

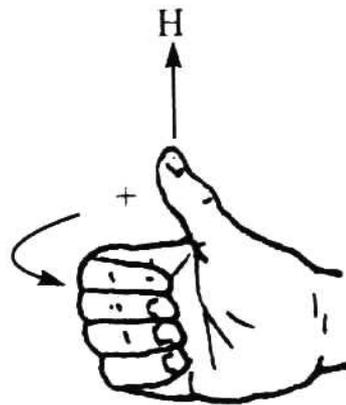
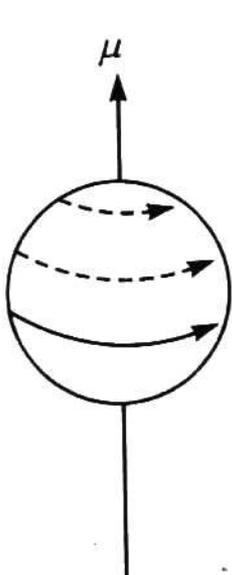
# 关于脉冲核磁共振 实验讲义

# 一、基本原理

原子核为带正电粒子

原子核的自旋产生小磁场

以核磁矩  $\mu$  表征



类似电流线圈

产生磁场

右手定则

# 1. 原子核的自旋

原子核自旋情况，自旋量子数表征

4  $I=0$  ( $^{12}\text{C}$ ,  $^{16}\text{O}$ ,  $^{32}\text{S}$ ,  $^{28}\text{Si}$ ) -- 无自旋，无NMR

4  $I=1/2$  ( $^1\text{H}$ ,  $^{19}\text{F}$ ,  $^{31}\text{P}$ ,  $^{13}\text{C}$ ) -- 自旋情况简单，  
NMR主要研究对象

4  $I=1$  ( $^2\text{H}$ ,  $^{14}\text{N}$ ) -

4  $I=3/2$  ( $^{11}\text{B}$ ,  $^{35}\text{Cl}$ ,  $^{79}\text{Br}$ ,  $^{81}\text{Br}$ )

4 凡  $I \geq 1$ ,  $I=1, 2, 3, \dots, 3/2, 5/2, \dots$

自旋情况复杂，目前NMR研究较少

## 2. 原子核能级的分裂及其描述

### 原子核之量子力学模型

带电原子核自旋  $\longrightarrow$  自旋磁场  $\longrightarrow$  磁矩  $\mu$  (沿自旋轴方向)

磁矩  $\mu$  的大小与磁场方向的角动量  $P$  有关:  $\mu = \gamma P$

( $\gamma$  为磁旋比)

每种核有其固定  $\gamma$  值 (H核为  $2.68 \times 10^8 \text{T}^{-1}\text{s}^{-1}$ )。其中,

$$P = m \frac{h}{2\pi} \text{ 或}$$

$$\mu = m \frac{\gamma h}{2\pi} \text{ (其中 } m = I, I - 1, I - 2, \dots - I)$$

其中  $h$  为 *Planck* 常数 ( $6.624 \times 10^{-27} \text{erg. sec}$ );  $m$  为磁量子数, 其大小由自旋量子数  $I$  决定,  $m$  共有  $2I+1$  个取值, 即角动量  $P$  有  $2I+1$  个状态! 或者说有  $2I+1$  个核磁矩。

### 3. 原子核在均匀磁场中的能量.....量子化的能级:

$$\dot{M} = \mathbf{r} \times \dot{B} \quad E = \mathbf{r} \cdot \dot{B}$$

$$\frac{d\mathbf{p}}{dt} = \mathbf{M} \quad \dot{\mu} = \gamma \mathbf{p}$$

$$\frac{d\dot{\mu}}{dt} = \gamma \mathbf{r} \times \dot{B}$$

此即**Bloch**方程

## 4. 原子核在均匀磁场中的运动——拉莫尔进动

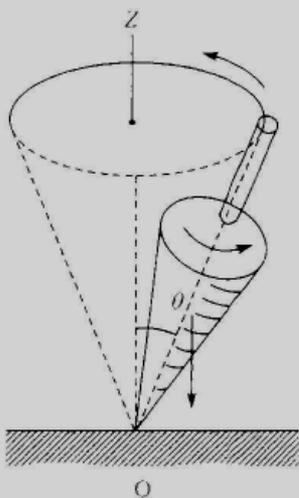


图 13-4 陀螺的进动

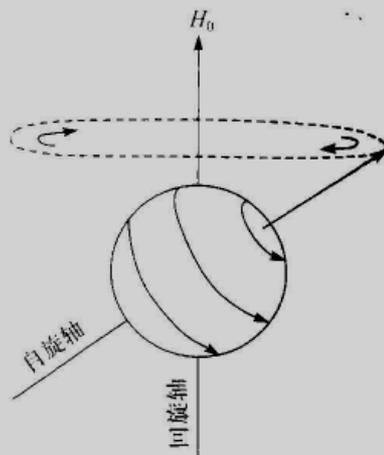


图 13-5 原子核的进动

$$\nu_0 = \frac{\gamma}{2\pi} B_0$$

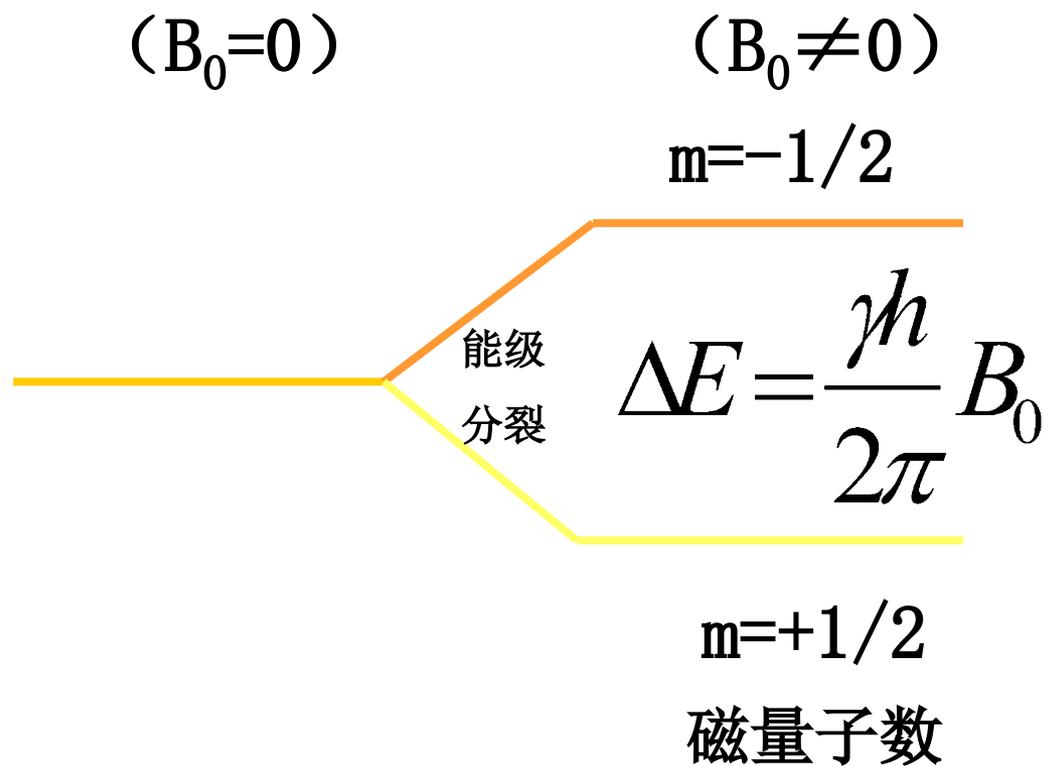
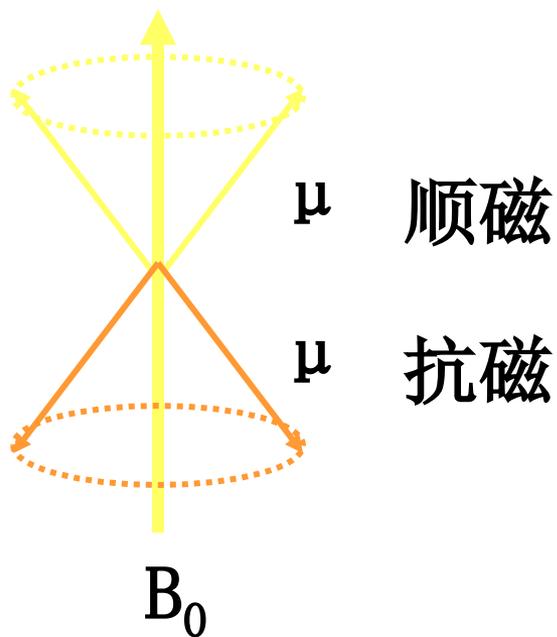
以 $I=1/2$ 的原子核为例

自旋取向有 $2I+1=2\times 1/2+1=2$ 种，

即有两个能级=能级分裂

$$E_{-1/2} = -\mu B_0 = \gamma P B_0 = m \frac{\gamma h}{2\pi} B_0 = -\frac{1}{2} \times \frac{\gamma h}{2\pi} B_0$$

$$E_{1/2} = \mu B_0 = \gamma P B_0 = m \frac{\gamma h}{2\pi} B_0 = \frac{1}{2} \times \frac{\gamma h}{2\pi} B_0$$



# 5. 核磁共振现象和核磁共振条件

$$\Delta E = \frac{\gamma h}{2\pi} B_0 \quad \nu_0 = \frac{\gamma}{2\pi} B_0$$

外界  
射频  
能量

$$h\nu = \Delta E = \frac{\gamma h}{2\pi} B_0 = h\nu_0$$

外界射频频率

进动频率

总结：

核——原子核自旋  $I \neq 0$

磁——外加磁场  $B_0$  诱导产生自旋能级分裂

共振—— $\nu_{\text{外界}} = \nu_{0\text{进动}}$  共振吸收 能级跃迁

## 6. 能级分布与弛豫过程

——Boltzman公式计算结果：

$B_0=1.409T$  氢原子核 25°C

$$N_{\text{高}}/N_{\text{低}}=1000000/1000016$$

(通常UV-Vis中为1/100)

原因：能级差太小，热运动可产生跃迁

——饱和：强射频照射，低能态原子核数减少，净吸收减少至0，无吸收峰

——弛豫：原子核激发态 → →非辐射跃迁 → →基态

保证连续的核磁共振吸收信号必要条件

## 二、发展历史

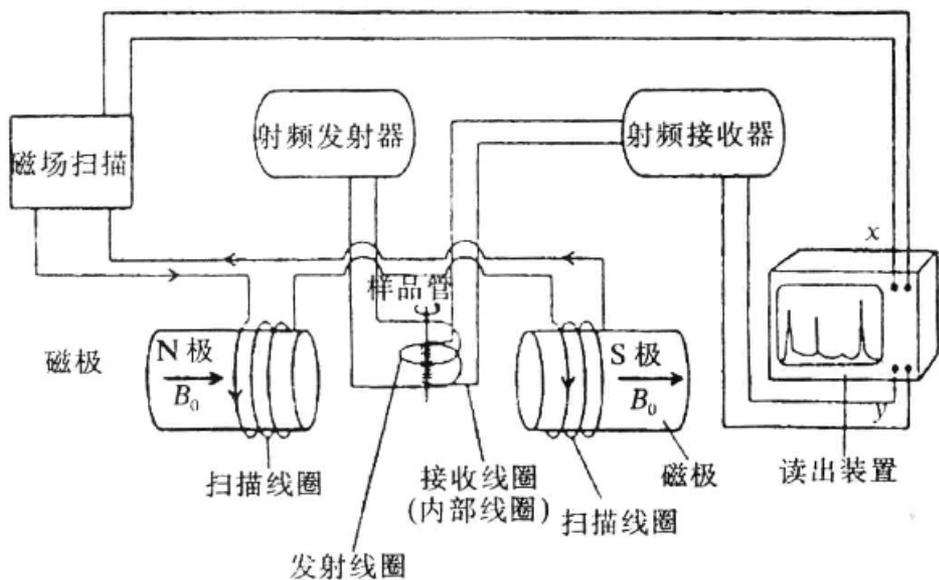
- 1924年，泡利 (Pauli) 预见原子核具有自旋和核磁距
- 1946年，斯坦福大学布洛赫 (Bloch)  
哈佛大学珀塞尔 (Purcell)  
分别同时独立地观察到核磁共振现象
- 1952年，分享1952年诺贝尔物理奖
- 1953年，第一台商品化核磁共振波谱仪问世
- 1965年，恩斯特 (Ernst) 发展出傅里叶变换核磁共振和二维核磁共振
- 1991年，被授予诺贝尔化学奖
- 2002年，NMR领域再一次获诺贝尔化学奖
- 核磁共振已成为最重要的仪器分析手段之一

# 三、核磁共振波谱仪

两类：连续波NMR 波谱仪

脉冲傅立叶变换NMR波谱仪

## 连续NMR 波谱仪



连续波 NMR 谱仪框图

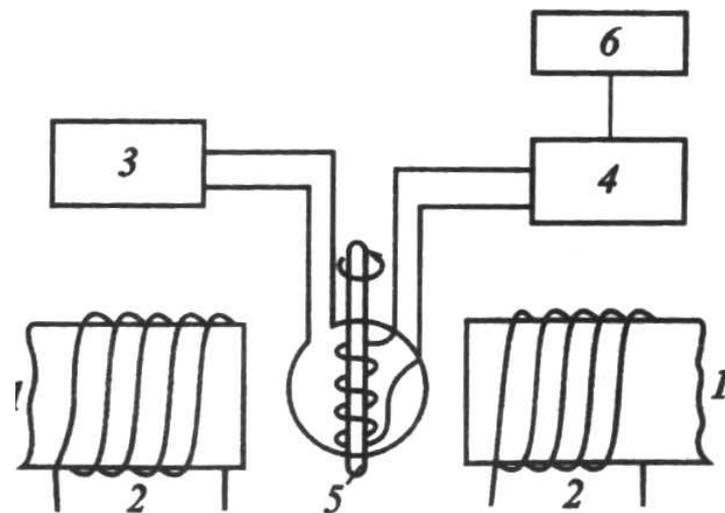


图 11-5 核磁共振波谱仪示意图

1. 磁铁 2. 扫场线圈 3. 射频振荡器

4. 射频接受器及放大器 5. 试液管

6. 记录仪或示波器

以上内容仅为本文档的试下载部分，为可阅读页数的一半内容。如要下载或阅读全文，请访问：<https://d.book118.com/035102221200011311>