

# 第一章 物质的结构



## 学习目标

1. 掌握:卢瑟福的 $\alpha$ 粒子散射实验的现象及重要意义;玻尔理论的基本假设;原子核结构。
2. 熟悉:核外电子结构。
3. 了解:核磁矩在外磁场中的进动;磁共振现象及核自旋弛豫;磁共振现象的医学应用。

## 第一节 原子结构

### 一、揭示原子结构的实验基础

在 20 世纪初,从实验事实已经知道电子是一切原子的组成部分。但物质通常是中性的,足见原子中还有带正电的部分。又从电子的荷质比( $e/m$ )的测量,知道电子的质量比整个原子的质量要小得多,当时已经知道一个电子的质量差不多是氢原子质量的  $1/2000$ 。这些实验结果和当时的经典理论是考虑原子结构模型的基础。

#### (一) $\alpha$ 粒子的散射实验

$\alpha$  粒子是放射性物体中发射出来的快速粒子,它具有氦原子那样的质量,是电子质量的 7300 倍。 $\alpha$  粒子带两个单位的正电荷,后来证明它就是氦原子核。

汤姆逊在 1904 年提出过一个原子结构模型,为了验证这个模型,卢瑟福等进行了  $\alpha$  粒子散射实验,在 1909 年观察到一个重要现象,就是  $\alpha$  粒子受铂的薄膜散射时,绝大多数平均只有  $2^\circ \sim 3^\circ$  的偏转,但有  $1/8000$  的  $\alpha$  粒子偏转大于  $90^\circ$ ,其中有接近  $180^\circ$  的。

$\alpha$  粒子散射实验所用仪器的布置大致如图 1-1 所示。R 为被一铅块包围的  $\alpha$  粒子源,发射的  $\alpha$  粒子经一细的通道后,形成一束射线,打在铂的薄膜 F 上。有一放大镜 M,带着一片荧光屏 S,可以转到不同的方向对散射的  $\alpha$  粒子进行观察。荧光屏是由玻璃片上涂荧光物硫化锌制成的,

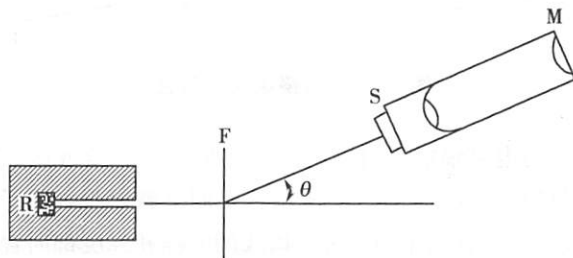


图 1-1 观测  $\alpha$  粒子散射的仪器装置示意图



使用时把有硫化锌一面向着散射物 F。当被散射的  $\alpha$  粒子打在荧光屏上,就会发生微弱的闪光。通过放大镜观察闪光即可记下某一时间内在某个  $\theta$  方向散射的  $\alpha$  粒子数。为了避免  $\alpha$  粒子与空气分子的碰撞,从  $\alpha$  粒子源到荧光屏这段路程是在真空中的。

汤姆逊模型不能说明实验中大角散射的事实,卢瑟福在 1911 年提出另一个模型。他设想原子中带正电部分很小,电子在带正电部分的外边。这样, $\alpha$  粒子接近原子时,它受电子的作用引起运动的改变不大,而它受正电体的作用就不同了,此时正电体很小, $\alpha$  粒子进了原子区域,但还在正电体之外,整个正电体对它起作用。因此受正电体的作用力为

$$F = \frac{2Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r^2}$$

其中, $e$  为电子的电量; $Z$  为原子序数; $\epsilon_0$  为真空中的介电常数; $r$  为  $\alpha$  粒子与正电体的距离。

由于正电体很小,所以  $r$  可以很小,因而所受的力可以很大,因此就能产生大角散射,如图 1-2 所示。卢瑟福还提出了可以由实验验证的理论。按照他的理论,从实验观察到的散射角可以推算出带正电体的大小为  $10^{-15} \sim 10^{-14} \text{ m}$ ,而原子半径是  $10^{-10} \text{ m}$ ,所以称为原子核(atomic nucleus)。他提出的原子模型因而称核式模型。

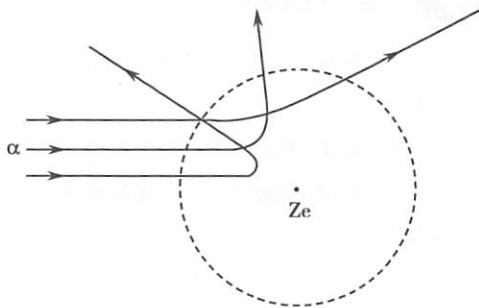


图 1-2  $\alpha$  粒子在原子核式模型中的散射

## (二) 氢原子光谱的实验规律

原子的核式模型建立,只肯定了原子核的存在,但还不知道原子核外边的电子的具体情况,需要进一步研究。在这方面的发展中,光谱的观察提供了很多资料,这些资料是关于原子核外结构知识的重要源泉。

光谱是电磁辐射(不论在可见区或在可见区以外)的波长成分和强度分布的记录;有时只是波长成分的记录。用光谱仪可以把光按波长展开,把不同成分的强度记录下来,或把按波长展开后的光谱摄成相片,后一种光谱仪称为摄谱仪。光谱仪用棱镜或光栅作为分光器,有各种不同的设计。例如图 1-3 是一种棱镜摄谱仪的示意图。光源 I 所发的光经透镜  $L_3$  会聚在摄谱仪的光缝 S 上,一部分进入摄谱仪,经会聚透镜  $L_1$  后,成为平行光线,落在棱镜的一个面上,穿过棱镜后,不同波长的光线以不同的偏转角射出,经过透镜  $L_2$  再成为会聚光线。不同波长的光线会聚在相片 P 上的不同点,在 P 上形成一系列 S 的实像。S 是一条狭缝,所以这些实像是细线。摄成的光谱相片,可以进行测量。谱线的位置决定于波长,可以把一个已知波长的光谱和待测的光谱并排地摄在相片上,测出两光谱的谱线位置进行比较,从而测定各线的波长。从相片上谱线的浓度也可以定出光谱各成分的强度。

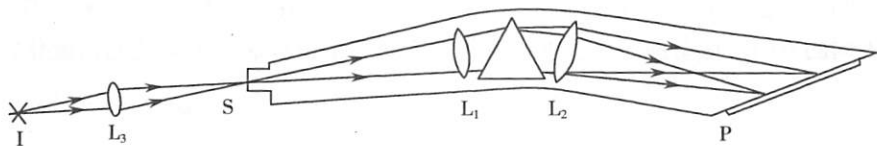


图 1-3 棱镜摄谱仪示意图

原子光谱是原子发射的电磁辐射(包括红外区,可见光区和紫外区)强度随着波长的分布。从氢气放电管可以获得氢原子光谱,如图 1-4 所示。人们早就发现氢原子光谱在可见区和近紫外区有好多条谱线,构成一个很有规律的系统。谱线的间隔和强度都向着短波方向递减。

在 1885 年从某些星体的光谱中观察到的氢光谱线已达 14 条。同年,巴耳末发现这些谱线的波长可以纳入下列简单的关系中



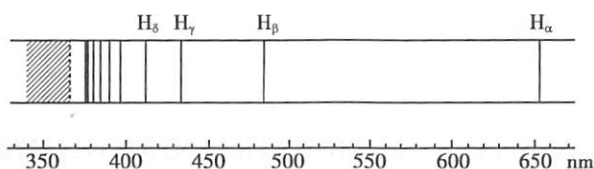


图 1-4 氢原子光谱的巴耳末线系及其系限外的连续光谱

$$\lambda = B \frac{n^2}{n^2 - 4} \quad n = 3, 4, 5, \dots$$

式中常数  $B = 364.56 \text{ nm}$ 。后人称这一公式为巴耳末公式,它所表达的一组谱线称作巴耳末系。

如果令  $\tilde{\nu} = \frac{1}{\lambda}$ ,  $\tilde{\nu}$  称波数,巴耳末公式可改列如下:

$$\tilde{\nu} = \frac{1}{\lambda} = \frac{1}{B} \frac{n^2 - 4}{n^2} = \frac{4}{B} \left( \frac{1}{2^2} - \frac{1}{n^2} \right) \quad n = 3, 4, 5, \dots$$

或

$$\tilde{\nu} = R_H \left( \frac{1}{2^2} - \frac{1}{n^2} \right) \quad n = 3, 4, 5, \dots$$

式中的常数  $R_H = \frac{4}{B}$ , 称里德伯常数。从氢光谱的更精密测量,获得

$$R_H = 1.0967758 \times 10^7 \text{ m}^{-1}$$

氢原子光谱的其他谱线系也先后被发现,一个在紫外区,由赖曼发现;还有 3 个在红外区,分别由帕邢、布喇开、普丰特发现。这些谱线系也可用一个通式表达为:

$$\tilde{\nu} = R_H \left( \frac{1}{k^2} - \frac{1}{n^2} \right) \quad (1-1)$$

式(1-1)中,  $k = 1, 2, 3, \dots$ ; 对每一个  $k$ ,  $n = k+1, k+2, k+3, \dots$ , 构成一个谱线系。

上述各式虽然都是由实验得出的经验公式,但这些公式都准确地描述了原子光谱的规律性,这也说明原子光谱反映了原子内部结构的规律性。所以氢原子光谱的实验规律成为探索原子结构的重要资料,它对于原子结构理论的发展起了很大的作用。

## 二、玻尔的原子模型

自从 1911 年原子的核式结构证明后,人们了解到半径约为  $10^{-10} \text{ m}$  的原子中有 1 个带正电的核,它的半径是  $10^{-15} \text{ m}$  的数量级。但原子是中性的,从而推想原子核之外必定还有带负电的结构,这样就很自然地想到有带负电的电子围绕着原子核运动,电子活动区域的半径应该是  $10^{-10} \text{ m}$  的数量级。在这样一个原子模型的基础上,玻尔在 1913 年发展了氢原子的理论。

### (一) 玻尔假设

按照量子理论,光能量总是一个单元的整倍数,而每一单元(称为光量子)是  $h\nu$ , 这里  $\nu$  是光的频率,  $h$  为普朗克常数,  $h = 6.626 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$ 。

1913 年,玻尔根据量子理论对氢光谱的经验公式(1-1)进行了研究。用  $hc$  乘以式(1-1)就得到

$$hc\tilde{\nu} = h\nu = \frac{hcR_H}{k^2} - \frac{hcR_H}{n^2} \quad (1-2)$$

式(1-2)显示出清楚的物理意义。左边是发出光的能量,右边两项也必然是能量,而且应该是原子辐射前后的能量之差。如果原子在辐射前的能量是  $E_2$ , 经辐射,它的能量变成  $E_1$  ( $E_1 < E_2$ ), 那么放出的能量:

$$h\nu = E_2 - E_1 \quad (1-3)$$



如果原子的能量仍采用负值,用式(1-3)与式(1-2)比较可以得到这样的简单关系:

$$E = -\frac{hcR_H}{n^2} \quad (1-4)$$

$n$  是整数,式(1-4)所代表的原子能量只能具有一系列的一定数值,这些数值是彼此分隔的,不能连续变化。

考虑电子在原子核外做圆周运动的情况。由于氢核的质量是电子质量的 1836 倍,所以在运动过程中可近似认为原子核不动。电子绕原子核运动的向心力为原子核对电子的库仑引力,即:

$$\frac{mv^2}{r} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Ze^2}{r^2} \quad (1-5)$$

其中,  $m$  为电子的质量,  $v$  为电子的速度。由此可得电子的动能:

$$\frac{1}{2}mv^2 = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Ze^2}{2r}$$

体系的势能:

$$U = K - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Ze^2}{r}$$

式中  $K$  是  $r=\infty$  时的势能,它的数值可以随意选定。如果把  $r=\infty$  时的势能定为零,则

$$U = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Ze^2}{r}$$

原子的能量等于(原子核的动能等于零):

$$E = \frac{1}{2}mv^2 + U = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Ze^2}{2r} - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Ze^2}{r} = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Ze^2}{2r} \quad (1-6)$$

这里能量出现负值是由于把  $r=\infty$  时的势能定为零的结果。这不是必须这样做的,但这样可使公式最简单。由式(1-6)可见,  $r$  越大时  $E$  越大(绝对值越小),半径大的轨道代表大能量。式(1-6)只表示了  $E$  和  $r$  的关系,对  $r$  值乃至对  $E$  值,没有其他任何限制。

由式(1-4)和式(1-6)两式可得

$$r = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{n^2 Ze^2}{2hcR_H} \quad (1-7)$$

由式(1-7)可知与能量联系电子轨道也是分隔的,它的半径有一定数值,不能连续变化。

以上说明从实验事实推知:①氢原子中的电子只能在一定大小的、彼此分隔的一系列轨道上运动;电子在每一这样的轨道运动时,原子具有一定的能量。②如果氢原子中的电子从一个大轨道上运动跳到小轨道上运动,原子的能量就从大变小,多余的能量就放出成为 1 个光子的能量,如式(1-3)所示。

根据上述考虑,波尔提出了两个基本假定。

第一,在原子内部存在一系列稳定的能量状态  $E_1, E_2, E_3, \dots$ , 当原子处在任一稳定能态时,电子绕原子核做圆周运动,虽有向心加速度,也不向外辐射能量。而且,只有当电子的角动量  $p_\varphi$  等于  $\eta$  整数倍的那些轨道才是可能的,即

$$p_\varphi = mvr = n\hbar \quad (1-8)$$

式(1-8)中  $n=1, 2, 3, \dots$ , 称为量子数,  $\hbar = \frac{h}{2\pi}$ 。式(1-8)称为波尔的量子化条件。

第二,当原子从能量状态  $E_n$  跃迁到能量状态  $E_k$  时,它将发射(或吸收)一个单色的光子,其频率由式(1-9)决定

$$\nu = \frac{E_n - E_k}{h} \quad (1-9)$$

式(1-9)称为波尔的频率条件。



玻尔的量子假定可用图 1-5 表示。当原子处在稳定状态  $E_1, E_2, E_3 \cdots$  时,不向外辐射能量。当原子从低能态向高能态跃迁时,必须吸收光子才能实现。相反,原子从高能态向低能态跃迁时,将辐射出光子。

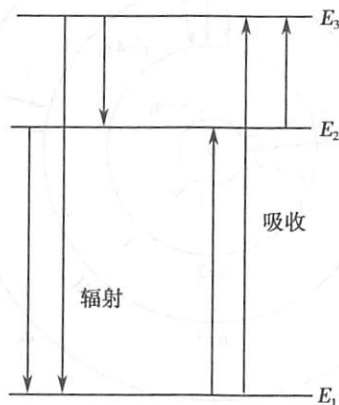


图 1-5 原子状态间的跃迁

## (二) 氢原子的波尔理论、原子能级

玻尔的假定是否正确,即原子内部的规律性是否就像玻尔假定那样,需进一步证明。因此,必须在假定基础上建立理论,去解释原子光谱的实验规律。

式(1-8)与式(1-5)联立消去速度  $v$ ,可得电子运动的轨道半径

$$r_n = 4\pi\epsilon_0 \frac{n^2 \hbar^2}{mZe^2} \quad (1-10)$$

对于  $Z=1$  的氢原子,在  $n=1$  时,  $r_1 = 4\pi\epsilon_0 \frac{\hbar^2}{mZe^2}$  称为第一轨道半径,通常用  $a_1$  表示。当  $n=2, 3, 4, \cdots$  时,电子的轨道半径分别为  $r_2 = 4a_1, r_3 = 9a_1, r_4 = 16a_1, \cdots$ , 电子的轨道半径只能取如此一系列的不连续值。

下面再计算与每一个圆形轨道相对应的原子的总能量。为此将式(1-10)代入式(1-6)得

$$E_n = -\frac{1}{(4\pi\epsilon_0)^2} \frac{m(Ze^2)^2}{2n^2 \hbar^2}, n=1, 2, 3, \cdots \quad (1-11)$$

$E_n$  是氢原子的内部能量,式(1-11)表示能量的数值是分隔的。电子在不连续的轨道上运动,原子所具有的能量也不是连续的,这种不连续的能量状态称为原子的能级(energy level)。现在我们把式(1-10)表示的可能轨道和式(1-11)表示的可能能量用图 1-6 和图 1-7 表示出来。图 1-7 中每一条横线代表一个能级,横线之间的距离表示能级的间隔,即能量的差别。两图中每一能级与轨道的对应关系以同一量子数  $n$  表示出来。由推得的公式可知,轨道半径与  $n^2$  成正比,而能量  $E$  的绝对值与  $n^2$  成反比。由式(1-11)看出,能量仅是量子数  $n$  的函数,当  $n \rightarrow \infty$  时,  $r \rightarrow \infty$  [见式(1-10)], 而  $E \rightarrow 0$ ; 当原子处于  $n=1$  的状态时,能量最低,也最稳定,称为基态(ground state);  $n=2$  的能量状态称第一激发态(excitation state),  $n=3$  的能量状态称第二激发态,等。处于激发态的原子不太稳定,容易跃迁到低激发态或基态。邻近轨道的间距随  $n$  的增加而增加,而邻近能级的间隔随  $n$  的增加而渐减,趋近于零。

求得氢原子的能量后,将式(1-11)代入式(1-9),求出波数的公式如下:

$$\bar{\nu} = \frac{E_n - E_k}{hc} = \frac{2\pi^2 m (Ze^2)^2}{(4\pi\epsilon_0)^2 h^3 c} \left( \frac{1}{k^2} - \frac{1}{n^2} \right) \quad (1-12)$$

与式(1-1)比较得知德伯常数

$$R_H = \frac{2\pi^2 me^4}{(4\pi\epsilon_0)^2 h^3 c} = 1.097373 \times 10^7 \text{ m}^{-1}$$



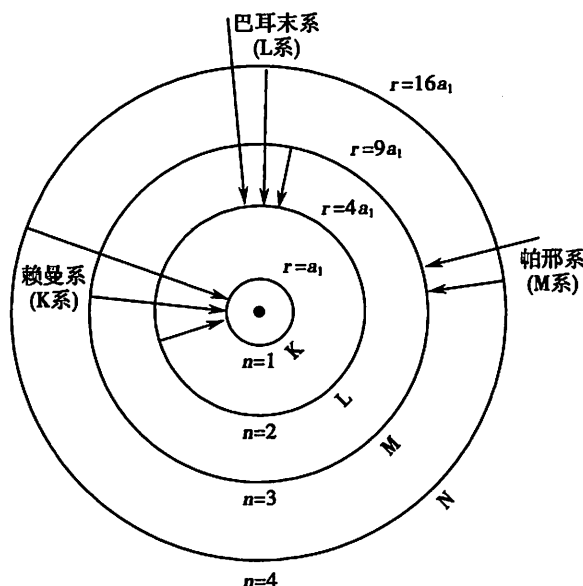


图 1-6 氢原子的电子轨道

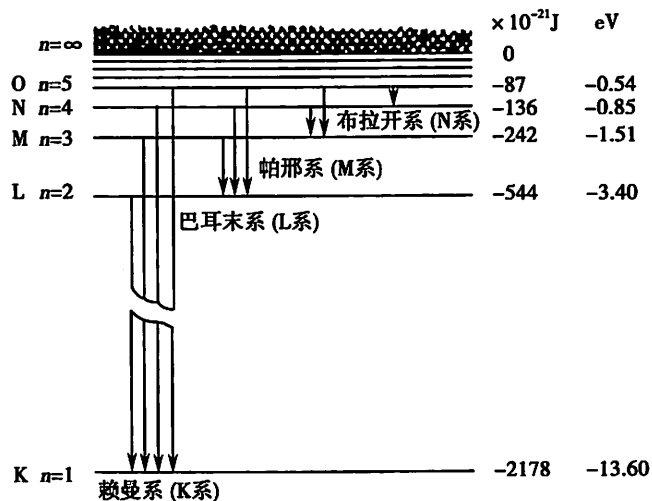


图 1-7 氢原子的能级

这与实验所得的  $R_H = 1.0967758 \times 10^7 \text{ m}^{-1}$  值符合较好。对于赖曼系  $k=1, n=2, 3, 4, \dots$ , 就是说, 当氢原子从  $n=2, 3, 4, \dots$  各个能级跃迁到  $n=1$  的能级时辐射出赖曼系的各条谱线。应用玻尔理论所得的式(1-12)算出的氢原子光谱的波数与实验测得值符合较好, 这说明玻尔理论在解释氢原子光谱的实验规律方面是非常成功的。反过来也说明玻尔假定真实地反映了氢原子的内部情况。

必须了解, 在图 1-6 上画出的那些轨道是可能的轨道, 在图 1-7 上表示的那些能级是可能的能级。在任何时刻, 一个原子中实现的只是一个轨道的电子运动, 这原子只具有与这运动对应的一个数值的能量, 也就只是一个能级。电子从某一轨道跳到另一轨道的跃迁, 也可以说原子从前一状态跃迁到后一状态。在进行实验时, 实际观察的是大量原子。各种轨道的电子运动可以在不同的原子中分别实现, 相应的各种能级在不同的原子上同时存在, 各种轨道间, 也就是对应的各种能级间的跃迁也可以在不同的原子中发生。况且观察总是持续一段时间, 因此各种能级间的跃迁都可以观察到。这就是说, 各种光谱线看起来是同时出现的。

在两个图中都画出了各种谱线系的跃迁。从能级图可以看到各种谱线系的能级跃迁间距的差别, 跃迁间距大, 所发光的波长就短。这说明为什么这些谱线系落在光谱的不同区域。在

同一谱线系中,也是跃迁的能级间隔越大,谱线的波长越短,但随着跃迁间隔的增加,每次的增量逐渐减少,趋近于零。这说明为什么每一谱线系中谱线的间隔向着短波方向递减。

### 三、原子核外的电子结构

#### (一) 空间量子化

1. 主量子数  $n$  原子核外的电子云是分层排布的,电子壳层可用主量子数表示。主量子数  $n$  取 1, 2, 3, ... 时,相应的电子壳层也可用 K、L、M、N、O、P、Q 等符号表示。 $n$  愈大,说明电子距核愈远,原子能级愈高。因此,主量子数是决定原子能级的主要因素。

2. 角量子数  $l$  原子中的任何一个电子在原子核附近空间出现的几率大小是有规律的,因此,电子云的大小形状也是有规律的。

实验表明:处于同一电子壳层中的电子,由于电子间的相互作用,可以有几种不同的运动状态,其能量稍有不同。根据在同一电子壳层中电子所具有的能量及运动形式不同,又分成若干电子亚层,由角量子数  $l$  确定。在  $n$  确定后, $l$  可取 0, 1, 2, ...,  $(n-1)$ , 有  $n$  个不同的值。对应的电子亚层用 s、p、d、f、g、h 等符号来表示。

主量子数  $n$  是决定原子能级的重要因素,而角量子数  $l$  对应的 s、p、d、f、g、h 等对原子能级也有一定的影响。所以电子壳层(主量子数  $n$ )和亚层(角量子数  $l$ )决定了原子所具有的能量,即原子能级。

3. 磁量子数  $m_l$  由于原子是立体的,各种轨道平面的空间应有一定的取向。根据量子力学理论,原子轨道平面空间的可能取向也是不连续的。在角量子数  $l$  确定后,其量子轨道平面可有  $(2l+1)$  个不同的取向,这些轨道的量子数用  $m_l$  表示。

$$m_l = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm l$$

4. 自旋量子数  $m_s$  电子绕原子核运动与地球绕太阳运动相似,除公转外还有自转,称为电子自旋。电子自旋有两个不同的取向,或者说电子有两种自旋状态,其自旋方向相反。通常由向上箭头“ $\uparrow$ ”及向下箭头“ $\downarrow$ ”表示。

电子的自旋状态由自旋量子数  $m_s$  决定,自旋量子数可取  $m_s = \pm \frac{1}{2}$ 。

由以上所述可知,绕原子核运动的电子都可用 4 个量子数( $n, l, m_l, m_s$ )来描述它们所处的状态。同样,这 4 个量子数确定后便可知道电子所处的状态,即电子轨道的大小、形状,轨道平面在空间的取向和电子的自旋方向。

#### (二) 电子的壳层结构

对于多电子的原子来说,核外电子运动较为复杂。但根据泡利不相容原理,在同一原子中,不能有两个或两个以上的电子具有完全相同的量子数( $n, l, m_l, m_s$ ),也就是说一个量子态最多只能容纳 1 个电子。因此,原子有多少个电子,就有多少个量子态被占据。原子系统的量子态分为许多层,每层都有许多量子态,可以容纳许多电子,所以称为电子壳层。主量子数  $n=1$  的壳层称为第一主壳层(K 壳层), $n=2$  的壳层称为第二主壳层(L 壳层)。以此类推,每个壳层又分为许多次壳层(亚层),每一亚层又应有  $2(2l+1)$  个不同的量子态,即最多容纳  $2(2l+1)$  个电子,这一规律可把电子壳层容纳的最多电子数计算出来。主量子数为  $n$  的壳层中,可容纳的最多电子数:

$$N_n = \sum_{l=0}^{n-1} 2(2l+1) = 2n^2 \quad (1-13)$$

如果原子中的某个电子处在主量子数  $n=3$ ,角量子数  $l=2$  的量子态上,则这个电子在 M 壳层的第 d 亚层上,通常称这种状态为 3d。同理,若电子所处的状态为 4s,则电子处在 N 壳层的第 s 亚层上,这个量子态的主量子数  $n=4$ ,角量子数  $l=0$ 。





### (三) 原子核外壳层电子的结合能

原子核对核外电子有很强的吸引力,离核最近的 K 层电子所受引力最大。显然,要从原子中移走 K 电子所需能量也最多;外层电子受核的引力较小,移走外层电子所需能量也较少。通常把移走原子中某壳层轨道电子所需要最小能量,称为该壳层电子在原子中的结合能(binding energy)。

原子能级是指电子与核结合成原子时能量的减少值,而结合能则表示将电子从原子中移走所需的最小能量。显然,原子能级是结合能的负值,它们的绝对值相等而符号相反。原子中结合能最大的 K 电子,其能级最低;而结合能较小的外层电子,能级则较高。

## 第二节 原子核结构

### 一、原子核组成

原子的性质是由它们原子核的构成,轨道电子的多少及排列方式决定的。

原子核包含两类基本粒子,质子(proton)和中子(neutron),质子和中子统称为核子(nucleon)。质子带有正电荷,中子不带电荷。由于电子带有负电荷,质子带有正电荷,且原子核内的质子数等于核外电子数,因此原子对外呈电中性。

一个原子可以用符号 ${}_Z^AX$ 来说明,其中 X 是元素的化学符号, A 是质量数(mass number),定义为核子(质子和中子)的数目, Z 是原子序数,即核内的质子数。原子以这种方式表示亦可称为核素(nuclide)。例如, ${}_1^1\text{H}$  代表氢原子或核素, ${}_2^4\text{He}$  代表氦原子或核素。

根据在核内中子数和质子数不同的比例,可以把原子分成以下几种类型:①同位素(isotope),有相同的质子数而中子数不同的原子;②同中子异核素,有相同的中子数而质子数不同的原子;③同量异位素(isobar),有相同的核子数而质子数不同的原子;④同质异能素(isomer),有相同的质子数和中子数,只是能量状态不同,例如, ${}_{54}^{131m}\text{Xe}$ (m 代表高激发态)是 ${}_{54}^{131}\text{Xe}$ 的同质异能素。

根据原子核的稳定性,可把原子核分为稳定的原子核和不稳定的放射性原子核。原子核的稳定性与核内质子数和中子数之间的比例有着密切的关系。对于较轻的核,中子与质子之比是 1:1,结果最稳定。随着原子序数的增加,该比值也增加,最高原子序数的核内质子数和中子数之比逐渐增加到近似为 1.3:10。

如果中子与质子之比略高于或低于稳定的比值,核一般是放射性的。

另外,根据核内质子数和中子数的奇偶性可以看出,偶偶核最稳定,稳定核素最多;其次是偶奇核和奇偶核;而奇奇核最不稳定,稳定核素最少。



### 知识拓展

#### 核 力

由于核中质子间的距离非常小,它们之间的库仑斥力很大,中子又不带电,因而必然存在一种很强的引力把所有核子结合在极小的空间里。这种力不是电磁力,也不是万有引力,而是一种新的力,这种核子之间存在的特殊引力称为核力(nuclear force)。核力使核子结合成原子核。核力具有下列重要性质:它是强相互作用力,比电磁力和万有引力大得多;它是短程力,作用距离为  $10^{-15}\text{m}$  的数量级;它具有饱和性,即每个核子只跟它相邻的核子间才有核力作用,且与核子是否带电无关。







## 知识拓展

## 原子核的密度

原子核接近于球形,所以通常用核半径来表示原子核的大小。但核半径并不是几何半径,而是指核力的作用范围或核内电荷分布的范围。测量结果表明,原子核半径  $R$  与核质量数  $A$  近似地有如下关系:

$$R=R_0 A^{\frac{1}{3}}$$

式中  $R_0$  为常量,通常取  $R_0=1.2\times 10^{-15}\text{m}$ 。如果把原子核看作球形,则原子核平均密度为

$$\rho=\frac{M}{V}=\frac{Au}{\frac{4}{3}\pi R_0^3 A}=\frac{1.66\times 10^{-27}\text{A}}{\frac{4}{3}\pi(1.2\times 10^{-15})^3 A}=2.3\times 10^{17}\text{kg/m}^3$$

其中  $M, V$  分别为原子核的质量和体积,  $u$  为原子质量单位,  $1u$  是  $1.6605566\times 10^{-27}\text{kg}$ 。可见原子核的密度是如此之大,假如存在和乒乓球大小的核物质,其质量将达到 20 多亿吨。这表明,一般物质内绝大部分空间都是空的。

## 二、原子核结合能

## (一) 几个有关的相对论公式

## 1. 质量与速度的关系

$$m=\frac{m_0}{\sqrt{1-\frac{v^2}{c^2}}} \quad (1-14)$$

这是相对论中质点质量的基本公式,其中  $m_0$  是静止质量,  $m$  是运动质量。可以看出,当  $v\ll c$  时,  $m=m_0$ 。

## 2. 动量与速度的关系

$$p=mv=\frac{m_0 v}{\sqrt{1-\frac{v^2}{c^2}}} \quad (1-15)$$

## 3. 质量与能量的关系 由于在相对论中,物体的质量随速度变化,因而物体受到的力

$$F=\frac{dp}{dt}=\frac{d}{dt}(mv)$$

当这个力作用在物体上时,理论证明可知物体获得的动能为

$$E_k=(m-m_0)c^2 \quad (1-16)$$

式(1-16)说明,物体的动能等于它在运动中质量的增加量乘以光速的平方。因为物体的总能量等于动能和静止能量之和,即  $E=E_k+m_0 c^2$ , 所以

$$E=mc^2 \quad (1-17)$$

由此可知,一个物体具有  $m$  的质量,必有  $E=mc^2$  的能量。质量和能量是不可分割的。当物体的质量改变了  $\Delta m$  时,必然伴随着增加或减少  $\Delta E=\Delta mc^2$  的能量。

## (二) 原子核结合能

如果把原子核的质量与构成原子核的核子( $Z$  个质子和  $N$  个中子)的静止质量总和加以比较,发现原子核的质量都小于组成它的核子质量之和,这个差值称为原子核的质量亏损(mass defect)。原子核的质量亏损为:

$$\Delta M=Zm_p+Nm_n-M(\frac{A}{2}X)=ZM(\frac{1}{2}H)+Nm_n-M(\frac{A}{2}X) \quad (1-18)$$

式(1-18)中,  $M(\frac{1}{2}H)$ 、 $m_n$ 、 $M(\frac{A}{2}X)$  分别为氢原子、中子和原子的质量。



与质量亏损  $\Delta M$  相联系的能量  $\Delta Mc^2$ , 表示这些自由状态的单个核子结合成原子核时所释放出来的能量, 称为原子核的结合能, 用符号  $E_B$  表示。

一个原子的质量单位(1u)是  $1.6605566 \times 10^{-27} \text{ kg}$ , 根据质能关系式, 与此相联系的能量为  $(1u)c^2 = (1.6605566 \times 10^{-27}) \times (2.99792 \times 10^8)^2 \text{ J} = 1.649224 \times 10^{-10} \text{ J} = 931 \text{ MeV}$

在上式推导过程中, 取  $1 \text{ eV} = 1.6021892 \times 10^{-19} \text{ J}$ , 由以上结果可知原子核的结合能  $E_B$  的数值为

$$E_B = [ZM({}_1^1\text{H}) + Nm_n - M({}_Z^AX)] \times 931 \text{ MeV} \quad (1-19)$$

$E_B$  也可以这样来理解, 如果将一个原子核拆散, 使组成它的那些核子成为自由状态的核子, 外界必然作数量等于  $E_B$  能量的功。

显然, 结合能愈大, 核子结合成原子核时放出的能量也愈大, 核的结合状态就愈紧密, 相应地要拆散这个核就愈困难。如果把原子核的结合能除此核内的总核子数  $A$ , 就得到每个核子的平均结合能(specific binding energy), 它表示从核内取出 1 个核子平均所需从外界获得的能量。它的数值等于原子核的结合能与核内的总核子数  $A$  的比值。以  $E_b$  表示, 即

$$E_b = \frac{E_B}{A} = \frac{\Delta Mc^2}{A} \quad (1-20)$$



### 知识拓展

#### 原子能的利用

实验表明: 对于  $A < 20$  的轻核区, 平均结合能随  $A$  的增加而迅速增加。对于中等质量的核 ( $A = 40 \sim 100$ ), 平均结合能最大, 几乎是一常量,  $E_b \approx 8.6 \text{ MeV}$ 。对于重核区 ( $A > 120$ ), 平均结合能开始明显减小, 这说明中等质量的核最稳定。凡是平均结合能小的原子核转变成平均结合能大的原子核时都能释放能量, 因此轻核聚变和重核裂变时可释放出大量的能量。

### 三、原子核能级

核的能量像原子那样是量子化的。这就是说, 核只能够存在于一些离散的状态, 每一个状态具有确定的能量。当一个核发生从高能级到低能级跃迁时, 所发出的光子一般在电磁波谱的  $\gamma$  射线区内。

### 四、原子核自旋与核磁矩

1. 原子核的自旋 原子核具有一定的质量和大小, 故可将其看作球体。同电子一样, 大多数原子核具有自旋特性。原子核自旋情况由核的自旋量子数(spin quantum number)  $I$  来表征, 由于  $I$  是原子核的固有特性, 因而不同的核具有不同的  $I$  值。根据量子力学计算,  $I$  只能取整数或半整数, 即它只能取  $0, 1/2, 1, 3/2, \dots, I$  的取值与构成原子核的中子数和质子数有关。下面分 3 种情况讨论之。

(1) 质子数是偶数, 中子数也是偶数的核: 其自旋量子数  $I = 0$ , 这种核没有自旋, 例如  ${}_{6}^{12}\text{C}$ 、 ${}_{8}^{16}\text{O}$  和  ${}_{16}^{32}\text{S}$  等核。

(2) 质子数和中子数一个是奇数、另一个是偶数的核: 其自旋量子数  $I = 1/2, 3/2, 5/2$  等半整数, 这种核有自旋, 例如  $I = 1/2$  的  ${}_{1}^1\text{H}$ 、 ${}_{6}^{13}\text{C}$ 、 ${}_{15}^{31}\text{P}$ ,  $I = 3/2$  的  ${}_{5}^{11}\text{B}$ 、 ${}_{16}^{33}\text{S}$ 、 ${}_{17}^{35}\text{Cl}$ , 和  $I = 5/2$  的  ${}_{8}^{17}\text{O}$  等核。

(3) 质子数是奇数, 中子数也是奇数的核: 其自旋量子数  $I = 1, 2, 3$  等整数, 这种核有自旋, 例如  $I = 1$  的  ${}_{1}^2\text{H}$ 、 ${}_{7}^{14}\text{N}$  以及  $I = 3$  的  ${}_{5}^{12}\text{B}$  等核。

原子核的自旋运动常用自旋角动量  $L_I$  来描述, 原子核的角动量习惯上称为核自旋(nuclear spin), 根据量子力学的计算,



$$L_I = \sqrt{I(I+1)}\hbar \quad (1-21)$$

原子核角动量在空间某一选定方向(例如  $z$  轴方向)上的投影也是量子化的,即:

$$L_{Iz} = m\hbar \quad (1-22)$$

式(1-22)中,  $m$  为核自旋磁量子数(magnetic quantum number),其可取的数值为  $I, I-1, \dots, -I+1, -I$ , 共有  $2I+1$  个值。

2. 原子核的磁矩 原子核是带正电的粒子,原子核的电荷均匀地分布在它的表面上。由于  $I \neq 0$  的核有自旋运动,上述电荷也随之围绕自旋轴旋转,其效应相当于环形电流,结果使它周围出现磁场,这时的核很像一个小磁体,如图 1-8 所示。

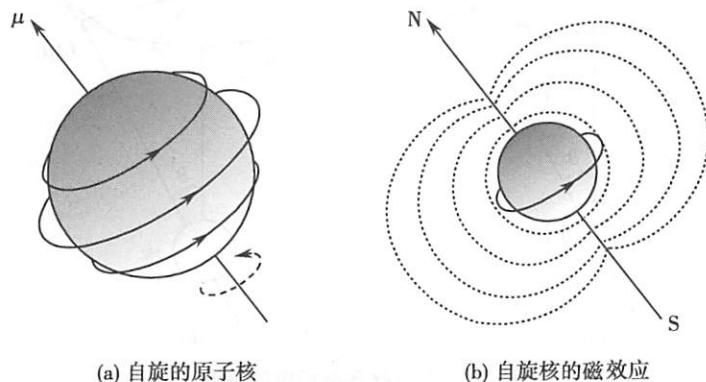


图 1-8 核的自旋及磁效应

自旋核必然伴有核磁矩(nuclear magnetic moment),核磁矩矢量与核角动量矢量成正比,即

$$\mu = g \frac{e}{2m_p} L_I \quad (1-23)$$

式(1-23)中  $m_p$  为质子质量,  $g$  为朗德因子(Landeg factor),或称为原子核的  $g$  因子( $g$ -factor),不同的核有不同的  $g$  因子。

式(1-23)可写成

$$\mu = \gamma L_I \quad (1-24)$$

其中

$$\gamma = g \frac{e}{2m_p} \quad (1-25)$$

式(1-25)中,  $\gamma$  称为磁旋比,磁旋比是一个特征量,取决于原子核的内部结构和特性。

核磁矩在  $z$  轴方向(外磁场方向)的投影为

$$\mu_z = \gamma L_{Iz} = \gamma m\hbar \quad (1-26)$$

由于核自旋是量子化的,因此  $\mu_z$  也是量子化的,共有  $2I+1$  个可能的取值。

### 第三节 磁 共 振

#### 一、核磁矩在静磁场中的进动

自旋核有一定的自旋角动量和核磁矩,在静磁场的作用下,核磁矩将如旋转陀螺在地球引力场中进动一样运动,称为自旋核的进动(precession)或称旋进。图 1-9(a)为自旋核的进动示意图。

将磁矩为  $\mu$  的原子核置于恒定磁场  $B_0$  中,则其所受到的磁力矩为

$$M = \mu \times B_0 \quad (1-27)$$



$M$  是矢量,其方向用右手螺旋来决定,伸开右手,拇指与其余四指垂直,四指由  $\mu$  经小于  $\pi$  的角度绕向  $B_0$ ,拇指所指的方向就是磁力矩  $M$  的方向,显然  $M$  垂直于  $\mu$  与  $B_0$  决定的平面。由于  $M$  的作用,引起原子核角动量  $L_I$  的改变,如图 1-9(b) 所示。由于  $M$  总是垂直于  $L_I$  与  $B_0$  决定的平面,  $L_I$  只改变方向而不改变大小,所以  $L_I$  沿图 1-9(b) 所示方向旋进,核角动量(或磁矩矢量)的末端形成圆周运动,这种运动称为拉莫尔旋进。

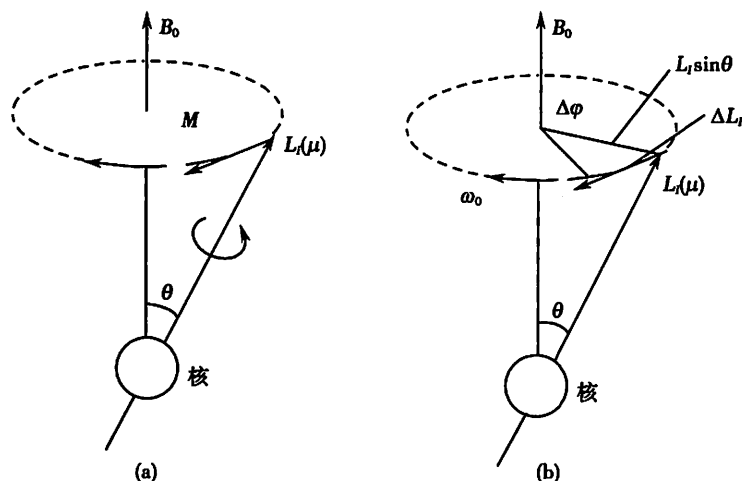


图 1-9 自旋核在磁场中的旋进

设核角动量旋进的增量为  $\Delta L_I$ , 由图 1-9(b) 可见

$$\Delta L_I = L_I \sin \theta \cdot \Delta \varphi$$

方程两边同时除以所用的时间  $\Delta t$ , 得

$$\frac{\Delta L_I}{\Delta t} = L_I \sin \theta \frac{\Delta \varphi}{\Delta t}$$

根据角动量定理有:

$$\frac{\Delta L_I}{\Delta t} = M = \mu B_0 \sin \theta$$

令  $\frac{\Delta \varphi}{\Delta t} = \omega$ ,  $\omega$  为旋进的角频率, 称为拉莫尔频率 (Larmor frequency)。

因此, 有

$$L_I \sin \theta \omega = \mu B_0 \sin \theta$$

进而可得

$$\omega = \frac{\mu B_0}{L_I} = \gamma B_0 \quad (1-28)$$

式(1-28)被称为拉莫尔方程 (Larmor equation)。

通过以上讨论可知, 核磁矩在恒定磁场中将绕磁场方向进动, 进动的角频率  $\omega$  取决于核的磁旋比与磁场的磁感应强度  $B_0$  的大小。

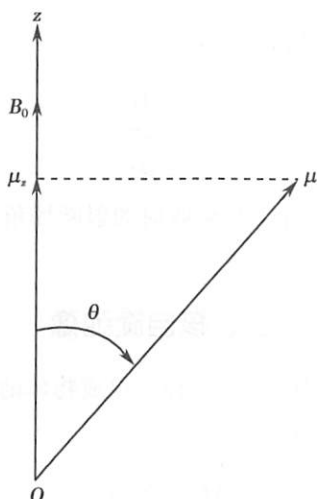
## 二、磁共振现象

将  $I \neq 0$  的原子核置于静磁场  $B_0$  中, 磁场对核磁矩的作用力将使核磁矩具有一定的附加能量(图 1-10)。

设  $B_0$  与  $z$  轴同向, 并设  $B_0$  与核磁矩  $\mu$  的夹角为  $\theta$ , 如图 1-10 所示, 这时  $\mu$  与  $B_0$  相互作用的能量为:

$$E = -\mu \cdot B_0 = -\mu B_0 \cos \theta = -\mu_z B_0 \quad (1-29)$$



图 1-10 静磁场  $B_0$  中的核磁核磁矩  $\mu$ 

根据式(1-26), 得出核磁矩在各能级上的能量表达式

$$E_m = -\gamma \hbar m B_0 \quad (1-30)$$

式(1-30)表示核磁矩在静磁场中的能量也是量子化的, 我们把这些不连续的能量值称为原子核的能级, 并按能量值大小画出的图称为能级图(图 1-11)。

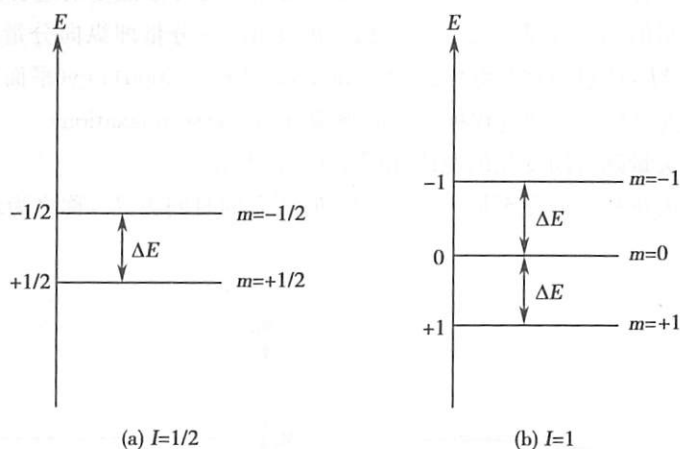


图 1-11 核磁矩在磁场中的能级图

磁场中核的能级数目决定于核自旋量子数  $I$ , 能级总数为  $2I+1$ 。磁量子数  $m$  为正值的那些状态, 核磁矩  $\mu$  与静磁场方向相同, 其能量为负值, 称之为低能态; 磁量子数  $m$  负值的那些状态, 核磁矩  $\mu$  与静磁场方向相反, 其能量为正值, 称之为高能态。

由于  $m$  的可能取值依次相差 1, 因而两相邻能级的能量差为

$$\Delta E = \gamma \hbar B_0 \quad (1-31)$$

根据量子力学的选择定则, 只有磁量子数之差 ( $\Delta m$ ) 为  $\pm 1$  时, 相邻两能级间的跃迁才是允许的。例如, 对于  $I = \frac{1}{2}$  的核, 它吸收能量后将从  $m = \frac{1}{2}$  的低能态跃迁到  $m = -\frac{1}{2}$  的高能态, 这时体系吸收的能量应为  $\gamma \hbar B_0$ 。

设共振激发所采用的电磁波频率为  $\nu$ , 并在外磁场垂直方向设置射频线圈。那么当激励电磁波的频率  $\nu$  所决定的能量与两相邻能级之间能量差  $\Delta E$  相等时, 原子核两个能级之间的跃迁就会发生, 这就是磁共振(nuclear magnetic resonance, NMR)现象。上述条件可表示为

$$h\nu = \Delta E = \gamma \hbar B_0$$



式中  $h\nu$  为电磁辐射的能量, 利用  $\mathbf{h} = \frac{h}{2\pi}$ , 可得

$$\nu = \frac{\gamma B_0}{2\pi} \quad \text{即}$$

$$\omega = \gamma B_0 \quad (1-32)$$

从式(1-32)可以看出, 原子核发生共振吸收时的射频场角频率  $\omega$  等于自旋核在磁场中旋进的角频率, 这就是磁共振条件。

### 三、核自旋弛豫

核磁矩的存在, 使得原子核成为一个小磁体。组成物体的大量原子核磁矩的矢量总和称为磁化强度矢量(magnetization vector,  $M$ )

$$M = \sum_{i=1}^n \mu_i \quad (1-33)$$

在平衡状态下, 磁化强度矢量与外加磁场  $B_0$  方向一致, 磁化强度矢量的  $z$  分量  $M_z = M_0$ ,  $M_z$  被称为纵向分量, 此时不存在横向磁化强度矢量  $M_{xy}$ 。此时在垂直于  $B_0$  的方向施加射频电磁波, 如果足够多的能量被自旋核吸收, 则有可能使自旋核达到饱和状态, 即  $M_z = 0$ ,  $M_{xy} = M_0$ 。

射频脉冲发射结束后, 处于非热平衡状态的原子核系统将逐渐恢复为热平衡状态, 这一恢复过程称为弛豫过程(relaxation process)。

原子核系统的弛豫过程是一个由高能态转变为低能态的释放能量的过程。在这一过程中, 系统的磁化强度矢量的两个分量将发生相对独立的变化。 $z$  分量即纵向分量  $M_z$  将逐渐增大, 恢复到平衡状态的  $M_0$ , 此过程称为纵向弛豫(longitudinal relaxation);  $xy$ (平面)分量即横向分量  $M_{xy}$  将逐渐减少, 直至  $M_{xy} = 0$ , 此过程称为横向弛豫(transverse relaxation)。

纵向磁化强度矢量随时间变化的曲线如图 1-12(a)所示。

纵向磁化强度矢量从零回复至最大值的 63% 时所需的时间为  $T_1$ , 称之为纵向弛豫时间, 简称  $T_1$  弛豫时间。

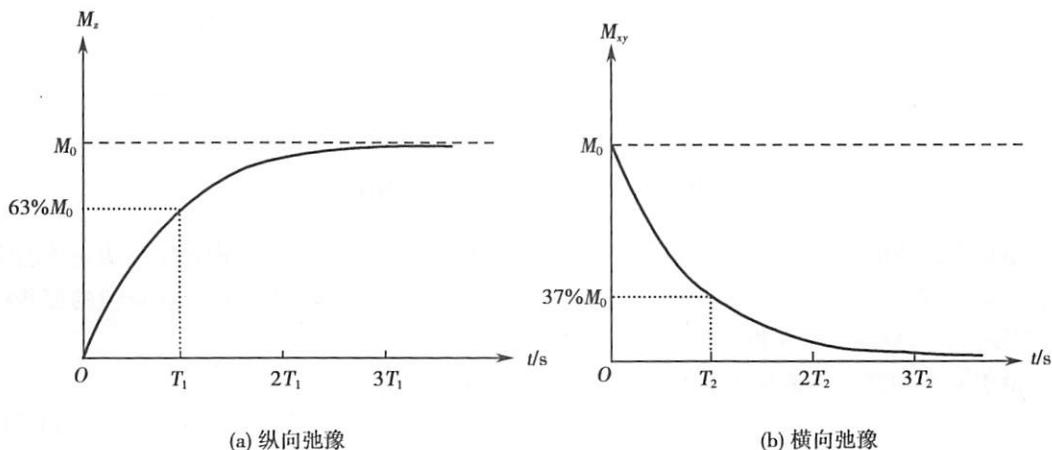


图 1-12 弛豫曲线

$T_1$  弛豫曲线遵循指数规律, 公式为

$$M_z = M_0 (1 - e^{-t/T_1}) \quad (1-34)$$

横向磁化强度矢量随时间变化的曲线如图 1-12(b)所示。横向磁化强度矢量从最大值减小至最大值的 37% 处时所需的时间为  $T_2$ , 称之为横向弛豫时间, 简称为  $T_2$  弛豫时间。

$T_2$  弛豫也遵循指数规律:

$$M_{xy} = M_0 e^{-t/T_2} \quad (1-35)$$



## 第四节 磁共振现象的医学应用

### 一、磁共振波谱分析技术

磁共振波谱(MR spectroscopy, MRS)分析技术是利用分子的化学位移来测定分子组成及空间构型的一种检测方法。

以发生共振吸收的强度为纵坐标、共振频率的相对值为横坐标,可以得到共振吸收强度随共振频率变化的曲线,称为磁共振谱。可以从谱线的宽度、形状和面积,谱线的精细结构来了解原子核的性质和原子核所处的环境。

图 1-13 是乙基苯氢核的磁共振谱线。乙基苯有  $C_6H_5$ 、 $CH_2$ 、 $CH_3$  三个基团,由于各基团中氢核所处的化学环境不同,谱线出现了不同的位移,同是氢核却产生了 3 条谱线。

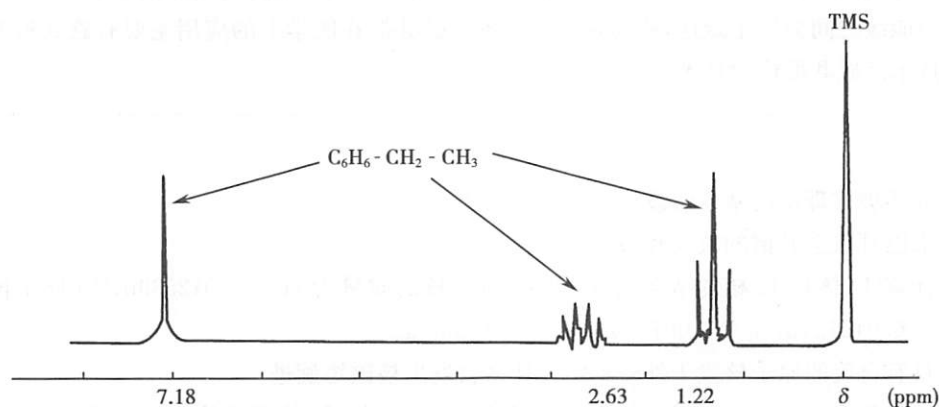


图 1-13 乙基苯氢核磁共振图谱

磁共振谱常用四甲基硅 $[(CH_3)_4Si, TMS]$ 作为参考物质,它只有一个峰,一般化合物的峰大都出现在它的左边。

MRS 技术是获得活体内生化参数定量信息的唯一非侵入技术,对疾病的早期诊断、性质鉴别、不同病理期区分及治疗将会产生深刻影响。其特别有助于对脑梗死患者的早期诊断,在脑梗死临床症状出现之前,首先出现局部生化异常(如脑组织出血、缺氧、细胞代谢紊乱),胆碱(Cho)、肌酸(Cr)、N-乙酰天冬氨酸(NAA)水平降低, NAA/Cr 比值下降等。这些局部环境的改变在结构图像中表现不出来,而在 MRS 中则有比较明显的改变。

### 二、磁共振成像技术

磁共振成像(magnetic resonance imaging, MRI)主要是利用人体不同组织之间、正常组织与病变组织之间的氢核密度  $\rho$ 、纵向弛豫时间  $T_1$ 、横向弛豫时间  $T_2$ 、液体流速、液体的扩散和灌注、质子在不同分子环境中的化学位移、局域氧合、局域含铁以及膜的通透性等参数进行成像。

其基本原理是利用一定频率的电磁波向处于磁场中的人体照射,人体中各种不同组织的氢核在电磁波作用下会发生磁共振,吸收电磁波的能量,随后又发射电磁波。MRI 系统探测到这些来自人体中的氢核发射出来的电磁波信号之后,经计算机处理和图像处理,得到人体的断层图像。

在磁共振成像过程中,探测线圈在某一时刻接受到的磁共振信号是受检体某一部分或一个体层中多个体素在同一时刻产生的混合信号,这就需要对采集到的这个混合信号进行处理,把每个体素的磁共振信号与其他体素的磁共振信号分离出来,才能转换成相应像素的灰度值。为





了达到这一目的,一般要通过层面选择和空间编码两个步骤建立起体素的空间坐标,利用特定的图像重建算法(傅立叶变换)处理数据,获取图像矩阵后,才能在荧光屏上显示图像。

MRI 图像不仅反映人体形态学信息,还可以从图像中得到生化、病理的有关信息,因此 MRI 被认为是一种研究活体组织、诊断早期病变的医学影像技术。



### 本章小结

卢瑟福通过  $\alpha$  粒子散射实验,提出原子的核式模型结构;玻尔在氢原子光谱的实验基础上结合量子论,提出了原子能级的结构:①电子只能沿某些特定的轨道运动,电子在这些轨道上运行不放出能量;②只有电子从一个高能态跃迁到另一个低能态时,原子体系才能释放能量。

自旋量子数  $I \neq 0$  的原子核具有自旋及磁矩,在外磁场中原子核会发生进动现象,从而导致原子核能级的分裂。当激励电磁波的能量与原子核相邻能级之间能量差相等时,原子核两个能级之间会发生跃迁,称为磁共振现象。磁共振在医学上的应用主要有磁共振波谱分析技术及磁共振成像技术。

### 思考题

1. 简述玻尔理论的基本假设。
2. 求巴耳末系光谱的最大和最小波长。
3. 计算 $^5\text{Li}$ 核和 $^6\text{Li}$ 核的结合能,给定 $^5\text{Li}$ 原子核的质量为  $m_5 = 5.012539\text{u}$ , $^6\text{Li}$ 原子核的质量为  $m_6 = 6.015121\text{u}$ , $m_p = 1.007276\text{u}$ , $m_n = 1.008665\text{u}$ 。
4. 具有自旋的原子核置于外磁场中为什么会发生核磁矩旋进?
5. 试计算氢核在 2T 磁场中拉莫尔旋进的频率(已知 $^1\text{H}$ 的磁旋比  $\gamma = 2.6753 \times 10^8 \text{s}^{-1} \cdot \text{T}^{-1}$ )。

(刘东华)

