第九课：核磁共振吸收光谱

Thursday, October 24, 2019 9:57 AM

1. 核磁共振光谱：
   a. 核磁共振：原子核在吸收了电磁波后从一个自旋能级跃迁到另一个自旋能级而产生的波谱(吸收谱)；
   b. 核磁共振光谱能够反映碳氢骨架连接的方式和状态；
   c. 通过核磁共振光谱可以推测有机化合物的分子结构；
   d. 波长在射频区$10^6 - 10^9 \mu m$，频率为兆赫兹数量级，能量很低$10^{-6} - 10^{-9} eV$的电磁波照射分子；
      i. 这种电磁波不会引起分子振动或转动能级跃迁，更不会引起电子能级的跃迁；
      ii. 这种电磁波能与磁性原子核相互作用；
      iii. 磁性原子核的能量在强磁场的作用下可以分裂为两个或以上能级，吸收射频辐射后发生磁能级跃迁；
   e. 应用：有机材料的化学组成、形态、结构、构象机动力学信息；
2. 核自旋：核自旋角动量的简称；
   a. 原子核的自旋角动量为质子和中子的自旋角动量和轨道角动量之和；
   b. 核自旋量子数：以约化普朗克常数为衡量单位，核自旋角动量I的最大投影值称为核自旋，也叫核自旋量子数；
   c. 核处于基态时，偶A核的自旋为零或整数，其中偶偶核的自旋为零，奇奇核的自旋为整数；
   d. 奇A核的自旋为半整数；
   e. 自旋为零或整数的偶A核属于玻色子，属于玻色-爱因斯坦分布；
   f. 自旋为半整数的奇A核属于费米子，遵从费米-狄拉克分布核泡利不相容原理；
3. 玻尔兹曼分布：
   $$n_m = \omega_m e^{-\alpha-\beta\varepsilon_m}$$
4. 玻色分布：
   $$n_m = \frac{\omega_m}{e^{\alpha+\beta\varepsilon_m} - 1}$$
5. 费米分布：
   $$n_m = \frac{\omega_m}{e^{\alpha+\beta\varepsilon_m} + 1}$$
6. 参数α和β确定的条件：
   $$N = \Sigma_m n_m, \qquad E = \Sigma_m \varepsilon_m n_m$$
7. 自旋量子数的情况：
   a. 自旋量子数为零，没有自旋现象，没有磁矩，不产生共振吸收；
   b. 自旋量子数等于1或大于1的原子核，原子核像椭圆体，电荷分布不均匀，共振吸收较复杂，无法分析
   c. 自旋量子数为$\frac{1}{2}$的原子核便于分析：氢谱(HNMR)和碳谱(CNMR)；
8. 核磁共振现象：
   a. 当氢核围绕着它的自旋轴转动时就产生磁场；
   b. 由于氢核带正电荷，转动时产生的磁场方向可由右手螺旋定则确定；
   c. 原子核自旋具有自旋角动量P：

c. 原子核自旋具有自旋角动量：

$$p = I \cdot \frac{h}{2\pi}$$

d. 自旋产生的磁矩为：

$\mu = \gamma p,$　　γ为旋磁比

e. 原子核绕H_0的进动频率ω_0符合拉莫方程：

$\omega_0 = \gamma \cdot H_0 = 2\pi v_0$

其中,$\omega_0(\mathrm{rad/s})$或$\mathrm{v}_0(\mathrm{Hz})$称为拉莫频率;

进动频率v_0与H_0成正比，与核的磁旋比γ相关，而与质子原子核在磁场方向的倾斜角度θ无关；

f. 如果外加在某些磁性原子核的能量恰好等于原子核分裂后相邻两个能级只差，则该核就可能吸收能量，从低能态跃迁到高能态；

9. 核磁共振条件：

$$v_0 = \frac{\gamma}{2\pi} \cdot H_0$$

a. 旋磁比：与核的特性有关，特定的原子核具有特定旋磁比；

10. 化学位移：

a. 实验证明：在恒定射频场中，同种核的共振位置不是一个定值，而是随着核的化学环境不同而有细微差别；

b. 产生的原因：分子中的磁性核都不是裸核，核外都有电子，每个质子实际上受到的磁场强度并不完全与外部磁场强度相同；