

实验 9.1 核磁共振

熊

波 121120148

(南京大学物理学院2012级)

引言: 在基本实验的基础上, 得到三种不同样品的核磁共振谱, 并具体计算他们的化学位移与自旋耦合效应。其次, 对自旋耦合效应的相互作用与等间距特点进行了一定的调研, 可以从理论上直接证明这些特点。

关键词: 核磁共振; 化学位移; 自旋耦合;

§ 1. 引言

1946 年, 美国斯坦福大学的 Bloch 等人和哈佛大学的 Purcell 等人独立地采用原子核感应法, 即同时将一个恒定磁场和沿垂直于恒定磁场方向上的一个交变磁场同时作用于原子核系统上, 然后测定由原子核磁矩进动所感应的电动势, 发现了核磁共振现象。后来 Bloch 和 Purcell 因为这一发现而获得了 1952 年度的诺贝尔物理学奖。今天, 核磁共振已成为研究物质结构和原子核的磁性、进行各种化合物的分析鉴定、精密测定各种原子核磁矩以及作为核磁共振成像仪的重要原理和组成部分在医学上进行诊断的有力工具。

§ 2. 实验原理

§ 2.1 . 原子核的基本特性

原子由原子核和核外运动的电子所组成。原子核的电荷、质量、成分、大小、角动量和磁矩构成了它的基本性质。众所周知, 原子核带正电, 所带电量与核外电子的总电量相等, 数值上等于最小电量单位 e ($1.602 \times 10^{-19} \text{C}$) 的整数倍, 称为电荷数。原子核的质量一般用质量数表示, 接近于原子质量单位 u ($1.66055 \times 10^{-27} \text{kg}$) 的整数倍。原子核由质子和中子所组成。质子和中子的质量大致相等, 但每个质子带正电量 e , 而中子则不带电。因此, 元素周期表中的原子序数 z 在数值上等于相应原子核外的电子数、核内质子数和核的电荷数。原子核的半径为 10^{-15}m 的数量级。

原子核具有本征角动量, 通常称为原子核的自旋, 等于核内所有轨道和自旋运动的角动量的总和。核自旋可用自旋量子数 I 来表征。核内的中子和质子都是 $I = \frac{1}{2}$ 的粒子。实验证明, 如将原子核按其自旋特性来分类, 则可分为三类:

- (1) 电荷数(即原子序数)与质量数都为偶数的核, 如 C^{12} , O^{18} 等, 它们的自旋量子数为零;
- (2) 质量数为单数的核, 如 H^1 , C^{13} , N^{15} 等, 它们的自旋量子数为半整数 ($\frac{1}{2}$, $\frac{3}{2}$, $\frac{5}{2}$...);
- (3) 质量数为双数, 但电荷数(原子序数)为单数的核, 如 N^2 , N^{14} 等, 它们的自旋量子数为整数 (1, 2, 3, ...).

依量子力学, 自旋量子数 $I \neq 0$ 的孤立原子核具有本征自旋角动量 \mathbf{R} 和本征自旋磁矩 μ_I :

$$\mathbf{R} = \sqrt{I \times (I + 1)} \hbar \mu_I = g_f \sqrt{I \times (I + 1)} \mu_n$$

式中 \mathbf{R} 和 μ_I 方向互相平行。 g_f 为原子核的朗德分裂因子, 其值随原子核的不同而不同。 μ_n 为核磁子, 是核磁矩的单位。

现在, 设想一原子核位于沿 z 方向施加的恒定磁场 H_0 中, 由于空间量子化, P_z 和 μ_z 沿 z 方向的分量 P_z 的只能取一系列不连续的值:

$$P_z = m\hbar$$

$$\mu_z = m\gamma'\hbar$$

式中, γ' 是核磁矩和核自旋角动量之比。称为核的旋磁比; m 是磁量子数, 可取 $[I, I-1, I-2, \dots, -I+1, -I]$ 等共 $(2I+1)$ 个不连续的值。

§ 2.2 . 核磁共振的经典物理描述

从经典物理的观点看, 如果定义单位体积内原子核磁矩的矢量和为磁化强度 M , 则当该原子核系统位于恒定磁场中时, M 将以一定的角速度围绕磁场轴作拉莫 (Lamor) 进动并最终沿磁场方向取向。

将原子核自旋系统与这种刚体的行为作类比, 可以容易地写出无阻尼进动的理想情况下, 该系统的角动量随时间的变化率应等于外加的磁场力矩, 即:

$$\frac{dP}{dt} = \mu_0 M \times H$$

考虑到 $M = \gamma' P$, 可得原子核磁矩的进动方程为:

$$\frac{dP}{dt} = \gamma P \times H$$

式中, $\gamma = \mu_0 \gamma'$ 表示的磁偶极矩与自旋角动量比值的旋磁比。核磁矩的进动图像如图 9.1-1 (a) 所示。

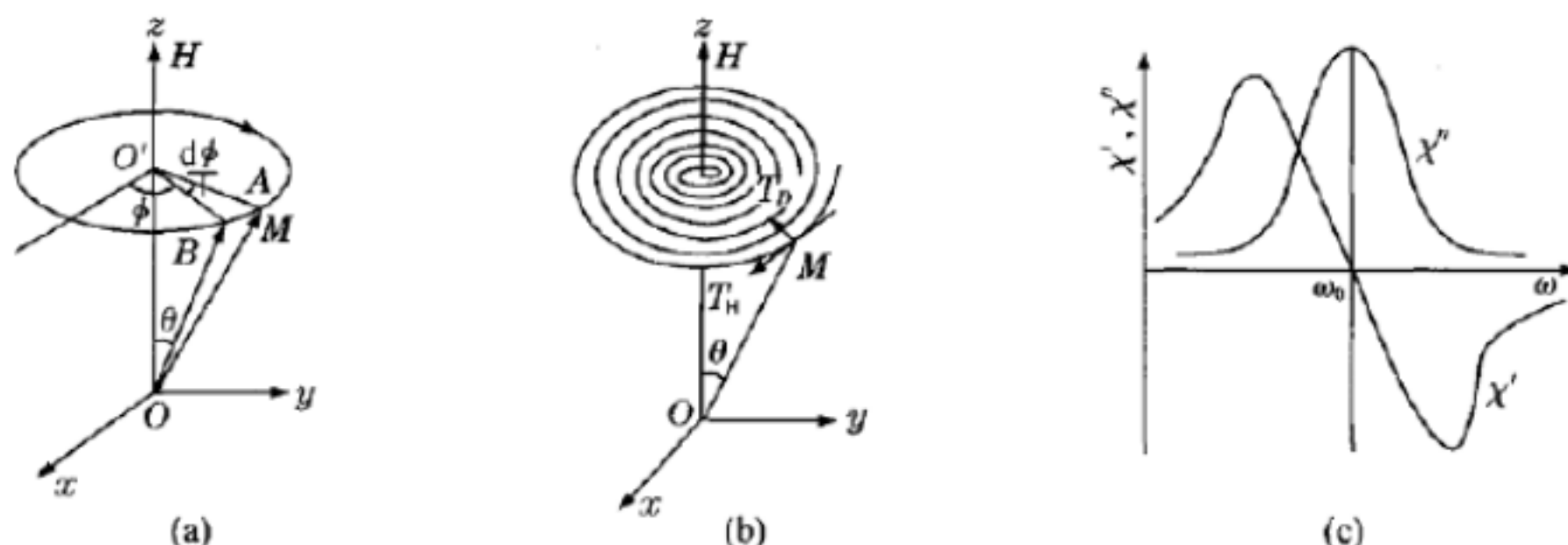


图 9.1-1 原子核自旋磁矩在外磁场中的拉摩进动和核磁共振的经典描述

设在 dt 时间内 M 从点 A 进动到点 B , 相应的 θ 角保持不变, 而在 $x \sim y$ 平面内角度改变 $d\phi$, 从图中几何关系可知 $dM = AB = M \sin \theta d\phi$, 由此可得 M 的拉摩进动频率为:

$$\omega_0 = \frac{d\phi}{dt} = \frac{1}{M \sin \theta} \frac{dM}{dt} = \frac{\gamma M H \sin \theta}{M \sin \theta} = \gamma H$$

在实际情况下, M 绕 H 进动会受到阻尼作用, 因而随着进动的进行, M 与 H 之间的夹角 θ 将随时间而减小, 最后达到平衡位置, 使 M 平行于 H 取向, 如图 9.1-1(b) 所示。为了描述这一物理图像, 可通过唯象地再同时引入一阻尼力矩, 推导出下列进动方程:

$$\frac{dM}{dt} = \gamma M \times H + T_D$$

课本中提到, 阻尼力矩有三种形式, 分别在不同情况下会适用, 这里就不做详细的讨论了。我们的理论分析时一般采用第一种朗道力矩。

考察一下核自旋系统在恒定磁场和交变磁场共同作用下的响应。如果沿+z方向施加一恒定磁场 H_0 ，沿+x方向施加一弱交变磁场后 $\vec{h} = h_0 e^{i\omega t}$ ，且满足 $h_0 \ll H_0$ 。将下列条件代入(9.1-1)和(9.1-2)式，得：

$$\vec{H} = h_0 e^{i\omega t} \vec{i} + H_0 \vec{k}$$

$$\vec{M} = m_{x0} e^{i\omega t} \vec{i} + m_{y0} e^{i\omega t} \vec{j} + (M_0 - m_{z0} e^{i\omega t}) \vec{k}$$

这里的 x, y, z 三个分量是保证自由度的完备性。忽略二阶小量，并取一定近似有：

$$(\omega_c + j\omega) m_{x0} - \omega_0 m_{y0} = \omega_c \chi_0 h_0 \quad (9.1-5)$$

$$\omega_0 m_{x0} + (\omega_c + j\omega) m_{y0} = \gamma M_0 h_0 \quad (9.1-6)$$

解方程，可得沿 z 方向的磁化强度分量为：

$$m_{x0} = \frac{\omega_c^2 + \omega_0^2 + j\omega\omega_c}{\omega_c^2 - \omega^2 + \omega_0^2 + 2j\omega\omega_c} \chi_0 h_0 \quad (9.1-7)$$

由此可以求得复数交流磁化率 $\tilde{\chi} = \frac{m_{x0}}{h_0}$ ，如果将该磁化率写成复数形式，则整理可以得到其实虚部的表达式为：

$$\chi' = \frac{(\omega_c^2 + \omega_0^2)^2 + \omega^2(\omega_c^2 - \omega_0^2)}{(\omega_c^2 - \omega^2 + \omega_0^2)^2 + 4\omega^2\omega_c^2} \chi_0 \quad (9.1-8)$$

$$\chi'' = \frac{\omega\omega_c(\omega_c^2 + \omega_0^2 + \omega^2)}{(\omega_c^2 - \omega^2 + \omega_0^2)^2 + 4\omega^2\omega_c^2} \chi_0 \quad (9.1-9)$$

图 9.1-1(c) 示出了阻尼很小时 χ' 和 χ'' 随角频率 ω 的变化关系。可以看到，当弱交变磁场的频率等于拉摩进动频率即 $\omega = \omega_0 = \gamma H_0$ 时， χ' 发生从正值到负值的突变，而 χ'' 则达到峰值，这正好对应于核磁共振发生时的情况。

复数磁化率的物理意义在于其实部代表系统中储存的能量，而其虚部则代表能量损耗。位于交变磁场中的单位体积原子核自旋磁矩系统将以一定速率从该磁场中吸收能量，每一周期 T 中所吸收的能量为：

$$E = \mu_0 \int_{t=0}^{t=T} \vec{H} \cdot d\vec{M} \quad (9.1-10)$$

因为只有 x 方向项对上式积分有贡献（其余方向为零，或者常数），因此，如果沿 x 方向的交变磁场写成， $\vec{h} = h_0 \cos \omega t$ ， m_x 为复数意味着其实部和 h 同相位，而虚部落后于 h 的相位角为 $\frac{\pi}{2}$ ，于是 m_x 可写成：

$$m_x = \chi' h_0 \cos \omega t + \chi'' h_0 \cos(\omega t - \frac{\pi}{2}) = \chi' h_0 \cos \omega t + \chi'' h_0 \sin \omega t$$

代入积分式积分后得到：

$$E = \pi \mu_0 h_0^2 \chi'' \quad (9.1-11)$$

这个式子非常有意思，它反映单位体积核自旋系统每周从交变磁场中吸收的能量和交流磁化率的虚部成正比。因此，图 9.1-1(c) 所示的关系反映了在实验上观察到的核磁共振峰的主要特点。课本中提到一般测量的是 y 方向上的分量，这在本质上并未有区别，故不讨论。

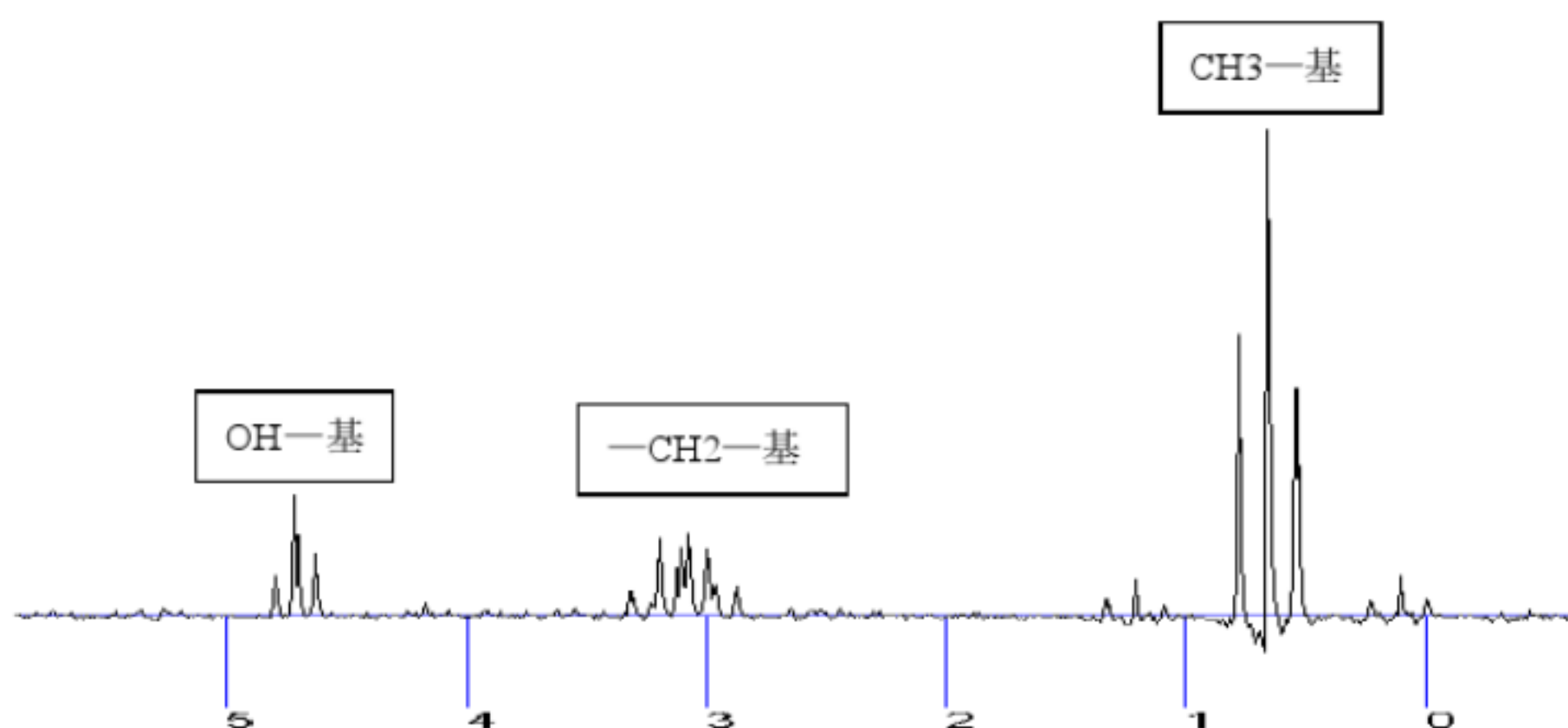
§ 3. 实验内容:

实验中，我们测量了三种样品的核磁共振谱线，我们将分别对它们进行处理，讨论和计算：

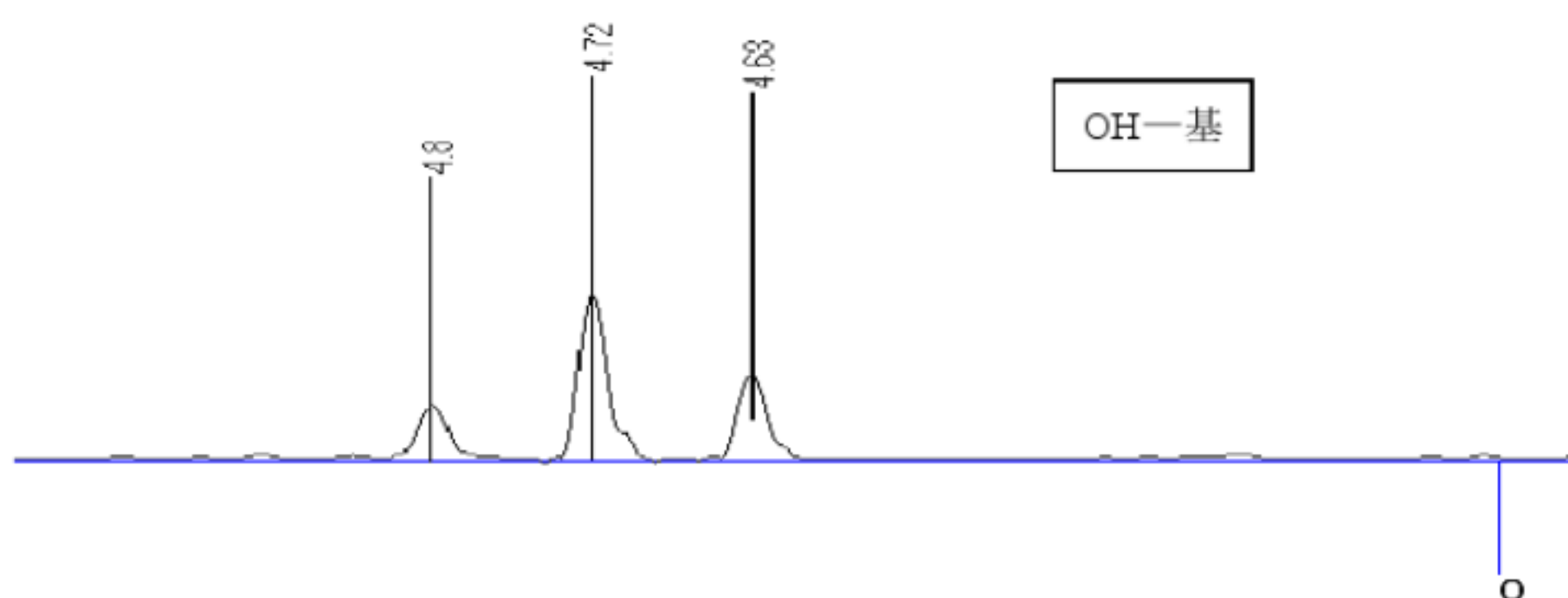
- 1) 高纯度乙醇，需要考虑化学位移，谱线积分和耦合常数;
- 2) 掺杂少量硝酸的高纯度乙醇，需要考虑化学位移，谱线积分和耦合常数;
- 3) 标准样品，仅考虑化学位移。

§ 3.1 . 高纯度乙醇

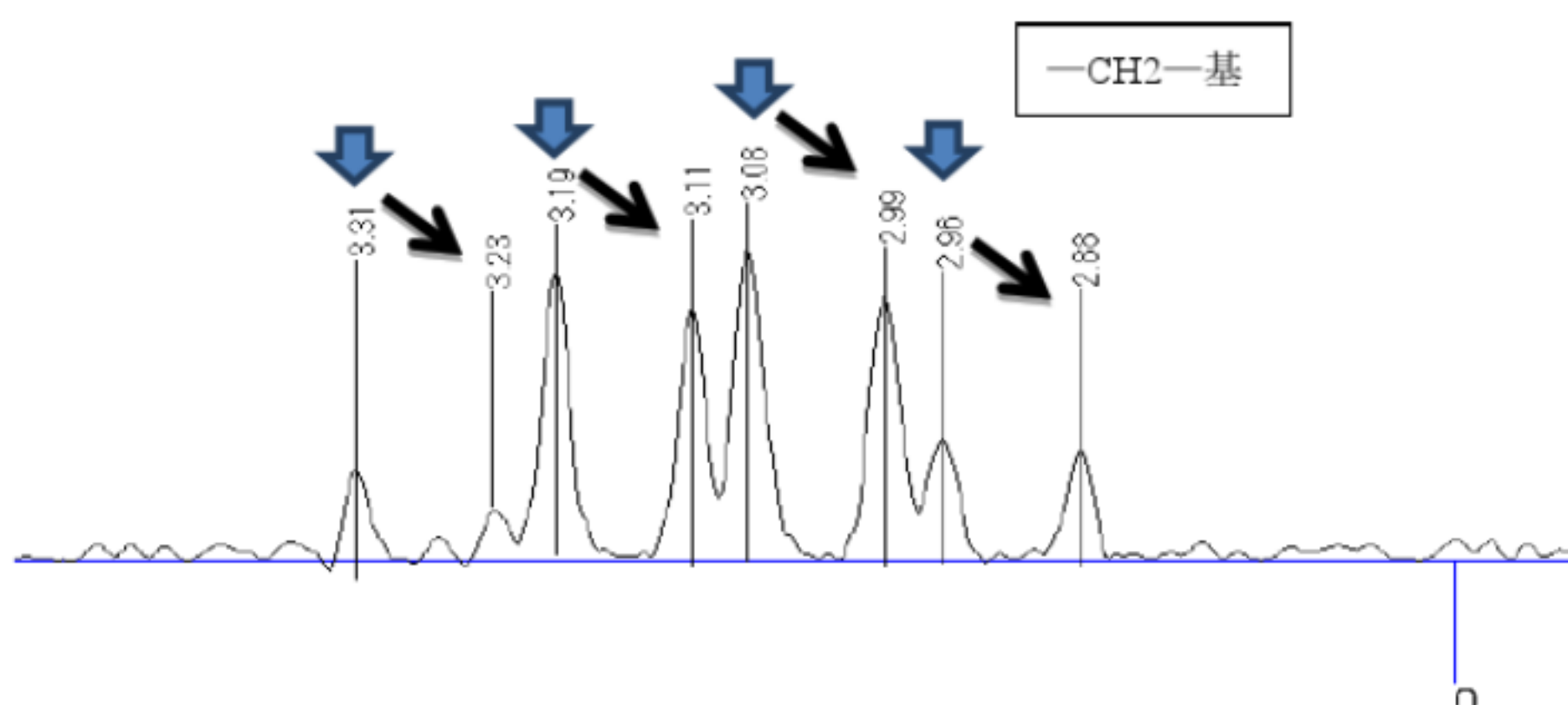
下图显示了高纯度乙醇在扫描场下的共振频谱：



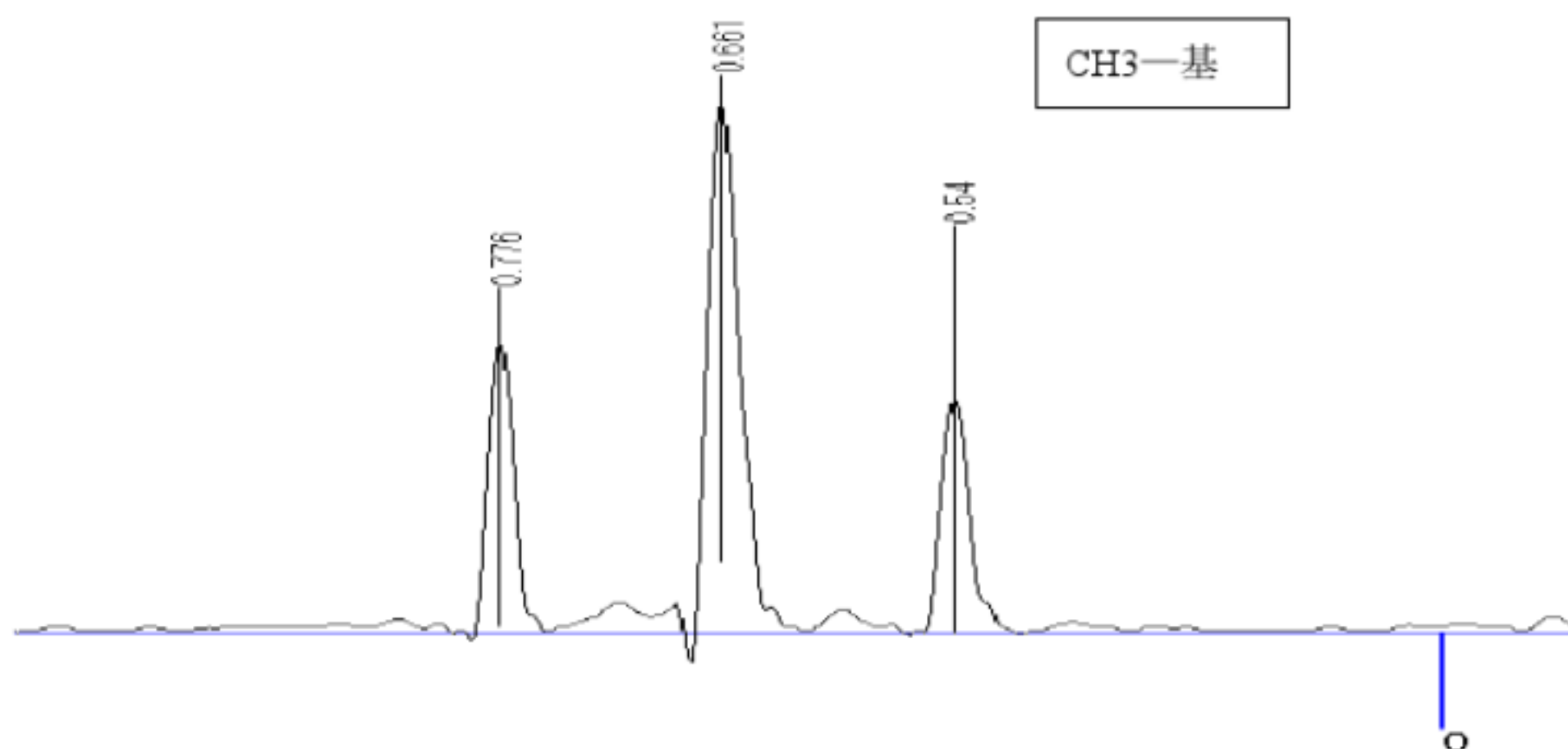
其每一个共振峰代表的基团如图中所标明，而其具体的化学位移数值如下图显示：



由于自旋耦合作用，临近的 CH2 有两个氢，因此 OH 基上会产生三个峰。



八个峰是相邻两个基团自旋耦合的共同作用：粗箭头所示的四个峰是与 CH_3 的自旋耦合所导致，细箭头表明与 OH 自旋耦合的过程，由于耦合的过程是等价的，因而这个位移是等间距的，因此会产生四个新的峰。



三个峰是与 CH_2 的自旋耦合作用，完全符合 $(n+1)$ 律。

分别计算化学位移：

1) 对于 OH 基：

$$\delta_1(\text{OH}) = 4.63 \times 60\text{hz} = 277.8\text{hz}$$

$$\delta_2(\text{OH}) = 4.72 \times 60\text{hz} = 283.2\text{hz}$$

$$\delta_3(\text{OH}) = 4.8 \times 60\text{hz} = 288\text{hz}$$

2) 对于 CH_2 基：

$$\delta_1(\text{CH}_2) = 2.88 \times 60\text{hz} = 172.8\text{hz}$$

$$\delta_2(\text{CH}_2) = 2.96 \times 60\text{hz} = 177.6\text{hz}$$

$$\delta_3(\text{CH}_2) = 2.99 \times 60\text{hz} = 179.4\text{hz}$$

$$\delta_4(\text{CH}_2) = 3.08 \times 60\text{hz} = 184.8\text{hz}$$

$$\delta_5(\text{CH}_2) = 3.11 \times 60\text{hz} = 186.6\text{hz}$$

$$\delta_6(\text{CH}_2) = 3.19 \times 60\text{hz} = 191.4\text{hz}$$

$$\delta_7(\text{CH}_2) = 3.28 \times 60\text{hz} = 196.8\text{hz}$$

$$\delta_8(\text{CH}_2) = 3.31 \times 60\text{hz} = 198.6\text{hz}$$

3) 对于 CH3 基团:

$$\delta_1(\text{CH}_3) = 0.54 \times 60\text{hz} = 32.4\text{hz}$$

$$\delta_2(\text{CH}_3) = 0.661 \times 60\text{hz} = 39.66\text{hz}$$

$$\delta_3(\text{CH}_3) = 0.776 \times 60\text{hz} = 46.56\text{hz}$$

分别计算自旋耦合系数:

1) 对于 OH 基, 由于只有一种耦合作用, 而且等效, 故而对于两个间距取平均:

$$J(\text{OH}) = \frac{4.8 - 4.63}{2} \times 60\text{hz} = 5.1\text{hz}$$

2) 对于 CH2 基, 有两种耦合作用, 分别进行上述的处理:

$$J_1(\text{CH}_2) = \left(\frac{3.31 - 2.96}{3} + \frac{3.23 - 2.88}{3} \right) \times \frac{1}{2} \times 60\text{hz} = 7\text{hz}$$

$$J_2(\text{CH}_2) = \frac{3.31 + 3.19 + 3.08 + 2.96 - 3.23 - 3.11 - 2.99 - 2.86}{4} \times 60\text{hz} = 5.25\text{hz}$$

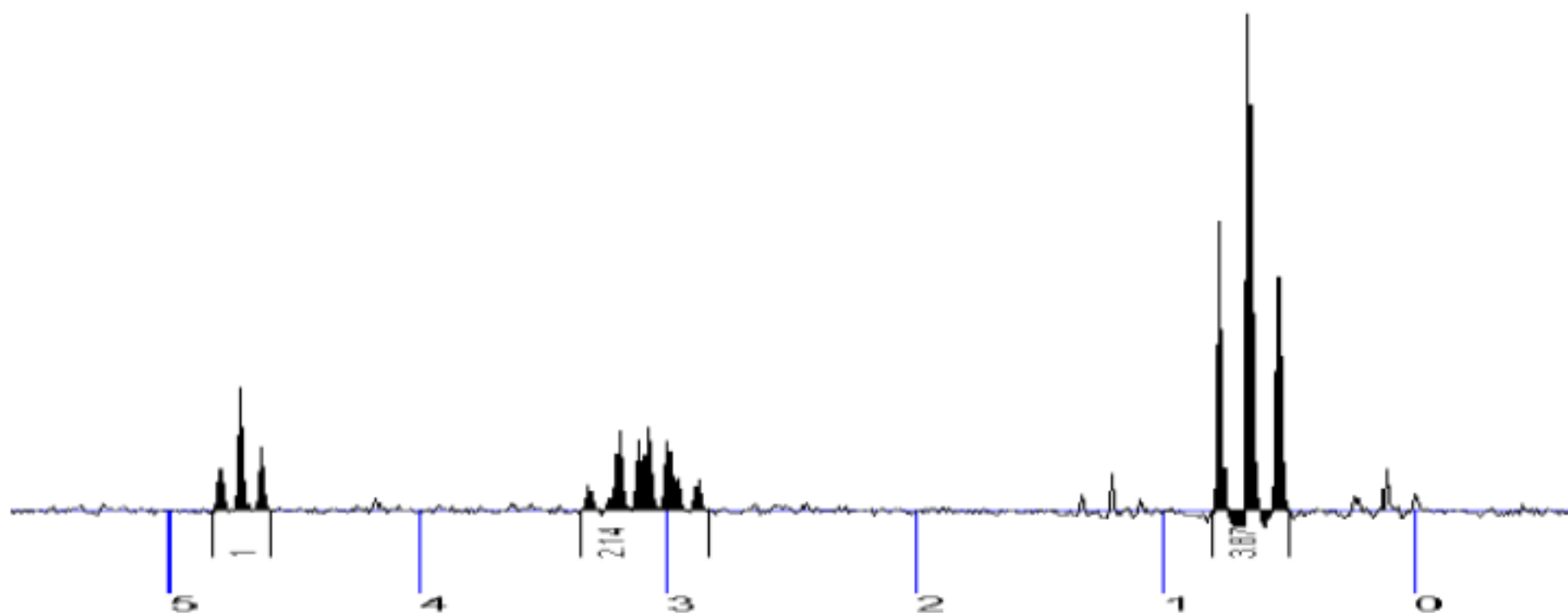
3) 对于 CH3 基, 也只有一种耦合作用:

$$J(\text{CH}_3) = \frac{0.776 - 0.54}{2} \times 60\text{hz} = 7.08\text{hz}$$

化学位移的数值并没有太大的分析意义, 但是自旋耦合系数却可以揭示一些事情。我们可以很明显的发现 OH 基的耦合系数与 CH2 的 J_2 基本一致, 而 J_2 则正好表明 CH2 与 OH 的耦合效应。同理, CH3 的系数值同样与 J_1 一致, J_1 同样表明 CH2 与 CH3 的耦合效应。这说明自旋耦合作用是相互的, 而且根据其等间距可以判定其对每个原子的作用能级是一致的。

其实这个结论可以通过严格的理论计算得到, 因为耦合作用能级公式是一个一阶微扰, 而能级间距也就是自旋量子数的整数倍而已, 而自旋量子数是按整数递增的, 所以能级是等间距的。

最后, 给出三个基团的谱线积分图像:



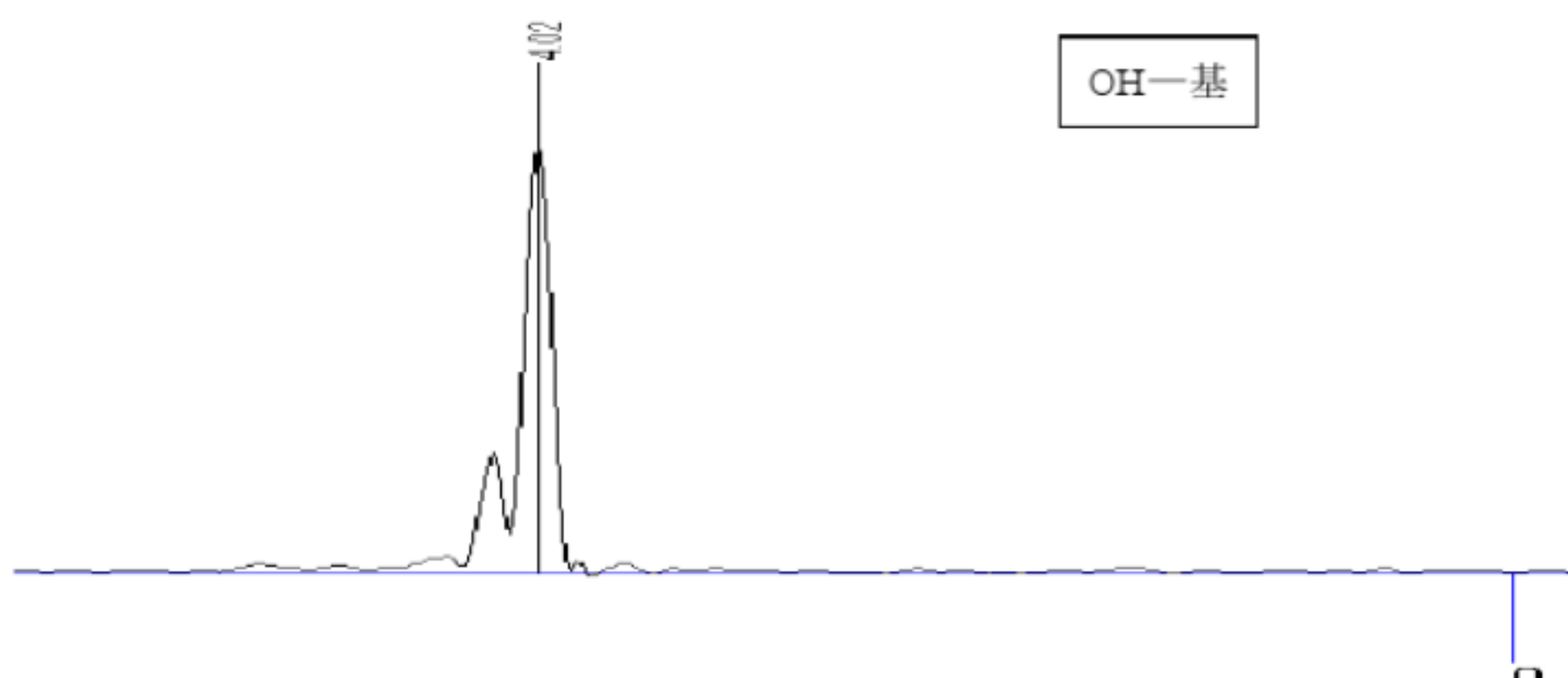
可以看到, 他们的面积比为: 1:2.14:3.87。接近于理论值 1:2:3。

因为积分面积等于基团中所吸收的能量, 而如果不考虑化学位移与自旋耦合 (他们也确实是小量), 那么可以认为每个氢原子吸收的能量是一样的, 因此, 即积分能量值正比于氢原子数, 即 1:2:3。

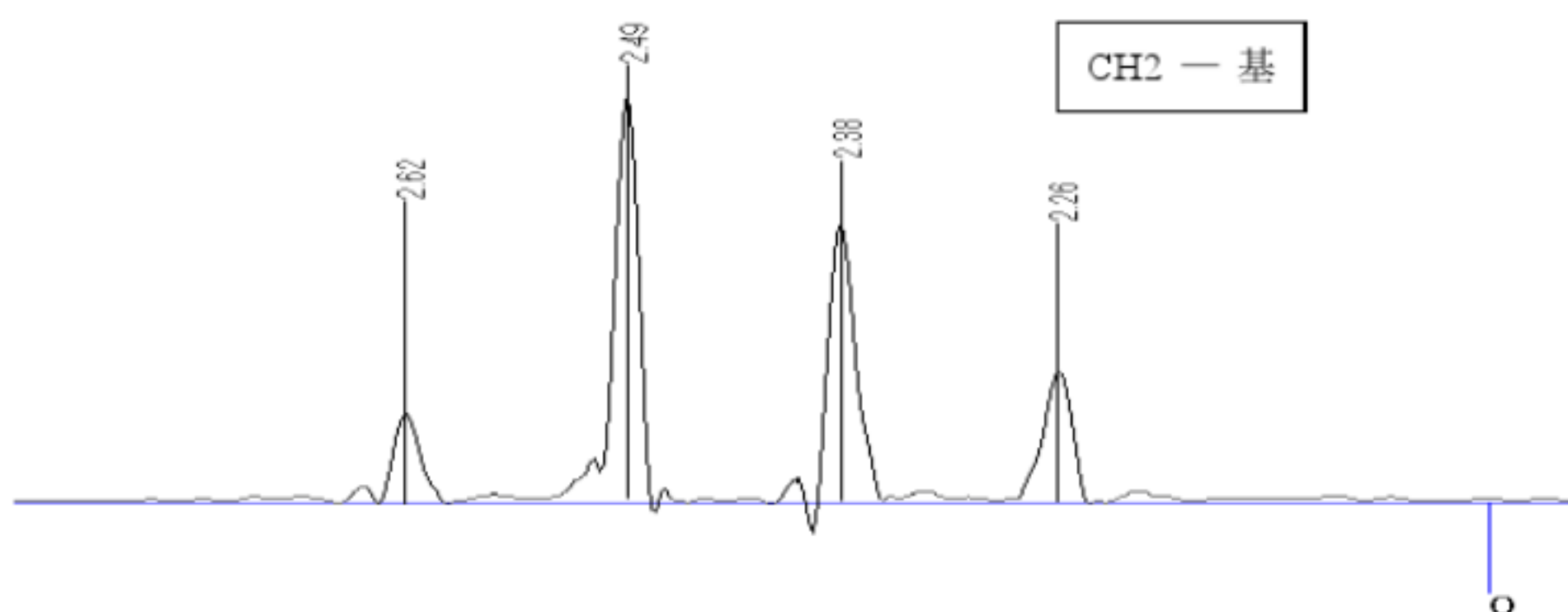
§ 3.2 . 掺硝酸高纯度乙醇

掺杂硝酸之后，酸根离子以杂志的形式散布在氢核的周围，加强了自旋—晶格相互作用，造成能量交换速度加快，使 OH—基团峰变成单峰，OH—和 CH₂ 基团之间的峰的分裂不在遵循 (n+1) 律。

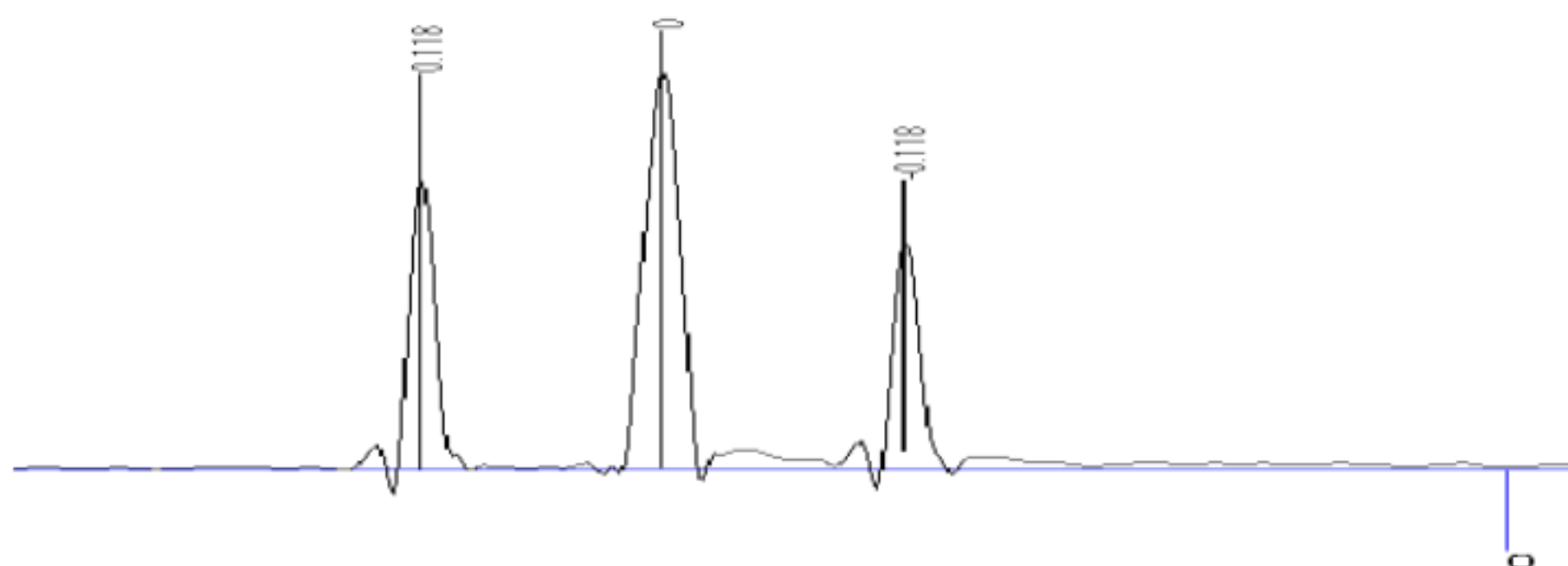
下图即显示每个基团的化学位移与自旋耦合带来的频谱分裂现象：



根据之前的分析，失去自旋耦合，故而只有单峰



尽管与 OH 基团无自旋耦合，但依旧与 CH₃ 耦合，因此根据 (n+1) 律，有四个峰。



由于与 CH₂ 基团耦合，出现三个峰。

分别计算化学位移：

1 对于 OH 基：

$$\delta(\text{OH}) = 4.02 \times 60 \text{hz} = 277.8 \text{hz}$$

2 对于 CH₂ 基：

$$\delta_1(\text{CH}_2) = 2.62 \times 60 \text{hz} = 172.8 \text{hz}$$

$$\delta_2(\text{CH}_2) = 2.49 \times 60 \text{hz} = 149.4 \text{hz}$$

$$\delta_3(\text{CH}_2) = 2.38 \times 60 \text{hz} = 142.8 \text{hz}$$

$$\delta_4(\text{CH}_2) = 2.26 \times 60 \text{hz} = 135.6 \text{hz}$$

3 对于 CH₃ 基团：

$$\delta_1(\text{CH}_3) = 0.118 \times 60 \text{hz} = 7.08 \text{hz}$$

$$\delta_2(\text{CH}_3) = 0 \times 60 \text{hz} = 0 \text{hz}$$

$$\delta_3(\text{CH}_3) = -0.118 \times 60 \text{hz} = -7.08 \text{hz}$$

分别计算自旋耦合系数：

1 对于 OH 基，由于没有耦合作用：

$$J(\text{OH}) = 0 \text{hz}$$

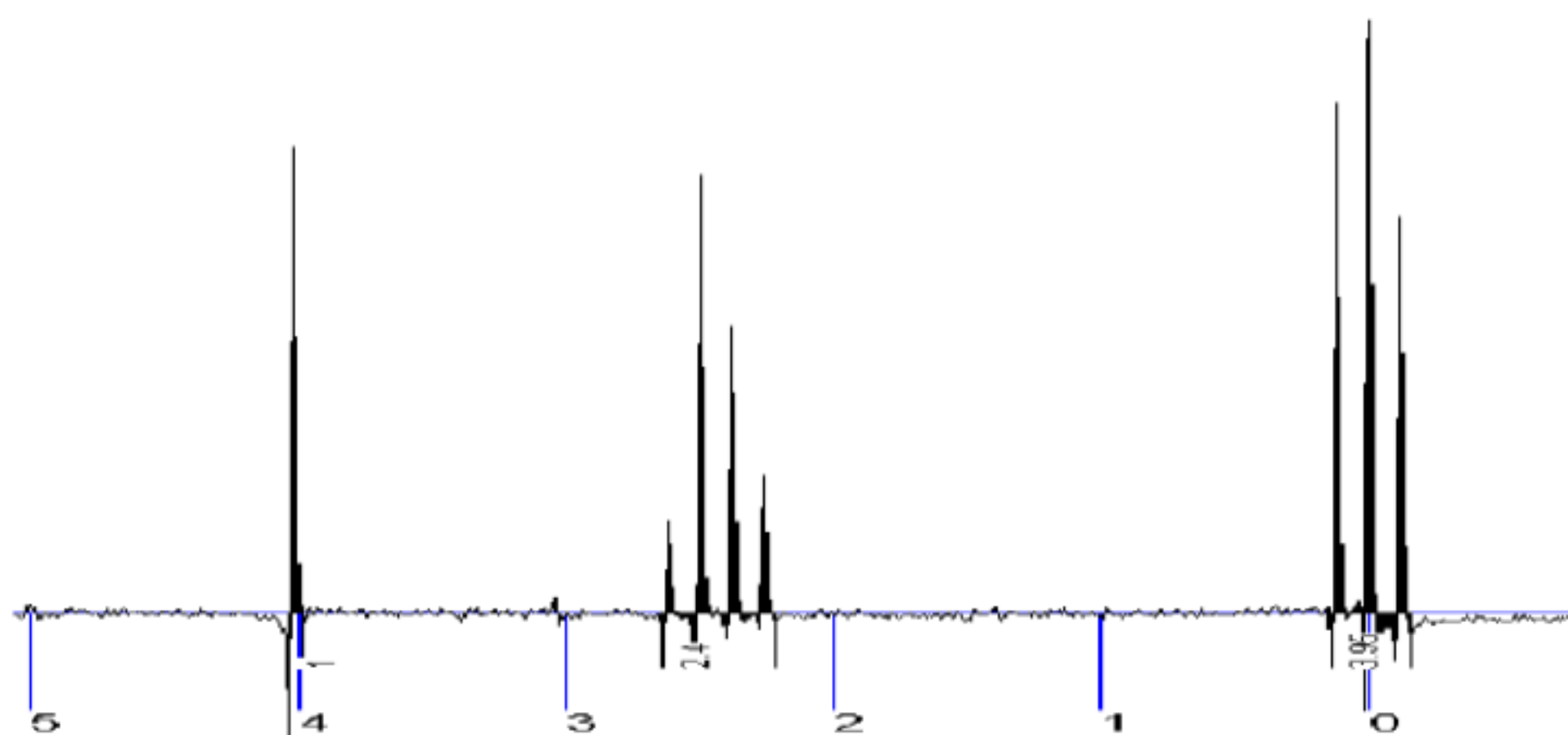
2 对于 CH₂ 基，有一种耦合作用：

$$J_1(\text{CH}_2) = \left(\frac{2.62 - 2.26}{3} \right) \times 60 \text{hz} = 21.6 \text{hz}$$

3 对于 CH₃ 基，也只有一种耦合作用：

$$J(\text{CH}_3) = \frac{0.118 + 0.118}{2} \times 60 \text{hz} = 7.08 \text{hz}$$

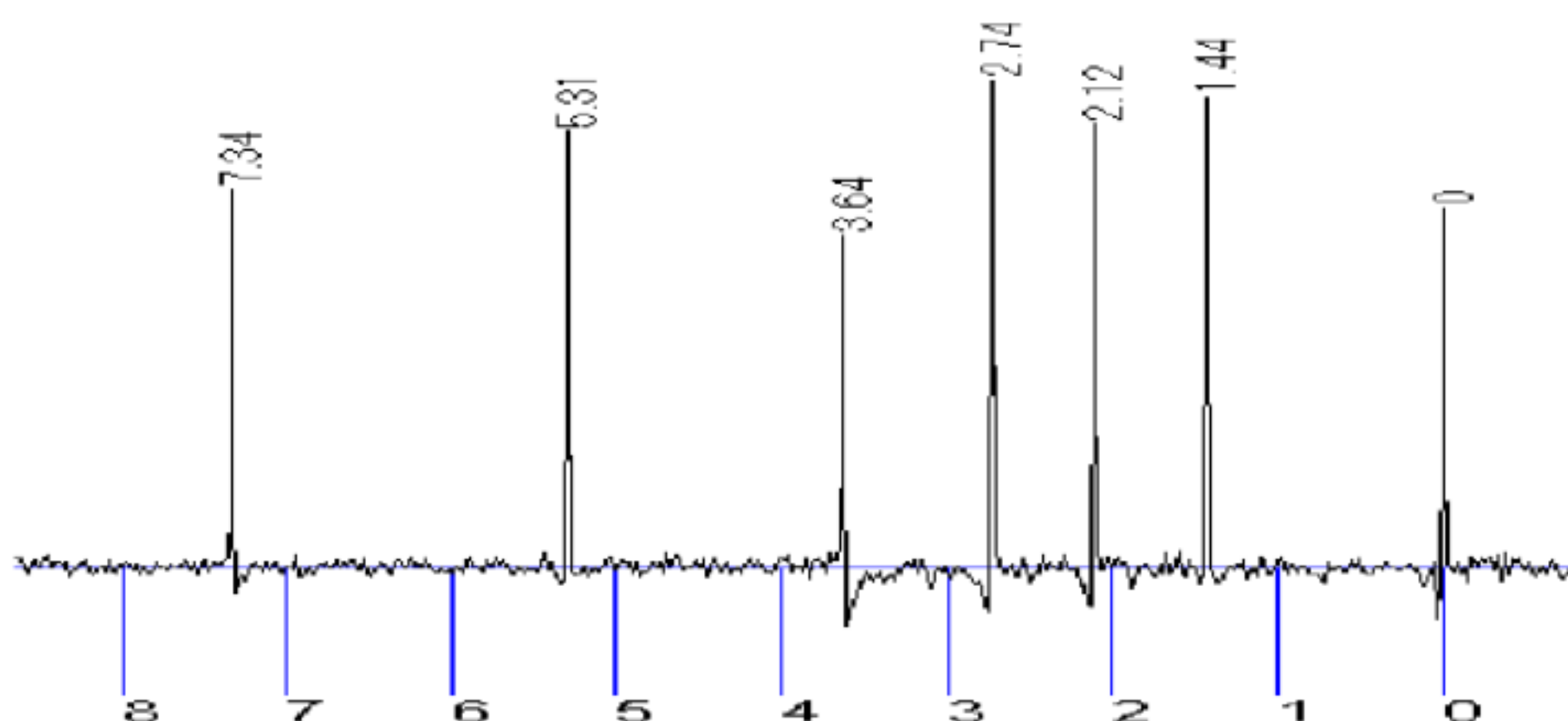
最后，给出三个基团的谱线积分图像：



同样可以看到，其积分值比例为：1:2.4:3.96，接近于理论值 1:2:3。

§ 3. 3. 标准样品

标准样品的共振谱如下图所示：



计算其余六种化合物的化学位移如下：

$$\delta_1 = 1.44 \times 60 \text{hz} = 86.4 \text{hz}$$

$$\delta_2 = 2.12 \times 60 \text{hz} = 127.2 \text{hz}$$

$$\delta_3 = 2.14 \times 60 \text{hz} = 128.4 \text{hz}$$

$$\delta_4 = 3.64 \times 60 \text{hz} = 218.4 \text{hz}$$

$$\delta_5 = 5.31 \times 60 \text{hz} = 318.6 \text{hz}$$

$$\delta_6 = 7.34 \times 60 \text{hz} = 440.4 \text{hz}$$

§ 4. 注意事项

高分辨核磁共振仪是一台精密仪器，操作时应该十分小心。样品管放入磁场以前，先要放入量规孔中，调整好转子下沿与样品管底部的距离，确保样品进入磁场均匀区内。因为量规孔较小，而样品管壁又很薄，所以将样品管插入量规孔时要细心，以免样品管破损。

§ 5. 思考题

§ 5. 1 何谓化学位移和耦合常数？怎样从所画的共振谱上求出这两个参数？

由于同一个分子中，不同的原子核往往处于不同的化学环境中，因为电子云的分布是不同的，这对于氢这种核外电子数较少的原子尤为明显，在这种情况下，会使得他们在外加磁场的感应下产生不同的对抗磁场，进而对外磁场起到不同的屏蔽作用，会令最后的共振频率出现一定的偏移，由于是化学环境造成的，因而称为化学位移。

具体的计算方法见前面数据处理过程。

§ 5. 2 调整核磁共振谱时，如何判断相位与分辨率调整得正确与否？

首先，我们来说明一下该仪器的测量原理。该共振谱线是利用扫场，将磁场强度折合成频率被记录下来。而分辨率的提高主要是通过改变扫描速度和采样点精度来决定的。在实验

中，这取得是一个常数值。

调节过程中一个主要的依据是最右边的峰位于零值处，在这个的基础上，调节相位与磁场，使得共振峰的峰值正向最大处，即可认为调节合适。

§ 5.3 为什么在高分辨率下含痕量酸的乙醇的 OH 一峰是单峰和 CH₂ 峰是四重峰?为什么在很纯的乙醇时， OH 一峰变成三重峰，而 CH₂ 一峰则分裂成八个峰?

首先介绍纯乙醇的时候，由于每个基团会和旁边的基团发生自旋耦合效应，并符合 $(n+1)$ 律。OH 与 CH₂ 自旋耦合，故而出现 $(2+1)=3$ 个峰，而 CH₂ 与 OH 和 CH₃ 都耦合，故而出现 $(1+1) \times (3+1)=8$ 个峰

而在样品中含有少量痕量酸时，酸根离子以杂质的形式散布在氢核的周围，加强了自旋-晶格相互作用，造成能量交换速度加快，使 OH 基团峰变成单峰，OH 和 CH₂ 基团之间的峰的分裂不再遵守 $(n+1)$ 律。故而 OH 只有单峰，CH₂ 只有四重峰。

具体的计算前面数据处理的过程中都已经进行了详细的说明。