

Лекция 4. Ядерно-магнитный резонанс

- Явление ядерного магнитного резонанса (ЯМР) впервые обнаружено в 1945 году двумя группами американских физиков под руководством Ф. Блоха (Стандфордский университет) и Э. Парселла (Гарвардский университет). В 1952 году за это открытие они были удостоены Нобелевской премии по физике.

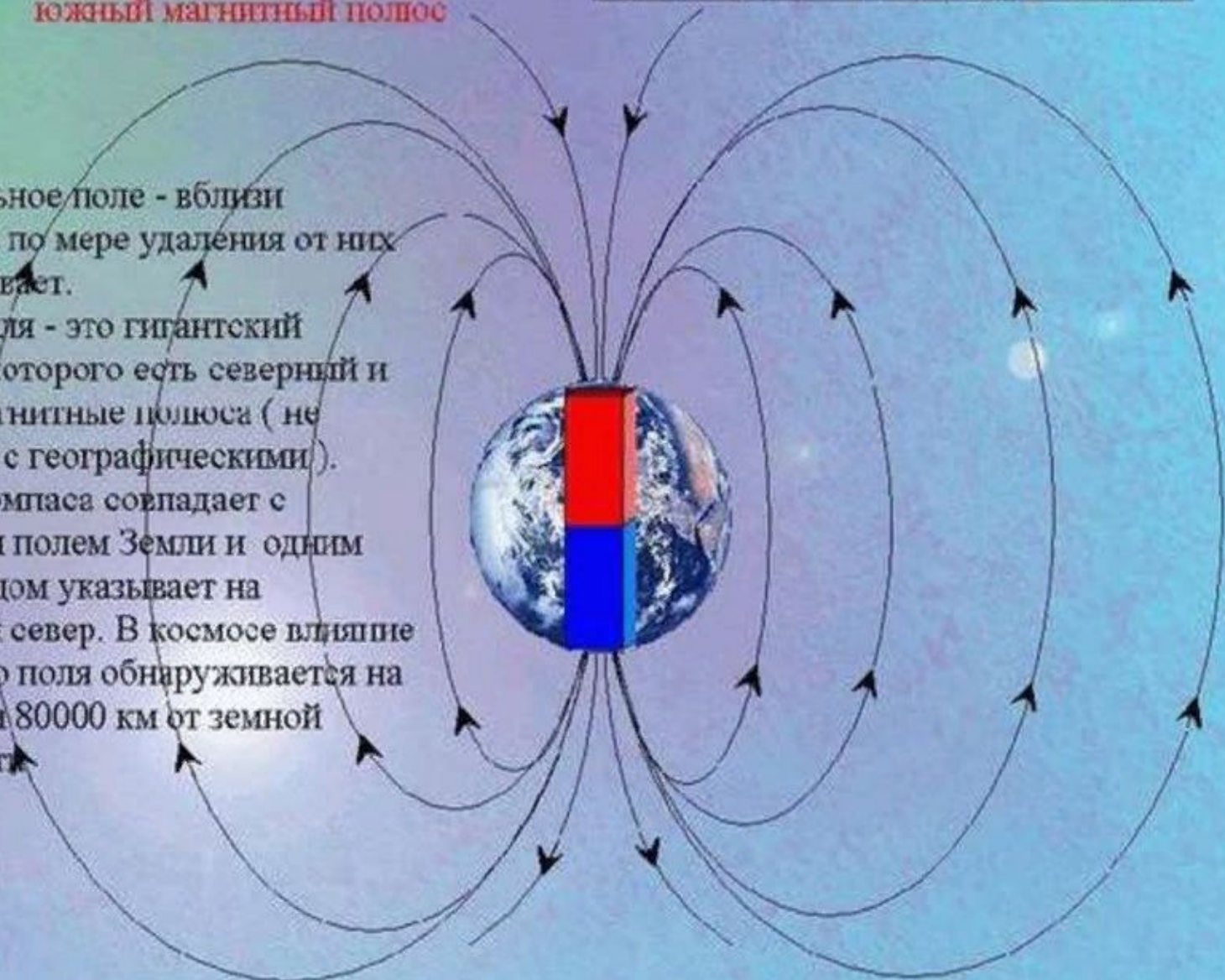
Магнитное поле создается движущимися электрическими зарядами и спиновыми магнитными моментами атомных носителей (электронов, протоном и др.). Полное описание электрических и магнитных полей и их взаимосвязь дают **уравнения Максвелла**.

магнитное поле Земли.

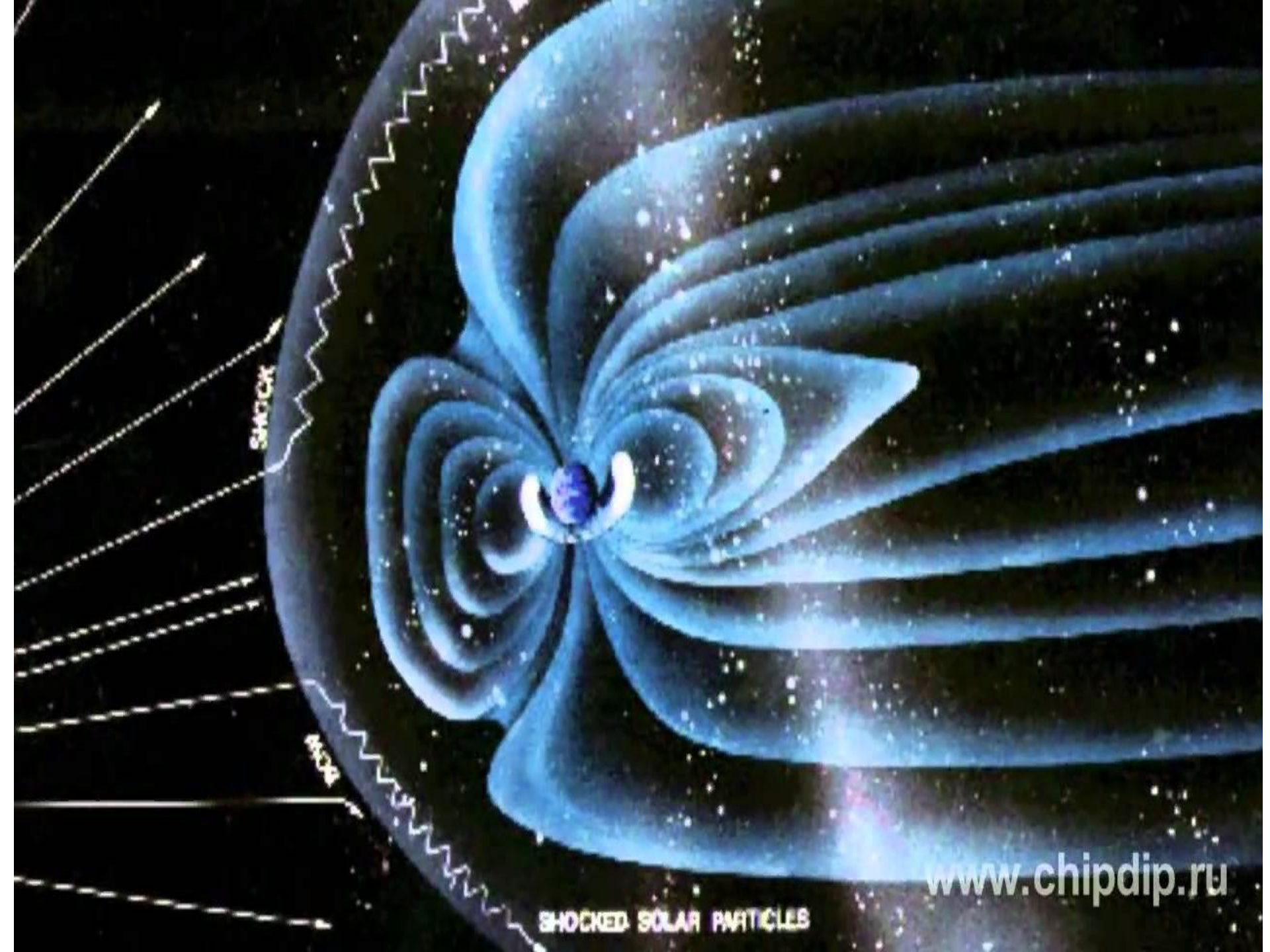
южный магнитный полюс

Самое сильное поле - вблизи полюсов, а по мере удаления от них оно ослабевает.

Наша Земля - это гигантский магнит, у которого есть северный и южный магнитные полюса (не совпадают с географическими). Стрелка компаса совпадает с магнитным полем Земли и одним своим концом указывает на магнитный север. В космосе влияние магнитного поля обнаруживается на расстоянии 80000 км от земной поверхности.



северный магнитный полюс

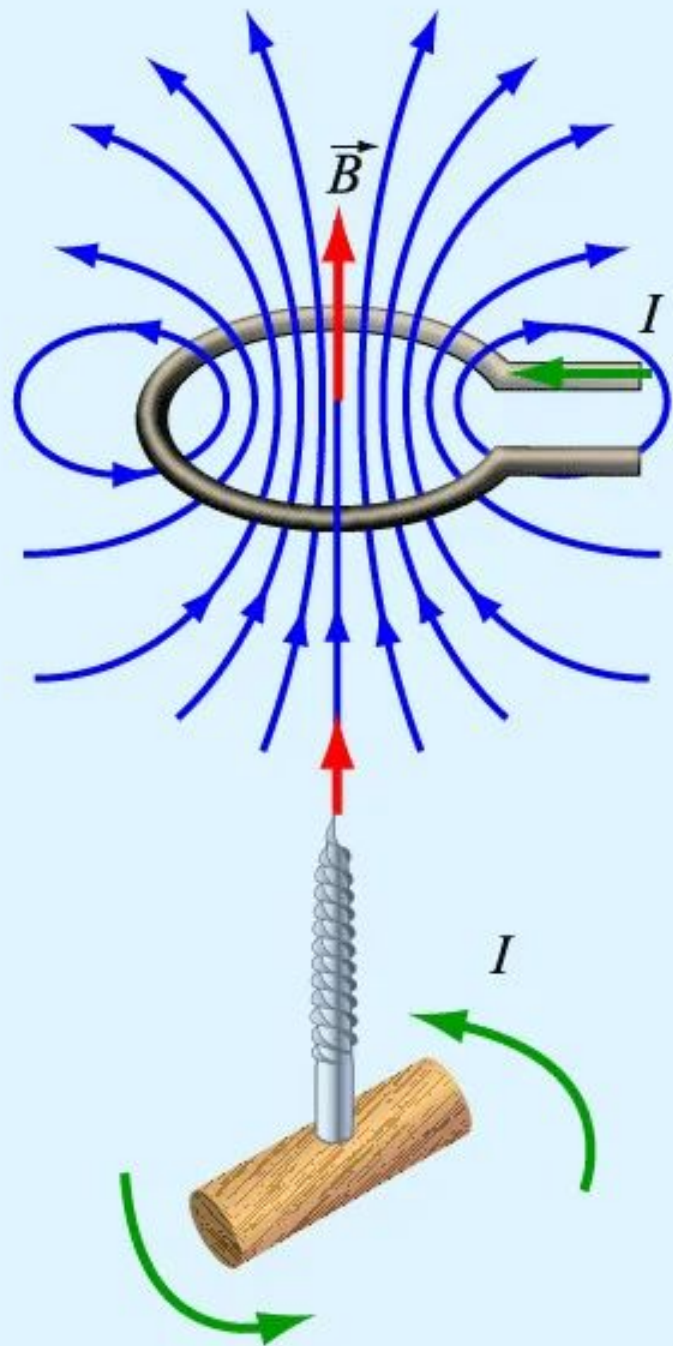
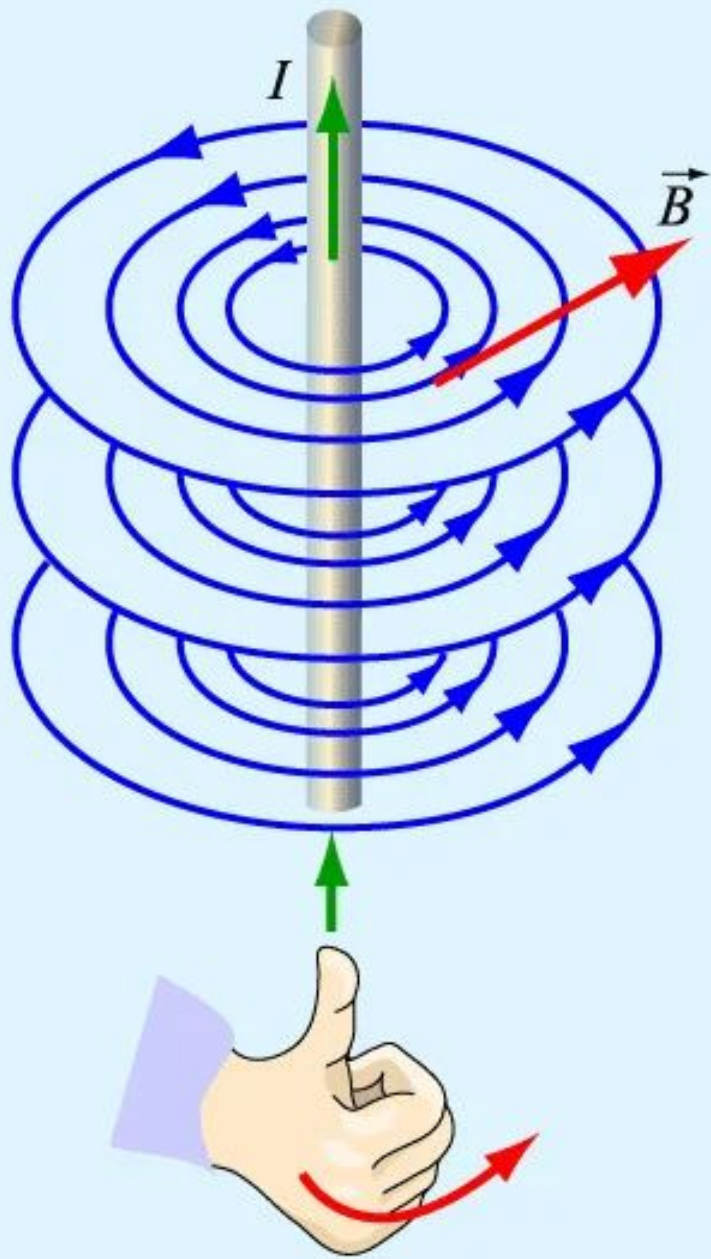


SHOCK

SHOCK

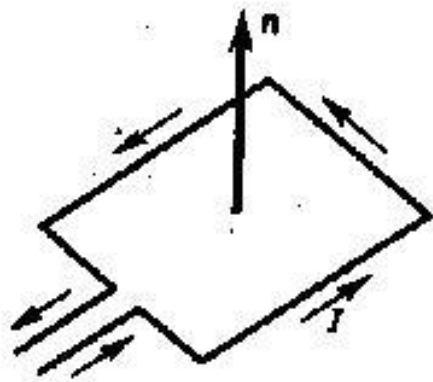
SHOCKED SOLAR PARTICLES

www.chipdip.ru



Замкнутый плоский контур с током в магнитном поле

Подобно тому, как при исследовании электростатического поля использовались точечные заряды, при исследовании магнитного поля используется *замкнутый плоский контур с током (рамка с током)*, линейные размеры которого малы по сравнению с расстоянием до токов, образующих магнитное поле.

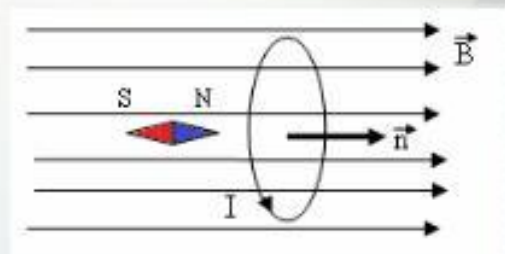
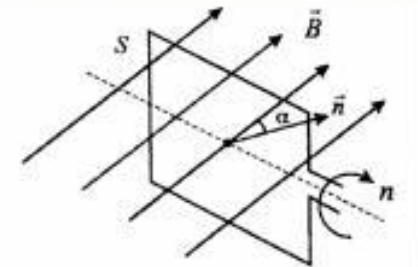


Ориентация контура в пространстве определяется направлением нормали к контуру.

Правило правого винта: за положительное направление нормали принимается направление поступательного движения винта, головка которого вращается в направлении тока, текущего в рамке.

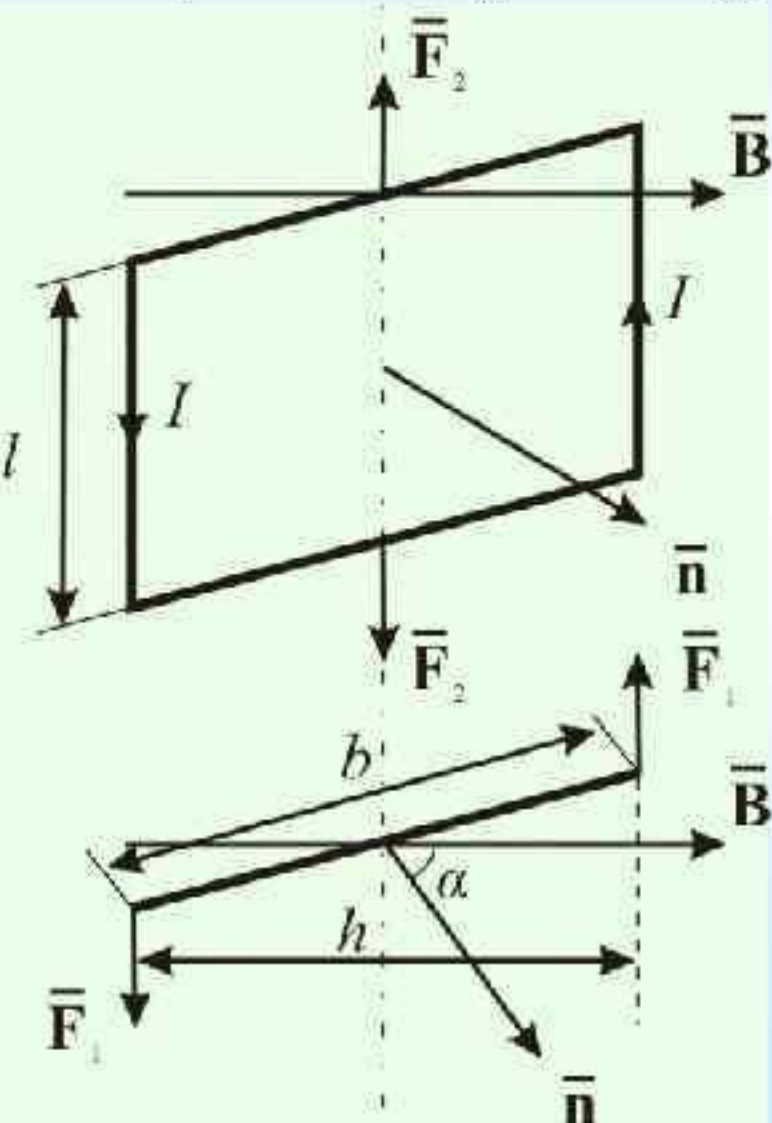
В однородном магнитном поле рамка с током не перемещается поступательно, а только поворачивается определенным образом.

За направление магнитного поля в данной точке принимается направление, вдоль которого располагается положительная нормаль к свободно подвешенной рамке с током (или направление силы, которая действует на северный (N) полюс магнитной стрелки).



Действие поля на контур с током

Пусть рамка с током I находится в однородном магнитном поле, α – угол между \vec{B} и \vec{n} (направление нормали связано с направлением тока правилом буравчика), l – высота, b – ширина рамки.



Вращающий механический момент:

$$M_{\text{вр}} = F_A h = F_A b \sin \alpha$$

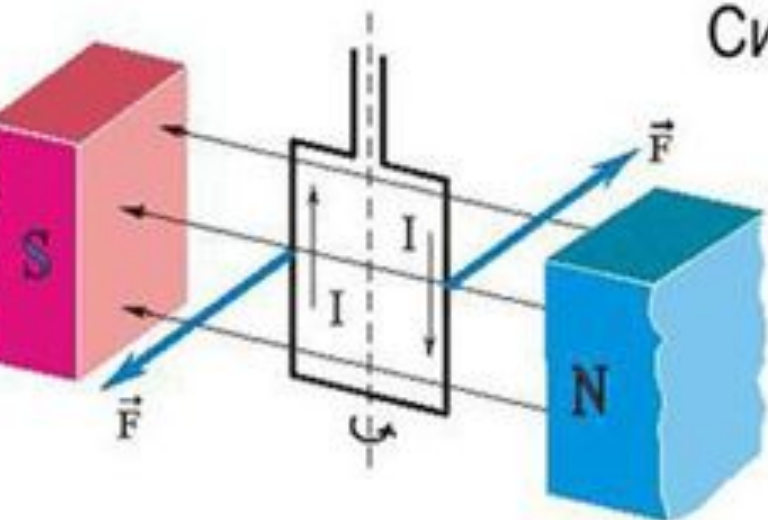
$$F_A = I B l \sin(\vec{l}, \vec{B}) = I B l$$

$$M_{\text{вр}} = I B l b \sin \alpha = I B S \sin \alpha$$

$$M_{\text{вр}} = B p_m \sin \alpha$$

$$\vec{M}_{\text{вр}} = \vec{B} \times \vec{p}_m$$

Под действием вращательного момента рамка всегда повернется так, чтобы магнитная индукция стала параллельна нормали к рамке.



Силы создадут максимальный вращающий момент M_{\max} , под действием которого рамка повернется на 90° и расположится так, чтобы ее плоскость оказалась перпендикулярной силовым линиям магнитного поля

При изменении силы тока в рамке или ее площади, изменится и момент сил, вращающий рамку

$$B = \frac{M_{\max}}{IS}$$

Индукция магнитного поля – величина, равная отношению максимального момента сил, вращающего рамку с током в этом поле, к силе тока в рамке и ее площади

3.7. Энергия контура с током в магнитном поле.

Контур с током, помещенный в магнитное поле, обладает запасом энергии. Действительно, чтобы повернуть контур с током на некоторый угол $d\alpha$ в направлении, обратном направлению его поворота в магнитном поле, необходимо совершить работу против сил, действующих на этот контур со стороны поля. По величине эта работа равна

$$dA = -Md\alpha = -p_m B \sin \alpha \cdot d\alpha .$$

Совершенная над контуром работа идет на увеличение его энергии. Поворачиваясь в первоначальное положение, контур возвратит затраченную на его поворот работу, совершив ее над какими-либо телами. Следовательно, запасенная контуром энергия есть:

$$W = -\int_{\alpha}^{\frac{\pi}{2}} Md\alpha = -\int_{\alpha}^{\frac{\pi}{2}} p_m B \sin \alpha \cdot d\alpha = -p_m B \cos \alpha .$$

(при выводе этой формулы мы приняли, что при $\alpha = \frac{\pi}{2}$ энергия контура W , определенная с точностью до произвольной постоянной, равна нулю).

Полученную формулу можно написать также в виде:

$$W = -(\vec{p}_m \vec{B})$$

Орбитальные механический и магнитный моменты электрона

- Орбитальный момент количества движения электрона P по орбите радиуса R равен (1) $P = m \times v \times R$
где m - масса электрона, v - его скорость

- Орбитальному механическому моменту соответствует орбитальный магнитный момент (2) $\mu_m = IS$
где I - сила тока в контуре, а S - площадь контура

$$\mu_m = IS \xrightarrow{I = \frac{v}{2\pi R} e} \mu_m = -\frac{vRe}{2} \xrightarrow{P = m \times v \times R} \mu_m = \frac{e}{2m} P$$

где e - заряд электрона

$S = \pi R^2$

- С другой стороны, из атомной физики известно, что орбитальный механический момент выражается через **орбитальное квантовое число** следующим образом

$$(3) \quad P = n \frac{h}{2\pi}$$

- n - орбитальное квантовое число, принимающее значения 0, 1, 2 и т.д

- Тогда магнитный орбитальный момент будет выглядеть

$$(4) \quad \mu_m = -\frac{eh}{4\pi m} n$$

Спектроскопия ядерного магнитного резонанса ЯМР

- **Спектроскопия ядерного магнитного резонанса основана на магнитных свойствах ядер, имеющих спиновое квантовое число I , отличное от 0.**
- **Ядра, в которых имеется нечетное число протонов или нейтронов обладают магнитным моментом: ^1H , ^{13}C (изотоп природного ^{12}C) и др.**
- **При помещении вещества в сильное магнитное поле такие ядра ориентируются вдоль силовых линий поля с небольшим преобладанием .**
- **Поглощение энергии поля регистрируется в виде резонансного пика.**

$$P = \hbar \sqrt{I(I + 1)} \quad (1)$$

Вращающийся заряд создает магнитный момент μ

$$\mu = \gamma P \quad (2)$$

который, так же как и угловой момент количества движения, квантован:

$$\mu = \gamma \hbar \sqrt{I(I + 1)} \quad (3)$$

Коэффициент пропорциональности γ в выражениях (2) и (3), называемый гиромагнитным отношением, наряду с ядерным спином I и природным содержанием (в %) является важнейшей характеристикой ядра.

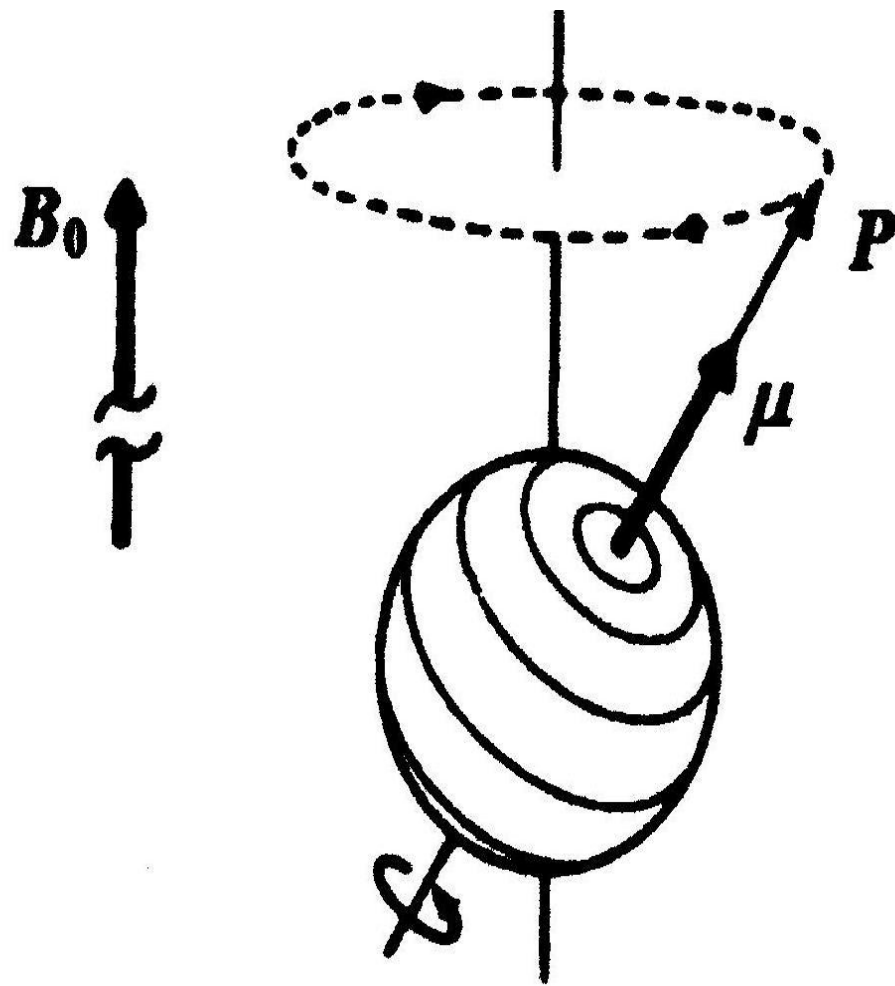


Рис.1-1. Вращающийся заряд (протон) с угловым моментом P создает магнитный момент μ . В магнитном поле B_0 ось вращения заряда будет прецессировать вокруг направления поля.

Гиромангнитное отношение (мера способности ядра атома химического элемента поглощать энергию радиоволн в процессе ЯМР)

Ядра, имеющие спин $1/2$ имеют только два состояния, соответствующие $m = +1/2$ и $-1/2$.

Если гиромангнитное отношение имеет положительное значение (ядра ^1H и ^{13}C), тогда $+1/2$ состояние обладает меньшей энергией.

Напротив, для ядер с отрицательным значением гиромангнитного отношения (ядро ^{15}N) состояние $+1/2$ обладает большей энергией.

Атом водорода самый – самый в ЯМР

Ядра атомов	Суммарный спин	γ (МГц/Т)
^1H	$1/2$	42,58
^{31}P	$1/2$	17,25
^{23}Na	$3/2$	11,27
^{13}C	$1/2$	10,71
^{19}F	$1/2$	40,08

Ядра в статическом магнитном поле

- Если ядро с угловым моментом количества движения P и магнитным моментом поместить в статическое магнитное поле B , то возникнет его прецессия вокруг направления поля (рис. 1-1). Теперь, если расположить систему координат так, чтобы направление поля B совпадало с осью Z (рис. 1-2), то Z - компонента углового момента количества движения будет совпадать с направлением магнитного поля и определяться следующим соотношением:

$$P_Z = \hbar m \quad (4)$$

где m – магнитное квантовое число, которое принимает значения $l, l-1, \dots, -l+1, -l$. Очевидно, что m может принимать $(2l+1)$ различных значений. Угловой и магнитный моменты имеют аналогичное число возможных ориентаций (квантование по направлению).

Для ядер со спином $l = 1/2$ (например, ^1H и ^{13}C) $P_Z = +1/2$ и $-1/2$ (две ориентации), а для ядер с $l = 1$ (^2H и ^{14}N) $m = +1, 0$ и -1 (три ориентации).

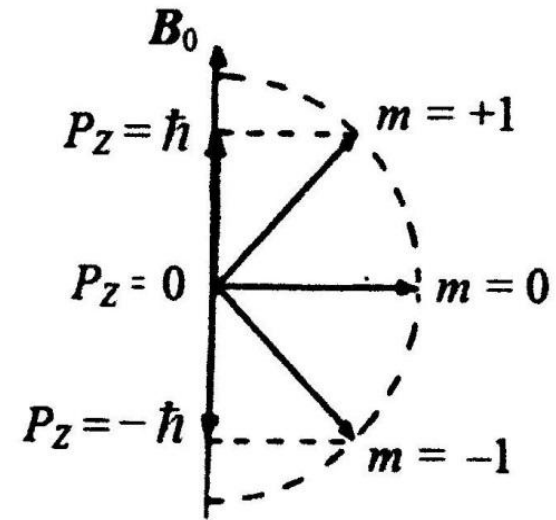
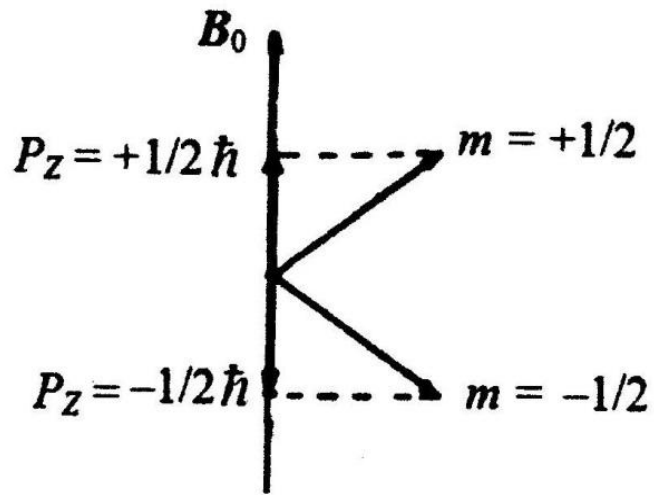


Рис. 1-2. Возможные ориентации углового момента количества движения P в магнитном поле B_0 для ядер со спинами $I = 1/2$ и 1 .

Из выражений (2) и (4) следует, что Z – компоненты магнитного момента направлены вдоль поля B :

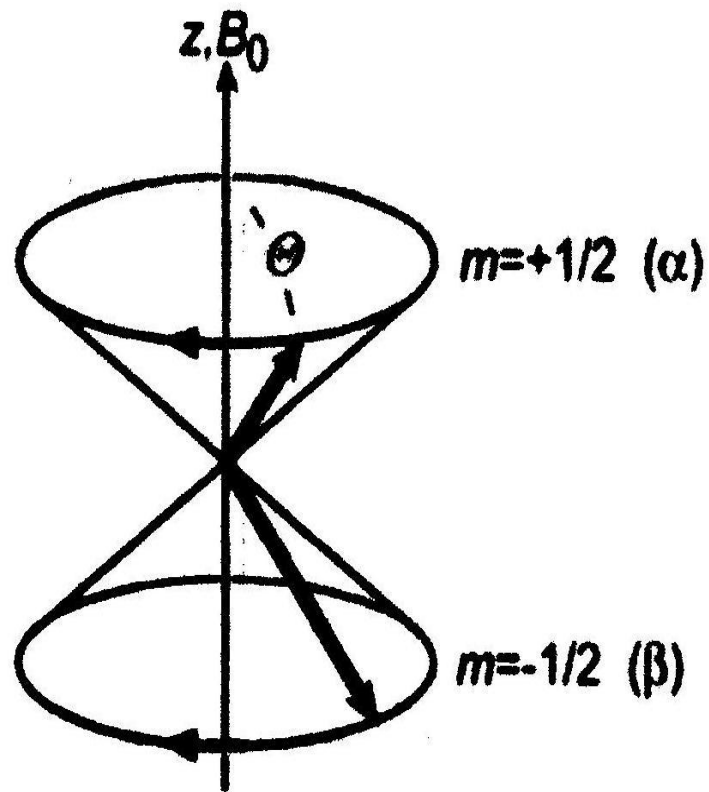
$$\mu_Z = \gamma m \hbar \quad (5)$$

С точки зрения квантово-механических представлений (в противоположность классическому описанию) разрешенными значениями угла прецессии Θ считаются те, при которых проекция углового момента (спина) на ось Z имеет только целые или полуцелые значения l . Для ядер со спином $l = 1/2$ (^1H и ^{13}C) этот *угол прецессии равен 54 градуса 44'*

В классическом описании ядерные диполи *прецессируют* вокруг оси Z подобно волчку с произвольным значением угла θ .

Частота прецессии (вращения) ядерного диполя (ларморова частота) пропорциональна плотности магнитного потока:

$$\nu_L = \frac{\gamma B}{2\pi} \quad (6)$$



1-3. Прецессия ядерных диполей с $I = 1/2$; $m = +1/2$, α -состояние и $m = -1/2$, β -состояние.

Энергия ядер в магнитном поле

- Магнитный диполь, помещенный в магнитное поле с плотностью потока B , обладает энергией, равной:

$$E = -\mu_z B \quad (7)$$

Для ядра с $(2I + 1)$ возможными ориентациями спина имеется $(2I+1)$ дискретных энергетических состояний (ядерные Зеемановские уровни). Из выражений (5) и (7) получаем:

$$E = -m\gamma \hbar B \quad (8)$$

Для ядер со спином $I = 1/2$ (^1H и ^{13}C) имеется два энергетических уровня в соответствии с двумя значениями *магнитного квантового числа* m .

Если $m = +1/2$, то компонента магнитного момента ориентирована вдоль поля B и является энергетически более предпочтительной, т.е. характеризуется меньшей энергией.

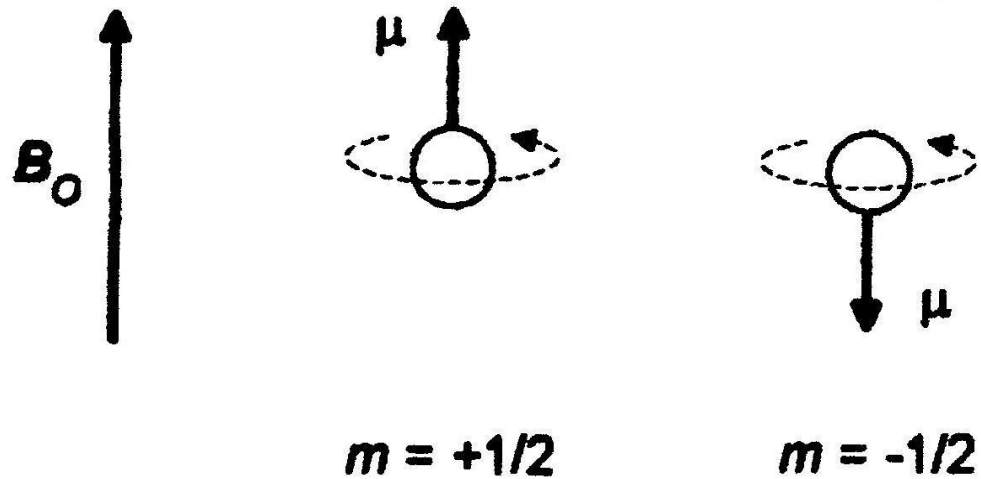


Рис. 1-4. Ориентации спина протона в магнитном поле B_0 .

В квантовой механике состояние с $m = +1/2$ описывается спиновой функцией α (*- состояние*). Наоборот, для $m = -1/2$ Z -компонента ориентирована антипараллельно полю B_0 . Это состояние описывается функцией (*- состояние*) (рис. 1-3, 1-5).

и зависит от плотности магнитного потока B_0 (рис. 1-6).

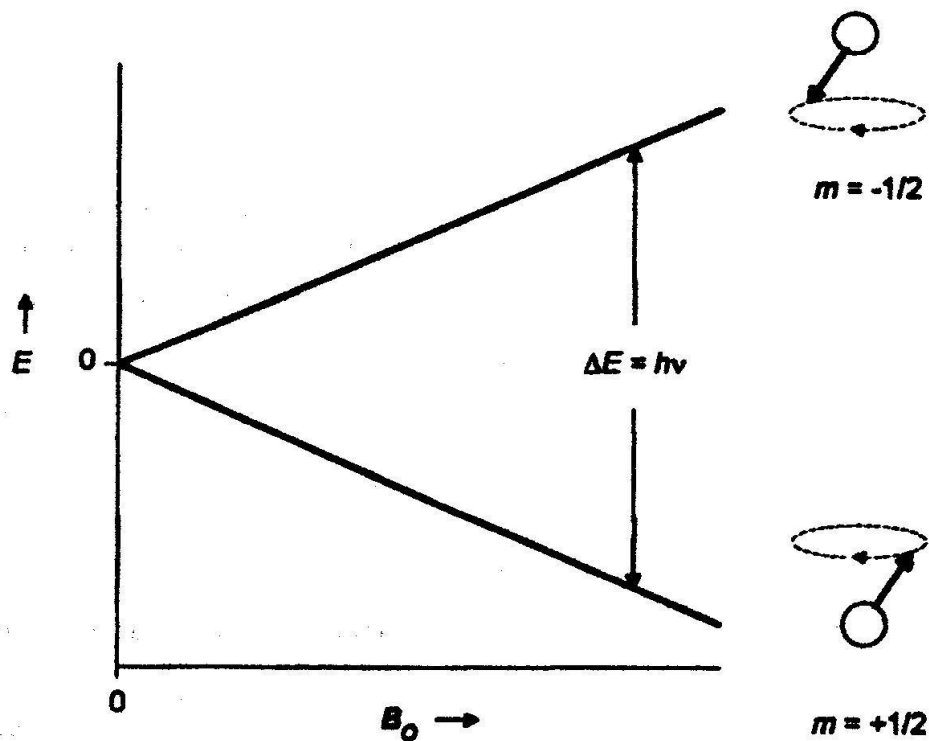


Рис. 1-6. Зависимость разности энергий между двумя соседними энергетическими уровнями от плотности магнитного потока B_0 ($I = 1/2$).

Для ядер со спином $I = 1/2$ эта величина равна:

$$\begin{aligned}\Delta E = E_{-1/2} - E_{+1/2} &= -B \left(-\frac{1}{2} - \left(+\frac{1}{2} \right) \right) \frac{\gamma \hbar}{2\pi} = \\ &= \frac{\gamma \hbar B}{2\pi} \quad (9a)\end{aligned}$$

Основные принципы эксперимента ЯМР

- *Условие резонанса* реализуется тогда, когда для стимуляции переходов с разных энергетических уровней ядра облучают радиочастотным полем с соответствующей частотой ν_1 . Переходы становятся возможны при выполнении следующего условия:

$$\hbar \nu_1 = \Delta E \quad (11)$$

Переходы ядер с нижнего уровня на верхний соответствуют поглощению энергии, а с верхнего уровня на нижний – испусканию энергии. Т.к. на нижнем уровне имеется некоторый избыток ядер, то преобладает процесс поглощения энергии облучающего радиочастотного поля. Интенсивность наблюдаемого сигнала поглощения пропорциональна разности населенностей уровней $N_\alpha - N_\beta$, а следовательно, и полному числу спинов в образце (или концентрации ядер). Если же населенности равны, то сигнал не наблюдается, т.е. имеет место насыщение.

Из выражений (6), (9) и (11) получаем условие резонанса:

$$\nu_L = \nu_1 = \frac{\gamma B}{2\pi} \quad (12)$$

Термин “резонанс” относится к классической интерпретации явления ЯМР, поскольку переходы между энергетическими уровнями осуществляются только при совпадении частоты облучающего электромагнитного поля ν_1 и частоты ларморовской прецессии ν_L вектора макроскопической ядерной намагниченности M .

Но какие переходы разрешены, когда наблюдается более, чем два энергетических уровня, как в случае ядер со спином $I \geq 1$ (рис. 1-4, правая часть), или для системы связанных ядер?

Квантовая механика разрешает только те переходы, в которых магнитное квантовое число меняется на единицу:

$$\Delta m = \pm 1$$

Таким образом, переходы могут иметь место только между соседними энергетическими уровнями (так, например, для изотопа ^{14}N переход с $m = +1$ на $m = -1$ запрещен).

- **Экранирование и дезэкранирование магнитных ядер электронами в молекулах. Химический сдвиг.**

Во внешнем магнитном поле движущиеся электроны порождают локальные магнитные поля (правило Ленца), которые могут экранировать или дезэкранировать ядра

σ - константа экранирования.

- $\mathbf{B}_{\text{эфф}} = \mathbf{B}_0 - \mathbf{B}_{\text{доп}} = (\mathbf{B}_0 - \sigma \mathbf{B}_0) =$
- $\mathbf{B}_0(1 - \sigma)$
- для протонов $\sigma \approx 10^{-6} - 10^{-7}$

Величина σ определяется электронной плотностью около ядра и распределением электронной плотности в соседних структурных фрагментах. Поскольку значения электронной плотности в различных частях молекулы разные, ядра одного типа, находящиеся в химически неэквивалентных положениях в молекуле дают различные сигналы. Это явление называется **химический сдвиг**.

С учетом экранирования $V_{\text{эф}} = V_0(1 - \sigma)$, в спектрах одного и того же соединения, записанных на приборах с разными индукциями магнитных полей магнитов V_0 , значения резонансных частот линий будут разными. Такие спектры трудно сравнивать.

Преодолеть эту трудность можно, если разделить значения резонансных частот на рабочую частоту прибора. Для удобства перед измерением спектра в образец добавляют небольшое количество эталонного соединения. Для спектров ЯМР- ^1H и ЯМР- ^{13}C это **тетраметилсилан (ТМС, $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$)**. Соединение устойчиво, инертно химически, дает сильный и узкий сигнал (12 эквивалентных протонов) на краю спектра, легко удаляется (т.кип. 27°C).

От каких факторов зависит положение сигнала (величина химического сдвига) протона?

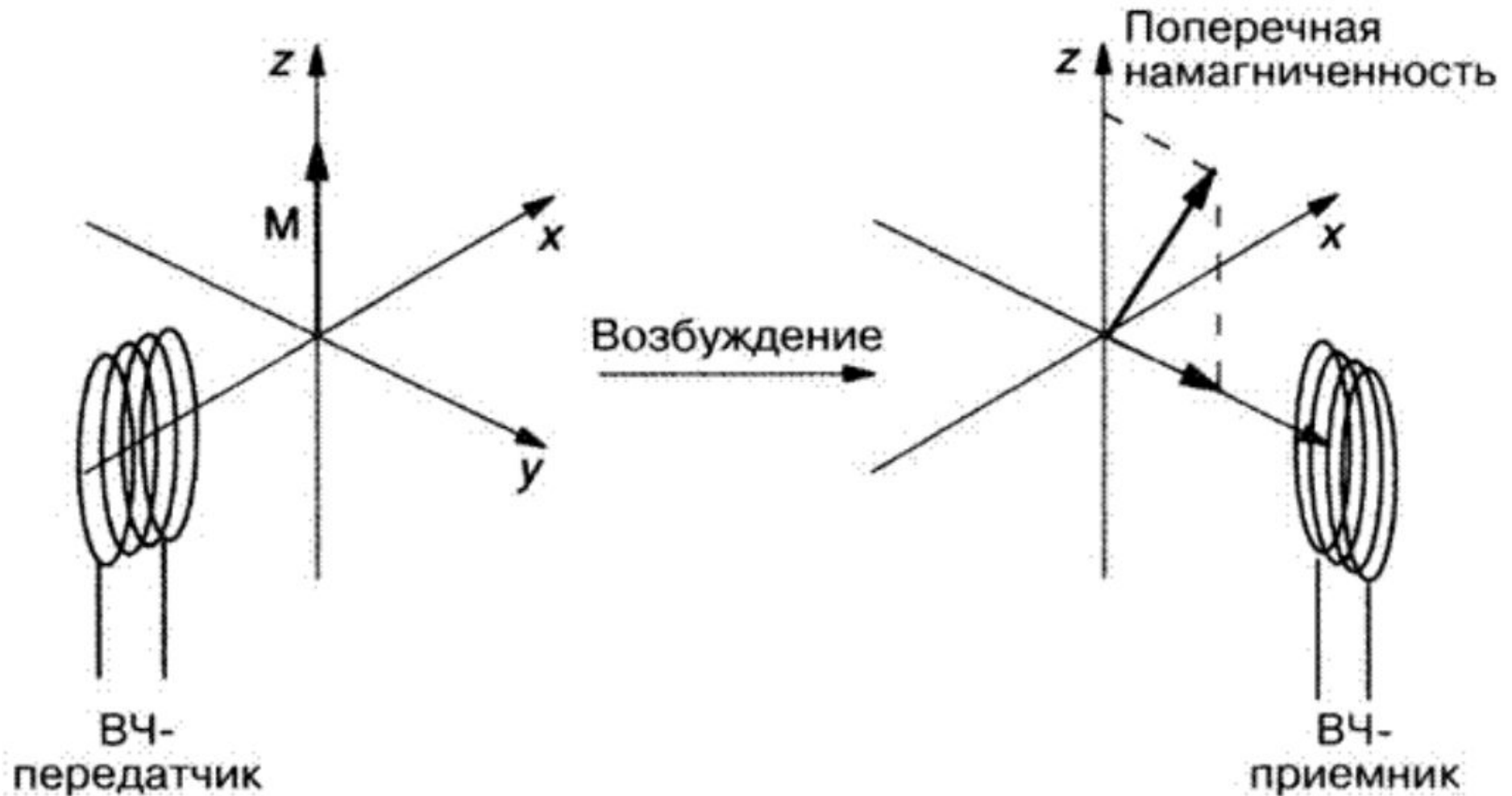
Для ответа на этот вопрос необходимо сделать некоторые уточнения. Дело в том, что магнитное поле, в котором находится данный протон, входящий в состав молекулы, редко бывает точно равно B_0 . Вместо него на протон действует эффективное поле $B_{\text{эфф}}$, несколько отличающееся от B_0 . Приложенное поле B_0 заставляет электроны электронных оболочек циркулировать вокруг ядра, индуцируя тем самым магнитное поле, направленное против B_0 . В результате ядро оказывается экранированным от полной напряженности приложенного магнитного поля.

Измерение химического сдвига.

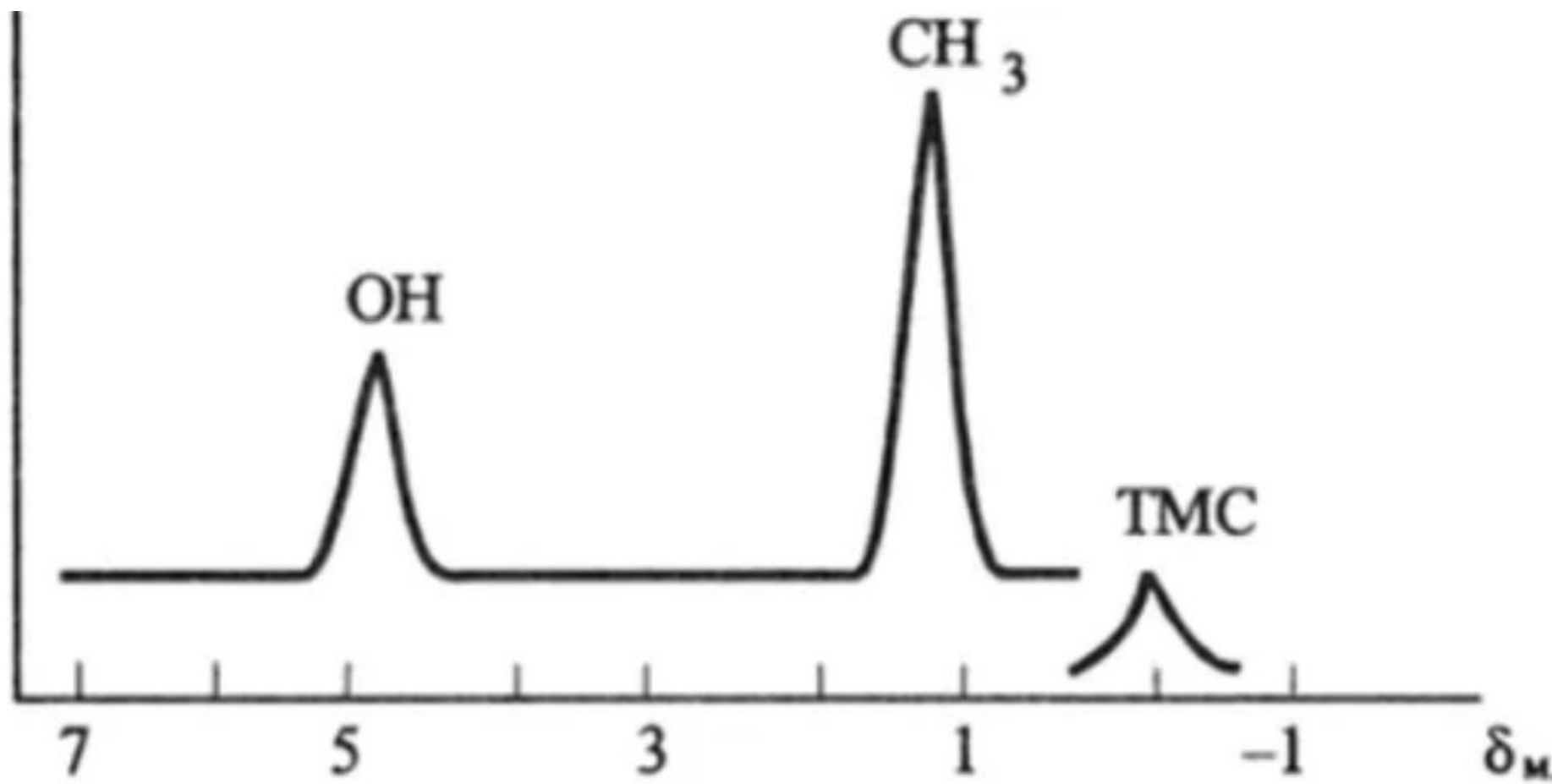
- Степень экранирования зависит от структуры. электронной плотности вокруг атома значение резонансной частоты конкретного ядра зависит от молекулярной
- Химический сдвиг δ – основная характеристика атома (группы экв. атомов), входящих в состав молекулы, представляющая собой разность между резонансными частотами ядра и стандарта:

$$\delta = \frac{V_{\text{образец}} - V_{\text{стандарт}}}{V_{\text{рабочая частота}}} 10^6 \text{ м.д.}$$

Принцип измерения свип-спектрометром

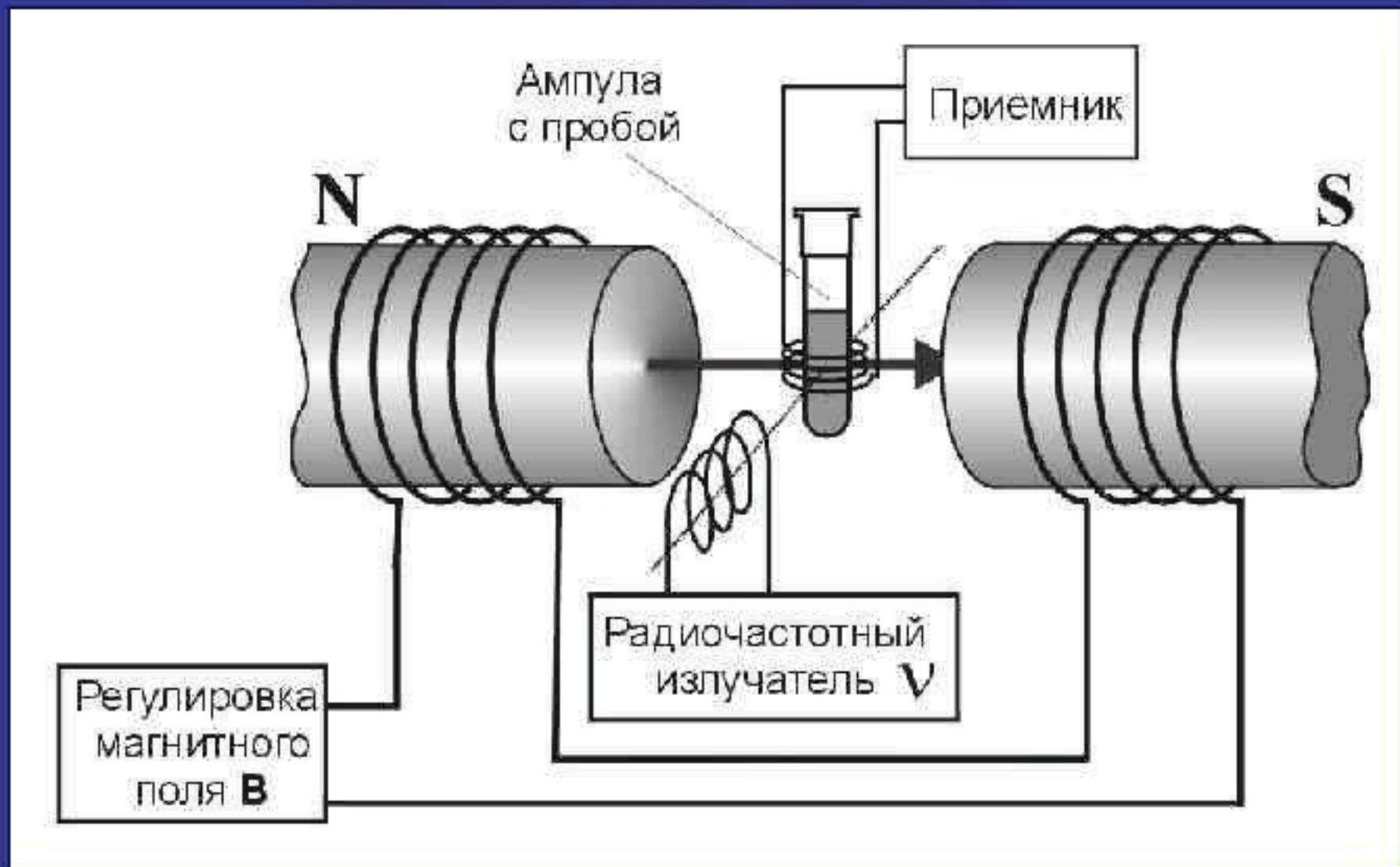


Интенсивность



Техника ЯМР спектроскопии и области её применения

Схема простейшего спектрометра ЯМР



ЯМР. Часть 1. Всякая всячина.

Современный приборы. Топ-модели.



Магнит спектрометра
ЯМР на 1000 МГц

Bruker

Германия



Магнит спектрометра
ЯМР на 900 МГц

Varian (Agilent)

США



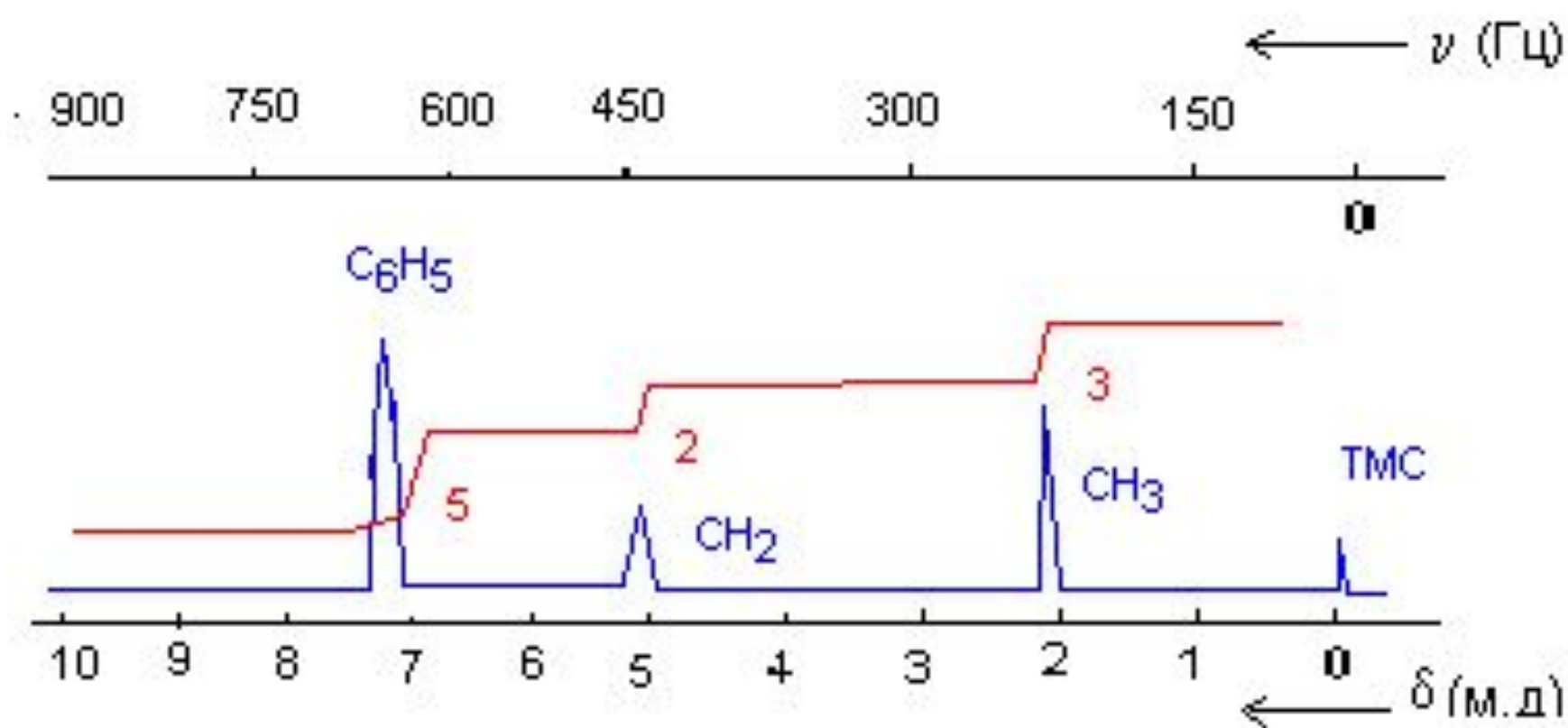
Магнит спектрометра
ЯМР на 930 МГц

Jeol

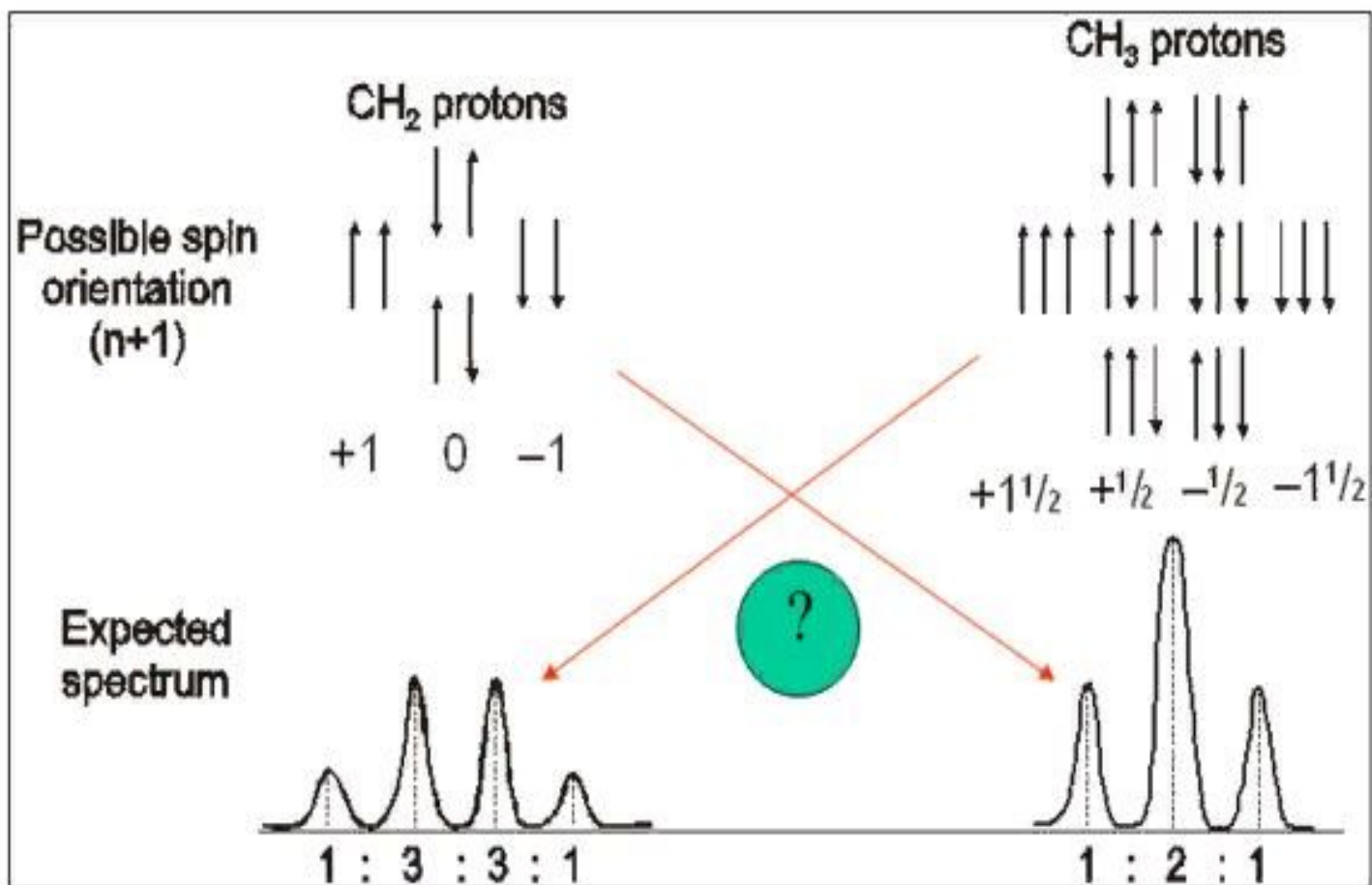
Япония

Что можно делать с помощью ЯМР-спектроскопии?

- Всё. Ну или почти всё, что касается изучения строения веществ в статике и динамике. ЯМР — **самый** мощный и информативный метод исследования молекул.
- Это **универсальный инструмент** определения химической формулы неизвестных соединений, по своей сложности сравним со сборкой пазла или кубика Рубика
- ЯМР дает доказательство строения органических соединений;
- Установление строения органических соединений (первичная и вторичная структура, и иногда - абсолютная конфигурация);
- Конформационные исследования, обменные процессы, кинетика реакций
- Работает на примерно 80 ядрах
- Можно устанавливать % чистоты вещества и состав сложных смесей.

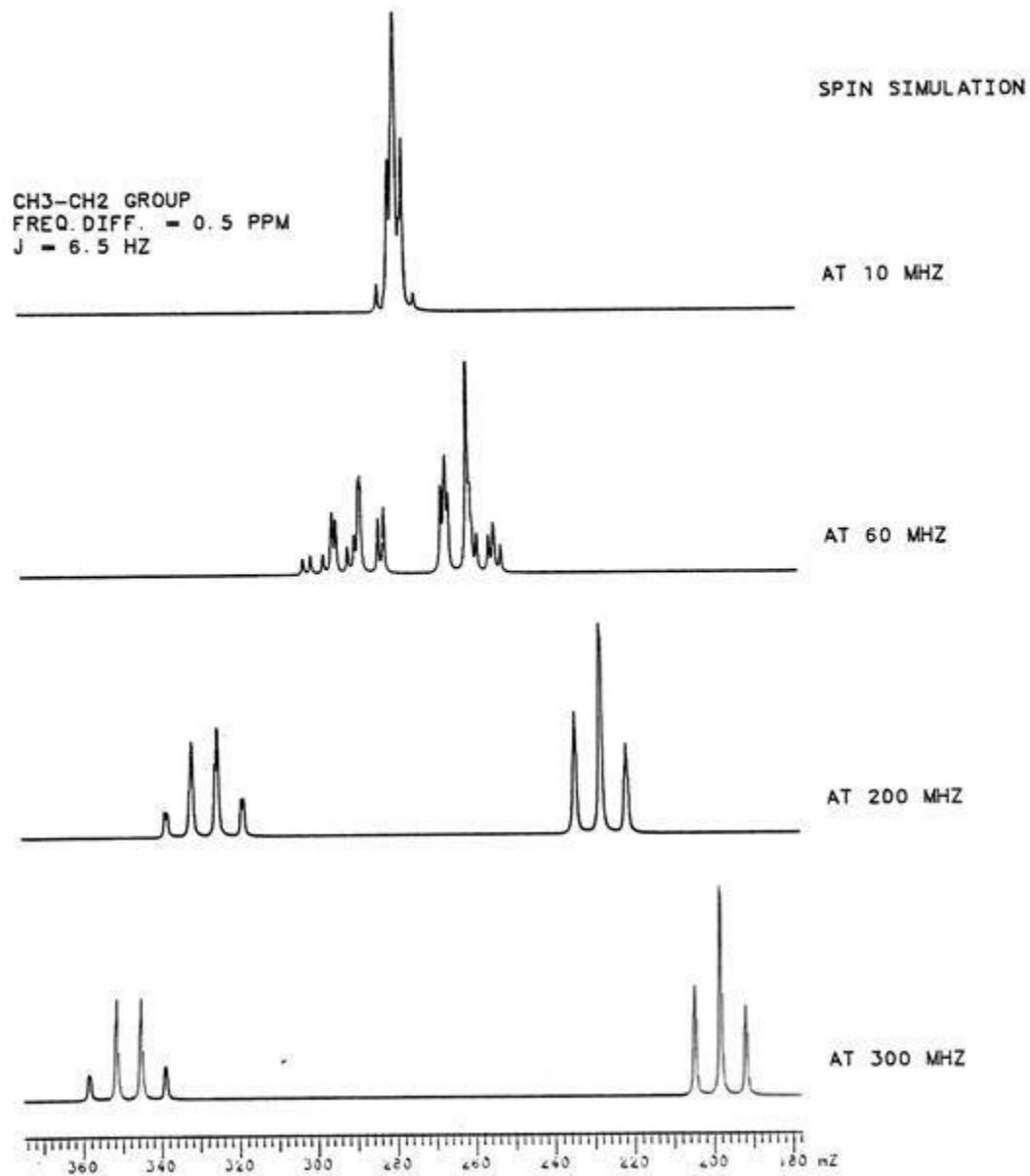


Возможная ориентация протонных спинов в метиленовой и метильной группах и ожидаемое спин-спиновое расщепление

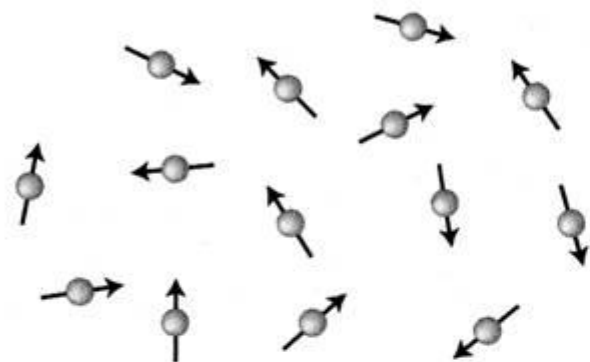


Расщепление спинов- это информация не о себе, а о соседях!!

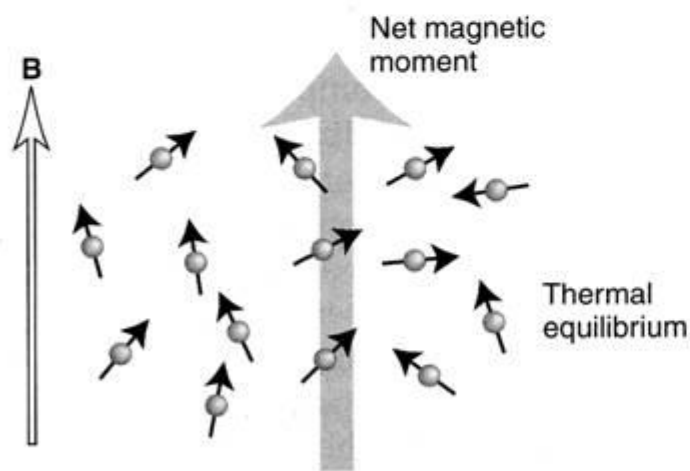
Влияние величины магнитного поля на вид спектра ЯМР



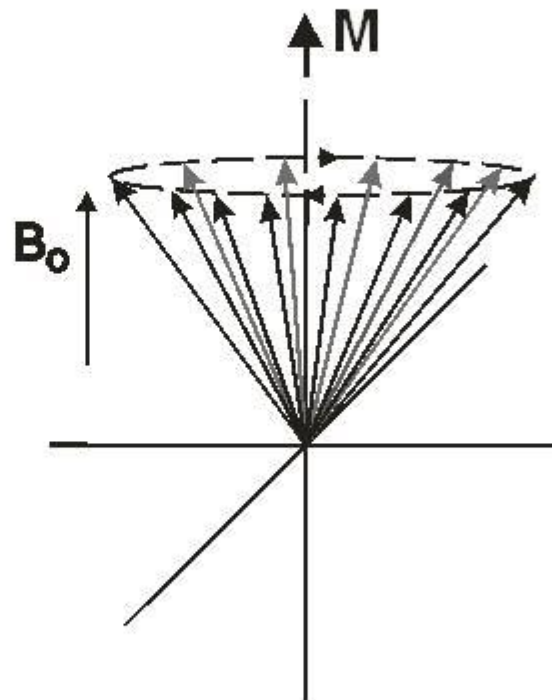
Влияние магнитного поля на ансамбль ядерных спинов



Ансамбль ядерных спинов

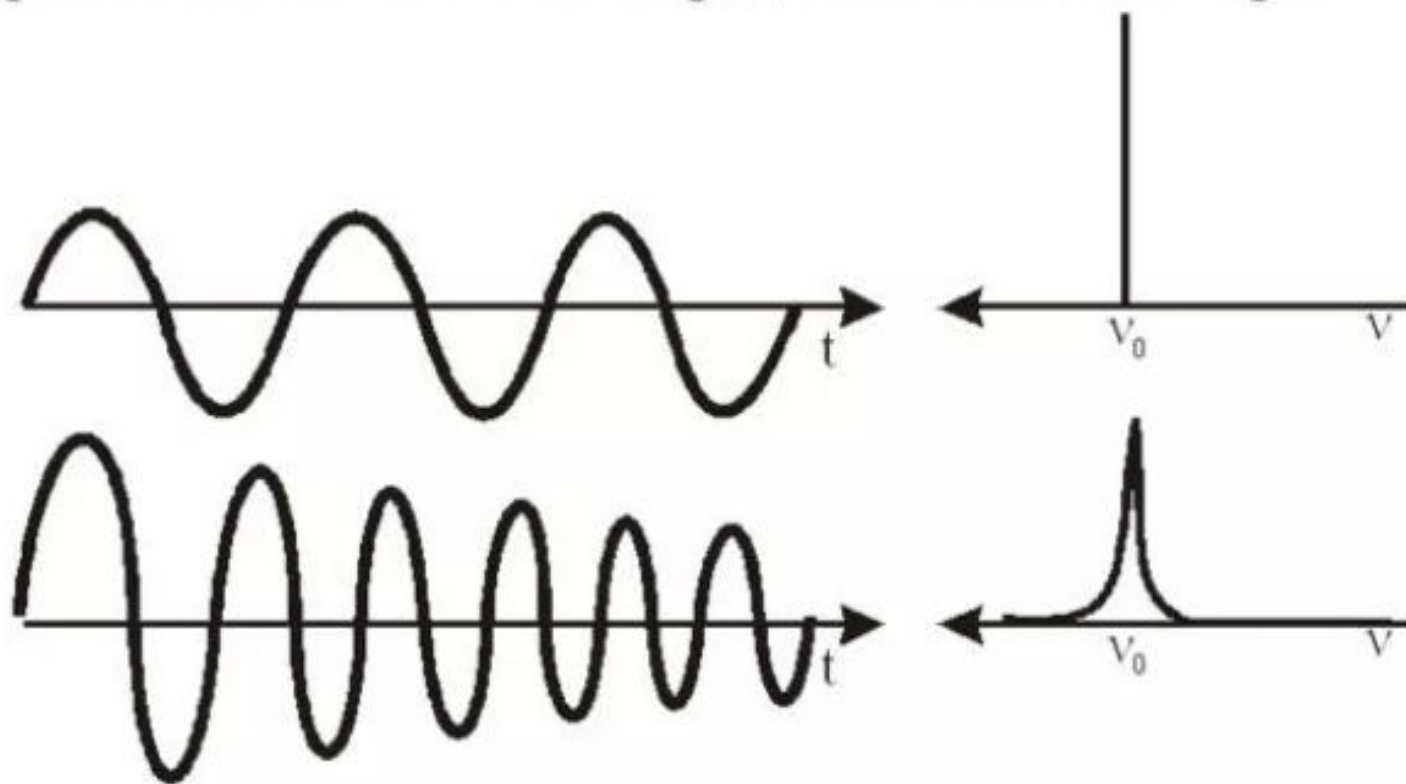


Ансамбль ядерных спинов в присутствии магнитного поля

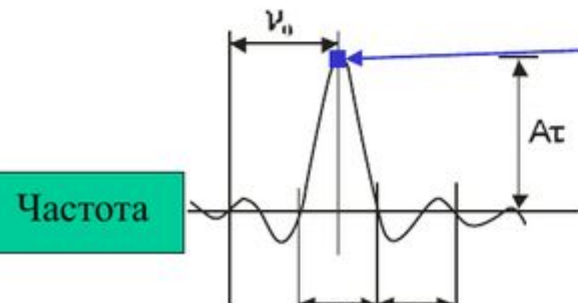
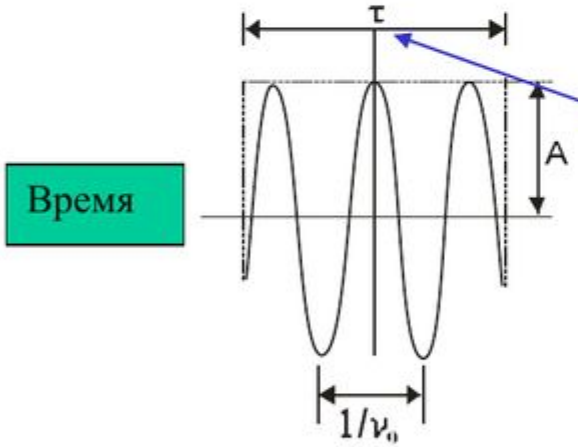
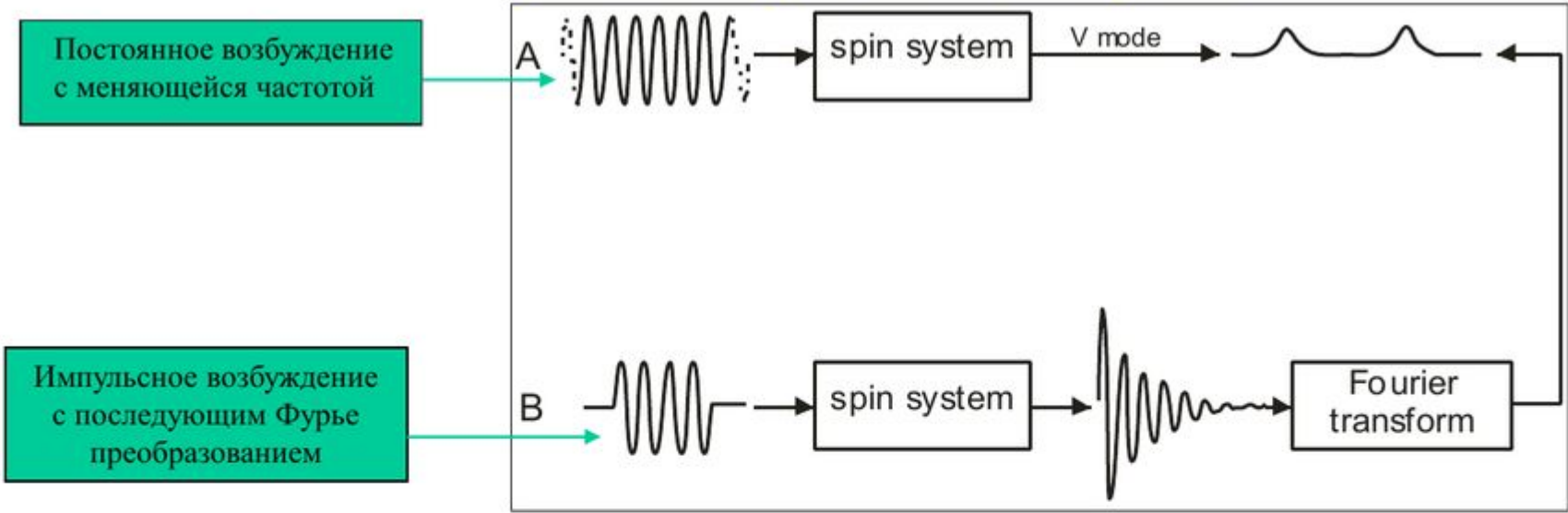


M - намагниченность образца

Временное и частотное представление спектра



Импульсная Фурье ЯМР спектроскопия



1. Короткому импульсу монохроматического излучения с частотой ν_0 и длиной τ в частотной области соответствует определенная полоса частот $\Delta\nu$, центрированная на частоте
2. С уменьшением длины импульса ширина полосы частот увеличивается и наоборот.

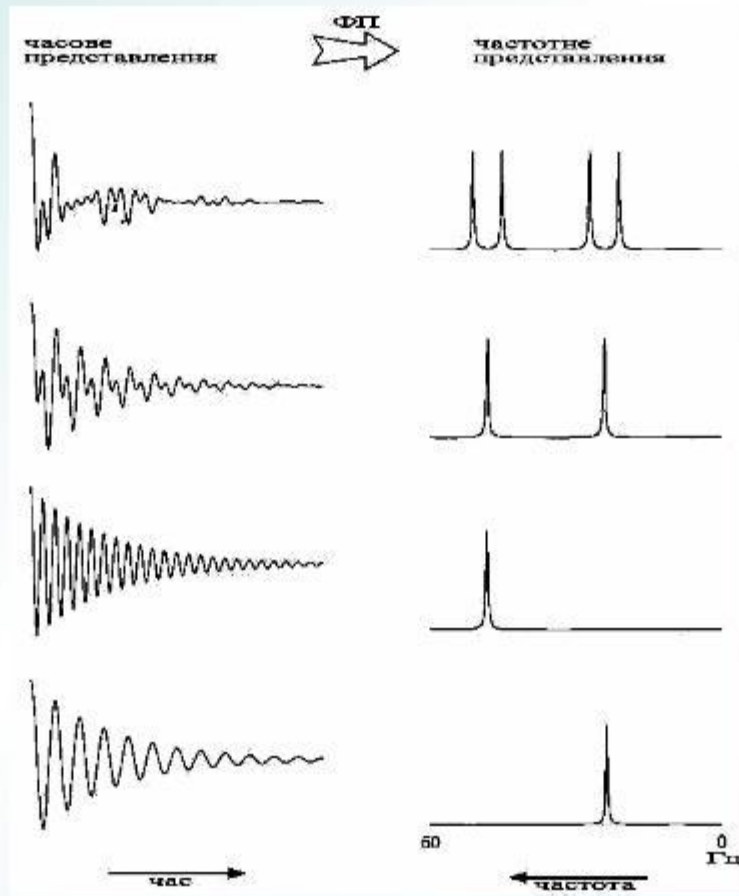
Так, например, длине импульса 10 микросекунд соответствует полоса частот 16KHz.

3. Стандартная ширина протонных химических сдвигов у белков 15 ppm. В магнитном поле с напряженностью 7.05 T ($=300 \text{ MHz}$ для ^1H) интервал 15 ppm соответствует полосе частот 4.5 KHz для ^1H .

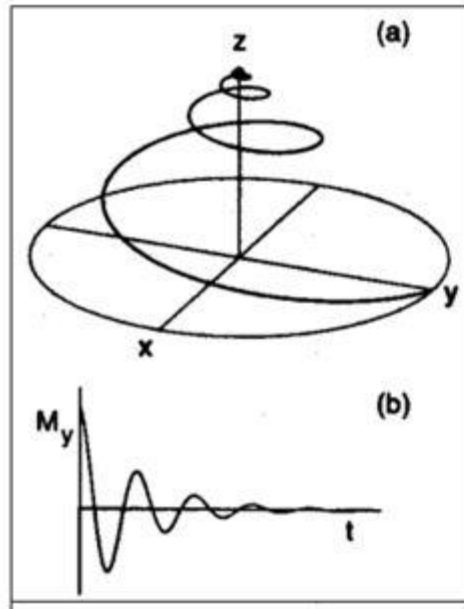


Фур'є перетворення СВІ: спектр ЯМР

$$f(\omega) = \int f(t)e^{i\omega t} dt$$



Спин-спиновая и спин-решеточная релаксация



Оба типа релаксации всегда присутствуют в ЯМР эксперименте. Общая картина возврата системы спинов к равновесию представлена на рисунке: (a) в пространстве и (b) в y -плоскости.

Отметим, что знание времени спин-решеточной релаксации T_1 необходимо для корректной постановки ЯМР эксперимента. Повтор опыта возможен только после того как спиновая система пришла в равновесие.