



成大核心設施中心
Core Facility Center, NCKU

儀器設備技術手冊與 訓練教材

固態核磁共振儀

撰寫人：孫淑宜

2022年5月30日

目錄

一、前言簡介.....	3
二、背景知識與原理.....	6
三、機台介紹.....	14
四、機台操作.....	16
五、其他事項.....	24
六、附件資料.....	27
七、附註.....	30

一、前言簡介



儀器說明：

廠牌及型號：德國 Bruker Avance III HD 400MHz NMR Spectrometer

購置日期：1998 年 3 月，2015 年 3 月更新主機

開始服務日期：2015 年 4 月

重要規格：9.4 Tesla 超導磁場

本機 1998 年 3 月由科技部補助購置，並於 2015 年 4 月由科技部補助更新主機。

- 主要附件：

1. 2.5mm 魔角雙共振： $N \sim P$ ($\sim 30\text{KHz}$)
2. 4mm 魔角雙共振： $N \sim P$ ($\sim 15\text{KHz}$)
3. 7mm 魔角雙共振： $N \sim P$ ($\sim 7\text{KHz}$)
4. Wide line 探頭： $Ag \sim P$ ($-150\text{ C} \sim 300\text{ C}$)



7mm 探頭

4mm 探頭

2.5mm 探頭

寬頻探頭

服務項目：

- 13 29 31 27 23 119 11 2 7 51
- 一般服務： C, Si, P, Al, Na, Sn, B, H, Li, V … 等
 - 特殊服務： 2D 變溫實驗

機台

取樣應注意事項

1. 一般服務： 詳填申請表格，連同配好之樣品郵寄或送達。
2. 特殊服務： 可直接與操作員洽談，或電話聯絡並預約時間。
3. 樣品準備須知： 需粉末狀，約 0.3 克至 0.5 克，視比重而定。若非 粉末，
需磨成大小相同之細小顆粒(因需高速旋轉，均勻度要夠)。
4. 請隨件附上相關論文，以利實驗進行。
5. 本儀器採預約制，請使用者至科技部網站 <https://vir.most.gov.tw/> 完成
預約手續及使用本儀器前三個工作日與技術電話聯絡。

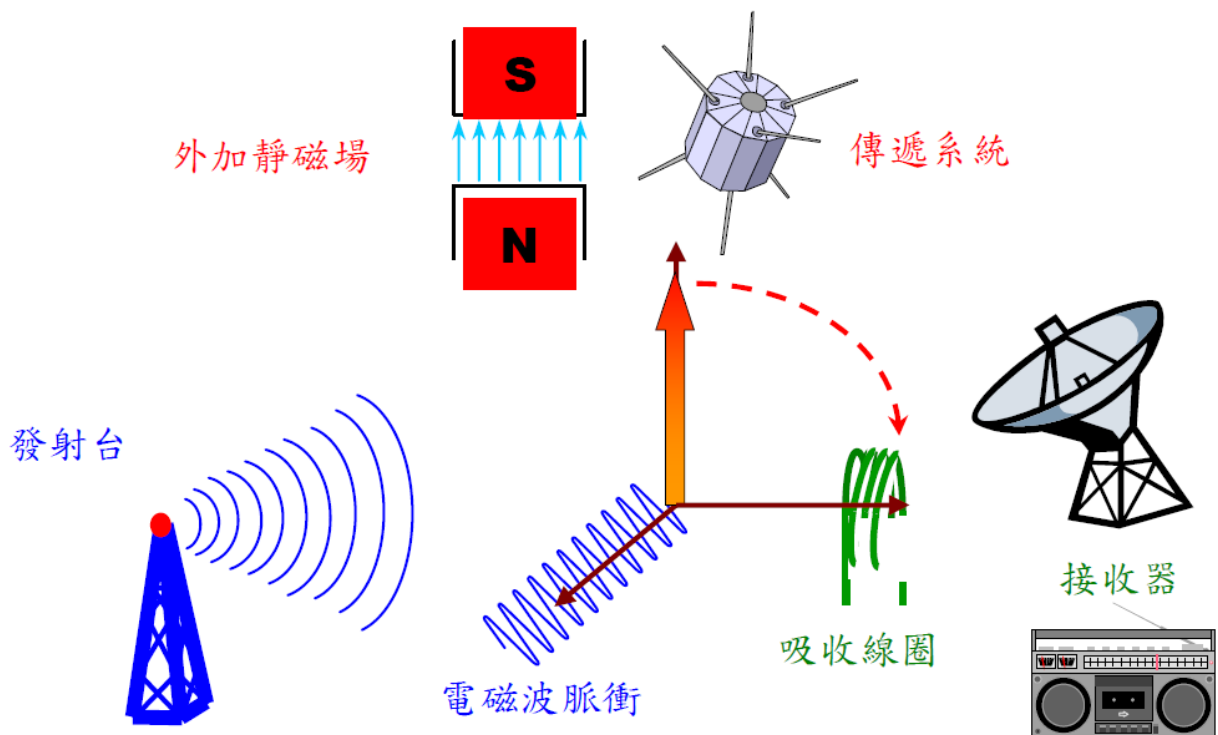
二、背景知識與原理

原理簡介

核磁共振波譜學 (NMR spectroscopy) 是研究自旋角動量不為零的原子核所具有的磁矩在置於外加靜磁場之下與電磁波脈衝 (以下簡稱為脈衝) 產生磁作用時的熱力學與動力學行為，以期對分子做分析、鑑定以及結構上的研究。

圖一是核磁共振實驗的示意圖。我們約略把核磁共振儀的組成分成三大部分：電磁波射頻部分 (脈衝)、超導磁鐵部分以及吸收線圈部分。其中電磁波射頻部分可以想像成電台的發射站，用來發射電磁波脈衝；超導磁鐵部分就相當於衛星中繼站，它會產生外加靜磁場以提供 NMR 實驗所需的環境；吸收線圈部分就像是我們所使用的收音機或是雷達接收站，可以接收來自 NMR 實驗的訊號並且將之放大。

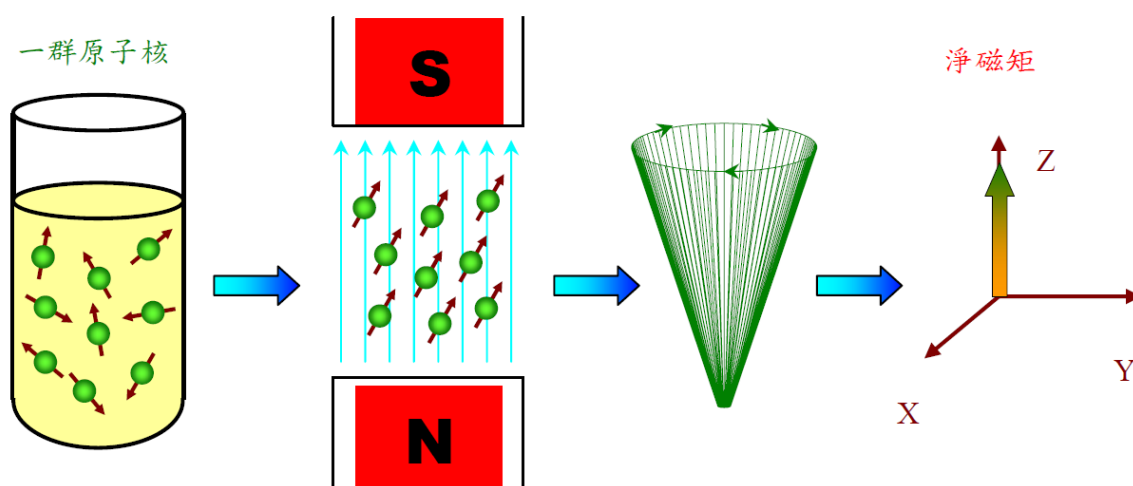
圖一：核磁共振示意圖。



圖一：核磁共振示意圖。

磁矩 (Magnetisation)

當我們將自旋原子核置於超導磁鐵所產生的外加強大靜磁場 B_0 時 (通常靜磁場方向定為 $+Z$ 軸)，它們會在 Z 方向對應到某些特定的量子化方向，而這些不同的方向都會分別對應到不連續且能量特定的能階。原子核磁矩與外加靜磁場同向者會對應至較低能量的能階；反之，與外加靜磁場反向的原子核磁矩會對應至較高能量的能階。在熱平衡狀態時 (亦即符合 Boltzmann 分布條件時)，位於較低能階的原子核分布 (population) 會稍微超出位於較高能階的原子核分布而造成在 $+Z$ 方向淨磁矩的產生 (圖二)



圖二：樣品管內原子核於外加靜磁場下產生 $+Z$ 方向淨磁矩的示意圖。

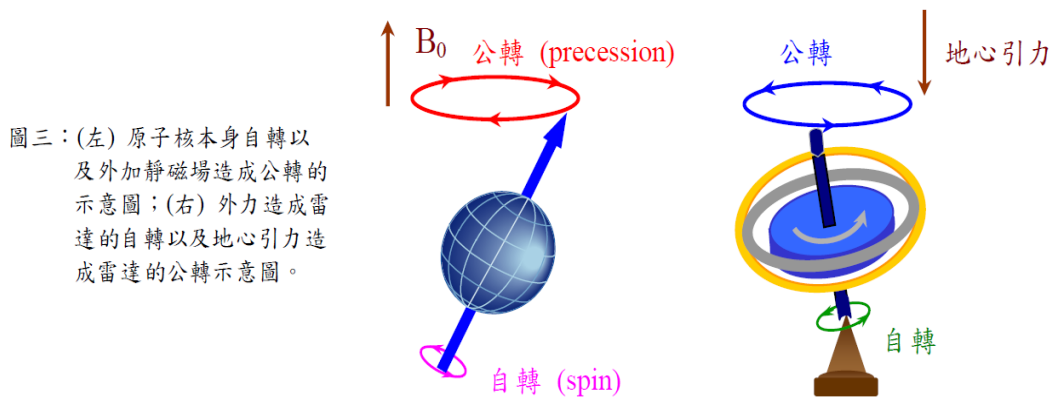
由於外加靜磁場所造成的高低能階差的能量僅僅落在電磁波 (radiofrequency, RF)

的頻率範圍，因此以能量而言核磁共振是一般光譜分析儀器中能量最低且最安全的 (地球的平均磁場強度約為 0.5 Gauss；NMR 的安全範圍是 5 Gauss；而像電冰箱的馬達可產生 50 Gauss 左右的磁場強度)。由於高低能階上原子核的分布數目差異依 high-temperature approximation 是與能階差的大小成正比，

而訊號的強弱與高低能階上原子核的分布數目差異成正比，因此核磁共振的訊號強度是非常微弱的。舉例來說：在外加靜磁場存在下而造成氫原子核的旋進頻率為 400 MHz 時（相當於 9.39 Tesla 的靜磁場強度），如果在低能階上有一百萬個氫原子核的話，則在高能階上約有 999948 個氫原子核。這十萬分之一左右的氫原子核分布差異就是氫譜訊號的來源。

Larmor 旋進 (Larmor precession)

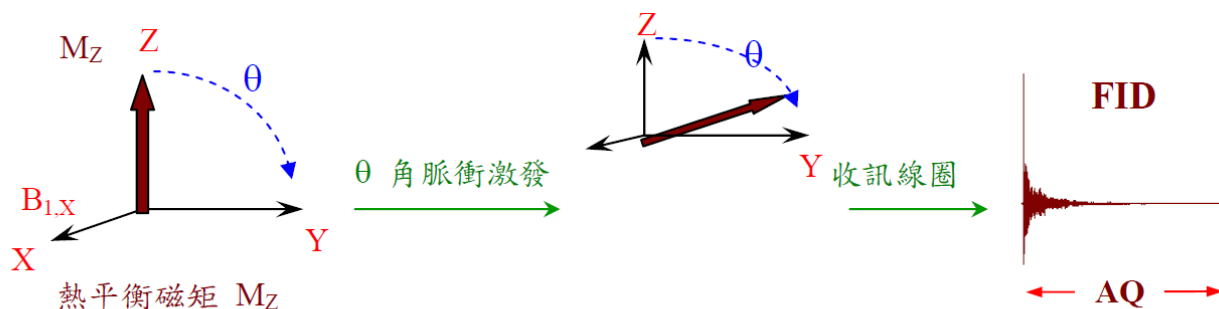
自旋的原子核本身俱有磁矩，而這些磁矩在受到固定外加靜磁場作用時所產生的磁轉矩 (magnetic torque) 作用就會造成原子核穩定的旋進 (precession)。如果我們把原子核的自旋視為自轉的話，則原子核的旋進行為就好比是公轉。這樣的情況可以比擬成小時後所玩的雷達。此旋進頻率 ω_0 (即所謂的 Larmor 頻率) 的大小會相當於外加靜磁場強度 B_0 與代表原子核身份證的 γ 值的乘積： $\omega_0 = \gamma \cdot B_0$ 。



自由感應衰退 (Free Induction Decay, FID)

如果此時在垂直於外加靜磁場的方向（譬如說 X 方向）施以與 Larmor 頻率及相位相當的電磁波脈衝，則會使淨磁矩受磁轉矩作用而旋轉至 XY 平面上（稱之為脈衝激發）。此 XY 分量上的磁矩在吸收線圈 (receiver coil) 上所產生

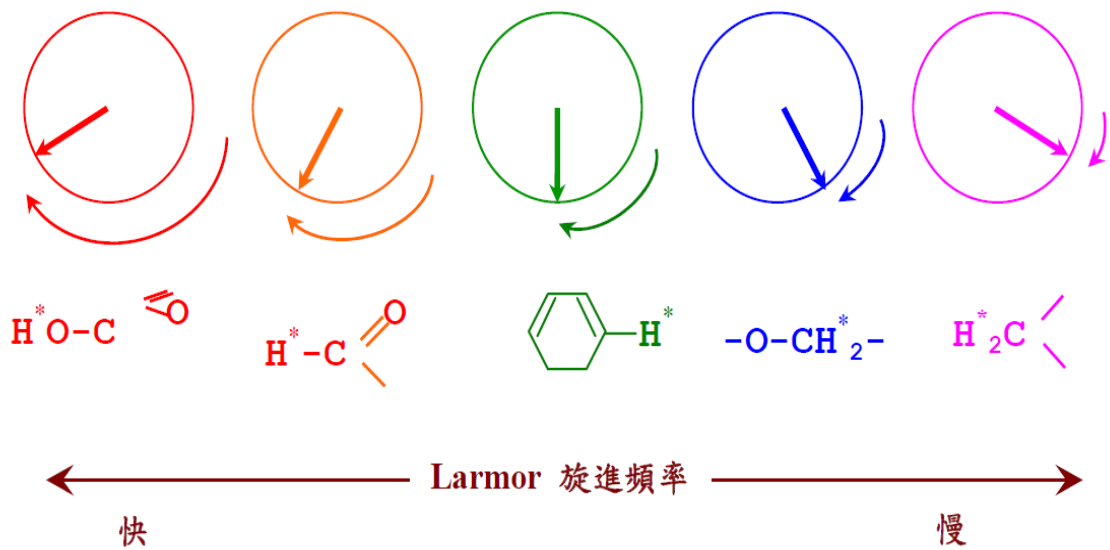
的感應電壓會形成隨時間增加而強度減少的 NMR 時域訊號 (time domain signal)，這個時域訊號經過放大以及過濾之後就是 NMR 訊號的來源，稱之為自由感應衰退 (Free Induction Decay，簡稱為 FID)。原子核磁矩受外加電磁波脈衝激發後產生 FID 的形成示意圖如圖四所示。



圖四：原子核磁矩受外加電磁波脈衝後形成 FID 的示意圖。

化學位移 (Chemical shift, δ)

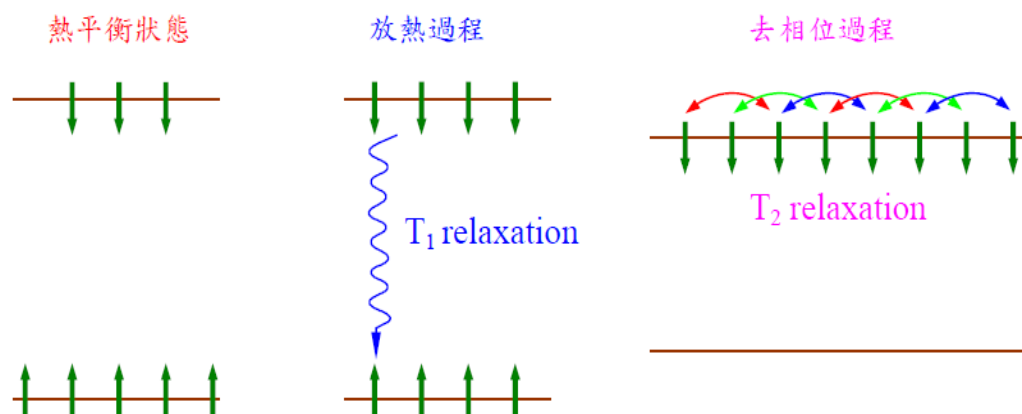
雖然 NMR 波譜儀所測量的是原子核本身，但是頻譜訊號上所顯示的 Larmor 共振頻率分布情形會與原子核外圍的電子雲狀態有關，而電子雲密度也會對應到原子核間的排列組合 (亦即分子結構)。因此，分析 NMR 圖譜可以獲得整個分子的資訊。首先，不同官能基上的原子核旋進頻率會對應到特定的頻率位置，這一類的旋進頻率稱之為化學位移，它是 NMR 頻譜中鑑定官能基種類的重要資訊之一 (圖五)。



圖五：不同官能基上的氫原子核在 NMR 頻譜上表現出不同的 Larmor 旋進頻率。

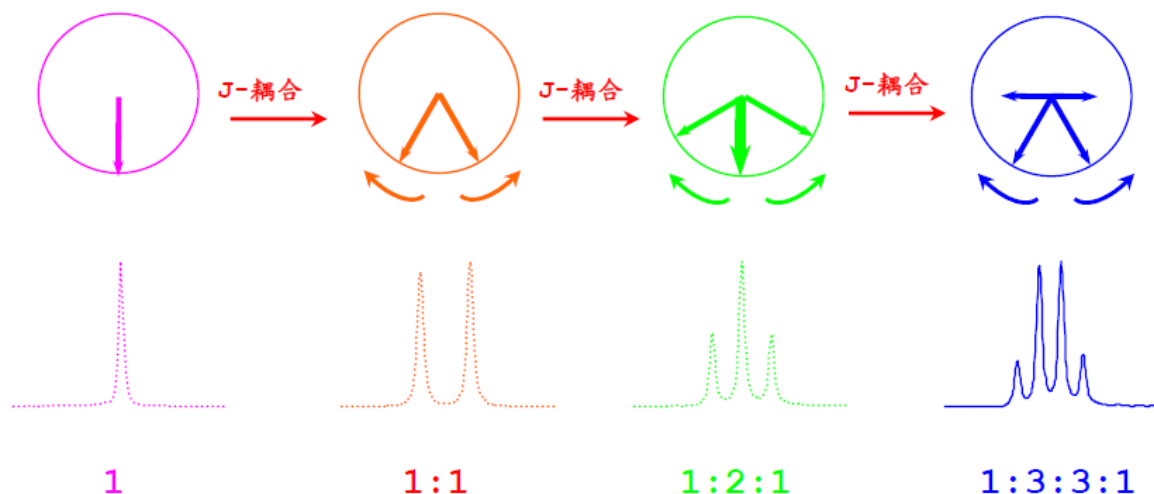
弛豫 (Relaxation, T1/T2)

第三點，原子核從激發狀態回復到熱平衡狀態的過程我們稱之為弛豫 (relaxation)。在只有外加靜磁場存在而沒有其它外界因素影響之下，藉由弛豫的過程系統最終會回復到符合 Boltzmann 分布的熱平衡狀態。NMR 波譜學家將弛豫過程主要分成二種類型。第一種類型稱之為 “自旋 - 晶格” 弛豫 (spin-lattice relaxation) 或通稱為 “T1” 弛豫。所謂的晶格指的是圍繞在原子核外圍的所有其它原子或分子。這種方式的弛豫使得位於高能階的原子核將輻射能量以熱能的方式釋放至晶格上而回到低能階上。第二種類型的弛豫稱之為 “自旋 - 自旋” 弛豫 (spin-spin relaxation) 或通稱為 “T2” 弛豫。這種形式的弛豫是一群位於高能階的 “等色原子核” (isochromat) 彼此之間的去相位 (dephase) 過程 (亂度方面的考量) 而與能量的傳遞完全無關。因此當原子核吸收電磁波脈衝能量後，原子核會從較低的能階躍遷至較高的能階，然後再依照上述兩種弛豫方式回到較低的能階而最終達到熱平衡狀態 (圖七)。



圖七：(左) 符合 Boltzmann 分布條件下的熱平衡狀態；(中) 高能階上的原子核經由放熱方式的“自旋-晶格”弛豫；(右) 高能階上的原子核藉由去相位方式的“自旋-自旋”弛豫。

在理想狀況下，NMR 訊號的譜線寬度與 T_2 弛豫成 $\Delta\nu_{1/2} = 1/(\pi T_2)$ 的數學關係式 [此處 $\Delta\nu_{1/2}$ 是譜線的半高全寬值 (Half-Height Full-Width, HHFW)，其單位是 Hz； T_2 的單位是秒]。由於此無可避免的弛豫行為，所以 NMR 訊號具有譜線寬度的現象於焉產生(圖八)。



圖八：一個虛擬的 AX_3 自旋系統。原子核 A 因為三次的 J_{AX} 耦合而由左至右的逐漸分裂成 1:3:3:1 的多重吸收訊號。此處加入弛豫的概念，所以訊號具有譜線寬度 (linewidth)。

Fourier 轉換 (Fourier transform)

Fourier 轉換 (Fourier transform, FT) 的技術 (圖十一) 是將時域訊號 (time-domain signal) 的 FID 映照至我們易於分析的頻域訊號 (frequency-domain signal) 頻譜。這是因為我們不易辨識時域訊號中訊號迴響 (echo) 的意義，而轉換至頻域訊號的資訊後由於不同頻率之間的 Fourier 轉換是互相正交的 (orthogonal)，因此方便以後的分析。所以在頻域訊號中 (也就是頻譜) 每一個不同化學位移值上的訊號及其強度都會準確的對應至特定的原子核，在數學的處理上不會有混淆的情形發生。

A. 為何需要固態 NMR ??

1. 樣品溶解度差或不溶
2. 溶劑溫度範圍的限制
3. 樣品不能溶(decomposed)
4. 研究材料的物理特性(Bulk state / solid state)

B. 固態核磁共振相關源起

液態 NMR 樣品如果放在某些特定的物理環境下，是無法進行研究的，而其它原子級別的光譜技術對此也無能為力。但在固體中，像晶體，微晶粉末，膠質這樣的，偶極耦合和化學位移的磁各向異性將在核自旋系統占據主導，在這種情況下如果使用傳統的液態核磁技術，譜圖上的峰將大大增寬，不利於研究。

目前已經有一系列的高解析固態核磁技術被研發出來。高解析固態核磁技術包含兩個重要概念，即通過高速旋轉來限制分子自取向和消除磁各向異性，對於後者，最常用的旋轉方式是魔角旋轉 (Magic angle spinning)，即旋轉軸和主磁場的夾角為 54.7° 。

固態核磁共振技術常被用於聚合物的結構探究，以及無機化學中的化學分析，近年也用於新世代能源的研究以及化合物的物理特性研究。

固態核磁共振 (solid state NMR) 在研究各類材料之紋理、分子動力、結構組織上均展現極高的研究價值。尤其在不易溶解之樣品，或特殊固態物性均必藉助 NMR 來完成。由於近年來 NMR 技術之日益精進，舉凡多量子魔交叉極化魔角旋轉 (Cross-Polarization/Magic Angle Spinning (CP/MAS) 和去氫偶極 (High-Power Proton Decoupling) 等等特殊技術之引進，固態核磁共振將可作為探測新材料物質如分子篩觸媒和高分子材料之物性、化性和結構，以為研究魔角旋轉 (CP/MAS)，新固體材料之有效工具。一般而言，核磁共振光譜儀之基本應用在測量原子本身之化學狀態，或者原子分子在物質內之擴散。但是近年來各種新研究方法陸續開發，包括以特定原子核支援作為探測針，選擇性偵測量測其與物質之作用。

目前包含：

1. 高分子紋理、分子動力、結構組織。
2. 新材料之結構，光電現象之探討。
3. 物理性材料的研究
4. 新世代能源的研究

三、機台介紹

外觀：

包含：主機

磁鐵

MASS 控制組



系統組成：

1. 勻場系統
2. 三組數位式射頻頻道
3. 可涵蓋有效頻寬 5 MHz
4. 數位式四相位偵測(DQD)
5. 兩組高效能線性放大器， $^1\text{H}/^{19}\text{F}$: 最高 1000W 功率，6-365 MHz: 最高

1000W 功率

6. 一組高效能線性放大器，6-365 MHz: 最高 500W 功率
7. 電腦控制數位式 RF router 切換
8. 具備數位式過濾頻率和過量取樣功能
9. 高效能前置放大器，含:
 - A. 頻率掃描系統
 - B. 氫核前置放大器
 - C. 寬頻前置放大器 X2
8. 4mm 氫/碳/氮三共振魔角旋轉探頭
碳解析度 : \leq 6Hz (Adamantane)
碳靈敏度: \geq 48 (Glycine)
9. wideline 探頭
10. 魔角旋轉控制系統
11. 溫控系統
12. 電腦工作站及 NMR 取樣資料處理軟體

軟體:

TOPSPIN 3.6 版

四、機台操作

前言：

- 樣品管：液態 NMR 的樣品管是細長的玻璃管，而固態 NMR 需要使用專用的樣品轉子。NMR 探頭內部通過氣體樣品轉子上的星狀蓋子進行高速轉動。轉子的尺寸在 1 mm 到 10 mm 之間、與液態 NMR 一樣，需要使用與探頭相合的轉子。除了測定固體樣品外，另外還有一些比較特殊的轉子可以用來量測膠狀樣品。
- 轉速：液態核磁共振儀是均化各向性的相互作用，而固態核磁共振儀由于無法均化，因此圖譜的峰是 broad 的，固態樣品在量測過程中是傾斜旋轉的。例如在液態 NMR 的時候，轉速一般為 15Hz，而在固態的時候可達到 30KHz 的高速，並且以 54.7° 魔角旋轉。
- 核種：與液態核磁共振儀相同。

實驗方式：通常需要使用特有的脈衝程式來測量以獲得波峰。有 DD

(Dipolar Decoupling) 與 CP (Cross Polarization) 這些方法、DD 法

可以從信號的積分比計算每個 peak 的比率，但靈敏度低於 CP，並且需要

進行長時間量測。而 CP 法是利用 ^1H 或 ^{13}C 的去偶量測法、結晶性高，或

者有 ^1H 、 ^{13}C 相鄰的樣品，量測靈敏度高。但對於結晶性差，並且鄰位

沒有 H 的樣品，靈敏度就會下降。所以通常在用固態 NMR 的時候，會使用

CP 來做結構鑑定。高解析固態核磁技術包含兩個重要概念，即通過高速

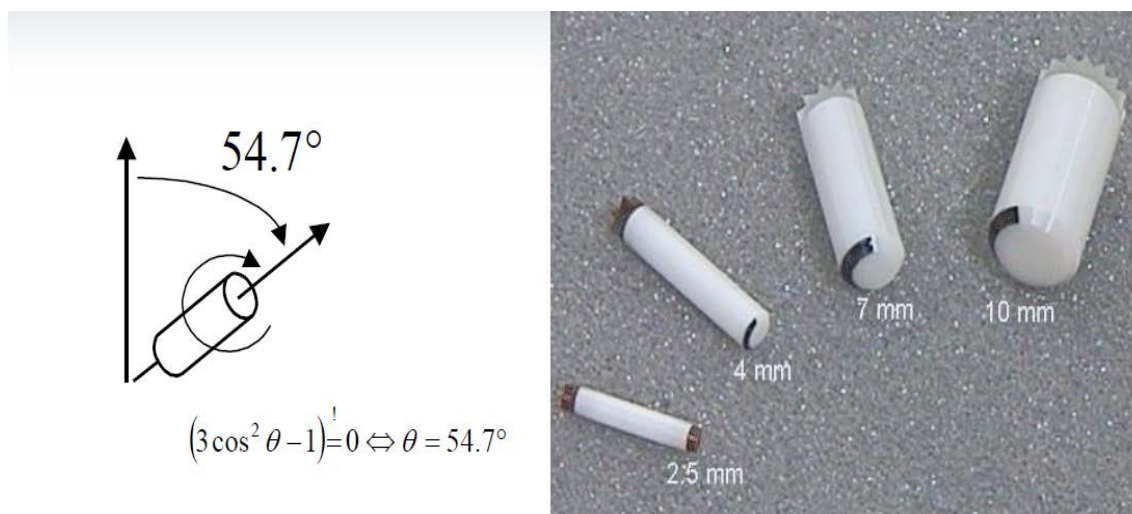
旋轉來限制分子自取向和消除磁各向異性，對於後者，最常用的旋轉方式是魔角旋轉 (Magic angle spinning)，即旋轉軸和主磁場的夾角為 54.7° 。

在一個分子中，各個質子的化學環境有所不同，或多或少的受到周邊原子或原子團的遮蔽效應的影響，因此它們的共振頻率也不同，從而導致在核磁共振波譜上，各個質子的吸收峰出現在不同的位置上。但這種差異並不大，難以精確測量其絕對值，因此人們將化學位移設成一個無量綱的相對值，即：某一物質吸收峰的頻率與標準質子吸收峰頻率之間的差異稱為該物質的化學位移，常用符號 “ δ ” 表示，單位為 ppm

透過不同質子的化學位移，人們可以得出這些質子所處的化學環境，從而得出該分子的結構信息。

現代的分析軟體可以協助人們通過分析峰信號，從而得出究竟有幾個質子形成了此信號。這種方法稱作「積分」，即通過計算面積（不單單是高度，還有峰寬度）來得出相關質子數目。但必須指出的是，這種計算方法僅適用於最簡單的一維譜，對於更複雜的譜圖，比如 ^{13}C 譜，其積分還與原子核的弛豫速率和偶極耦合常數相關，而這些常常被人誤解。因此用積分法來解析複雜核磁譜圖是相當困難的。

實驗用轉子：

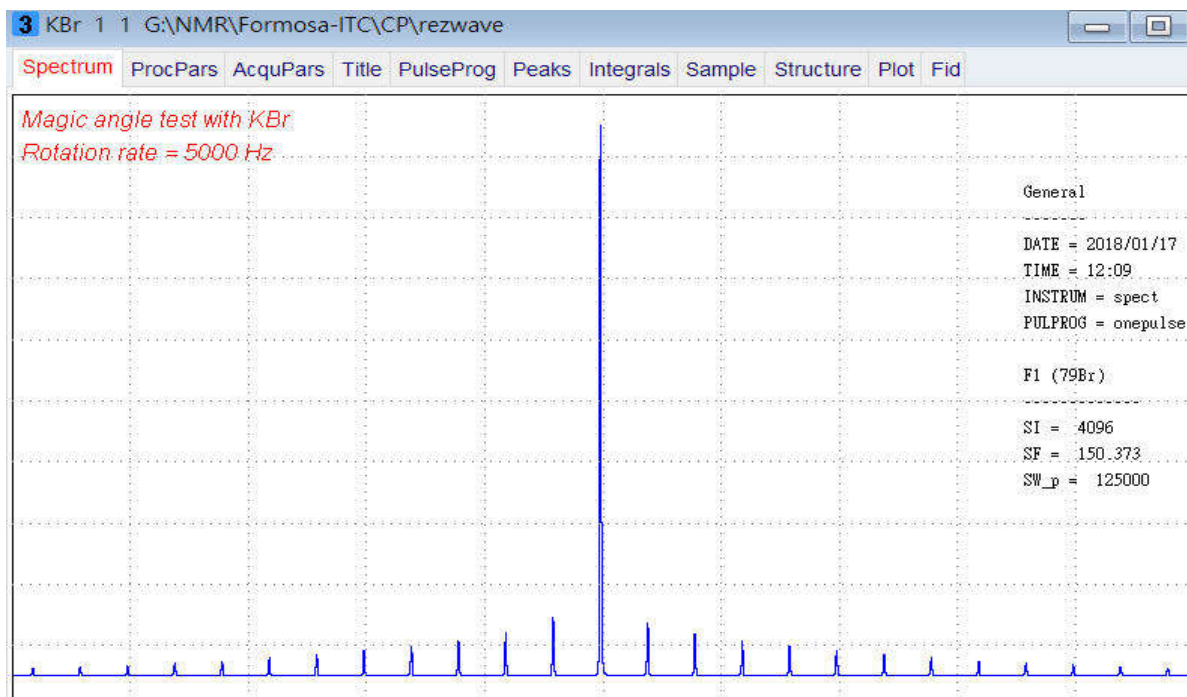


MAS (Magic Angle Spinning 魔角旋轉)

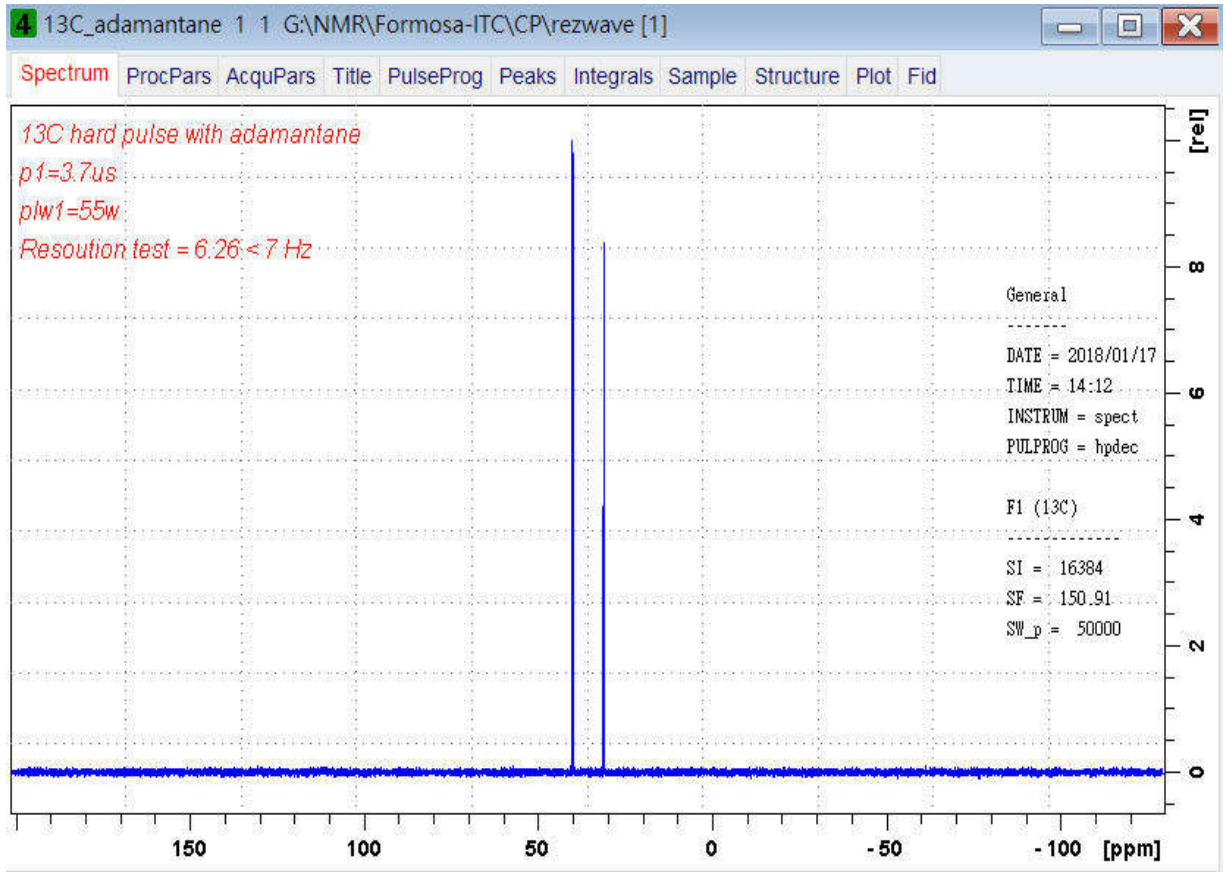
探頭設定

- 1. KBr : 調整魔角
- 2. Adamantane : 勻場調整
- 3. Glycine : 靈敏度測試(Hartmann Hahn condition)
- 4. 依量測光譜校正化學位移
- 半年-1 年 check or 圖譜異常

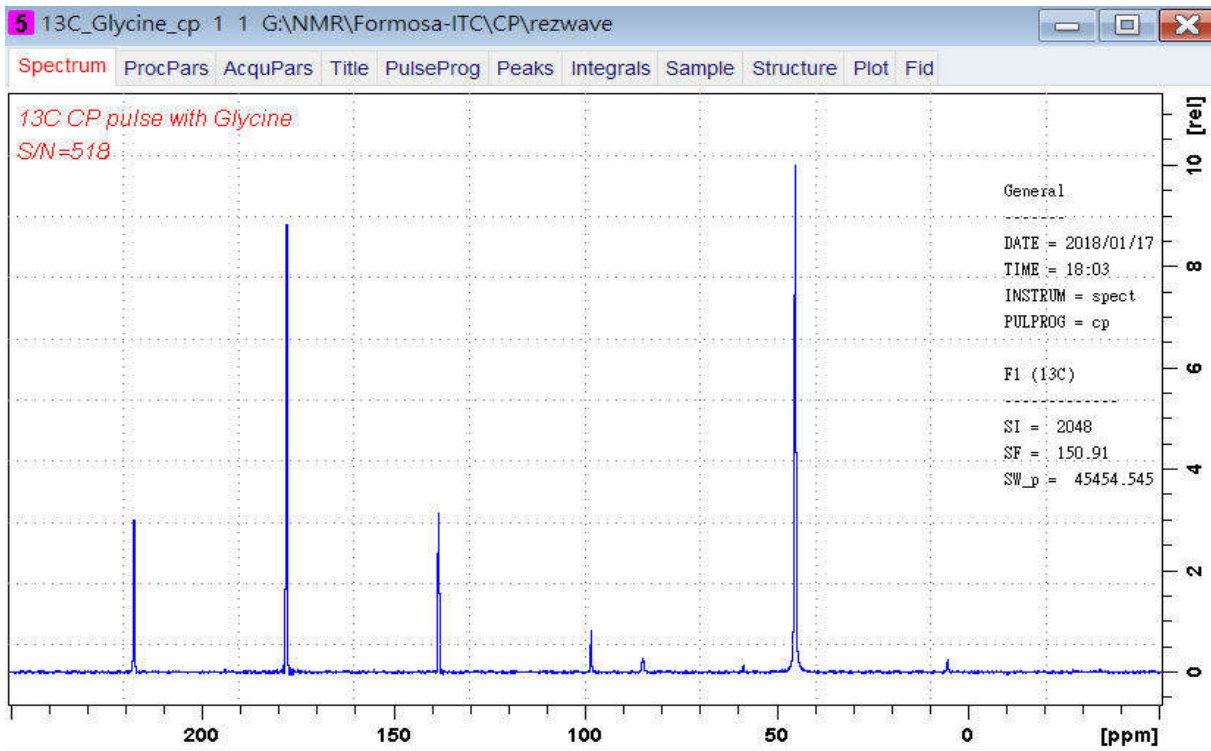
1. KBr: 調整魔角(脈衝程式 zg)



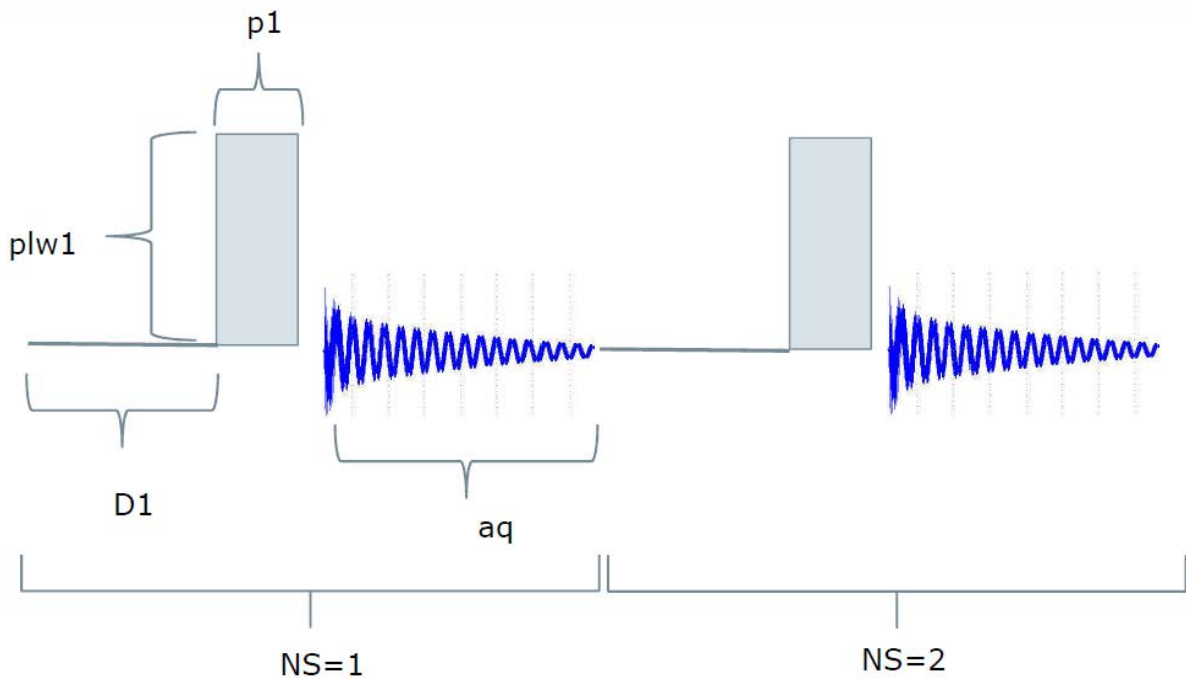
Adamantane: 勻場調整(X. Y. Z)



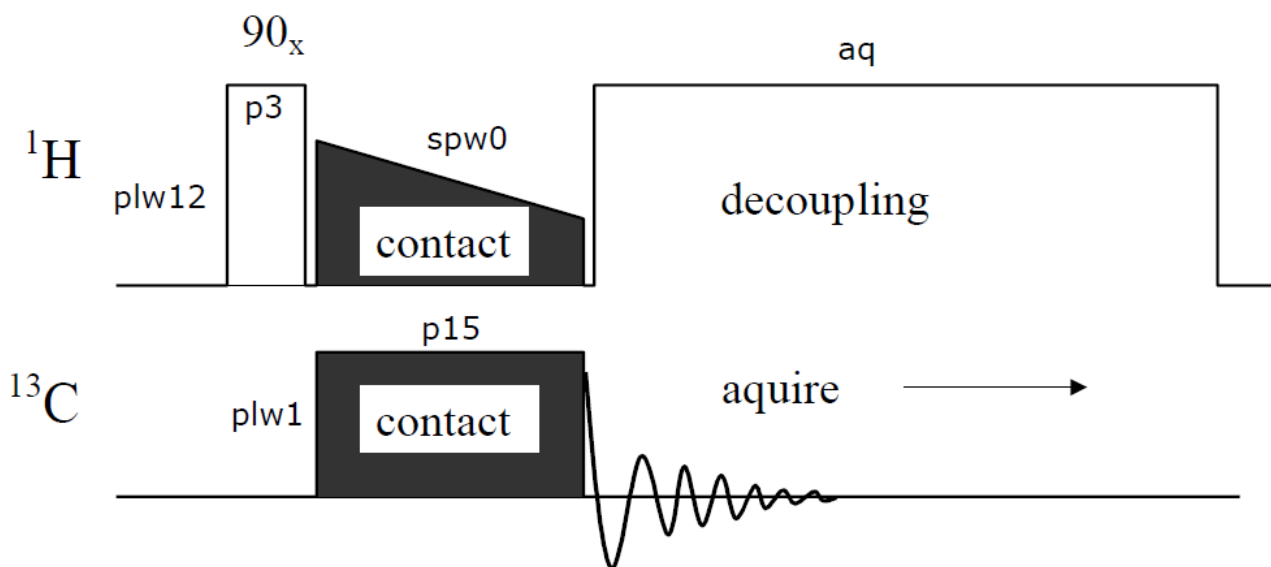
Glycine: 靈敏度測試



ZG 脈衝序列



CPMAS 脈衝序列

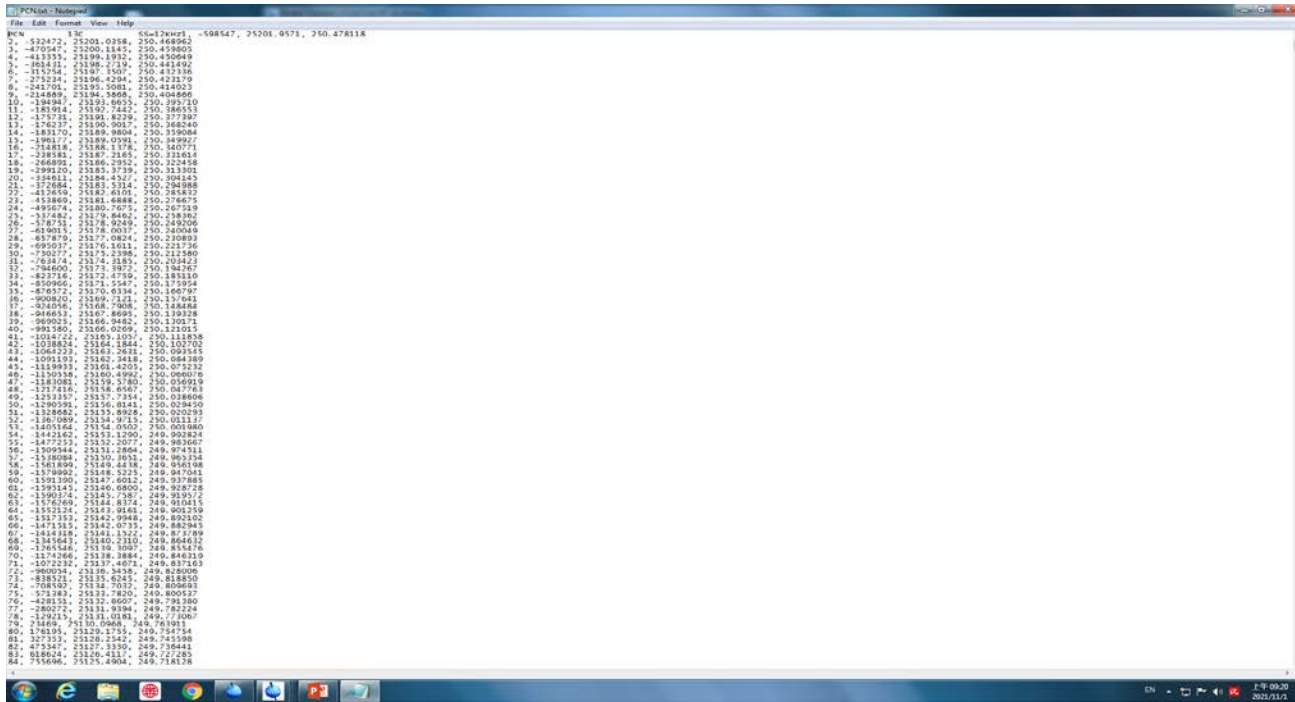


實驗步驟

- 1. 配樣
- 2. 樣品(rotor)載入(Insert)
- 3. 設定轉速
- 4. 魔角旋轉(spin)
- 5. 設定或讀參數檔
- 6. 探頭調諧(Tune and Match)
- 7. 設定掃描次數
- 8. zg
- 9. efp

數據處理：

- 1.利用 topspin 軟體直接傳送原始檔案
- 2. 將圖譜轉為 X、Y pair 再經由其他繪圖軟體轉為光譜
- X.Ypair



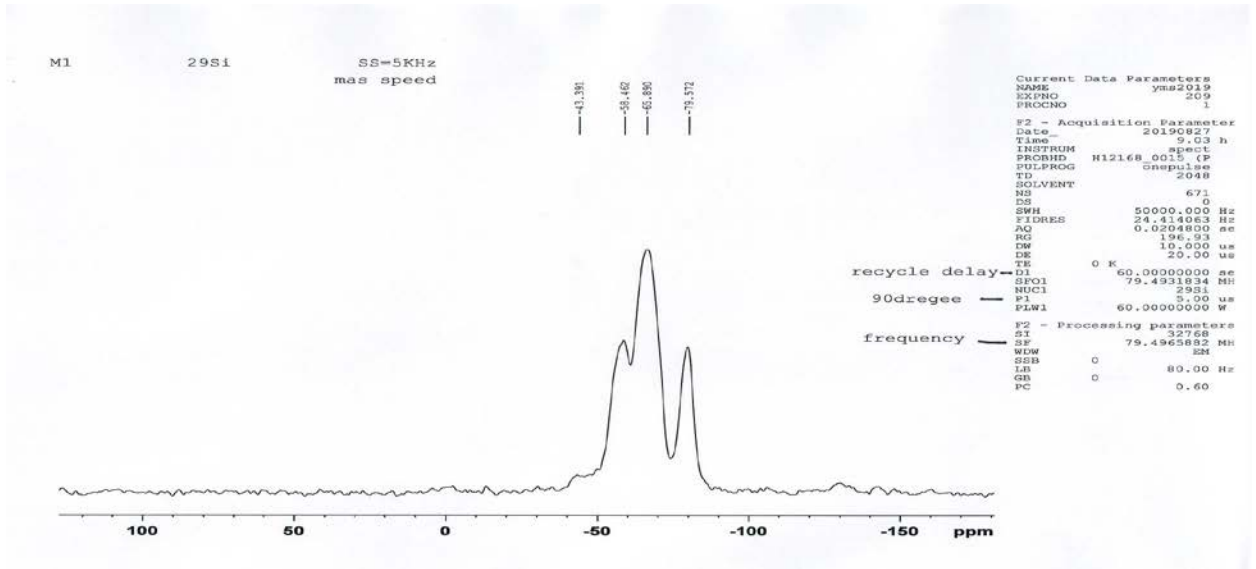
第一欄為 Y 軸，第二欄為 X 軸(HZ) ，第三欄為 X 軸(ppm)

五、其他事項

實際範例：

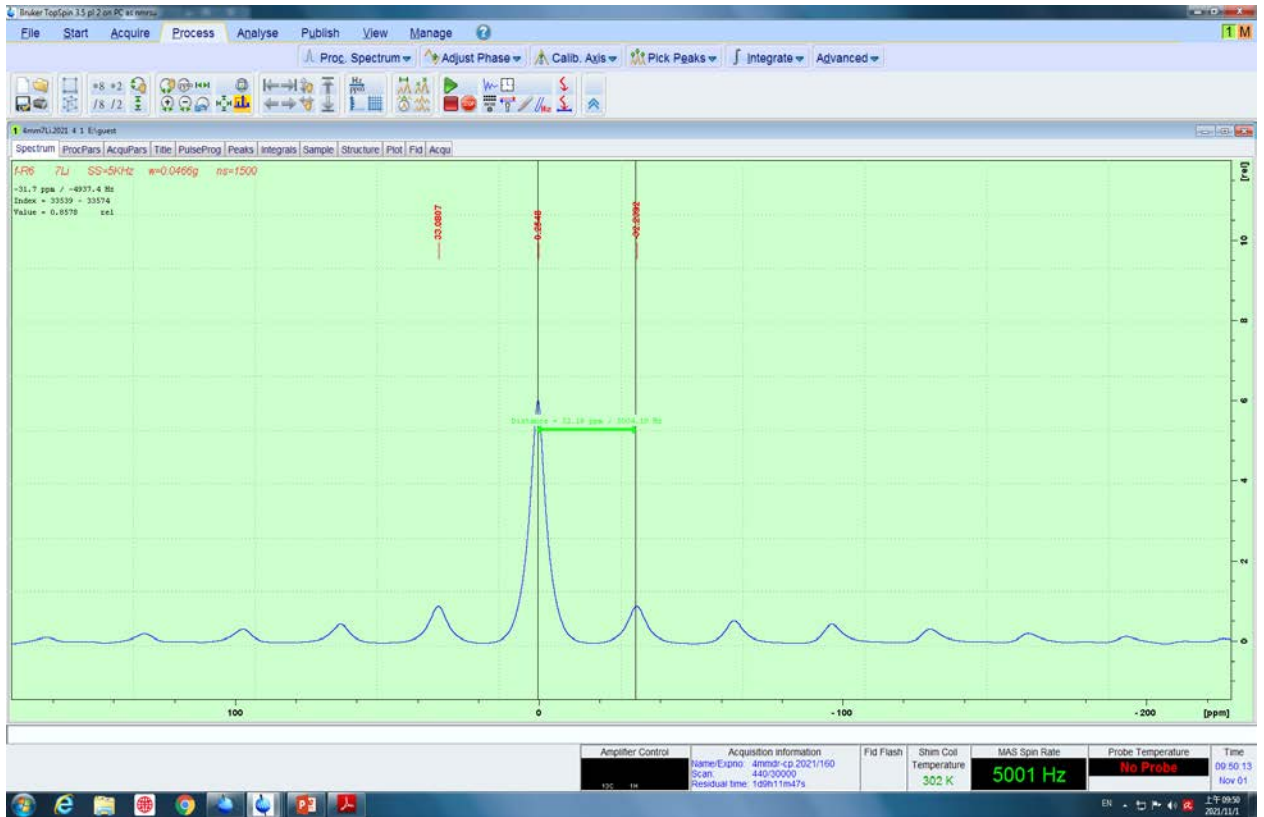
29

Si 光譜：

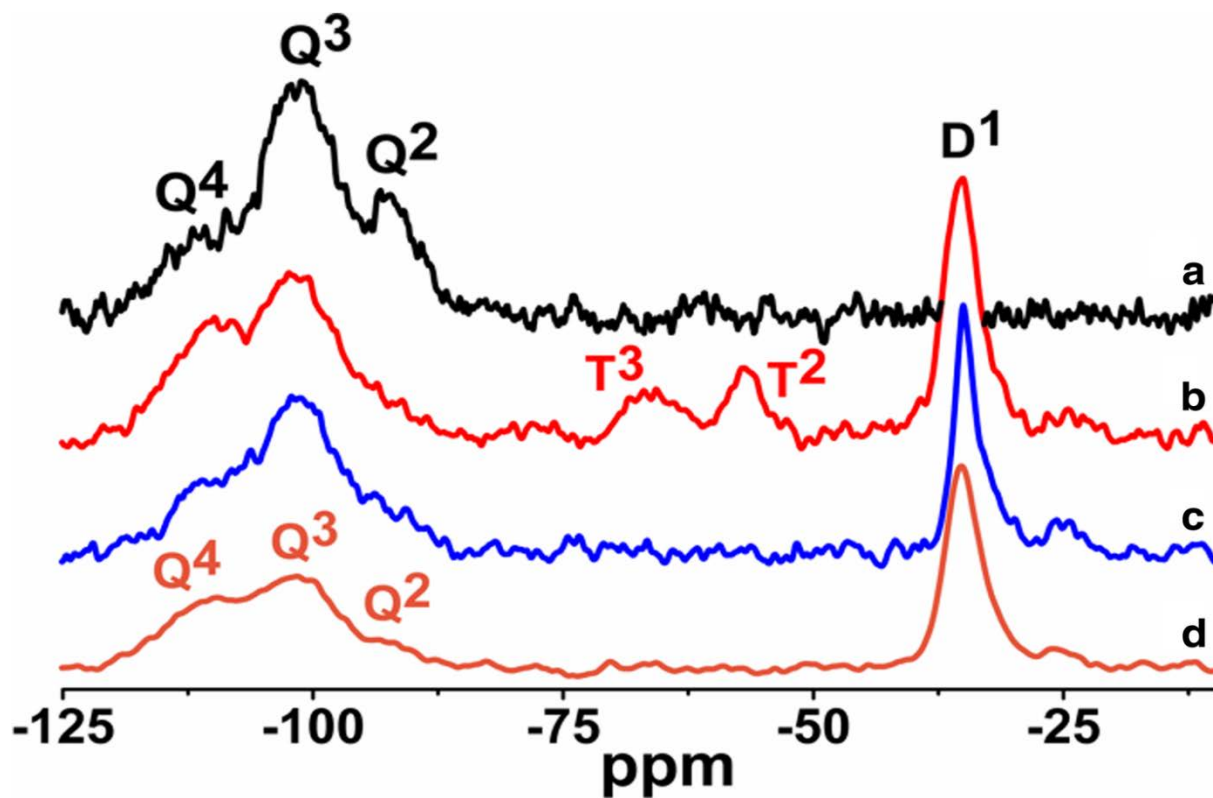
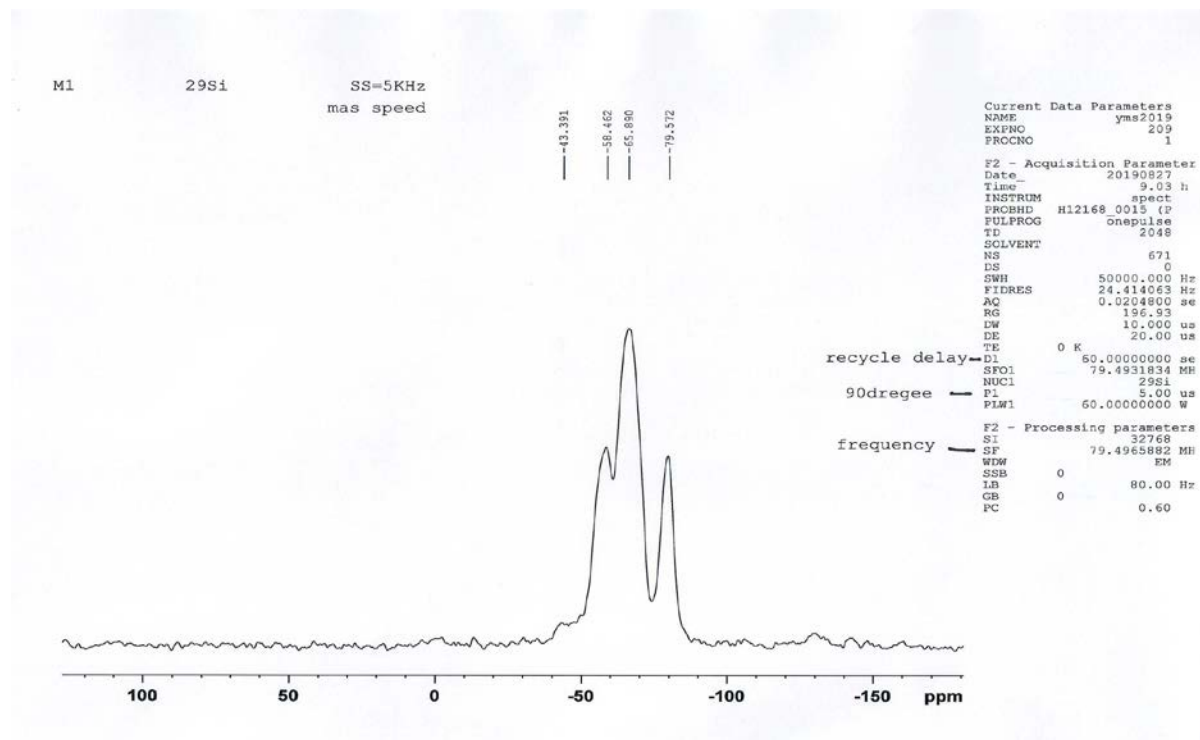


7

Li 光譜：



Si 光譜:



經驗分享：

接收分析樣品時，須依樣品表象的不同做許多前處理工作。

例如：

1. 黏稠又有彈力的樣品在前處理時需添加無干擾性化合物處理至粉末狀才能填充至轉子內
2. 顆粒不均勻的樣品需研磨至均勻粉末才可以填充至轉子內
3. 對於樣品是否可以送測歡迎聯電洽詢 06-2757575 轉 31412

安全議題：

本儀器為超導磁鐵因此任何具鐵磁性物質皆不可靠進

機台保護措施：超導磁鐵每周需填充液氮，每 3 隔月須充填液氮

注意事項：

停電或地震-----等，無法預測的事項發生時，要盡速觀察機台狀況

六、 附件資料

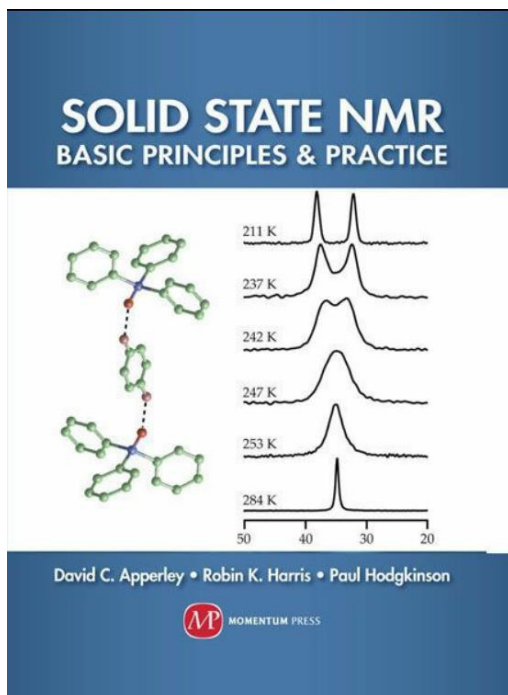
1. BRUKER 原廠相關連結

<https://www.bruker.com/en/products-and-solutions/mr/nmr-software/topspin.html>

可取得相關資訊並可註冊取得 topspin 軟體

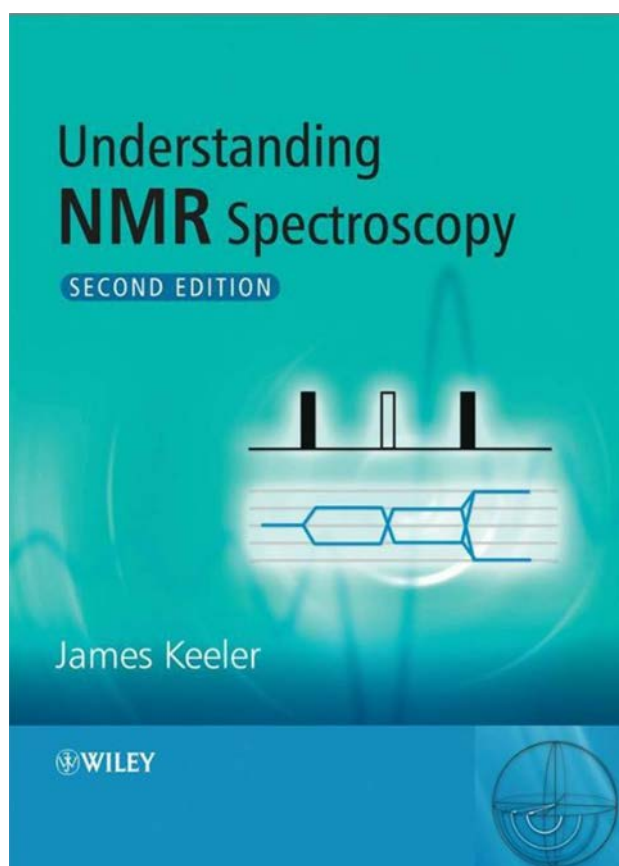
2. 2022.01 游聲聖教授開設固態核磁共振光譜儀 400MHz NMR : 原理與示範操作課程推薦參考書籍

1.



Apperley,
David C.;
Harris, Robin
K.;
Hodgkinson,
Paul. **Solid-
State NMR:
Basic
Principles and
Practice.**

2.

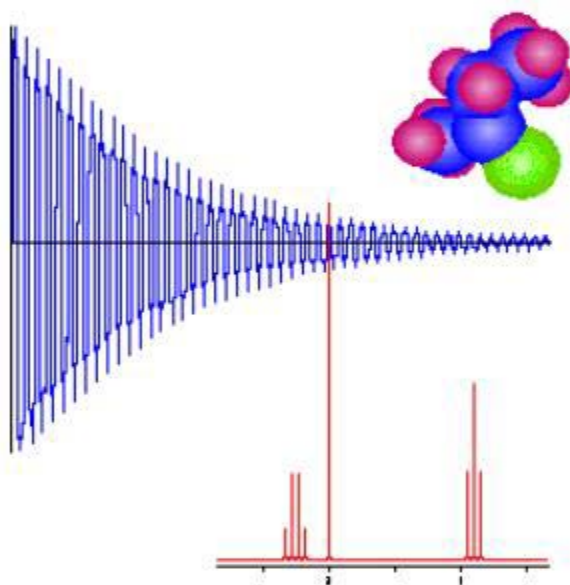


Keeler, James. **Understanding NMR Spectroscopy**. Wiley.

3.

The Basics of NMR

Joseph P. Hornak, Ph.D.



Copyright © 1997-2019 J.P. Hornak. All Rights Reserved.


Open

v

<https://www.cis.rit.edu/htbo oks/nmr/>

附註：

常用指令與參數說明

- ◆ **edc**：編輯並可開啟一個新的檔案目錄
- ◆ **efp**：傅立葉轉換及相位校正的動作
- ◆ **ns**：設定實驗掃描的次數
- ◆ **expt**：計算實驗所需時間
- ◆ **re**：讀取某實驗名稱或EXPNO的光譜資料
- ◆ **rga**：自動調整receiver gain (RG)值
- ◆ **wobb**：進行共振頻率(tuning)及探頭的阻抗(matching)調整
- ◆ **zg**：進行實驗
- ◆ **go**：將停止的一維實驗予以繼續執行
- ◆ **halt**：暫停實驗的執行並會將目前已收集的訊號儲存於硬碟 **halt+數字**:將累積至設定數字掃描次數的FID 內容予以暫停執行 並會將目前已收集的訊號儲存於硬碟
- ◆ **stop**：停止實驗的執行(不會記錄)，或按下  按鍵
- ◆ **tr**：將目前剛執行到某一掃描次數的FID 內容予以複製並取出
tr+數字:將累積至設定數字掃描次數的FID 內容予以複製並 取出

參考資料:1. BRUKER 原廠操作手冊

2. BRUKER 台灣代理商提供相關操作手冊

3. 111 年 01 月游聲聖教授開設固態核磁共振光譜儀 400MHz NMR：原理與示範操作

課程