949—1951年间,化学位移和自旋偶合的相继发现,NMR讯号才与化学结构联系起来,成为解决化学问题的一种有用工具,在其它领域也有广阔的应用前景。因此Purcell和Bloch等人于1952年获得诺贝尔物理奖。1953年美国Varian公司研制成功世界上第一台商品化NMR谱仪(EM—300型,质子工作频率30兆赫,磁场强度7000高斯)。从此,各类仪器相继出现,其应用范围也日益扩大。1964年以后,NMR谱仪自身经历了两次重大的技术革命:其一是磁场超导化,其二是脉冲傅立叶变换技术(PFT)的采用,使谱仪的控制和数据处理计算机化。1964年美国Varian公司研制出世界上第一台超导磁场的NMR谱仪(HR—200型,200兆赫,场强4.74特斯拉\*),1971年日本JEOL公司生产出世界上第一台脉冲傅立叶变换NMR谱仪(JNM—PFT—100型,100兆赫,场强2.35特斯拉)。超导磁场和电子计算机的使用,大大提高了仪器的灵敏度和分辨率。从此以后,多核及多功能的高级NMR谱仪如雨后春笋般地涌现出来,NMR的应用范围也相应地从有机小分子扩展到生物大分子。1967年以后,由于多重脉冲技术的应用,出现了一个崭新的学科分支——固体高分辨NMR,因而NMR的研究对象又从液体扩展到固体。如今,NMR不仅是有机结构测定的四大谱学之一,而且在分析化学、络合物化学、高分子化学、石油化工、药物学、分子生物学、医学和固体物理等领域都有广泛的应用。

我国于1960年前后开始研制NMR谱仪。1974年北京分析仪器厂研制成功我国第一台高分辨NMR谱仪(BH—01型,电磁铁,场强1.4092特斯拉,60兆赫),次年研制成改进型(BH—2型)。1983年,中国科学院长春应用化学研究所研制成功我国第一台傅立叶变换NMR谱仪(CH—100型,电磁铁,100兆赫)。1987年,中国科学院武汉物理研究所研制成功我国第一台360兆赫的超导NMR谱仪,更高级的谱仪也在研制中。与此同时,形成了一支研究、教学及分析测试队伍。但总的来看,与先进国家相比仍有较大差距,我国目前使用的NMR谱仪绝大多数仍依赖进口,有关NMR的实验技术和理论研究也有待进一步提高和深入。

\*1特斯拉(Tesla)=1万高斯,常用T表示。

## § 1—2 核磁共振基本原理

### 一、原子核的磁性

众所周知,物质是由分子组成的,分子是由原子组成的,而原子是由原子核及绕核运转的电子组成的。原子核的体积很小,直径只有 $10^{-13}$ 厘米数量级,而原子的直径是 $10^{-8}$ 厘米数量级,也就是说原子核的直径只有原子的十万分之几,如果把原子比喻成一个大礼堂,那么原子核就相当于大礼堂中的一粒米。原子核有一定的几何形状,带正电荷。从经典电磁学的角度看,这些电荷主要分布在原子核的表面上。由于原子核的自转,根据电磁学原理,电荷的运动产生磁场,于是原子核便有了磁性。这种情形与通电流的线圈产生磁场是相似的,如图1—1所示。



图1—1 原子核磁矩的产生

原子核磁性的大小一般用磁矩 $\mu$ 表示, $\mu$ 具有方向性,是矢量。

$$\mu = \gamma \hbar I \quad (1-1)$$

$$\hbar = \frac{h}{2\pi} \quad (1-2)$$

式中 $h$ 为普朗克(Planck)常数, $\gamma$ 为旋磁比,也称磁旋比, $I$ 为自旋向量。 $\mu$ 在 $Z$ 轴(外磁场方向)上的投影为 $\mu_z$ ,

$$\mu_z = \gamma \hbar m \quad (1-3)$$

式中 $m$ 为磁量子数。习惯上把 $\mu_z$ 的最大值 $\mu$ 称为原子核的磁矩。

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

$I$ 为自旋量子数,简称为自旋。旋磁比 $\gamma$ 实际上是原子核磁性大小的度量, $\gamma$ 值大表示原子核的磁性强,反之亦然。在天然同位素中,以氢原子核(质子)的 $\gamma$ 值最大(42.6兆赫/特斯拉),因此检测灵敏度最高,这也是质子首先被选择为NMR研究对象的重要原因之一。而自旋量子数 $I$ 则表征磁矩的空间量子化情况,亦即可能的量子状态。例如质子的 $I =$

$\frac{1}{2}$ ，表示质子的磁矩在外加磁场中有两种可能的取向，相应于  $m = \pm \frac{1}{2}$ ；而氦核的  $I = 1$ ，则表示其磁矩在磁场中有三种可能的取向，相应于  $m = 0, \pm 1$ 。因此磁量子数  $m$  可能的数值是  $I, I-1, \dots, -I+1, -I$ ，共有  $(2I+1)$  个可能值。

各种原子核的  $I$  值有如下规律：

(1)  $Z$  (质子数) = 偶数,  $N$  (中子数) = 偶数,  $I = 0$ 。这类核的磁矩为零。例如,  $^{12}\text{C}, ^{16}\text{O}, ^{32}\text{S}$ .....

(2)  $Z + N =$  偶数, 其中  $Z$  和  $N$  皆为奇数,  $I$  为整数。例如,  $^2\text{H}, ^{14}\text{N}$ .....

(3)  $Z + N =$  奇数, 其中  $Z$  或  $N$  为奇数,  $I$  为半整数。例如,  $^1\text{H}, ^{13}\text{C}, ^{15}\text{N}, ^{17}\text{O}, ^{19}\text{F}$ .....

某些原子核由于核表面电荷分布不均匀, 除了有磁矩  $\mu$  外, 还有电四极矩, 用  $eQ$  或  $Q$  表示,  $Q$  与原子序  $Z$  的关系如下<sup>(3)</sup>;

$$Q = \frac{2}{5} Z(a^2 - b^2) \quad (1-5)$$

$a$  是旋转轴半径,  $b$  是赤道平面半径。见图1-2。

(1) 当  $a = b$  时,  $Q = 0$ ;

(2) 当  $a > b$  时,  $Q > 0$ ;

(3) 当  $a < b$  时,  $Q < 0$ 。

由式 (1-5) 可知,  $Q$  的量纲是厘米<sup>2</sup>, 而且随着  $Z$  的增加,  $Q$  值也增大。  $Q$  与核自旋  $I$  的关系如下<sup>(3)</sup>;

$$Q = cI(2I-1) \quad (1-6)$$

$c$  为常数。由式 (1-6) 可知, 当  $I = \frac{1}{2}$  时,  $Q = 0$ , 也就是说, 只有  $I > \frac{1}{2}$  的核才具有电四极矩。这一性质对 NMR 工作是有利的, 因为 NMR 工作中最常用的核如  $^1\text{H}, ^{13}\text{C}, ^{19}\text{F}, ^{31}\text{P}$  等, 它们的  $I$  都是  $\frac{1}{2}$ , 因而没有电四极矩, 这样一来, 这类核的 NMR 谱就不致受电四极矩影响而使谱线加宽。

综上所述, 由于原子核的自旋状态和核表面电荷分布的不同, 可以把原子核分为四种类型:

(1) 核外表电荷分布均匀, 但没有自旋, 因而没有磁矩, 这类核观察不到 NMR 信号, 如  $^{12}\text{C}, ^{16}\text{O}, ^{32}\text{S}$  等;

(2) 核电荷均匀分布在表面上, 而且有自旋, 这类核的  $I = \frac{1}{2}$ ,  $Q = 0$ , 是 NMR 中研究得最多的核, 如  $^1\text{H}, ^{13}\text{C}, ^{19}\text{F}, ^{15}\text{N}, ^{29}\text{Si}, ^{31}\text{P}$  等;

(3) 核电荷在自旋轴方向分布较密集, 因此两极的电场强度比赤道方向强, 电场强度示性面呈拉长椭球面形状, 这类核的  $I \geq 1$ ,  $Q > 0$ , 如  $^2\text{H}, ^{10}\text{B}, ^{14}\text{N}$  等;

(4) 核电荷在赤道方向分布较密集, 电场强度示性面呈压扁椭球面形状, 这类核的  $I \geq 1$ ,  $Q < 0$ , 如  $^7\text{Li}, ^{17}\text{O}, ^{33}\text{S}, ^{35}\text{Cl}, ^{37}\text{Cl}$ 。

四种类型的核如图1-3所示:

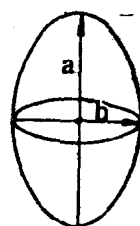


图1-2 核表面电荷分布与  $a, b$  轴

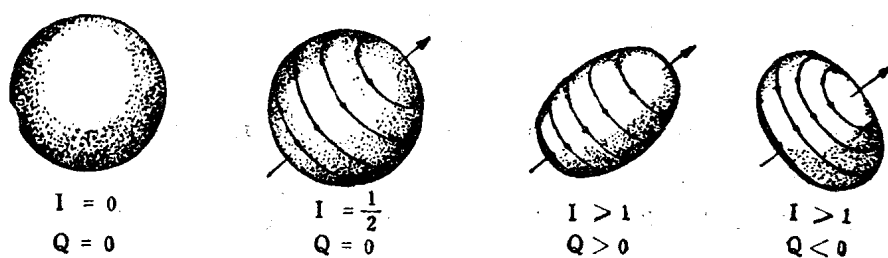


图1-3 各种核的电场强度示性面和电四极矩

某些核的性质见表1—1。

表1—1 一些核的性质

核	天然丰度%	$I$	$\gamma/2\pi$ (兆赫/特斯拉)	相对灵敏度*	$\mu$ (核磁子)	$Q(10^{-24}$ 厘米 <sup>2</sup> )
<sup>1</sup> H	99.985	1/2	42.576	1.000	2.7927	0
<sup>2</sup> H	0.0156	1	6.536	0.00964	0.8574	0.00273
<sup>3</sup> H	0.00	1/2	45.413	1.21	2.9788	0
<sup>10</sup> B	19.58	3	4.575	0.0199	1.8007	0.074
<sup>11</sup> B	80.42	3/2	13.660	0.165	2.6880	0.0355
<sup>13</sup> C	1.108	1/2	10.705	0.0159	0.7022	0
<sup>14</sup> N	99.63	1	3.076	0.00101	0.4036	0.016
<sup>15</sup> N	0.37	1/2	-4.314	0.00104	-0.2830	0
<sup>17</sup> O	0.037	5/2	-5.772	0.0291	-1.8930	-0.026
<sup>19</sup> F	100	1/2	40.054	0.833	2.6273	0
<sup>29</sup> Si	4.70	1/2	-8.458	0.0784	-0.5548	0
<sup>31</sup> P	100	1/2	17.235	0.0663	1.1305	0
<sup>33</sup> S	0.76	3/2	3.2654	0.00226	0.6426	-0.064
<sup>35</sup> Cl	75.53	3/2	4.172	0.00470	0.8209	-0.0789
<sup>37</sup> Cl	24.47	3/2	3.472	0.00271	0.6833	-0.0621
<sup>57</sup> Fe	2.19	1/2	1.3758	$3.37 \times 10^{-5}$	0.0902	/
<sup>79</sup> Br	50.54	3/2	10.667	0.0786	2.0990	0.33
<sup>81</sup> Br	49.46	3/2	11.498	0.0985	2.2626	0.28
<sup>95</sup> Mo	15.72	5/2	-2.774	0.00323	-0.9097	0.12
<sup>97</sup> Mo	9.46	5/2	-2.832	0.00343	-0.9289	1.1
<sup>127</sup> I	100	5/2	8.518	0.0934	2.7937	-0.69

\*指相同磁场下,相同数量的核

## 二、核磁矩在磁场中的运动——拉莫尔进动

在磁场中,通电线圈产生的磁矩(图1—1)与外磁场之间的相互作用使线圈受到力矩的作用而偏转。同样,在磁场中,自转核的赤道平面也因受到力矩作用而发生偏转,其结果是核磁矩绕着磁场方向转动(如图1—4所示)。这就是有名的拉莫尔进动或拉莫尔旋进(Larmor precession)。



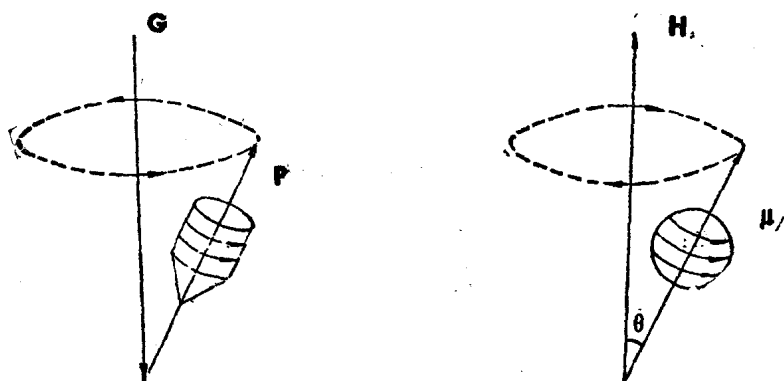


图1—4 陀螺的进动与核磁矩的拉莫尔进动

核磁矩  $\mu$  在磁场  $H$  中所受到的力矩  $F$  由下式决定：

$$F = \mu \times H = \mu \cdot H \sin\theta \quad (1-7)$$

式中  $\theta$  为  $\mu$  与  $H$  的交角。拉莫尔进动频率由下式决定：

$$\omega = \gamma H \quad (1-8)$$

$$\omega = 2\pi\nu \quad (1-9)$$

式中  $\omega$  为角频率， $\nu$  为一般的频率。式 (1-8) 是磁共振的基本方程。原子核的  $\gamma$  值就是根据该方程由实验值  $\nu$  和  $H$  测定出来的。如果核的  $\gamma$  值已知，由发生共振吸收时电磁波的频率  $\nu$  可换算成磁场强度  $H$ 。这就是核磁共振测场计的基本原理。

由于核磁矩  $\mu$  倾向于与磁场  $H$  平行 (能量最低)，经过一定时间， $\theta$  值越来越小，最终  $\theta = 0$ 。由式 (1-7) 可知，此时力矩  $F = 0$ ，于是自旋核不再受到力矩的作用，拉莫尔进动也就停止了。如果在垂直磁场的方向上加进一个与进动频率相同的射频场，核磁矩便会离开平衡位置，于是拉莫尔进动又重新开始。

核磁矩在磁场中的进动与陀螺在重力场中的进动有相似之处 (图1-4左)。陀螺本身在自转，有角动量  $P$ ，在重力场  $G$  的作用下， $P$  亦绕  $G$  进动。经过一定时间，陀螺自转速度变慢，于是进动频率也相应变小，最后，陀螺自转停止，进动亦停止，陀螺倒在地面上 (平衡位置)。但二者也有不同之处，核“自转”的速度是不变的 (对于某种核， $\gamma$  值和  $I$  值是固定的，因而  $\mu$  也是固定的，如果自转速度改变， $I$  和  $\mu$  也会改变，这与实验事实不符)，只要磁场强度  $H$  不变，根据式 (1-8)，拉莫尔频率自始至终也不会改变。

### 三、在射频场作用下所发生的现象——核磁共振吸收

对于某一种磁性核，其磁矩在磁场中可以有不同取向 (空间量子化)。对质子而言，可以有两种取向：顺磁场方向 ( $m = +\frac{1}{2}$ ) 和逆磁场方向 ( $m = -\frac{1}{2}$ )。前者属于低能态，后者属于高能态 (图1-5)。其能量是：

$$\begin{aligned} E &= -\mu \cdot H \\ &= -\mu \cdot H \cos\theta \\ &= -\mu_z H \end{aligned}$$

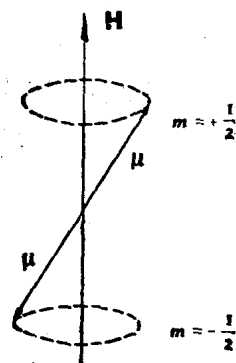


图1—5 质子磁矩在磁场中的两种取向

$$= -\hbar\gamma mH \quad (1-10)$$

两种不同取向的能量如下:

$$m = -\frac{1}{2}, E_2 = \frac{1}{2}\hbar\gamma H = \mu H$$

$$m = +\frac{1}{2}, E_1 = -\frac{1}{2}\hbar\gamma H = -\mu H$$

两个能级的能量差:

$$\begin{aligned} \Delta E &= E_2 - E_1 \\ &= \hbar\gamma H \\ &= 2\mu H \end{aligned} \quad (1-11)$$

在通常情况下, 两种能态的核子数分布大体相等, 但低能态的核子数 ( $N_1$ ) 比高能态的核子数 ( $N_2$ ) 稍多一点。根据波尔兹曼 (Boltzmann) 分布:

$$N_2 = N_1 e^{-\frac{\Delta E}{kT}} \approx N_1 \left(1 - \frac{\Delta E}{kT}\right) \quad (1-12)$$

$$\frac{N_1 - N_2}{N_1} = \frac{\Delta E}{kT} = \frac{2\mu H}{kT} \quad (1-13)$$

例如, 对质子而言, 在室温  $300^\circ\text{K}$  ( $27^\circ\text{C}$ ) 磁场强度  $1.4$  特斯拉条件下:

$$\frac{N_1 - N_2}{N_1} \approx 1 \times 10^{-5}$$

也就是说, 低能态的核子数大约比高能态多十万分之一。请不要小看这一点小小的差额, 正因为有这一差额, 我们才能观察到 NMR 信号。由式 (1-13) 可以看出, 提高磁场强度或降低工作温度可增加两个能态核子数的差额, 从而提高观察 NMR 信号的灵敏度。

如果在垂直于磁场的方向上加进一个射频场, 当射频场的频率与原子核的拉莫尔频率相等时 (满足  $\omega = \gamma H$ ), 处于低能态  $E_1$  的核子便吸收射频能, 从低能态跃迁到高能态  $E_2$ , 这种现象称为核磁共振吸收 (图 1-6)。

假定射频的频率为  $\nu$ , 那么其能量是:

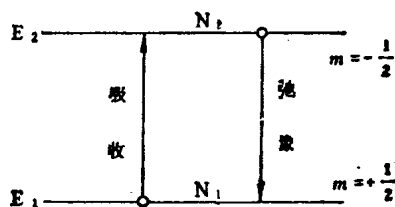
$$E = h\nu = \hbar\omega \quad (1-14)$$

发生共振时, 射频场的能量等于上下能级的能量差 (图 1-6), 比较式 (1-14) 与式 (1-11), 便可得到:

$$\omega = \gamma H$$

由此可见, 只要从量子力学观点出发来观察核磁共振现象, 便容易导出核磁共振的基本方程 ( $\omega = \gamma H$ )。

现在再回过头来继续观察核磁共振吸收。随着核磁共振吸收过程的进行, 低能态的核子数越来越少, 经过一定时间后, 上下能级所对应能态的核子数相等, 即  $N_1 = N_2$ , 这时吸收与辐射 (感应) 几率相等, 便观察不到核磁共振吸收了。由于高能态的核子通过弛豫机构



$N_1$ 与 $N_2$ 表示 $E_1$ 和 $E_2$ 两个能态相应的核子数

图1-6 核磁能级及核磁共振吸收

(relaxation mechanism) 以热能的形式将能量散发给环境 (晶格), 自身又回到低能态 (自旋—晶格弛豫), 使  $N_1 > N_2$ , 于是核磁共振吸收得以维持。如果射频场太强, 从低能态跃迁到高能态的核子数增加太快, 而高能态的核子来不及回到低能态, 也同样会导致核磁共振吸收的停止, 这种现象称为“饱和”。

因此, 所谓“核磁共振”就是: 处于静磁场中的核自旋体系, 当其拉莫尔进动频率与作用于该体系的射频场频率相等时, 所发生的吸收电磁波的现象。

上面提到“弛豫”现象, 这里作一点补充说明。“弛豫”是一个物理学的概念, 指一个体系由不平衡状态恢复到平衡状态的过程。对于核自旋体系来说, “弛豫”分为两种: 其一是所谓“自旋—晶格弛豫”, 也称为纵向弛豫, 指的是宏观磁化矢量  $M$  在  $Z$  轴 (纵向) 的分量  $M_z$  由于自旋与晶格 (环境) 的相互作用而恢复到平衡值  $M_0$  的过程。表征这一过程快慢的时间常数称为自旋—晶格弛豫时间, 用  $T_1$  表示。其二是所谓“自旋—自旋弛豫”, 也称为横向弛豫, 指的是宏观磁化矢量  $M$  在  $x$ 、 $y$  平面 (横向) 的分量  $M_x$ 、 $M_y$  由于核自旋之间的相互作用而消失的过程。表征这一过程快慢的时间常数称为自旋—自旋弛豫时间, 用  $T_2$  表示。

### § 1—3 核磁共振谱仪

一部 NMR 谱仪应包括下面一些主要部件: (1) 静磁场; (2) 射频源; (3) 探头; (4) 接收机; (5) 匀场线圈; (6) 扫描线圈; (7) 示波器和记录仪; (8) 计算机等 (图1—7和图1—8)。下面就一些主要部件作简单介绍。

#### 一、磁场

磁场的作用是使核自旋体系的磁能级发生分裂。目前 NMR 谱仪所采用的磁场可分为三个类型:

##### 1. 永久磁铁

用高硬磁合金制成片状然后合并而成。磁极用纯铁制成, 需抛光至光学平, 磁场强度可高达 2.1 特斯拉 (T), 相应于质子工作频率 90 兆赫 (MHz)。

优点: 使用方便, 省电。

缺点: 磁场强度易受温度影响而漂移, 磁隙不能做得很宽 ( $\leq 24\text{mm}$ ), 因而难以容纳大的样品管。

##### 2. 电磁铁

用纯铁制成, 外边绕空心铜线, 通以大电流 (数十安培) 及冷却水, 场强可达 2.35T, 相应的质子工作频率 100MHz。

优点: 磁场受温度影响小, 磁隙较大。

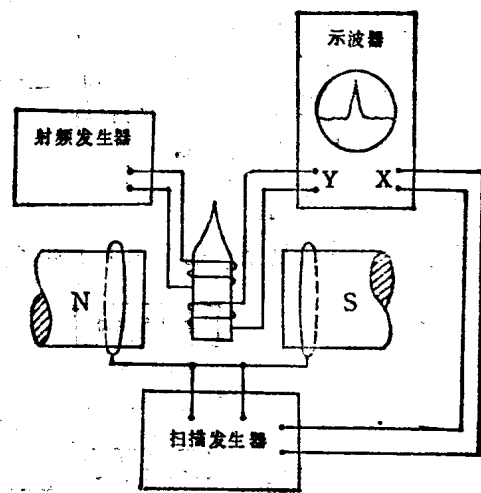


图1—7 连续波NMR谱仪示意图