

核磁共振原理及其应用

王 逗

1946年以美国物理学家布洛赫(F.Bloch)和普舍尔(E.M.Purcell)为首的两个小组几乎在同一时间,用不同的方法各自独立地发现了物质的核磁共振(NMR)现象,后来两人合作制造了世界上第一台核磁共振谱仪。1952年他们二人因此获得了诺贝尔物理奖。所谓核磁共振是根据处在某个静磁场中的物质原子核系统受到相应频率的电磁波作用时,在它们的磁能级间产生共振跃迁的原理而采取的一种新技术。核磁共振技术自创始以来经过了60年代连续波谱仪的大发展时代,以及70年代的脉冲傅里叶变换核磁共振和核磁双共振时代,近年来发展的多核NMR,多脉冲NMR,二维NMR和固体NMR在理论和实践上都取得了迅速发展。

目前,核磁共振已成为鉴定化合物结构和研究化学动力学的极为重要的方法。因此,在有机化学、生物化学、药物化学和化学工业、石油工业、橡胶工业、食品工业、医药工业等方面得到了广泛的应用。

一、核磁共振基本原理

原子核的角动量通常称为核的自旋,是原子核的一个重要特性。由于原子核由质子和中子组成,质子和中子是具有自旋为1/2的粒子,它们在核内还有相对运动,因而具有相应的轨道角动量。所有核子的轨道角动量和自旋角动量的矢量和就是原子核的自旋。原子核自旋角动量 P_I ,遵循量子力学的角动量规则,它的大小为:

$$P_I = \sqrt{I(I+1)}\hbar \quad I \text{ 为整数或半整数}$$

I 是核自旋量子数。原子核自旋在空间给定 Z 方向上的投影 P_{Iz} 为:

$$P_{Iz} = m_I \hbar, m_I = I, I-1, \dots, -I+1, -I$$

其中 m_I 叫磁量子数。实验发现,所有基态的原子核的自旋都满足下面的规律:偶 A 核的自旋为整数,其中,偶偶核(质子数和中子数都是偶数)的自旋都为零;奇 A 核的自旋都是半整数。核子是费米子,因此,核子数 A 为偶数的原子核是玻色子,遵循玻色—爱因斯坦统计;核子数 A 为奇数的原子核是费米子,遵守费米—狄拉克统计。

原子核磁矩 原子核是一个带电的系统,而且

有自旋,所以应该具有磁矩。和原子磁矩相似,原子核磁矩 μ 和原子核角动量 P_I 有关系式:

$$\mu = \mu_N g_I \sqrt{I(I+1)}$$

$$\mu_z = m_I \mu_N g_I$$

其中, g_I 称为原子核的朗德因子, $\mu_N = e \hbar / (2m_p) = 5.0508 \times 10^{-27} \text{ J/T}$,称作核磁子。质子质量 m_p 比电子质量 m_e 大1836倍,所以核磁子比玻尔磁子小1836倍,可见原子核的磁相互作用比电子的磁相互作用弱得多。这个弱的相互作用正是原子光谱的超精细结构的来源。

核磁共振 由于原子核具有磁矩,当将被测样品放在外磁场 B_0 中,则与磁场相互作用而获得附加的能量。

$$W = -\mu \cdot B_0 = -m_I \mu_N g_I B_0$$

m_I 有 $2I+1$ 取值,即能级分裂成 $2I+1$ 个子能级,根据选择定则 $\Delta m_I = \pm 1$,两相邻子能级间可以发生跃迁,跃迁能量:

$$\Delta E = \mu_N g_I B_0$$

若其能级差 ΔE 与垂直于磁场方向上,频率为 ν 的电磁波光子的能量相等,则处在不同能级上的磁性核发生受激跃迁,由于处在低能级上的核略多于处在高能级上的核,故其净结果是低能级的核吸收了电磁波的能量 $h\nu$ 跃迁到高能级上,这就是核磁共振吸收。

该频率 $\nu = \mu_N g_I B_0 / h$ 称为共振频率

二、核磁共振技术的应用

化学位移 在分子中,磁核周围都有电子包围,电子绕核运动形成电子云。在静磁场 B_0 作用时,核

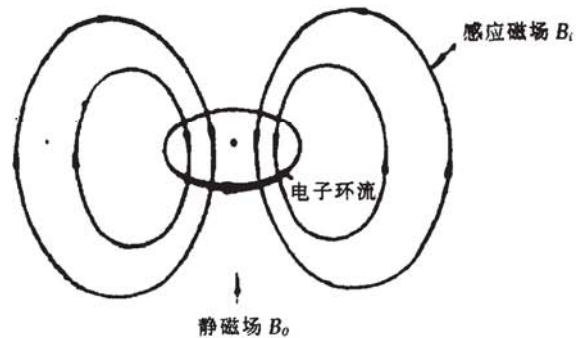


图1 孤立氢原子 H^1 的核外电子的抗磁屏蔽

外电子云感应出电子环流,因此产生一个与 B_0 大小成正比,方向相反的感应磁场 B_1 ,如图 1 所示。这时磁核实际所受的磁场强度为 B_0' :

$$B_0' = B_0 - B_1 = (1 - \sigma)B_0$$

式中 σ 称为屏蔽常数,它是特定原子核所处化学环境的反映。

因为原子核不是“裸”核,分子中的核是由电子包围着的,即处于一定的“分子环境”又称“化学环境”中。同一种核,处于相同的静磁场中,由于自旋核所处的化学环境不同,核所受实际磁场强度不同,核磁共振频率就不同。这种由于化学环境不同引起的核磁共振频率发生偏移的现象称为化学位移(δ)。这种化学位移成为不同化学集团的“指纹”,使有可能从核磁共振谱中得到有关分子结构的信息。

应用氢谱解析结构 核磁共振是有机化合物结构鉴定的一个重要手段,例如用 $C_7H_{16}O_3$ 的 1H -NMR 谱,可推断其结构式(图 2)。 $\delta=1.2$ 附加的峰为 CH_3CH_2- 基的甲基峰,被邻接 $-CH_2-$ 裂分为三重峰。 $\delta=3.6$ 峰为与氧相连的亚甲基峰,移向低场,同时被邻接的甲基裂分为四重峰。更低场的 $\delta=5.2$ 峰为单峰,说明无氢核耦合,再由峰面积比 9:6:1 和化学位移判断,应是与 3 个氧相连的次甲基峰,因此推断此化合物为 $(CH_3CH_2O)_3CH$ 。

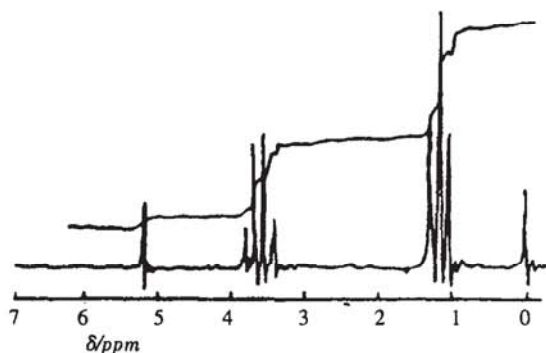


图 2 $C_7H_{16}O_3$ 1H -NMR 谱

核磁共振计算机断层照相设备(NMR-CT)其基本原理:就是利用核磁共振技术测量人体组织中的氢核密度,由于正常组织和病变组织中氢核密度有明显差别,于是就可诊断脏器病变情况。它比 X 射线断层照相有明显的优点,对软组织也灵敏,且由于它对 1H , ^{13}C , ^{17}O , ^{15}N 和 ^{31}P 等原子核以及由它们组成的分子、离子和化学基等化学物质灵敏,所以能得到说明功能和代谢过程等的生理生化信息。因此对

疾病的临床诊断和病理研究有很大意义。

磁共振技术不仅在物理、化学、材料科学等方面有广泛应用,在近代医学技术中也得到了重要应用。但它主要应用于鉴定化合物结构和研究化学动力学等方面。以前,高分辨核磁共振局限于测定液态样品,这是因为固体试样中邻近磁性核之间的磁偶极间相互作用可使固体的核磁共振谱线比液体样品的谱线宽几个数量级,致使化学位移、自旋耦合分裂的精细结构全淹没了。因此,消除偶极加宽,提高分辨率是核磁共振技术发展的关键。

目前,已研制出固体高分辨核磁共振波谱仪,并已商品化,这使得核磁共振的应用又有了新的发展。

(西安市西北大学物理系基地班 710069)

科苑快讯

储存化学和放射性
物质的生态洁净容器

乌克兰第聂伯罗彼得罗夫

斯克州科学家研制成生态上洁净的容器,它可以储存化学和放射性物质以及用过的核燃料,目前正在尼科波尔铁合金厂对新型容器进行试验。这种容器用冶金生产废料制成,第聂伯罗彼得罗夫斯克州科学家在制作该容器时采用石熔化新工艺。在冶炼矿石时形成的残渣通过高温处理获得生态上纯净类似玄武岩的材料,它耐受化学物质和机械作用。负责这项计划的亚历山大·季莫费耶夫指出,产生研制新容器的想法旨在尽快结束化学和放射性废料在乌克兰境内大范围流散,大量化学和放射性废料被堆放在企业仓库内。研制者指出,化学和放射性废料可以在这些容器内安全储存至少 700 年,而现在有害物质被储存在钢筋混凝土容器内,储存年限不超过 10 年。

主要专家之一的阿列克谢·亚洛沃伊指出,该容器不仅能用来储存有害废料,而且能安全运输危险废料,因此我们将对容器在非常严格的情形下进行认真试验,包括在事故情况下进行试验。

专家们声称,利用废料制作容器在经济上是有益处的,而且新工艺能帮助冶金工作者解决生态问题。例如可以使企业摆脱数以百万吨的废料,因为大量废料会占用不小的场地,对周围环境产生负面影响。只要订单一到,他们就准备批量生产新型容器,容器尺寸可由使用者自定。

(周道其译自《乌克兰新闻时报》2004/10/17)