

## Тема: Ядерний магнітний резонанс.

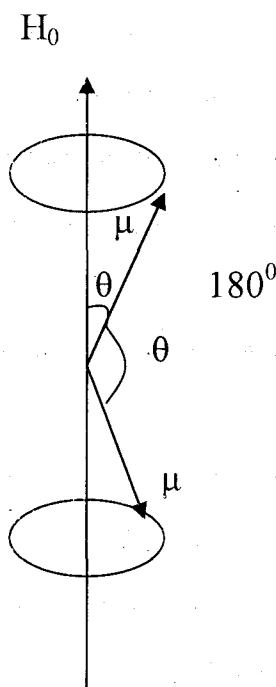
**Ядерний магнітний резонанс (ЯМР)** – спектроскопічний метод, здатний давати інформацію про структуру біополімерів, про взаємодію між молекулами та молекулярний рух.

Переваги цього методу:

1. Теорія добре розвинена.
2. Можна визначати число і положення атомів водню.
3. Можуть бути досліджені атоми водню, азоту, вуглецю, фосфору.

ЯМР успішно застосований для визначення структури малих молекул з  $M.W. < 500$ .

Розглянемо просте ядро-протон (хоча більшість уявлень застосовна і для складних ядер). Окрім заряду  $e$  і маси  $m$ , протон володіє кутовим моментом, або спіном  $s$ . Заряд, що обертається, породжує магнітне поле, його можна представити як крихітний стрижньовий магніт, орієнтований уздовж осі обертання. Напруженість магнітного поля виражається як магнітний момент  $\mu$ .  $\mu$  має напрям.



У зовнішньому магнітному полі магніт орієнтований уздовж магнітних силових ліній. У разі атомних і ядерних частинок знайдено, що якщо протон

знаходиться в магнітному полі з напруженістю  $H_0$ , то магнітний момент протона утворює по відношенню до напрямку  $H_0$  один з двох кутів, а саме кут  $\theta$  і  $180-\theta$ . Ці дві орієнтації магнітного моменту іменуються відповідно по полю  $H_0$  і проти нього.

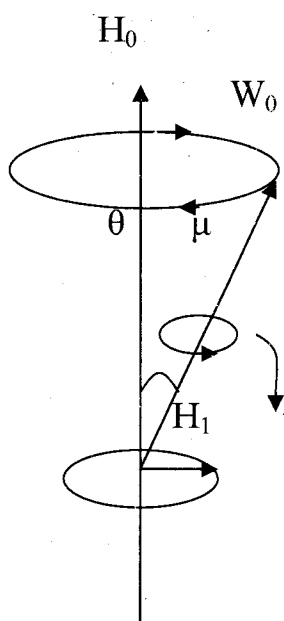
Потенційна енергія, що відповідає кожній орієнтації, є  $-\mu H_0 \sin \theta$ ;  $+\mu H_0 \sin \theta$  відповідно, так що різниця між енергією двох енергетичних рівнів рівна  $2\mu H_0 \sin \theta = \Delta E$ .

При поглинанні електромагнітного випромінювання в УФ та ІЧ, енергія якого дорівнює різниці двох енергетичних станів, можуть відбуватися переходи між електронними і коливальними рівнями. Можливі так само переходи і між енергетичними рівнями ядер, тільки для цього потрібне поглинання випромінювання, що лежить в області радіочастот.

Оскільки  $\Delta E = \nu \cdot h = 2\mu \frac{H_0 \sin \theta}{\hbar}$ , то тоді  $\nu = 2\mu \frac{H_0 \sin \theta}{\hbar}$ .

На мові фізиків, поглинання цієї частоти призводить до перекидання протона з однієї орієнтації в іншу, тобто зміні магнітного моменту. Щоб розповсюдити сказане на інші ядра, окрім протона, вводять поняття квантового числа спіну  $I$ . Для протонів  $I = 1/2$ .

Суть явища ЯМР можна визначити через поняття електродинаміки.



$\mu$  – магнітний момент.

$\mu$  обертається відносно  $H_0$ .

Перпендикулярно направлене поле  $H_1$  при ларморовій частоті індукує у  $\mu$  момент, що обертає.

Якщо  $H_1$  обертається з ларморовою частотою, воно може викликати момент, що буде обертатися безперервно.

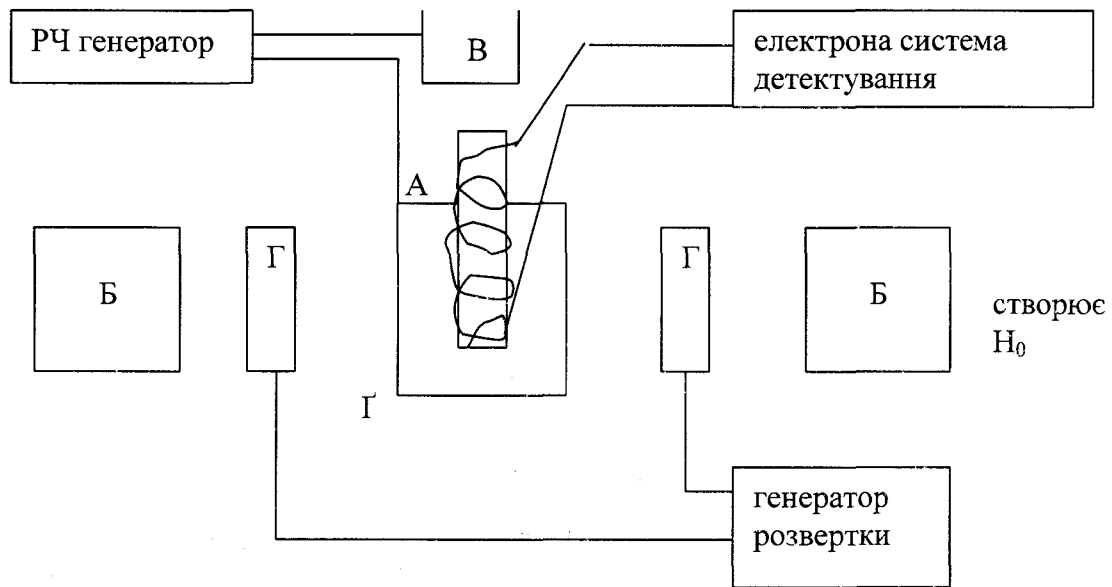
Якщо ядро, що обертається, помістити в магнітне поле з напруженістю  $H_0$ , то відповідно до основних законів електромагнітної теорії на магнітний момент ядра діятиме обертальний момент. Оскільки ядро обертається, і, отже, має кутовий момент, то згідно закону збереження кутового моменту, необхідно, щоб магнітне ядро процесувало навколо напрямку поля також як гіроскоп процесує під дією гравітаційного поля.

Відзначимо, що кут  $\theta$  не міняється. Кутова частота прецесії  $W_0$  називається ларморовою частотою та дорівнює:

$$W_0 = \frac{2\mu}{\hbar} \cdot \sin \theta.$$

Щоб змусити ядро змінити орієнтацію, необхідно, щоб  $i$  змінився на  $180^\circ - \theta$ . Цього не можна зробити, збільшуючи  $H_0$ , тому що таке збільшення надає вплив тільки на  $W_0$  і призводить до збільшення швидкості прецесії. Проте, якщо перпендикулярно до  $H_0$  прикласти невелике магнітне поле  $H_1$ , на магнітний диполь діятиме другий момент обертання, який буде прагнути індукувати прецесію навколо напрямку цього поля. Якщо  $H_1 \ll H_0$  цей момент набагато менший, ніж той, який викликаний  $H_0$ , і оскільки магнітний момент процесує і означає міняє напрям по відношенню до  $H_1$ , момент обертання, обумовлений  $H_1$ , робитиме незначний вплив на орієнтацію  $\mu$ . Щоб бути ефективним  $H_1$  повинен діяти безперервно і, отже, також обертатися в площині, вказаній на малюнку і з тією ж частотою  $W_0$ , що і диполь, який його обертає. Якщо  $H_1$  обертатиметься з іншою частотою, то сила, що діє на диполь, безперервно мінятиметься по величині і по напрямку, і прецесія, викликана  $H_0$ , випробовуватиме тільки періодичне гойдання, оскільки міняється обмежене число орієнтацій  $m$  по відношенню до  $H_0$ . Тобто оскільки система підпорядкована законам квантової механіки, то передача енергії, необхідній для переорієнтації магнітного моменту, може відбутися тільки в тому випадку, якщо частота осциляції  $H_1 = W_0$  (це умова резонансу).

## Апаратура для вимірювання ЯМР.



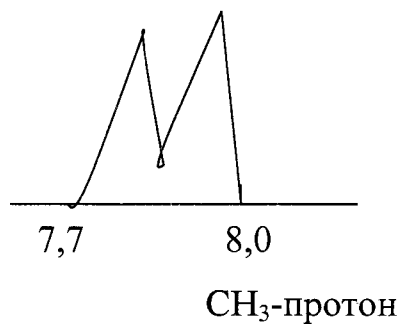
А – ампула із зразком поміщається між полюсами Б могутнього електромагніту ( $10^4 - 10^5$  Гс) усередині котушки В, розташованою в площині перпендикулярною полю  $H_0$  електромагніту.

Для роботи приладу необхідне постійне і змінне радіочастотне поле. Радіочастотний генератор створює в котушці осцилююче магнітне поле постійної частоти ( $10^8$  Гц). Частота в котушці підбирається так, щоб вона була близька до ларморовської  $W_0$  і відповідала  $H_0$ . Для досягнення резонансу поволі збільшують магнітне поле невеликого допоміжного магніта Г. В деяких приладах Г відсутній і  $H_1$  змінюється шляхом зміни частоти. У момент резонансу ядерні магнітні моменти змінюють свою орієнтацію, і в результаті різкої зміни магнітного поля в невеликій котушці Г, яка знаходиться під прямим кутом як до  $H_0$ , так і до  $H_1$ , індукується струм.

Дані, отримані із спектрів ЯМР.

Це 4 основних параметра спектрів ЯМР:

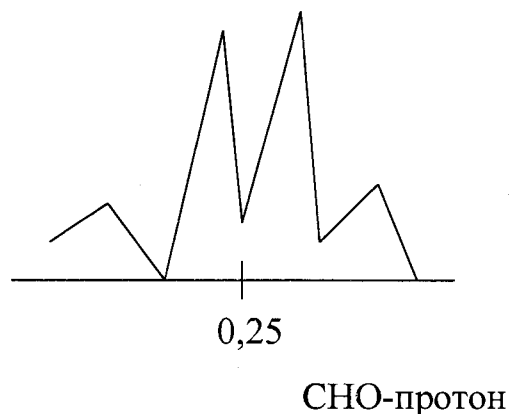
А) положення лінії (хімічне зрушення);



Б) ширина смуги;

Г) інтенсивність лінії (площа піку);

ЯМР-спектр ацетальдегіду



В) розщеплювання.

Положення лінії або хімічне зрушення визначається локальними магнітними полями (від інших ядер і неспарених електронів) і індуковано магнітними полями від навколишніх електронів, в результаті дії яких магнітне поле в районі ядра відрізняється від прикладеного поля. Іншими словами, в окремій молекулі всі ядра одного типу не обов'язково повинні бути в однаковому оточенні і мати різне хімічне зрушення.

Площа або інтенсивність лінії пропорційна числу ядер, що знаходяться в хімічному оточенні. При ЯМР площа лінії не залежить від електронного оточення ядра. Тут немає понять поглинання або гасіння.

Ширина смуги (на половині смуги) – визначається інтенсивністю молекулярного руху.

Розщеплювання ліній викликане взаємодією ковалентний зв'язаних ядер.

## Основні поняття ЯМР.

**Хімічне зрушення** – зсув резонансної частоти, обумовлений хімічним оточенням. Спостережувана резонансна частота залежить від оточення, тобто всі ядра екрановані електронами і  $H_0$  індукуює циркуляцію цих електронів.

Спін–спін взаємодія – це взаємодія між ядрами, що поглинають енергію на частоті  $W_0$ , і ядрами оточення. Спини цих ядер роблять вплив один на одного і згідно законам квантової механіки приводять до збільшення резонансів. У загальному випадку, якщо ядро взаємодіє з  $N$ -ядрами, то це приводить до розщеплювання на  $2nY+1$  компонентів. Тому пік складається з групи ліній.

Процеси релаксації: різниця між енергіями молекул за рахунок теплової енергії після додатку поля вирівнюється і далі не можна виявити поглинання. Щоб поглинання було безперервним, повинне якимсь чином відновитися колишнє нерівне положення. Будь-який процес повернення системи в колишнє положення називається *релаксацією*. Два види: спін-спінове і спін-граткове – ці процеси характеризуються часом релаксації  $\tau$ .