

核磁共振的基础与原理

[日] 北丸龟三 著

朱清仁 译

82.532

3

中国科学技术大学出版社

核磁共振的基础与原理

[日] 北丸竜三 著

朱清仁等 译

中国科学技术大学出版社

1991 • 合肥

内 容 简 介

本书为一本广泛适用的关于核磁共振基础原理的书。全书共分7章。包括核自旋及磁化矢量在磁场中的运动,核磁共振吸收谱的形成,偶极-偶极相互作用与谱线加宽的关系,核磁弛豫,吸收谱型与自旋系的哈密顿间的关系,以及能合理阐明这些现象的久保·富田理论,也对固体高分辨谱的检测方法,原理与应用作了介绍。为使意义更明确,对多数问题都采用了较详细的数式表达。附录中补充了本书使用到的量子力学数学基础及文献。

本书可供大专院校高年级学生以及研究生,教师教学参考书,也可供从事核磁共振波谱研究的化学,物理,生物,医学等方面的科研工作者学习参考。

核磁共振的基础与原理

[日] 北丸竜三 著

朱清仁等 译

*

中国科学技术大学出版社出版
(安徽省合肥市金寨路96号,邮政编码:230026)

中国科学技术大学印刷厂印刷
安徽省新华书店发行

*

开本: 850×1168/32 印张: 8.875 字数: 230千

1991年4月第1版 1991年4月第1次印刷

印数: 1—2000册

ISBN7-312-00247-1/O·91 定价: 5.50元

写在中文版出版之际

我非常高兴地得知，我的同事们将在短时间内出版我的著作——《核磁共振的基础与原理》的中文版。这本书对与 NMR 技术有关的众多领域内从事研究工作的学生和研究工作者是十分有用的。该书的日文原版是在 1987 年 8 月出版的。同年十月，中国科学院邀请我访问中国。我在中国科学技术大学，长春应用化学研究所和上海等地作了演讲。自然，我的演讲内容大部分取材于这本书。回忆起来，虽然我用英语演讲，绝大多数学生和研究者仍专心致志地听讲。

本书的译者中，朱清仁博士，陈宜宜和胡绍华两位女士曾在京都大学我的实验室内，一起愉快地做过研究工作。他们使用 NMR 技术在化学领域内从事开拓性研究，得到了有价值的结果，其中有一些已发表在国际杂志上。中国科学技术大学的潘才元教授曾经为我的演讲进行了精心的组织。与会者认真听取了演讲，并愉快地讨论问题。我与他和他的同事们在教室，在秋色校园的梧桐树下进行了有意义的谈话。我感到特别高兴的是我的这本书是由这些老朋友翻译的。

这些年来，新技术发展极为迅速，许多与核磁共振有关的书出版了。但这本书以独特的方式叙述了最基本、最经典的原理，这对正确理解与核磁共振有关的许多现象是十分有用的。

这本书经修改后的英文版，书名为《Nuclear Magnetic Resonance-Principles and Theory》，已在今年五月由荷兰 Elsevier 科学出版社出版。在这一版本中，适当修改了某些内容，特别是第七章。这是固体材料探测技术迅速发展的结果。我

建议对固体核磁共振特别感兴趣的读者参看英文版第七章。

我非常感谢，高度赞赏我的同事们为这本书的出版，尽心尽力地完成了艰苦的翻译工作。

希望这本书能被广大读者阅读和接受。

北九竜三

1990.11.1

译 者 的 话

核磁共振(NMR)波谱学是一门新兴的边缘学科,随着理论及实验技术的迅速发展,已作为一种强有力的分析手段渗入到其它许多学科。因此,在众多学科中工作的研究人员及在各专业学习的研究生,掌握并熟练应用这门理论及技术的人也正在迅速增多。目前核磁共振波谱学的理论和实验技术已日趋完善,但一个突出的问题是如何用理论来完美地解释实验结果,这方面的专著尚不多见。为此,我们将日本共立出版社新近出版的这本书介绍给我国读者。

本书译自日本京都大学化学研究所教授北丸竜三博士最近撰写的《核磁共振的基础与原理》(第一版,1987年)。本书译者曾在北丸研究室学习进修、共同研究过,还听过北丸教授有关本书的讲演,受益非浅。最近,北丸教授所著该书的英文版也已问世:“The Principles of NMR” Elsevier Science Publishers B.V. (1990)。该书的特色是理论与实验紧密结合,可供从事核磁共振研究、特别是在化学,生物等领域中应用核磁共振技术的研究人员或研究生参考。

参加本书翻译工作的有:朱清仁(序言、第一、二、三章)、陈宜宜(第六、七章,附录)胡绍华(第五章)、潘才元(第四章),全书由朱清仁修改定稿,裴奉奎对本书进行了校对。

由于水平所限,译文中出现不当之处在所难免,恳切希望读者批评指正。

译 者

1990年7月

原 序

种类繁多的化合物在溶液状态下的 NMR 谱显示出各相应化合物结构的特征图象，早已极其广泛地被化学工作者用于物质结构的确认、化学反应过程的追踪和确定。并且，因为 NMR 谱图能反映出原子核的空间排列以及核周围的电子状态，因此在固态物质结构的研究领域也获得大幅度的应用。特别是70年代末由于借助于计算机技术和检测装置的显著发展与改进，加之早先开发的魔角旋转和交叉极化等技术能巧妙地组合而进入实用阶段，现在已能相当有效地用于固体物质结构的研究。

著者约从 10 年前开始在主要从事的高分子固体结构的研究中，就有效地使用了 ^1H 及 ^{13}C NMR方法，并取得了一定的实绩。其间，深感对初学者来说容易理解NMR基础原理的解说书难于寻见，从而对每年新入学的研究生等的教育与研究指导难以进行。

现在，NMR对无论是溶液或固体物质，由于开发了象二维富里叶变换等这样的新的检测手段，并结合仪器装置的分辨率和灵敏度的不断提高，使对先前不能观测的低浓度、低磁旋比的各核种的测定成为可能，且应用范围正在不断飞速扩大。现在，作为研究对象不仅遍及从金属、陶瓷等无机物到有机物范围，而且还包括更为复杂的生物高分子，例如它的分子结构，分子构象以及分子凝聚态等。另外，最近出现的 NMR 成像法甚至已经开始被用于人体 CT 断面诊断。如何正确有效地使用如此相当广博应用范围的 NMR 技术，当然，有必要掌握关于它的基础原理。虽然各相应学科都有不少的专门解说书，但使读者易于理解的普遍适用的基础原理书却极少见。对此，本书对希望学习 NMR 的学生，

或将要进行以及正在从事 NMR 实验的研究工作者广为对象,就有关原子核的磁性,核的磁共振,磁弛豫等的基础与原理作一初步讲述。

下面介绍本书的内容和组成。第一章为了便于理解 NMR 原理,简单地阐述必需的有关量子力学梗概,其中考虑到了专门学习化学的研究生以及应用 NMR 进行研究的工作者不一定精通量子力学。在理解本书内容时,当然不应要求在量子力学方面是内行。即使现在尚无一定的预备知识,若在阅读本章后大概也就清楚了。

第二章讲述自旋算符,磁化矢量在磁场中的运动。第三章描述核磁共振吸收谱。第四章处理由于磁偶极-偶极相互作用引起的谱线加宽。读者在阅读上述各章之后基本上即可掌握有关 NMR 的基本知识。

第五章主要对核磁共振理论中的久保·富田理论作一简略介绍。自从40年代后期,NMR信号由Purcell, Pound, Torrey 和 Bloch, Hansen, Packard 等成功地检出以来,到50年代就开始对 NMR 的探测方法以及理论研究活泼展开,发表了众多的经典论文。其中,久保·富田理论对于建立 NMR 吸收谱线型与自旋系的哈密顿间的关系极为重要,并对磁性弛豫也能合理地予以解析。久保·富田的论文由于有名而常被引用,但是,具体地介绍其内容的著书却少见,因此,作者决定在本章中予以描述,并拟将原著简化,使其易于理解和说明。如果有读者感到难解或想加快速度,可先绕过本章的内容,再回头学习本章内容也无妨。

第六章是从现象论出发来处理核磁弛豫。NMR 的特征不仅只给出磁性核周围环境的静态结构,而且还能通过核的弛豫获得有关分子的动态结构信息。关于核磁弛豫在前一章作过一些讨论,但本章通过比较容易理解的现象论的方法进行处理来阐明它与分子的真实运动形态间的相互关系。

在最后的第七章中,叙述最近刚刚盛行发展起来的固体高分

辨谱的检测方法与原理。单就这个问题要详细地描述，应需一本专集。在本书中只简要地予以介绍。

有关核磁共振的学习，除上述内容外，还应包括化学位移，核的电四极矩效应等重要的基础知识。关于这方面内容，由于已有不少的优秀参考书出版，因此，未列入本书。

为了帮助读者对理论的理解，也许大量引用实际的研究应用例子更好，而本书避免篇幅冗长给阅读带来一定困难，因此本书仅限于最必要的举例。此外，也为了避免说明问题时产生意思上的暧昧，尽量采用数学式。有关文字的说明，尽量简洁，而数学式的推导细致。

在完成本书的过程中，参考了许多经典论文和著作。这里不能全部列出众多的参考文献和书目而只能割爱，但特别要提到的是主要参考的著作：第一章中的P. A. M. Dirac的“The Principles of Quantum Mechanics”，Oxford University Press（朝永振一郎等译，岩波书店）和荒木源太郎的“量子力学”（培风馆）等；第二～四章中A. Abragam的“The Principles of Nuclear Magnetism”，Oxford University Press（富田和久，田中基之译，吉岡书店）和C.P. Slichter的“Principles of Magnetic Resonance”，Springer-Verlag（益田义贺，杂贺亚幌译，岩波书店）等；另外在第七章中M. Mehring的“Principles of high Resolution NMR in Solids”，Springer-Verlag等。此外还有特别参照过的论文：第五章中R. Kubo, K. Tomita的“A General Theory of Magnetic Resonance Absorption”，J. Phys. Soc., Japan, **9**, 888—919(1954)；第六章中I. Solomon的“Relaxation Processes in a System of Two Spins”，Phys. Rev., **99**, 559—565. (1955)等，并向这些作者表示谢意。

承蒙与作者长期共同从事研究工作的京都大学化学研究所副教授堀井文敬博士通阅了全稿并提出了恰当的意见，并更正了原稿中多处遗误，博士生中川将君为本书插图及图面参数的计算机

计算作了许多工作。另外，还承京都大学的原子反应堆的小野正義博士校阅了原稿的一部分内容，并提出了许多建议。在执笔书写本书的过程中，还得到许多其他各方的盛情援助，借此机会深表感谢。

作 者

1987年8月5日

目 录

写在中文版出版之际	(i)
译者的话	(iii)
原序	(v)
第一章 量子力学梗概	(1)
1.1 状态及其叠加	(1)
1.2 状态的向量表示	(2)
1.3 线性算符与厄米算符	(4)
1.4 物理量和期望值	(8)
1.5 态的含时变化	(14)
1.6 可观测量的运动方程	(18)
第二章 自旋算符与自旋运动	(22)
2.1 自旋算符	(22)
A. 基础事项	(22)
B. 轨道角动量	(23)
C. 自旋算符的本征值	(25)
D. 升级算符和降级算符	(29)
E. 自旋标量分量的本征值与本征态间的关系	(31)
2.2 自旋体系的哈密顿量及磁共振的简单诠释	(32)
2.3 磁化矢量的期望值与平衡磁化矢量	(39)
A. 静磁场下的孤立自旋	(39)
B. 由密度矩阵方法计算可观测量的期望值	(44)
C. 自旋温度	(49)

D.	平衡磁化矢量	(50)
2.4	磁化矢量的运动	(54)
A.	由海森堡表示的可观测量的运动方程所描述的 磁矩的运动	(54)
B.	由旋转坐标系的描述	(56)
C.	交变磁场的影响	(60)
D.	交变磁场的量子力学处理	(64)
第三章	磁化率与共振谱	(71)
3.1	动态磁化率	(71)
3.2	磁化率与磁化矢量的瞬态响应	(75)
3.3	布洛赫方程	(87)
第四章	偶极-偶极相互作用对吸收谱线的加宽	(94)
4.1	偶极-偶极相互作用算符	(94)
4.2	由偶极-偶极相互作用产生的刚性晶格的矩	(100)
A.	零次矩	(102)
B.	一次矩	(108)
C.	二次矩	(113)
第五章	久保·富田关于核磁共振的一般理论	(123)
5.1	绪言	(123)
5.2	相关函数 $G(t)$ 的微扰展开	(123)
5.3	吸收谱的微扰描述	(132)
A.	一级微扰	(134)
B.	二级微扰	(137)
5.4	分子运动引起吸收谱线的窄化	(148)
A.	对易型微扰的影响	(156)
B.	非对易型微扰的影响	(161)

5.5	磁弛豫	(164)
5.6	偶极-偶极相互作用引起的吸收线的窄化及 磁弛豫	(167)
第六章	磁弛豫	(180)
6.1	绪言	(180)
6.2	二自旋体系的本征态及由于状态间的跃迁引起 的磁弛豫	(181)
6.3	跃迁几率	(190)
6.4	由偶极-偶极相互作用引起的状态间的跃迁所 产生的磁弛豫	(194)
6.5	核间矢量的运动方式和磁弛豫	(199)
A.	单相关时间运动	(200)
B.	多相关时间运动	(204)
第七章	固体高分辨谱	(214)
7.1	绪言	(214)
7.2	化学位移各向异性	(217)
7.3	各种条件下的化学位移谱	(222)
A.	粉末结晶	(222)
B.	单晶及取向样品	(228)
C.	样品的魔角旋转	(229)
7.4	交叉极化法	(236)
◆附录◆		(244)
[附录 A]	欧几里德空间和么正空间	(244)
A.1	欧几里德空间	(244)
A.2	么正空间	(246)
A.3	矢量的线性变换及么正变换	(247)

A.4	基的变换和矢量分量的变换.....	(251)
A.5	基的变换和线性算符.....	(252)
[附录 B]	δ 函数及其几个法则.....	(254)
[附录 C]	卷积.....	(254)
[附录 D]	微扰参数的思考.....	(255)
[附录 E]	由微扰引起的能量跃迁速率.....	(258)
[附录 F]	算符积的矩阵元.....	(262)
[附录 G]	线性联立微分方程式的解法.....	(263)
参考文献		(268)

第一章 量子力学梗概

为描述核磁共振原理，必须应用量子力学或量子论。微观粒子的力学量不可能像在经典力学中所预期的那样唯一地被确定，不管如何精确地测定，都存在不可避免的不确定性，通常只能得到具有某一几率的测定值。而且，经典力学不能解释光和电子束等中所观察到的波粒二象性。量子力学为合理解决这些矛盾而对研究体系作了一些假设。为便于读者理解，本章拟先将其概要作一汇集。但是，因以掌握核磁共振的原理应必备的知识为目的，所以不得不牺牲其严密性而按易于理解其概念的方式讲述。欲更详细了解，请参阅有关量子力学的专著。

1.1 状态及其叠加

在量子力学中的第一个假定是处理微观粒子体系的运动时，引入的状态的概念。认为在测定某一物理量时，所得结果并非严格地确定，而是一些给定的值，分别按其在该状态所占有的几率而得到。这一状态概念是为合理描述微观粒子的力学行为而引入的，它们既可以相互加和，也可以乘以一含有复数的常数，是一种联系于力学体系的向量，常常被称作状态矢量、状态函数或波函数等。但是，假定即使对某一状态乘以一常数，或使其自身加和，或使其相互叠加，则并不出现相异的态，只不过是原状态的再现。例如，将某状态以 φ_0 表示，对其乘以常数 c 后的态以 $c\varphi_0$ 表示，那么 φ_0 和 $c\varphi_0$ 表示同一态，因此，将 φ_0 的 c_1 倍和 c_2 倍相加的态 $c_1\varphi_0 + c_2\varphi_0$ 也表示与原状态 φ_0 相同的态。换言之，状态假定为能够使其对应于向量的方向，即使向量的长度改变，但结果仍表示同一态。

表示与 φ_a 同态的 $c_1\varphi_a + c_2\varphi_a$ 还可以表示为

$$c_1\varphi_a + c_2\varphi_a = (c_1 + c_2)\varphi_a.$$

其中也会有 $c_1 + c_2 = 0$ 的情形。这种情况被视为由于相同状态的叠加两成份间发生干涉，其结果是什么也没有。这里必须注意的是在量子论中对于零向量的状态即为什么也不存在。

另外，状态 φ_a 和 φ_b 相叠加所产生的态 $\varphi_a + \varphi_b$ 或者 $c_a\varphi_a + c_b\varphi_b$ 是态 φ_a 与 φ_b 都同时存在的状态，而 c_a 及 c_b 分别表示各相应态所存在的比例。即是说状态 $c_a\varphi_a + c_b\varphi_b$ 中态 φ_a 和 φ_b 间存在的比由 $|c_a|^2/|c_b|^2$ 给定。这里的系数 c_a 和 c_b 的意义将与后面的假设3中讨论的物理量的期望值密切关联，这里仅想指出的是：若有线性无关态 $\varphi_1, \varphi_2, \dots, \varphi_n$ ，则由它们的线性组合可以确定无限个态（更严格地说是 n 重无穷大个态）。这里，态 $\varphi_1, \varphi_2, \dots, \varphi_n$ 之所以称作线性无关态意指无论对于其中任一态来说，都不能表示为另外其他态的线性组合。即当 $c_1, c_2, \dots, c_n$ 是纯数时，若要下式成立

$$c_1\varphi_1 + c_2\varphi_2 + \dots + c_n\varphi_n = 0 \quad (1.1)$$

只有

$$c_1 = c_2 = \dots = c_n = 0$$

在此所引入的态的叠加与经典论中的状态叠加是完全根本不同的概念。例如，经典论中，考察振动着的物体时，某状态的自身相叠加的结果，变为振幅与原来不同的振动。然而在量子论体系中，这种相应于经典论中振动大小的说法并不存在。另外，各点振动的振幅为零的静止状态在经典论中存在，而在量子论中对应此状态的是什么都不存在的态。

1.2 状态的向量表示

设有一状态向量系的集合，例如用字母 R 表示的向量集合，则必能定义一个与其共轭的向量集合 $\tilde{R}$ 。这里省略了在量子力学中与原集合 R 的共轭集合 $\tilde{R}$ 的严格定义，并设 R 的组成元素与 $\tilde{R}$

各组成元素间有 $1:1$ 的对应关系, 且 $\tilde{R}$ 的元素可以乘以 R 的任意元素而得一纯数值。也就是说 R 与 $\tilde{R}$ 是性质不同的向量集, 集合 R (或 $\tilde{R}$) 的元素可以相加和, 但不能相乘; 集合 R 各元素与集合 $\tilde{R}$ 的各元素不能相加, 但可以相乘且得到纯数值。因在这里, 所定义的相互共轭的向量系各元素间结果为纯数的积, 对应于扩展酉向量空间的矢量的内积或标量积, 故一般称为厄米内积或单称标量积。

在此所考虑的状态向量及其共轭向量既能用位置和时间实际函数来表示, 也可以用抽象的字母或记号来代表。例如用括弧 $\langle \rangle$ 的右半部并于其间引一竖线即 $|\rangle$ 来表示原状态向量, $|\rangle$ 称作右矢量 (ket) 或简称右矢; 用括弧 $\langle \rangle$ 的左半部 $\langle|$ 表示其共轭向量, 称作左矢量 (bra) 或简称左矢。欲区别不同的左矢及右矢时, 分别于其间空白中填入适当的文字或符号。这种 bra·ket 表示法是由狄拉克 (Dirac) 始创, 在许多计算中极其简单方便。因此, 我们将常用此种表示法进行讲述。在此表示法中, 对任意的右矢和左矢, 例如 $|a\rangle$ 与 $\langle b|$ 的标量积可以表示为 $\langle b|a\rangle$ 。于是, 亦能定义出与右矢 $|a\rangle$ 共轭的左矢 $\langle a|$ 和与左矢 $\langle b|$ 共轭的右矢 $|b\rangle$ 之间的标量积 $\langle a|b\rangle$ 。因为这样得到的 $\langle a|b\rangle$ 是与内积 $\langle b|a\rangle$ 中的各相应因子相互共轭的因子的内积, 当然, $\langle a|b\rangle$ 和 $\langle b|a\rangle$ 也应具共轭关系, 而这些结果都因为是纯数, 所以必为共轭复数, 即设

$$\langle b|a\rangle^* = \langle a|b\rangle \text{ 或 } \langle a|b\rangle^* = \langle b|a\rangle \quad (1.2)$$

这里的 $*$ 号表示共轭复数, 将 (1.2) 式的关系称作厄米对称性。

在 (1.2) 式中, 若 $b = a$, 则

$$\langle a|a\rangle^* = \langle a|a\rangle \quad (1.3)$$

即 $\langle a|a\rangle$ 为实数。为简化理论, 除了 $|a\rangle = 0$ 的特殊情形外, 作进一步假定, 即

$$\langle a|a\rangle > 0 \quad (1.4)$$

并将 $\langle a|a\rangle$ 的平方根 $\sqrt{\langle a|a\rangle}$ 定义为右矢 $|a\rangle$ 或左矢 $\langle a|$ 的长度。也有时将左矢或右矢矢量长度叫作模量。