## ЯМР-СПЕКТРОСКОП ИЯ

# 1.3 Возбуждение перехода между спиновыми

■ МОКЕТИЯ НОВВЕНЬНИИ уровнями возможны переходы, сопровождающиеся поглощением или испусканием кванта электромагнитной энергии с частотой (формула Бора)

$$v = \Delta E/h \tag{7}$$

 Физический смысл переходов: переориентация спина ядра в магнитном поле H<sub>0</sub>.

### Основное уравнение ЯМР

■ Подставляя выражение ∆Е из уравнения (6) в соотношение (7), получаем основное уравнение ЯМР, которое связывает частоту электромагнитного излучения с напряженностью магнитного поля (условие резонанса):

$$v = \frac{\gamma \cdot H_0}{2\pi} \tag{8}$$

# Резонансная частота для протона

 Для протона, находящегося в магнитном поле с индукцией 1,41 Тл, эта частота равна

$$v = \frac{2,674 \cdot 10^8 \text{ c}^{-1} \cdot \text{T} \pi^{-1}}{2 \cdot 3,141} \cdot 1,41 \text{ T} \pi = 60 \cdot 10^6 \text{ c}^{-1} = 60 \text{ MFH}$$

- Следовательно в данном случае необходимо радиочастотное поле (60 МГц), что соответствует длине волны λ = 5 м, т.е. радиоволнам на границе радиодиапазона и диапазона СВЧ.
- Лабораторные магниты создают условия резонанса для всех магнитных ядер в диапазоне от нескольких (60 МГц) до сотен (800 МГц) мегагерц.
- Поэтому ЯМР относят к числу радиоспектроскопических методов исследования.

# 1.4 Разность между энергиями спиновых состояний

- Основная проблема метода состоит в том, как заставить протон, сориентированный вдоль магнитного поля, поглотить электромагнитную энергию (т.е. переориентировать свой спин и перейти на более высокий уровень) и как измерить поглощенную энергию.
- Энергия, необходимая для перехода протона из одного спинового состояния в другое, равна

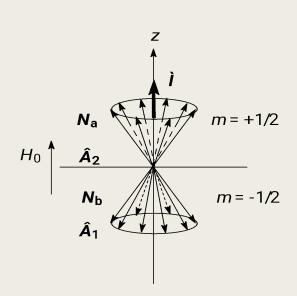
$$\Delta E = h \cdot v = 6.626 \cdot 10^{-34} \text{ Дж} \cdot \text{c} \cdot 60 \cdot 10^{6} \text{ c}^{-1} = 4 \cdot 10^{-26} \text{ Дж}$$

 Отнесенная к 1 моль вещества эта энергия будет равна

$$\Delta E = 4 \cdot 10^{-26} \ \text{Дж} \cdot 6,02 \cdot 10^{-23} \ \text{моль}^{-1} = 2,4 \cdot 10^{-2} \ \text{Дж/моль}$$

#### 1.5 Физические основы

- Пусты меются множество однотипных ядер со спином *I* = 1/2 (например, протонов), занимающих малый объем в пространстве.
- Поместим ядра в сильное однородное поле с напряженностью  $H_0$ , направленное вдоль оси z.
- Магнитные моменты протонов ориентируются по полю и против него. Кроме того, они прецессируют вокруг направления этого поля (рис.).
- Ядра оказываются на двух уровнях энергии, отличающихся на величину ∆Е.
- Обозначим количество ядер верхнего энергетического уровня как  $N_{\rm g}$  и назовем заселенностью верхнего уровня  $B_{\rm l}$ , а для нижнего энергетического уровня соответственно  $N_{\rm g}$  и  $B_{\rm l}$ .



# Населенность спиновых состояний

■ Многочисленные экспериментальные данные показывают, что заселенности уровней подчиняются так называемому статистическому распределению Больцмана (∆E > 0)

$$N_a \qquad m = +1/2$$

$$H_0 \qquad \hat{A}_2 \qquad m = -1/2$$

$$\hat{A}_1 \qquad m = -1/2$$

$$N_{\beta} / N_{\alpha} = e^{-\Delta E / RT}$$

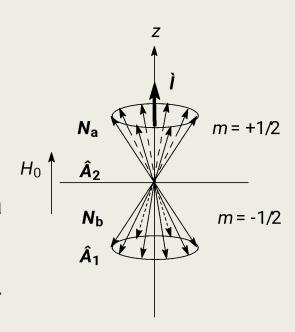
Для протона

$$N_{\beta}/N_{\alpha}=\exp[-0.024\ {\rm Дж/моль}/(8.31\ {\rm Дж/(моль\cdot K)\cdot 300\ K)}]=\exp(-9.62\cdot 10^{-6})=0.9999904$$

- Для  $H_0 = 1.41$  Тл ( $v_{\mu} = 60$  МГц), при T = 300 K,  $N_{\mu} = 0.9999904$   $N_{\alpha}$
- Для  $H_0 = 7.05$  Тл ( $v_{\text{pe}} = 300$  МГц),  $N_{\beta} = 0.99995$   $N_{\alpha}$  (различие растет!)

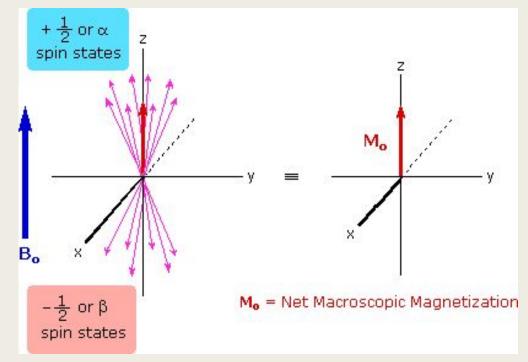
# Населенность спиновых состояний

- В условиях равновесия заселенность нижнего энергетического уровня B<sub>2</sub> окажется несколько большей, чем B<sub>1</sub>. Иными словами из 2000010 протонов 1000010 находятся в α-состоянии, а 1000000 в β-состоянии (антипараллельная ориентация).
- Интенсивность регистрирующего сигнала в эксперименте составляет 0,001 %.
- На верхнем уровне В<sub>1</sub> находятся ядра магнитный момент которых прецессирует под горизонтальной плоскостью; различное число векторов над и под плоскостью условно символизирует разность заселенностей двух энергетических уровней.



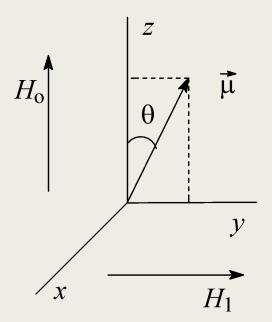
# Населенность спиновых состояний

Сложив все проекции μ на ось z всех ядер, мы обнаружим, что суммарная проекция μ векторов, находящихся под плоскостью, несколько меньше, чем аналогичная – над плоскостью (N<sub>α</sub> > N<sub>β</sub>). Это означает, что рассматриваемая система ядер в магнитном поле H<sub>0</sub> обладает макроскопической намагниченностью M, направленной вдоль оси z (рис.).



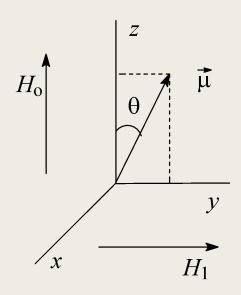
#### Физические основы ЯМР

- Самопроизвольная, без внешнего воздействия переориентация спина ядра в магнитном поле – явление чрезвычайно маловероятное.
- Напротив, в условиях взаимодействия с переменным электромагнитным полем  $H_1$  (менее 1 Вт) небольшой амплитудой  $(H_1 << H_0)$ , прецессирующим в горизонтальной плоскости с частотой  $v_0$ , стремящемся отклонить диполь в плоскость xy, происходит интенсивный обмен радиочастотными квантами между источником поля  $H_1$  и системой ядер (рис.) (угол  $\theta$  меняется, когда частота прецессии совпадает для  $\mu$   $\mu$   $\mu$ .).



#### Физические основы ЯМР

- Каждая переориентация вектора магнитного момента ядер сопровождается испусканием или поглощением кванта энергии hv = ∆E.
- Поскольку заселенность верхнего ( $B_1$ ) и нижнего ( $B_2$ ) уровня неодинакова, при равной вероятности перехода с одного уровня на другой число квантов (как в  $\alpha \rightarrow \beta$ -так и  $\beta \rightarrow \alpha$ -переходы), поглощаемых системой ядер, будет несколько больше, чем число квантов, испускаемых ею.
- Вследствие этого, плавно меняя частоту  $v_1$  переменного поля  $H_1$  вблизи  $v_0$ , в момент совпадения частот  $v_1$  и  $v_0$  мы будем наблюдать поглощение энергии радиочастотного поля  $H_1$  системой ядер.
- Это и есть ядерный магнитный резонанс.



### Чувствительность спектроскопии ЯМР <sup>13</sup>С и <sup>1</sup>Н

- Если сравнивать чувствительность <sup>13</sup>С и <sup>1</sup>Н при одинаковом внешнем магнитном поле *H*<sub>0</sub>, то заселенность между энергиями спиновых состояний <sup>13</sup>С будет меньше.
- Значит и интенсивность сигнала <sup>13</sup>С составит всего 0,016 от интенсивности сигнала протона.
- С учетом природного содержания изотопа  $^{13}$ С (1,07%) относительная чувствительность спектроскопии ЯМР  $^{13}$ С и  $^{1}$ Н составляет  $0,016\cdot 0,0107=1,71\cdot 10^{-4}:1.$
- Спектроскопия ЯМР <sup>13</sup>С в 5848 раз менее чувствительна, чем спектроскопия ЯМР <sup>1</sup>Н.

#### 

Наиболее очевидным путем повышения интенсивности сигнала является использование более сильных магнитных полей H<sub>0</sub> (до сверхпроводящих магнитов порядка 800

МГц) (табл.).

	Резонансные	
$H_o$ , Тл	частоты, МГц	
	$^{1}\mathbf{H}$	<sup>13</sup> C
1,41	60	15,1
1,88	80	20,1
2,11	90	22,63
2,35	100	25,15
4,70	200	50,3
7,05	300	75,4
9,40	400	100,6
11,74	500	125,7
14,09	600	150,9

### Чувствительность спектроскопии ЯМР <sup>13</sup>С и <sup>1</sup>Н

Многократное сканирование (благодаря накоплению и усреднению спектров) позволяет снизить уровень шума. Отношение сигнала (S) к шуму (N) пропорционально квадратному корню из числа сканирований спектра n (число проходов).

$$\frac{S}{N} \approx \sqrt{n} \tag{11}$$

### Химический сдвиг

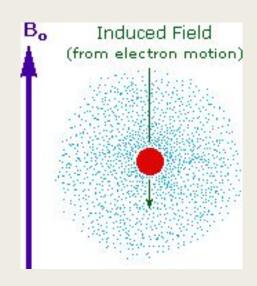
$$H_{\text{инд}} = \sigma \cdot H_0, \tag{16}$$

где σ – коэффициент пропорциональности, называемый константой экранирования.

Теперь напряженность магнитного поля в месте расположения магнитных ядер, имеющих одинаковое электронное окружение, можно выразить

$$H_{\text{эфф}} = H_0 - H_{\text{инд}} = H_0 (1 - \sigma),$$
 (17)

$$v_0 = \frac{\gamma}{2\pi} \cdot (1 - \sigma) \cdot H_0 \tag{18}$$



### Химический сдвиг и э.о.

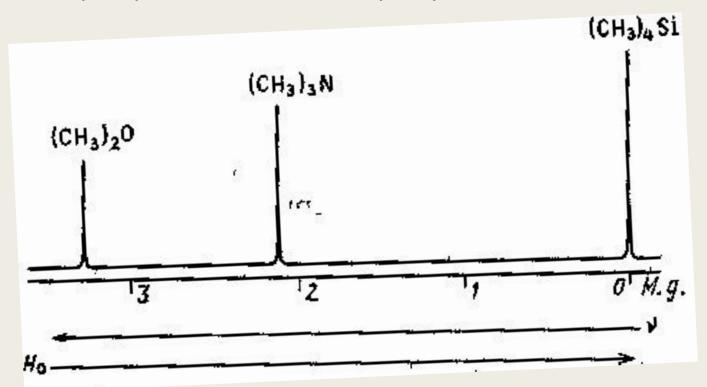
 $(CH_3)_4Si < (CH_3)_3N < (CH_3)_2O = 1.8 < 3.0 < 3.5$ 

слабое поле

дезэкранирование

сильное поле

экранирование



#### Химический сдвиг: м.д. и таушкала

■ **Химический сдвиг** – разность расстояний между двумя линиями в спектре, выраженная в Гц

$$v_{01} - v_{02} = \frac{\gamma}{2\pi} \cdot H_0 \cdot (\sigma_1 - \sigma_2)$$
(19)

$$\delta = \frac{H_{\text{обр}} - H_{\text{эт}}}{H_0} \cdot 10^6 = \frac{\nu_{\text{образец}} - \nu_{\text{стандарт}}}{\nu_{0 \text{(рабочаячастота)}}} \cdot 10^6 \text{ м. д.}$$
 (20)

$$\tau = 10 - \delta$$

### Растворители в ЯМР

Пердейтерированные растворители (внутренний эталон):

- CDCl<sub>3</sub>,
- ДМСО-d<sub>6</sub>,
- бензол-d<sub>6</sub>,
- D<sub>2</sub>O и др.

Для неполярных соединений: CCI<sub>4</sub> (внешний стандарт ТМС).