ЯМР-СПЕКТРОСКОПИЯ

1.3 Возбуждение перехода между спиновыми состояниями

- Между двумя рассматриваемыми уровнями возможны переходы, сопровождающиеся поглощением или испусканием кванта электромагнитной энергии с частотой (формула Бора)

$$\nu = \Delta E/h \qquad (7)$$

- ***Физический смысл переходов***: переориентация спина ядра в магнитном поле H_0.

Основное уравнение ЯМР

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

$$\nu = \frac{\gamma \cdot H_0}{2\pi} \qquad (8)$$

Резонансная частота для протона

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

$$\nu = \frac{2{,}674 \cdot 10^{8}\ \text{с}^{-1} \cdot \text{Тл}^{-1}}{2 \cdot 3{,}141} \cdot 1{,}41\ \text{Тл} = 60 \cdot 10^{6}\ \text{с}^{-1} = 60\ \text{МГц}$$

- 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

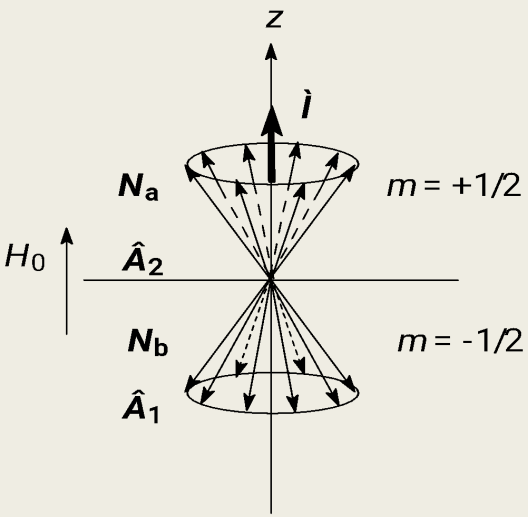
$$\Delta E = h \cdot \nu = 6{,}626 \cdot 10^{-34}\ \text{Дж} \cdot \text{с} \cdot 60 \cdot 10^{6}\ \text{с}^{-1} = 4 \cdot 10^{-26}\ \text{Дж}$$

- Отнесенная к 1 моль вещества эта энергия будет равна

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

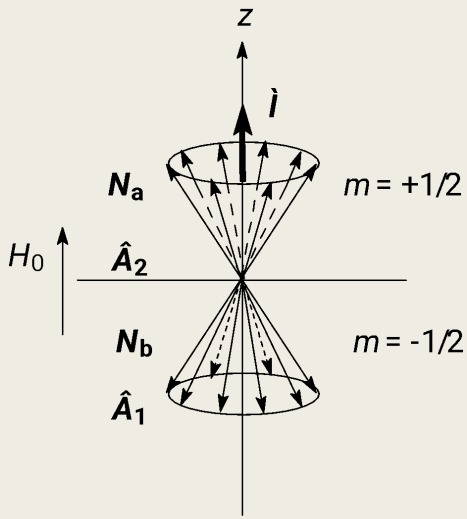
1.5 Физические основы ЯМР

- Пусть имеются 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 ΔE.
- Обозначим количество ядер верхнего энергетического уровня как N_β и назовем заселенностью верхнего уровня B_1, а для нижнего энергетического уровня – соответственно N_α и B_2.



Населенность спиновых состояний

- Многочисленные экспериментальные данные показывают, что заселенности уровней подчиняются так называемому статистическому распределению Больцмана ($\Delta E > 0$)



$$N_\beta / N_\alpha = e^{-\Delta E / RT} \qquad (9)$$

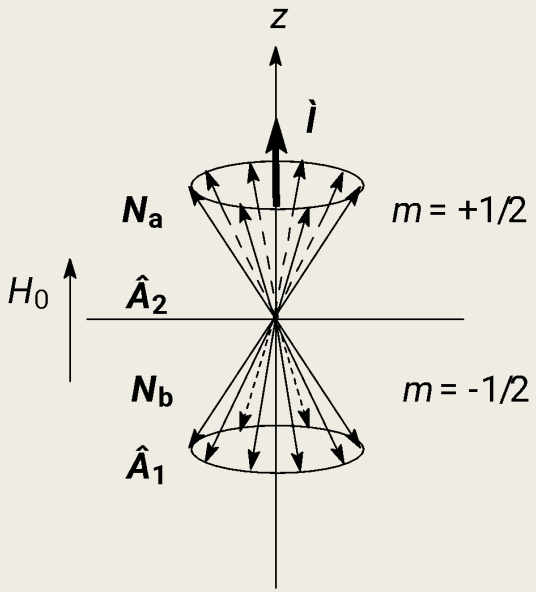
- Для протона

$$N_\beta / N_\alpha = \exp[-0{,}024\ \text{Дж/моль} / (8{,}31\ \text{Дж/(моль} \cdot \text{К)} \cdot 300\ \text{К})] = \exp(-9{,}62 \cdot 10^{-6}) = 0{,}9999904$$

- Для H_0 = 1,41 Тл ($\nu_{рез}$ = 60 МГц), при T = 300 К, N_β = 0,9999904 N_α
- Для H_0 = 7,05 Тл ($\nu_{рез}$ = 300 МГц), N_β = 0,99995 N_α (различие растет!)

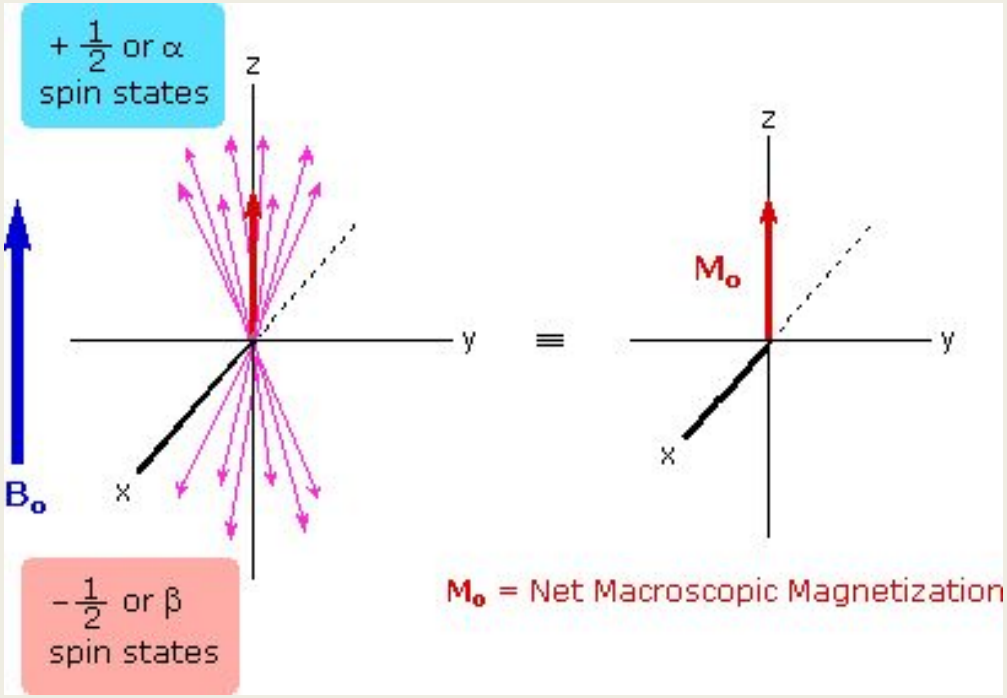
Населенность спиновых состояний

- В условиях равновесия заселенность нижнего энергетического уровня B_2 окажется несколько большей, чем B_1. 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 B_1 находятся ядра магнитный момент которых прецессирует под горизонтальной плоскостью; различное число векторов над и под плоскостью условно символизирует разность заселенностей двух энергетических уровней.



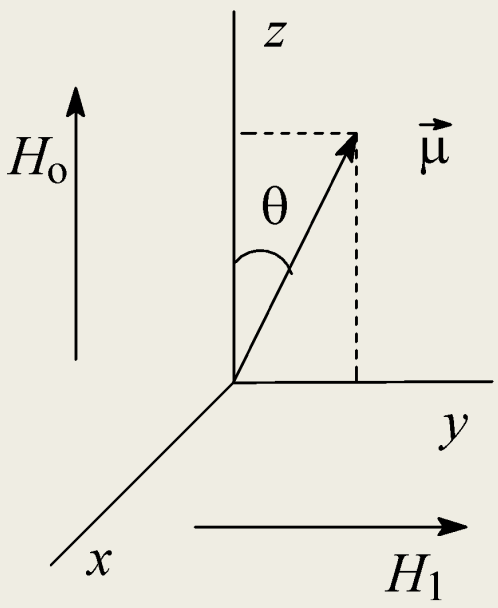
Населенность спиновых состояний

- 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 ($N_\alpha > N_\beta$). Это означает, что рассматриваемая система ядер в магнитном поле H_0 обладает макроскопической намагниченностью *M*, направленной вдоль оси *z* (рис.).



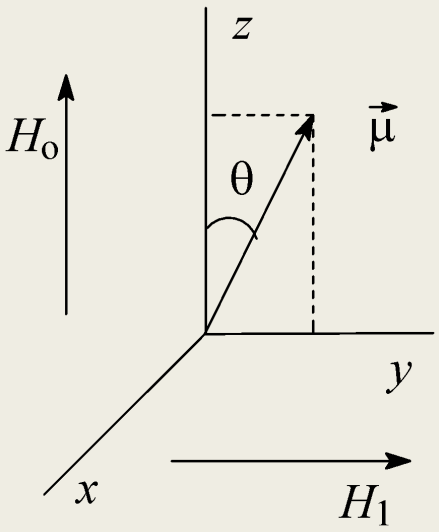
Физические основы ЯМР

- 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 ν_0, стремящемся отклонить диполь в плоскость *xy*, происходит интенсивный обмен радиочастотными квантами между источником поля H_1 и системой ядер (рис.) (угол θ меняется, когда частота прецессии совпадает для $\vec{\mu}$ и H_1).



Физические основы ЯМР

- Каждая переориентация вектора магнитного момента ядер сопровождается испусканием или поглощением кванта энергии $h\nu = \Delta E$.
- Поскольку заселенность верхнего (B_1) и нижнего (B_2) уровня неодинакова, при равной вероятности перехода с одного уровня на другой число квантов (как в α→β-так и β→α-переходы), поглощаемых системой ядер, будет несколько больше, чем число квантов, испускаемых ею.
- Вследствие этого, плавно меняя частоту ν_1 переменного поля H_1 вблизи ν_0, в момент совпадения частот ν_1 и ν_0 мы будем наблюдать поглощение энергии радиочастотного поля H_1 системой ядер.
- Это и есть ***ядерный магнитный резонанс***.



Чувствительность спектроскопии ЯМР ^{13}C и ^{1}H

- Если сравнивать чувствительность ^{13}C и ^{1}H при одинаковом внешнем магнитном поле H_0, то заселенность между энергиями спиновых состояний ^{13}C будет меньше.
- Значит и интенсивность сигнала ^{13}C составит всего 0,016 от интенсивности сигнала протона.
- С учетом природного содержания изотопа ^{13}C (1,07 %) – относительная чувствительность спектроскопии ЯМР ^{13}C и ^{1}H составляет $0{,}016 \cdot 0{,}0107 = 1{,}71 \cdot 10^{-4} : 1$.
- Спектроскопия ЯМР ^{13}C в 5848 раз менее чувствительна, чем спектроскопия ЯМР ^{1}H.

Чувствительность спектроскопии ЯМР ^{13}C и ^{1}H

- Наиболее очевидным путем повышения интенсивности сигнала является использование более сильных магнитных полей H_0 (до сверхпроводящих магнитов порядка 800 МГц) (табл.).

H_0, Тл	Резонансные частоты, МГц	
	^{1}H	^{13}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 ^{13}C и ^{1}H

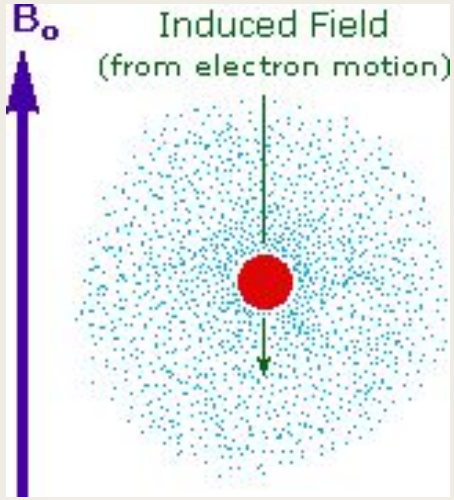
- Многократное сканирование (благодаря накоплению и усреднению спектров) позволяет снизить уровень шума. Отношение сигнала (*S*) к шуму (*N*) пропорционально квадратному корню из числа сканирований спектра *n* (число проходов).

$$\frac{S}{N} \approx \sqrt{n} \qquad (11)$$

Химический сдвиг

$$H_{инд} = \sigma \cdot H_0, \qquad (16)$$

где σ – коэффициент пропорциональности, называемый ***константой экранирования***.



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

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

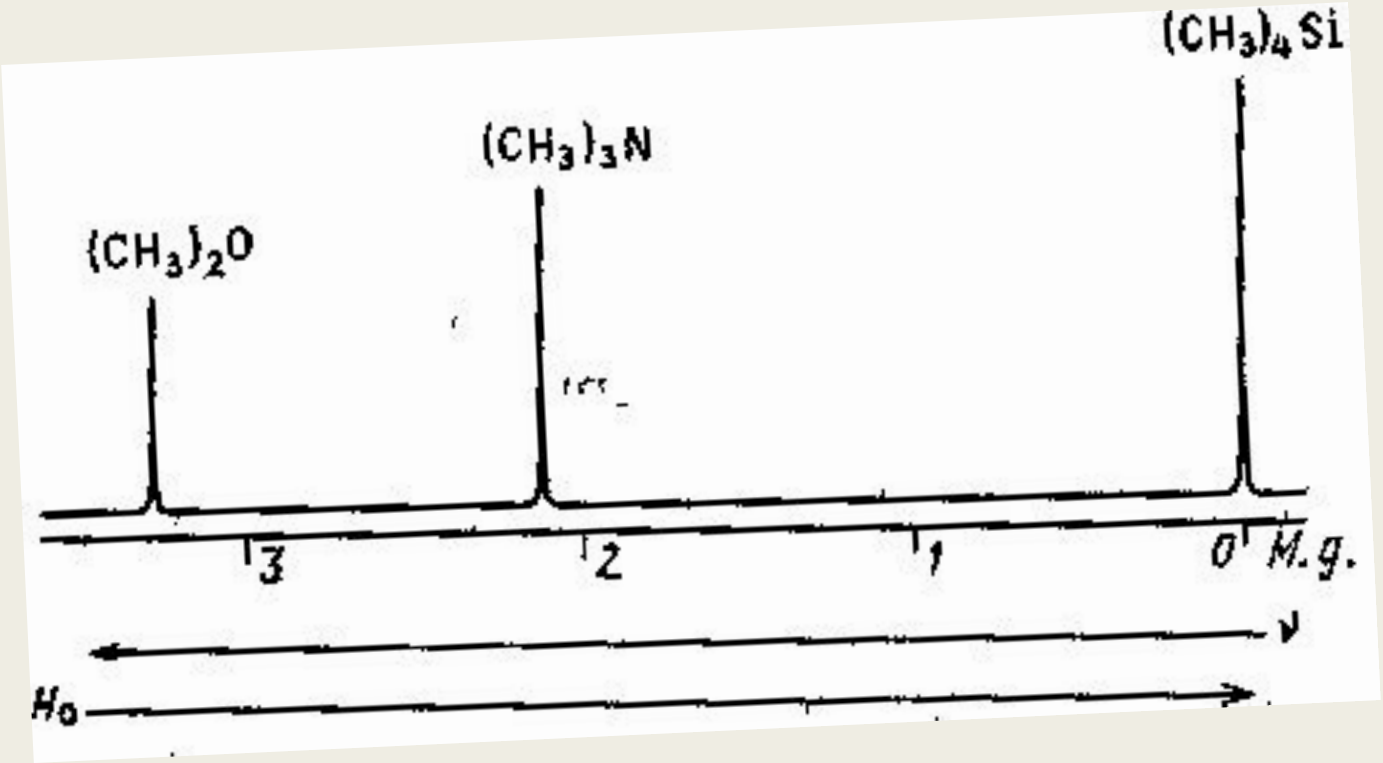
$$\nu_0 = \frac{\gamma}{2\pi} \cdot (1 - \sigma) \cdot H_0 \qquad (18)$$

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 тау-шкала

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

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

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

$$\tau = 10 - \delta$$

Растворители в ЯМР

Пердейтерированные растворители (внутренний эталон):

- $CDCl_3$,
- ДМСО-d_6,
- бензол-d_6,
- D_2O и др.

Для неполярных соединений: CCl_4 (внешний стандарт ТМС).