

# ЯМР спектроскопия



# Магнитные свойства микрочастиц

Если заряженная частица вращается вокруг некоторой оси, то она проявляет магнитные свойства, в частности обладает магнитным моментом ( $\mu$ ).

$$\bar{\mu} = \left( \frac{Ze}{2mc} \right) \bar{p} \quad (1)$$

$\bar{p}$  – момент количества движения

$$\bar{p} = \frac{h}{2\pi} \quad (2)$$

Для электрона:

$$\mu_{\text{э}} = \mu_{\text{э}} = e\hbar/4\pi m_{\text{э}} c = 9,27 \cdot 10^{-24} \text{ А}\cdot\text{М}^2 \quad (3)$$

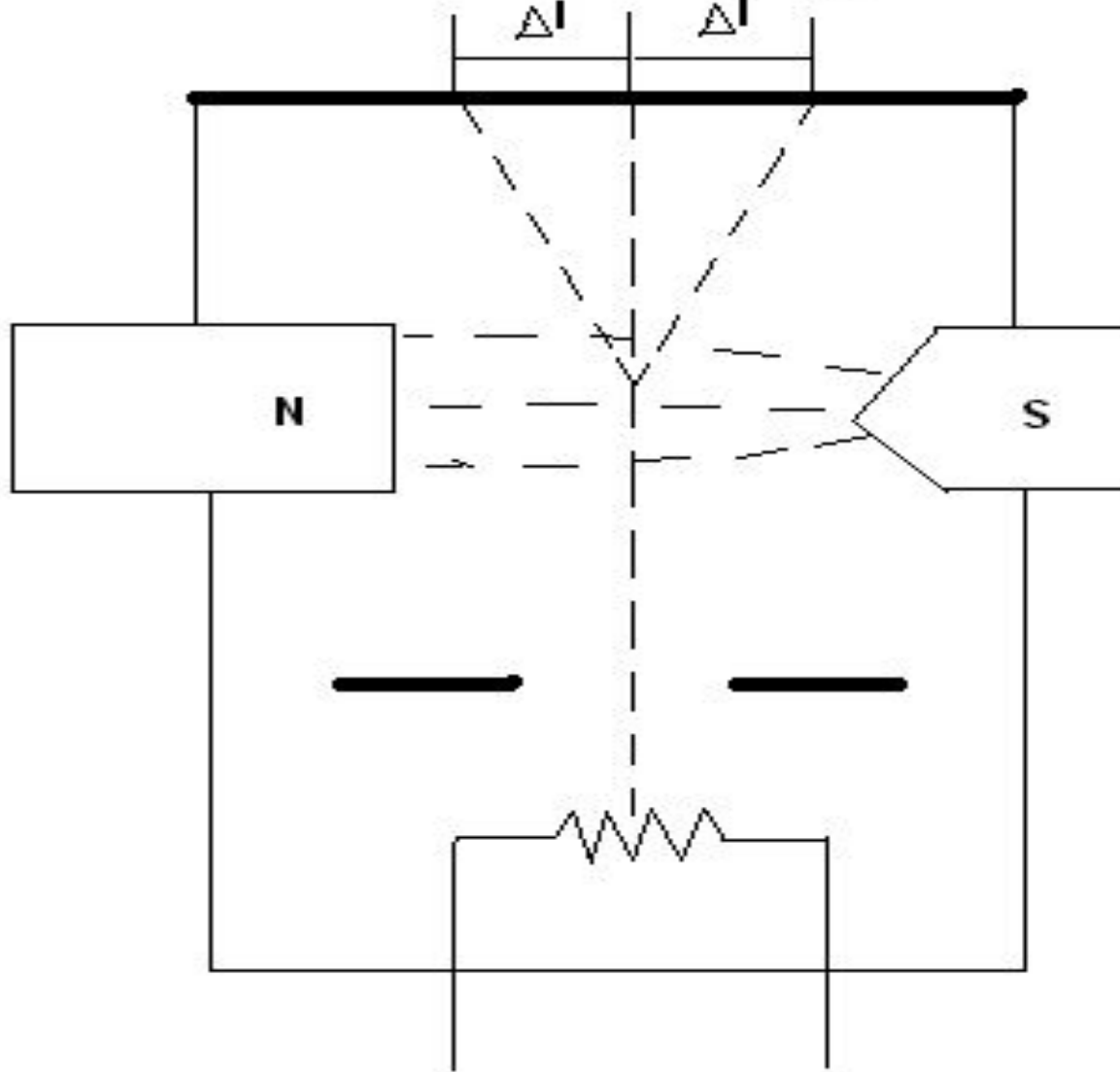
Для протона:

$$\mu = e\hbar/4\pi m_{\text{п}} c = 5,05 \cdot 10^{-27} \text{ А}\cdot\text{М}^2 \quad (4)$$

$$\bar{\mu} = \gamma \bar{p} \quad (5)$$

# Опыт Штерна - Герлаха

$$F_z = (\mu_z) \frac{\partial H_z}{\partial z} \quad (6)$$



# Спиновое квантовое число (I)

$$N = 2I + 1 \quad (7)$$

N – число подсистем во внешнем магнитном поле

(мультиплетность сигнала)

Для электрона:  $I = \frac{1}{2}$

Для  $^1\text{H}$ :  $I = \frac{1}{2}$

Для  $^{13}\text{C}$ :  $I = \frac{1}{2}$

Для  $^{31}\text{P}$ :  $I = \frac{1}{2}$

Для  $^2\text{H}$ :  $I = 1$

# Правила предсказания спинового квантового числа (I)

- 1) Ядра с четным количеством и протонов и нейтронов имеют  $I = 0$ .
- 2) Ядра с нечетными числами и протонов и нейтронов имеют целочисленные значения спинового квантового числа  $I = 0, 1, 2, 3, \dots$
- 3) Ядра с числами протонов и нейтронов разной четности имеют полуцелые значения спинового квантового числа ( $I = \frac{1}{2}, \frac{3}{2}, \dots$ )

# Квантовомеханическая модель ЯМР

В основе квантовомеханической модели ЯМР лежит представление о взаимодействии магнитного момента ( $\mu$ ) с магнитным полем напряженностью ( $H$ ). Энергия такого взаимодействия описывается уравнением Зеемана (8).

$$E = - \bar{\mu} \bar{H}_0 \quad (8)$$

$H_0$  – напряженность внешнего магнитного поля.

$$\bar{\mu} = \mu_x \bar{i} + \mu_y \bar{k} + \mu_z \bar{j} \quad (9)$$

$$\bar{H}_0 = H_x \bar{i} + H_y \bar{k} + H_z \bar{j} \quad (10)$$

Для направления  $z$  по которому приложено поле  $H_0$ :

$$E = - \mu_z H_0 \quad (11)$$

В силу уравнения (5) для направления  $z$ :

$$E = - \gamma \rho_z H_0 \quad (12)$$

# Квантовомеханическая модель ЯМР. Вектор - спин

Вектор спин по определению равен:

$$\bar{I} = \frac{\bar{p}}{\hbar} \quad (13)$$

Тогда:

$$p_z = \hbar I_z \quad (14)$$

$I_z$  – проекция вектора спина на ось z, по которой направлено внешнее магнитное поле.

С учетом уравнения (12) и уравнения (14) получаем уравнение удобное для вычисления энергии взаимодействия магнитного момента с внешним магнитным полем (15):

$$E = -\gamma \hbar I_z H_0 \quad (15)$$

$$\hbar = h/2\pi$$

## Спиновые подсистемы. Прецессия.

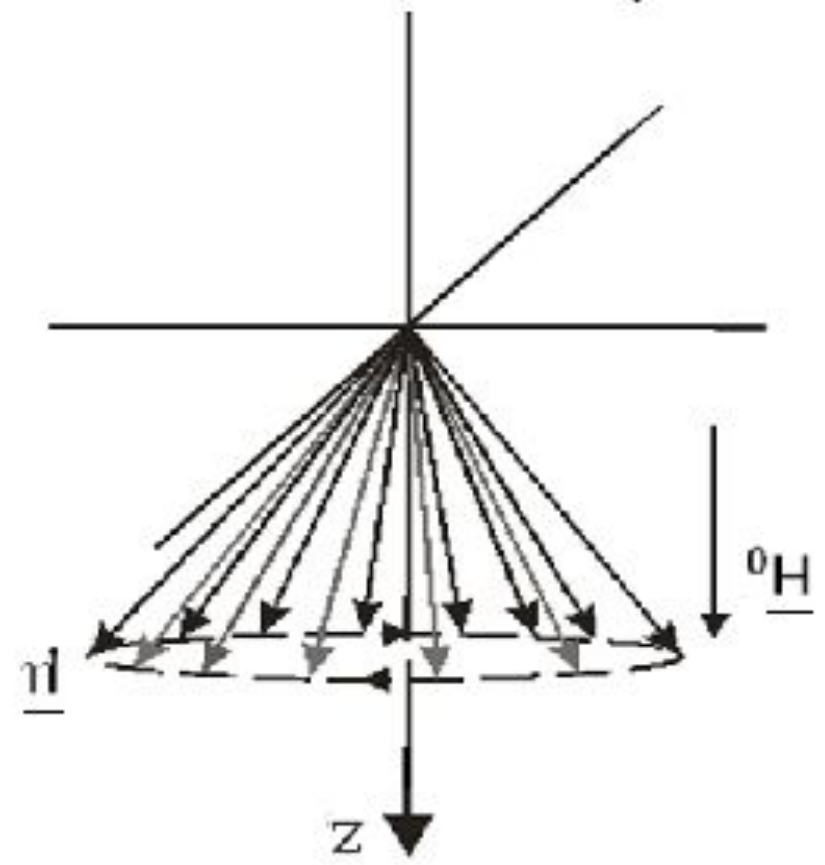
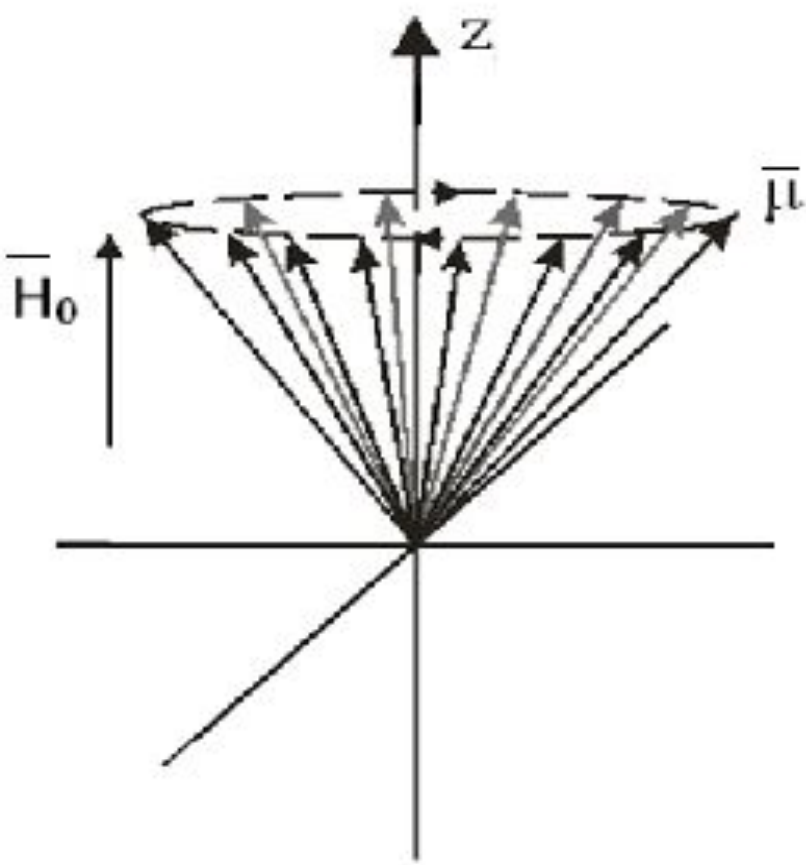
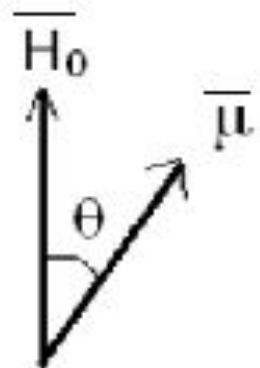
Рассмотрим поведение ядра  ${}^1\text{H}$  во внешнем магнитном поле. Спиновое число ядра  ${}^1\text{H}$  равно  $1/2$ , а число подсистем (энергетических состояний)  $N = 2 \cdot 1/2 + 1 = 2$ . Т.е. в магнитном поле ядра водорода разбиваются на две подсистемы со спиновыми числами  $+1/2$  и  $-1/2$ . Условно принято, что подсистема с  $I_z = +1/2$  имеет проекцию вектора магнитного момента ( $\mu_z$ ) сонаправленную с вектором напряженности внешнего магнитного поля ( $H_0$ ) и обозначается  $\alpha$ . Если  $I_z = -1/2$ , то проекция вектора магнитного момента ( $\mu_z$ ) противонаправлена с вектором ( $H_0$ ), то такая подсистема обозначается  $\beta$ .



В силу того, что  $(\mu_z)$  определяется по уравнению (16), вектор  $\mu$  отклонится от направления  $z$ , совпадающего с направлением вектора  $H_0$ .

$$\mu_z = \mu \cos \theta \quad (16)$$

$\theta$ -угол между векторами  $(\bar{\mu})$  и  $(\bar{H}_0)$



# Переход между подуровнями (для ядер со спиновым числом $\frac{1}{2}$ )

$$E = h\nu \quad (17)$$

$$E = E(\beta) - E(\alpha) \quad (18)$$

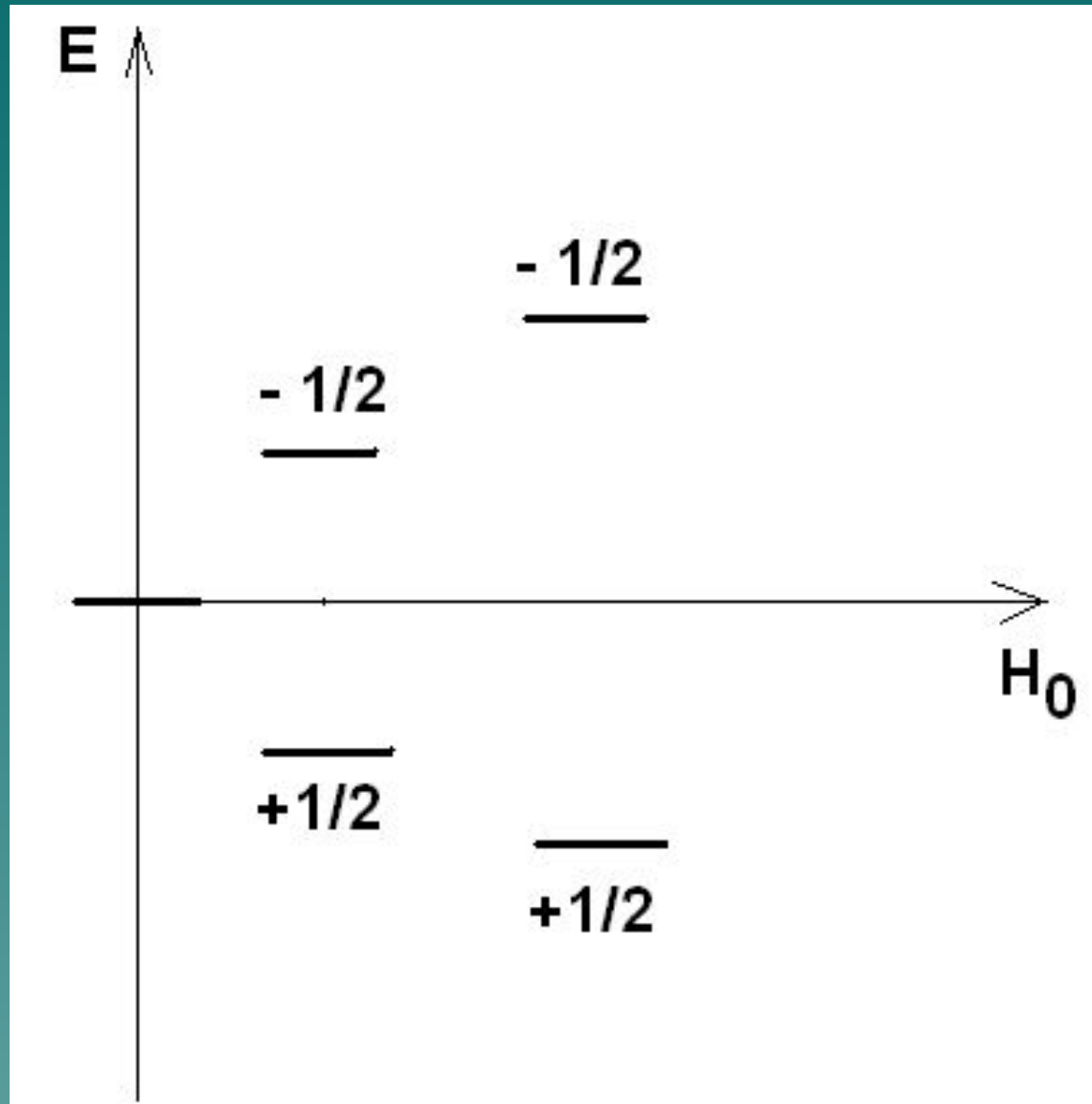
$$E(\alpha) = -\left(\frac{1}{2}\right)\gamma\hbar H_0 \quad (19)$$

$$E(\beta) = \left(\frac{1}{2}\right)\gamma\hbar H_0 \quad (20)$$

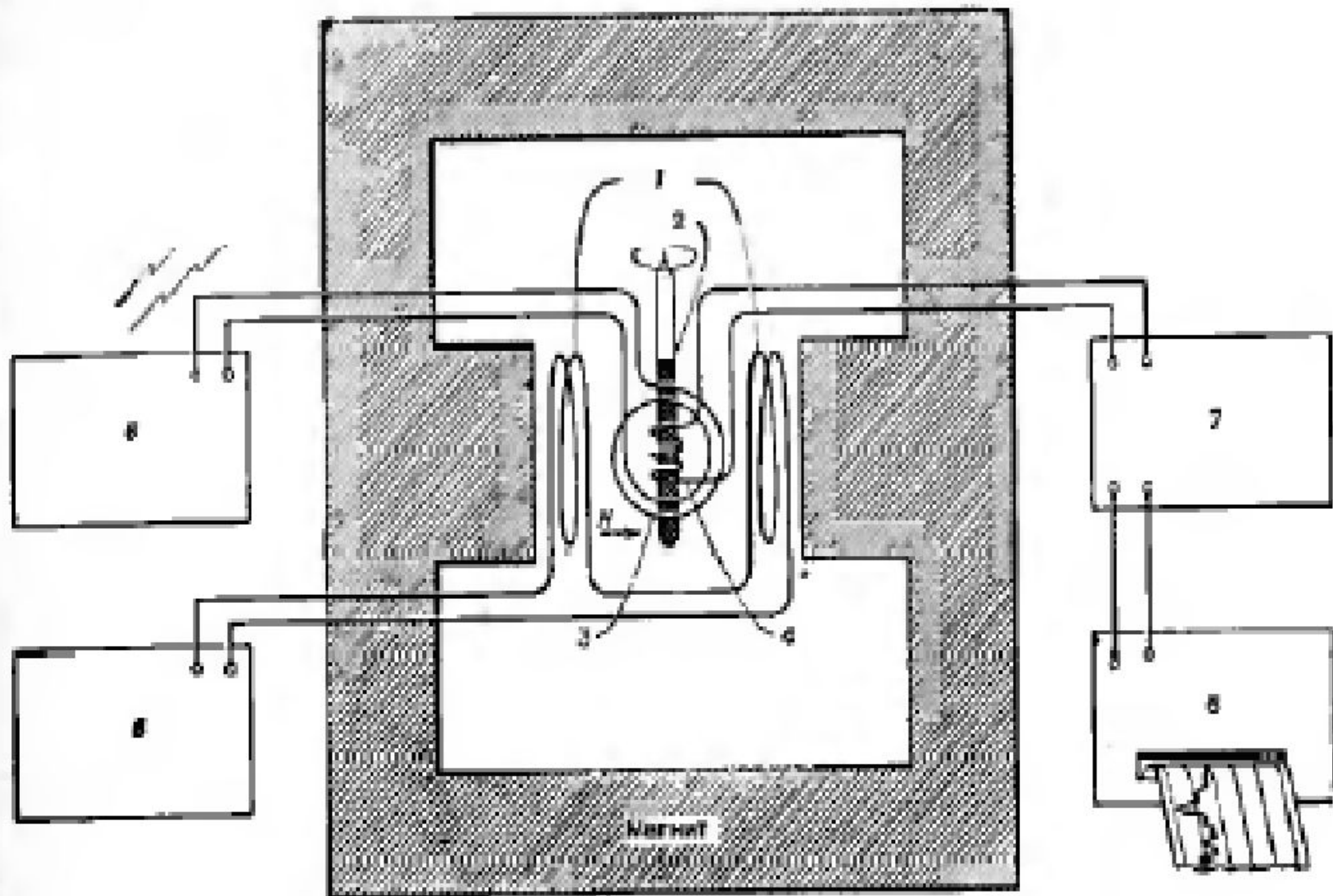
$$E = E(\beta) - E(\alpha) = \left(\frac{1}{2}\right)\gamma\hbar H_0 + \left(\frac{1}{2}\right)\gamma\hbar H_0 = \gamma\hbar H_0 \quad (21)$$

$h\nu = \gamma\hbar H_0$ $\nu = \frac{\gamma h H_0}{2\pi}$	$(22)$
--	--------

# Диаграмма энергетических уровней во внешнем магнитном поле



Ядерным магнитным резонансом (ЯМР)  
называется явление резонансное  
поглощение энергии магнитными  
ядрами во внешнем магнитном поле

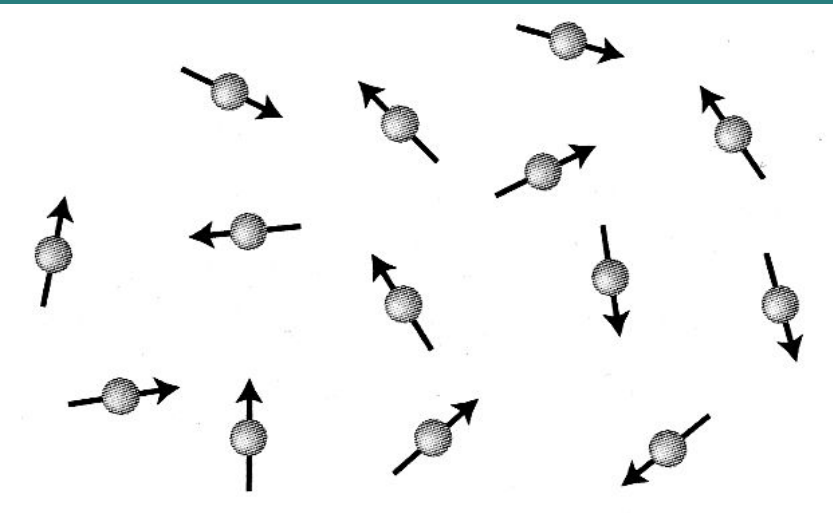


Р и с. 5. Схема спектрометра ЯМР.

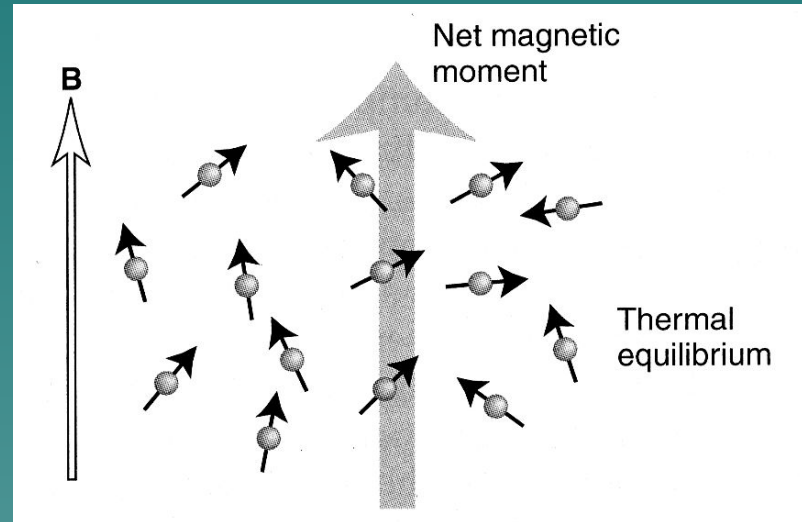
1—катушка развертки поля; 2—образец; 3—катушка радиочастотного генератора; 4—катушка приемника; 5—генератор развертки магнитного поля (свнп-генератор); 6—генератор радиочастотного поля; 7—приемник радиочастоты и усилитель; 8—самописец.

# ЯМР на ансамбле магнитных ядер

Реальные ЯМР эксперименты проводятся с очень большим числом частиц обладающих различным знаком спинового числа. С одной стороны магнитное поле стремится упорядочить систему спинов, однако, тепловое движение разупорядочивает спины.



Без внешнего магнитного поля



В присутствии внешнего магнитного поля

# Населенность энергетических уровней

Конкуренция внешнего упорядочивающего поля и теплового движения выражается распределением Больцмана (23).

$$p_i = \exp\left(-\frac{E_i}{kT}\right) \quad (23)$$

$p_i = \frac{N_i}{N_{\text{общ}}}$  - вероятность наличия спина с энергией  $E_i$  на  $i$  - ом энергетическом уровне.

$N_i$  - количество спинов на  $i$  - ом энергетическом уровне.

$N_{\text{общ}}$  - общее количество спинов в системе.

**Носителем каждого спина является соответствующее магнитное ядро.**

$$\frac{N_i}{N_{\text{общ}}} = \exp\left(-\frac{E_i}{kT}\right) \quad (24)$$

$$N_i = N_{\text{общ}} \exp\left(-\frac{E_i}{kT}\right) \quad (25)$$

## Избыток заселенности. Сигнал ЯМР.

$$\Delta N = N_{\alpha} - N_{\beta} \quad (26)$$

$$E_{\alpha} = - \left( \frac{1}{2} \right) \gamma \hbar H_0 \quad (27)$$

$$E_{\beta} = \left( \frac{1}{2} \right) \gamma \hbar H_0 \quad (28)$$

$$N_{\alpha} = N_{\text{общ}} \exp \left( \frac{\gamma \hbar H_0}{2kT} \right) \quad (29)$$

$$N_{\beta} = N_{\text{общ}} \exp \left( - \frac{\gamma \hbar H_0}{2kT} \right) \quad (30)$$

$$\Delta N = N_{\alpha} - N_{\beta} = N_{\text{общ}} \left( \exp \left( \frac{\gamma \hbar H_0}{2kT} \right) - \exp \left( - \frac{\gamma \hbar H_0}{2kT} \right) \right)$$

(31) Примечание:  $e^x \approx 1 + x$

$$\Delta N = N_{\alpha} - N_{\beta} = N_{\text{общ}} \frac{\gamma \hbar H_0}{kT} = 10^{-6} N_{\text{общ}} \quad (32)$$



# Суммарная намагниченность в ЯМР - спектроскопии

В классической модели ЯМР вводится понятие вектора макроскопической ядерной намагниченности ( $\bar{M}$ ).

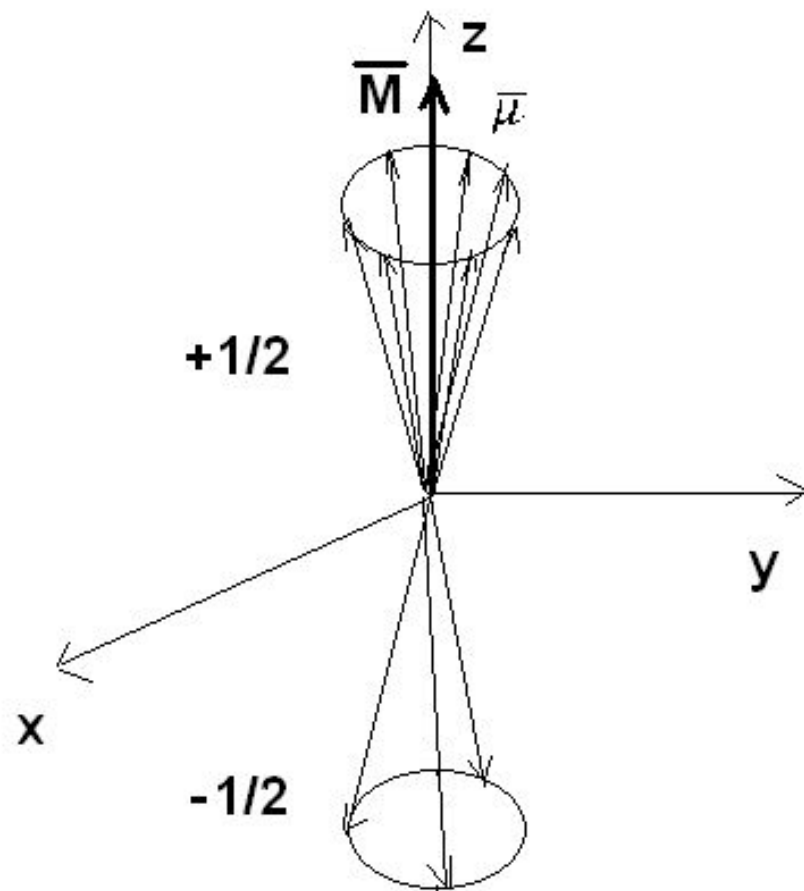
$$\bar{M} = \sum_{i=1}^N \bar{\mu}_i \quad (1)$$

$$M_z = M_{\parallel} = M_0 = \gamma_0 H_0 \quad (2)$$

$$\gamma_0 = \frac{N\mu^2(I+1)}{3kTI} \quad (3)$$

$\gamma_0$  – ядерная магнитная восприимчивость.

$$M_{\perp} = M_x = M_y = 0 \quad (4)$$



# Теорема Лармора

Поведение системы, обладающей магнитным моментом (намагниченностью)  $M$  и пропорциональным ему механическим моментом  $P$ , при наложении на эту систему магнитного поля можно представить как круговые движения (прецессию) вектора  $M$  в плоскости перпендикулярной направлению вектора магнитного поля  $H_0$ .

Частота прецессии определяется соотношением (5):

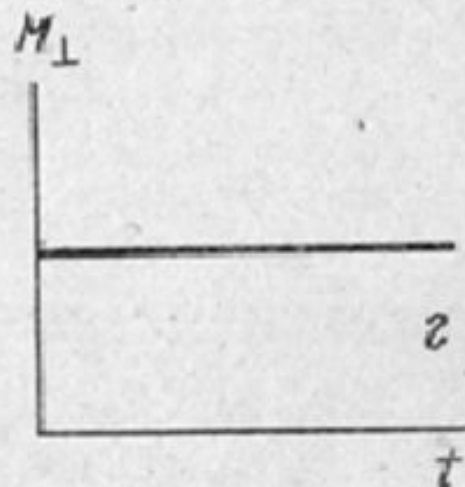
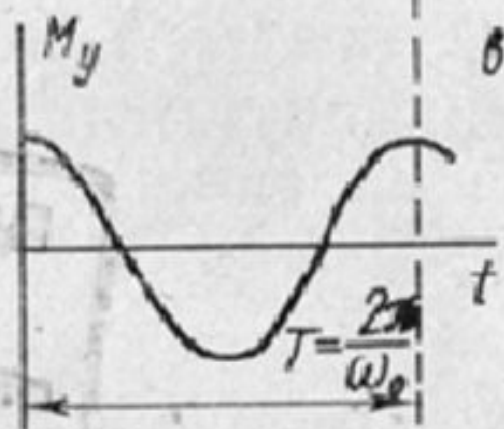
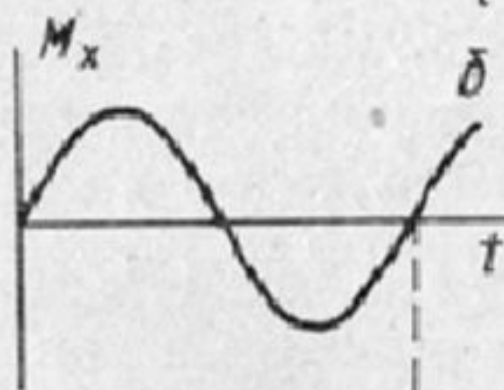
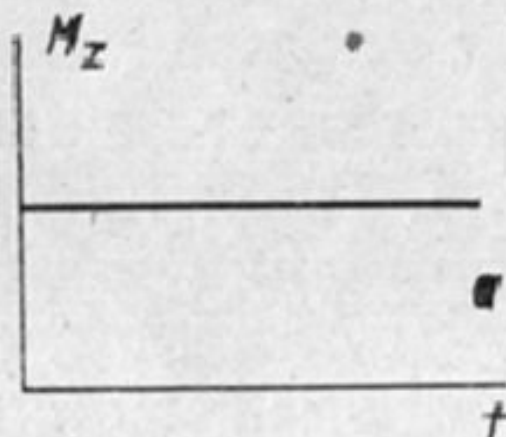
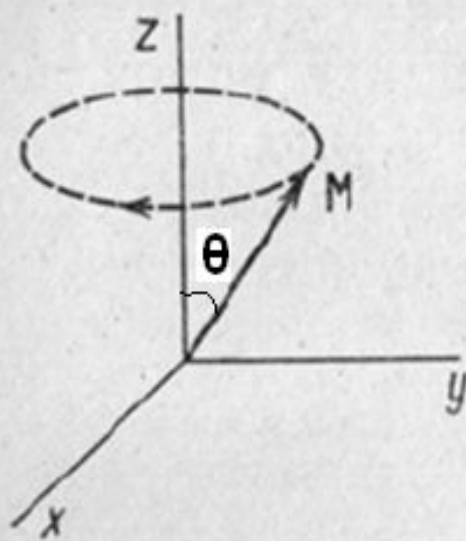
$$\omega = -\gamma H_0 \quad (5)$$

$$\omega = \gamma H_0 \quad (6)$$

где  $\omega = 2\pi\nu$  – круговая частота прецессии.

$$\nu = \frac{\gamma H_0}{2\pi} \quad (7)$$

(7) – полученное ранее основное уравнение ЯМР



# Проекции вектора макроскопической ядерной намагниченности

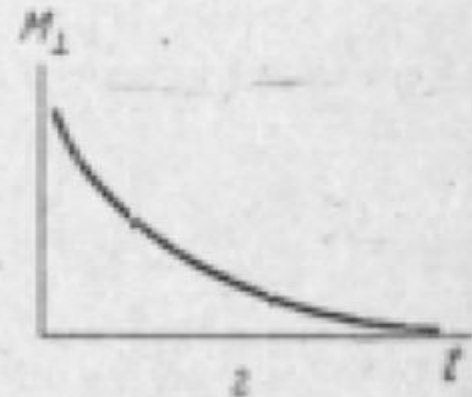
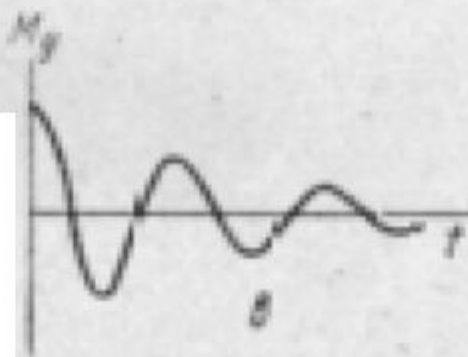
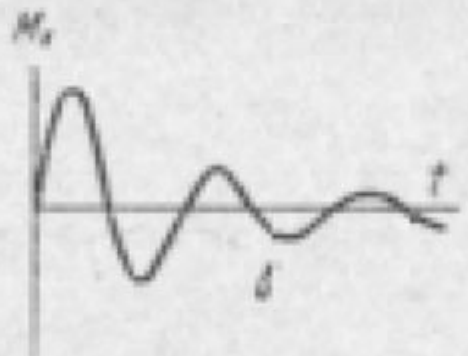
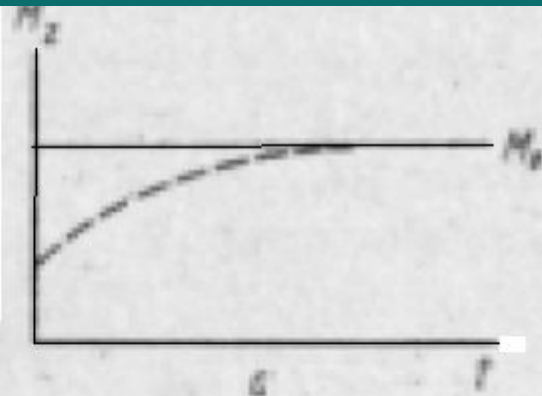
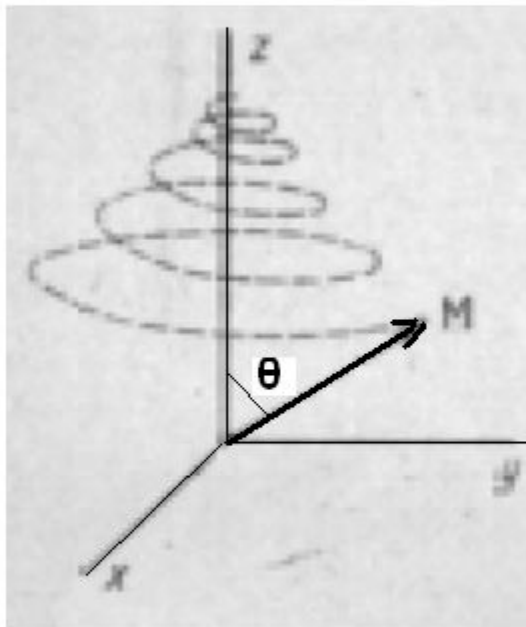
$$M_{\parallel} = M_z = |\bar{M}| \cos \theta \quad (8)$$

$$M_x = |\bar{M}| \sin(\omega t) \quad (9)$$

$$M_y = |\bar{M}| \cos(\omega t) \quad (10)$$

$$M_{\perp} = (M_x^2 + M_y^2)^{1/2} \quad (11)$$

# Релаксация



# Продольная (спин-решеточная) релаксация

$$\frac{dM_z}{dt} = \frac{(M_0 - M_z)}{T_1} \quad (12)$$

$$\int_0^{M_z} \frac{dM_z}{(M_0 - M_z)} = \int_0^t \frac{dt}{T_1} \quad (13)$$

$$\int_0^{M_z} \frac{d(M_0 - M_z)}{(M_0 - M_z)} = - \int_0^t \frac{dt}{T_1} \quad (14)$$

$$M_z = M_0 \left(1 - e^{-\frac{t}{T_1}}\right) \quad (15)$$

$T_1$  - время продольной (спин – решеточной) релаксации.

# Поперечная (спин-спиновая) релаксация

$$\frac{dM_{\perp}}{dt} = -\frac{M_{\perp}}{T_2} \quad (16)$$

$$\int_{M_{\perp}^0}^{M_{\perp}} \frac{dM_{\perp}}{M_{\perp}} = -\int_0^t \frac{dt}{T_2} \quad (17)$$

$$\ln \frac{M_{\perp}}{M_{\perp}^0} = -\frac{t}{T_2} \quad (18)$$

$$M_{\perp} = M_{\perp}^0 e^{-t/T_2} \quad (19)$$

Для  $M_x$ :

$$M_x = M_{\perp}^0 \sin(\omega t) e^{-t/T_2} \quad (20)$$

Для  $M_y$ :

$$M_y = M_{\perp}^0 \cos(\omega t) e^{-t/T_2} \quad (21)$$

# ШИРИНА ЛИНИИ В ЯМР СПЕКТРЕ

$$\Delta p \Delta x = \Delta E \Delta \tau = \Delta E T \geq \frac{h}{2\pi}$$

$$\Delta E \geq \frac{h}{2\pi T}$$

$\Delta p$  – неопределенность импульса

$\Delta x$  – неопределенность координаты

$\Delta \tau = T$  – время жизни состояния с энергией  $E$

$\Delta E$  – неопределенность в энергии состояния

$$E = h\nu; \quad \Delta E = h\Delta\nu$$

С учетом двух состояний спинов  $\alpha$  и  $\beta$ , имеем:

$$2\Delta E = h\Delta\nu$$

$$\Delta E = \frac{h\Delta\nu}{2}$$

$$\frac{h\Delta\nu}{2} \geq \frac{h}{2\pi T}$$

$$\Delta\nu \geq \frac{1}{\pi T}$$

$$\Delta\nu \approx \frac{1}{\pi T}$$

$$\Delta\nu \approx \frac{1}{\pi T} + \delta\nu$$



# Механизмы релаксации

$$\Delta p \Delta x = \Delta E \Delta \tau = \Delta E T \geq \frac{h}{2\pi}$$

$$\Delta E \geq \frac{h}{2\pi T}$$

$\Delta p$  – неопределенность импульса

$\Delta x$  – неопределенность координаты

$\Delta \tau = T$  – время жизни состояния с энергией  $E$

$\Delta E$  – неопределенность в энергии состояния

$$E = h\nu;$$

$$\Delta E = h\Delta\nu$$

С учетом двух состояний спинов  $\alpha$  и  $\beta$ , имеем:

$$2\Delta E = h\Delta\nu$$

$$\Delta E = \frac{h\Delta\nu}{2}$$

$$\frac{h\Delta\nu}{2} \geq \frac{h}{2\pi T}$$

$$\Delta\nu \geq \frac{1}{\pi T}$$

$$\Delta\nu \approx \frac{1}{\pi T}$$

$$\Delta\nu \approx \frac{1}{\pi T} + \delta\nu$$

# Принципы работы ЯМР - спектрометра

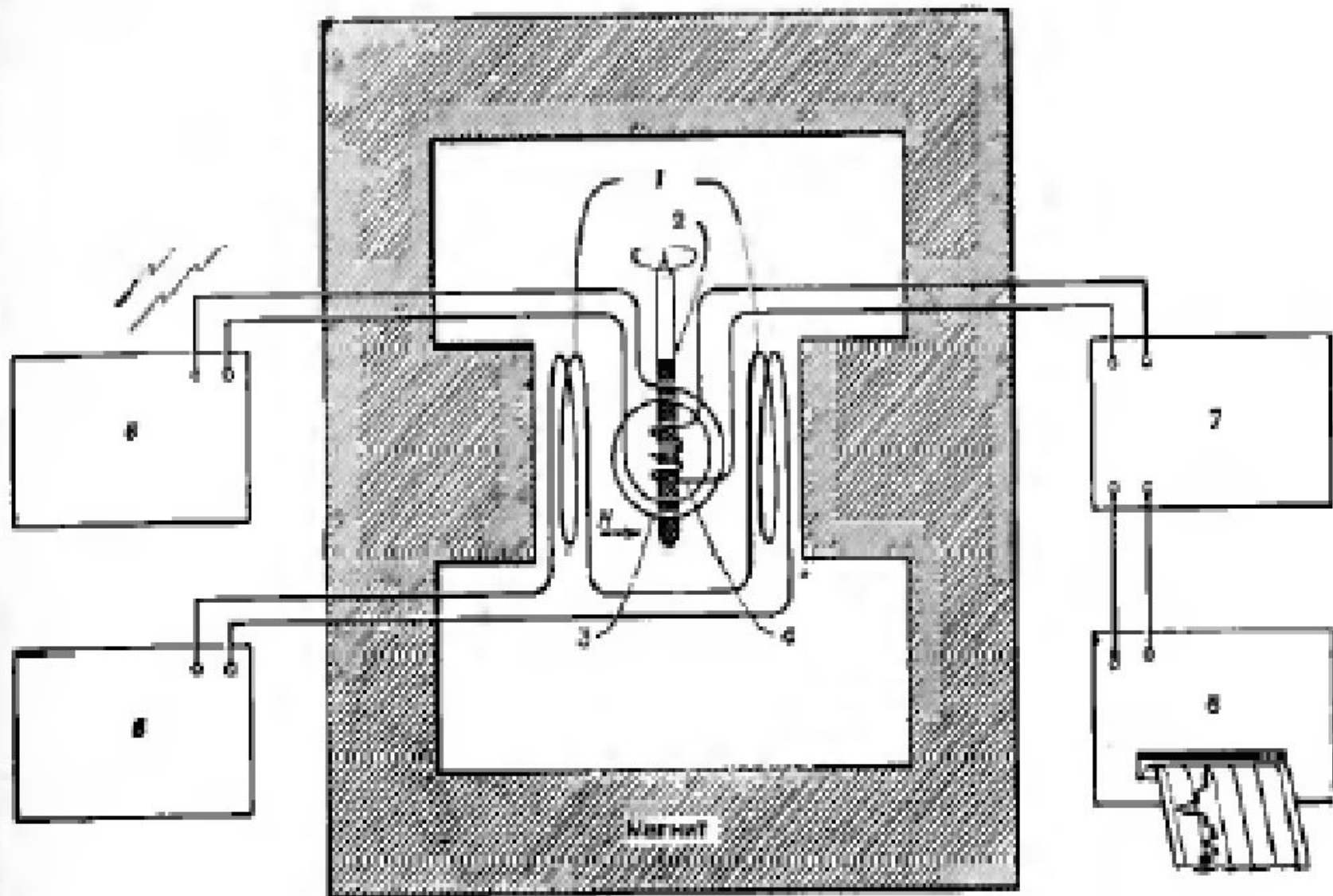
- 1) Вещество, содержащее магнитные ядра ( $I \neq 0$ ) помещается в постоянное магнитное поле напряженностью  $H_0$ . В этом поле вектор суммарной ядерной намагниченности  $M$  совершает прецессию с частотой ( $\omega_0$ ). Внешнее магнитное поле однородно и имеет напряженность порядка нескольких Тл.
- 2) При частотной развертке ( $H_0 = \text{const}$ ,  $\omega$  - изменяется) Для возбуждения переходов между спиновыми подуровнями системы во внешнем магнитном поле  $H_0$  прикладывается (перпендикулярно направлению вектора напряженности поля  $H_0$  например по оси  $x$ ) внешнее радиочастотное поле малой напряженности  $H_1$  ( $H_1 \ll H_0$ ) с изменяющейся частотой от  $\omega_1 < \omega_0 < \omega_2$ .
- 3) При полевой развертке ( $H_0$  - изменяется,  $\omega = \text{const}$ ).

3) На оси  $y$  устанавливается катушка принимающая сигнал. В этой катушке возбуждается э.д.с. ядерной индукции, т.е. компоненты  $M_y$ . Сигналы спада свободной индукции возникают при отключении внешнего магнитного поля  $H_0$  за счет убыли компонент  $M_x$  и  $M_y$  во времени. Сигнал спада свободной индукции по оси  $y$  содержит две компоненты:

$$M_y = -u \sin \omega t + v \cos \omega t$$

$u$  – сигнал дисперсии;  $v$  – сигнал поглощения

Сигнал поглощения детектируют и усиливают, он и несет информацию об интенсивности поглощения в ЯМР – спектре.



Р и с. 5. Схема спектрометра ЯМР.

1—катушка развертки поля; 2—образец; 3—катушка радиочастотного генератора; 4—катушка приемника; 5—генератор развертки магнитного поля (свнп-генератор); 6—генератор радиочастотного поля; 7—приемник радиочастоты и усилитель; 8—самописец.

# Быстрое и медленное прохождение через резонанс

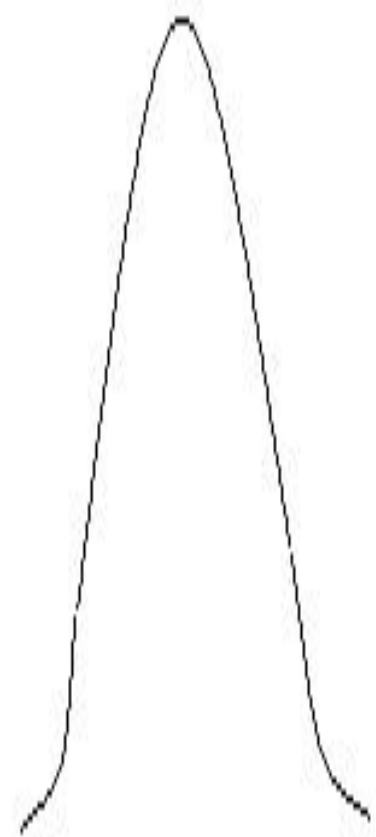
## 1) Быстрое прохождение через резонанс

Резонанс реализуется в очень короткое время, что приводит к несовпадению частот прецессии векторов  $M$  и  $H_1$ . Последнее приводит к разфазировке, быстрому затуханию сигнала ЯМР и образованию виглей.

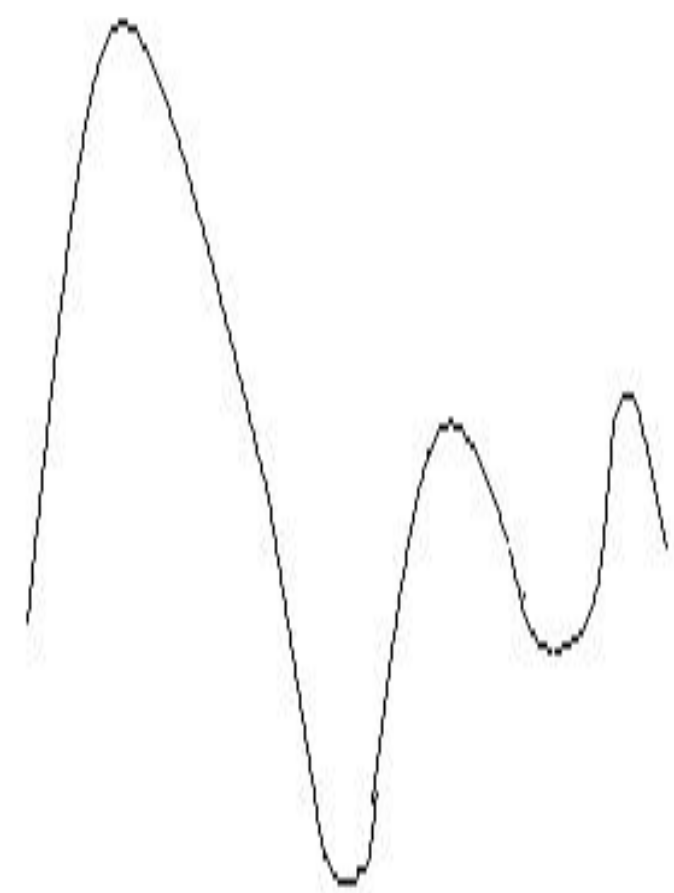
## 2) Медленное прохождение через резонанс

В этих условиях векторы  $M$  и  $H_1$  длительное время сфазированы, что приводит к симметричным сигналам куполообразной формы.

А) Медленное прохождение через резонанс

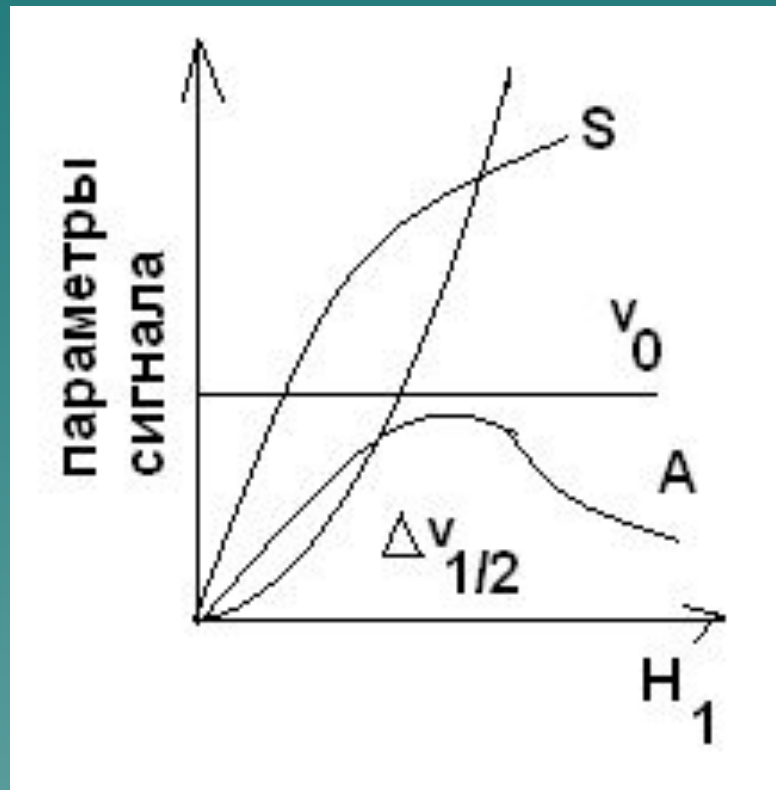


Б) Быстрое прохождение через резонанс



# Параметры сигнала ЯМР при медленном прохождении через резонанс

$$v(v) = \frac{\gamma M_0 H_1 T_2}{1 + 4\pi^2 T_2^2 (v - v_0)^2 + \gamma^2 T_2 T_1 H_1^2} \quad (22)$$



# Расчет параметров линии при медленном прохождении через резонанс

1) Если насыщение отсутствует, то:

$$4\pi^2 T_2^2 (\nu - \nu_0)^2 \gg \gamma^2 T_2 T_1 H_1^2$$

$$\nu(\nu) = \frac{\gamma M_0 H_1 T_2}{1 + 4\pi^2 T_2^2 (\nu - \nu_0)^2}$$

$$\nu(\nu) = \frac{\gamma M_0 H_1 g \nu}{2}$$

$$g(\nu) = \frac{2T_2}{1 + 4\pi^2 T_2^2 (\nu - \nu_0)^2}$$



Абсолютная температура.

1. Сум - температурная ( $T_1$ )

2. Сум - суммарная ( $T_2$ )

$T_2^*$  - более удовлетворяющее те механизмы температур.

$T_2^* \ll T_1$  - где твердых тел.

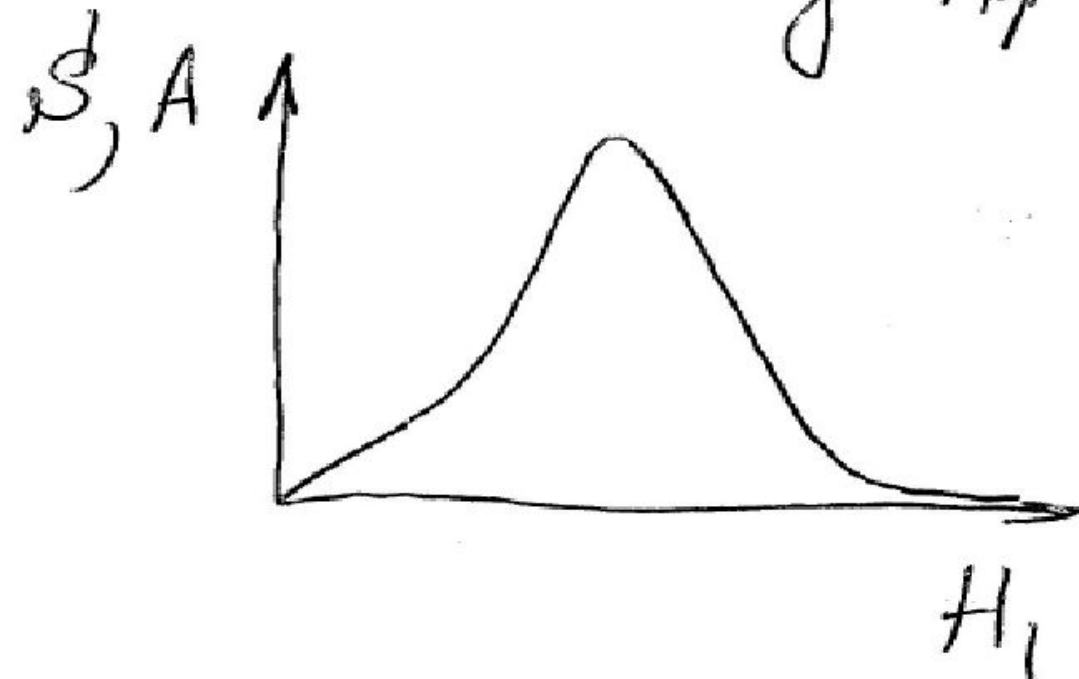
$T_2^* \approx T_1$  - где газов и некоторых жидкостей.

$$\Delta D_b = \frac{1}{\pi T_2^*}$$

Напряжение.

$$U^d = \frac{X_0 H_1}{(1 + j^2 H_1^2 T_1 T_2)^{1/2}}$$

$$A = \frac{X_0 H_1 T_1}{1 + j^2 H_1^2 T_1 T_2}$$



# Экранирование ядер

- 1) Согласно основному уравнению ЯМР, каждому ядру соответствует определенная частота резонанса, определяемая гиромагнитным отношением ядра и напряженностью внешнего магнитного поля, вызывающего зеемановское расщепление.
- 2) В молекулах одинаковые ядра одного сорта окружены различным электронным окружением. Это электронное окружение не статично (т.е. совершает движение) тем самым создавая переменное электрическое поле в пространстве. Взаимодействие внешнего магнитного поля ( $H_0$ ) с полями создаваемыми электронами вблизи данного ядра, приводит к возникновению вторичного магнитного поля ( $H'$ ).

$$\bar{H}' = -\sigma \bar{H}_0 \quad (1)$$

# Константа экранирования

$$H_{\text{лок}} = H_0 - \sigma H_0 = (1 - \sigma)H_0 \quad (2)$$

$\sigma$  – константа экранирования, характеризующая свойства данного ядра в данном электронном окружении.

Для атомов  $\sigma$  можно вычислить теоретически:

$$\sigma = \frac{4\pi e^2}{3mc^2} \int_0^\infty r \rho(r) dr \quad (3)$$

$$\rho(r) = |\psi^2(r)| \quad (4)$$

Для молекул:

$$\sigma = \sigma_d + \sigma_p \quad (5)$$

$\sigma_d > 0$  – диамагнитный вклад

$\sigma_p < 0$  – парамагнитный вклад

# Стандарты в ЯМР

Пусть есть эталонное вещество X, содержащее магнитные ядра исследуемого сорта, а также внутренний стандарт содержащий ядра того же сорта. В ЯМР  $^1\text{H}$  и ЯМР  $^{13}\text{C}$  спектроскопии внутренним стандартом является тетраметилсилан (ТМС)  $(\text{CH}_3)_4\text{Si}$ .

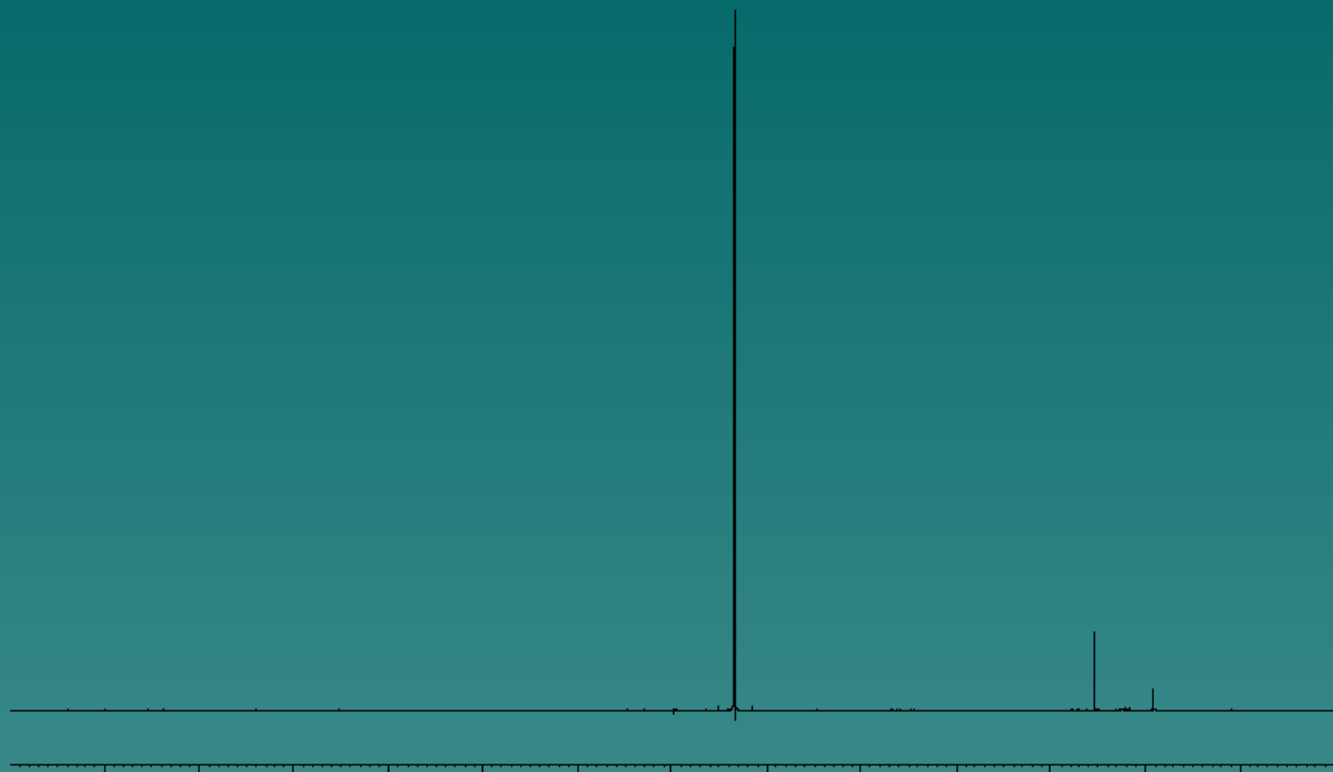
ТМС удобен так как:

- 1) Дает интенсивный одиночный сигнал.
- 2) Поглощает в области где почти не проявляются другие сигналы.
- 3) Легко летуч и растворим в подавляющем большинстве органических растворителей.

Химический сдвиг ядра X (в данном электронном окружении) ( $\delta_x$ )

$$\delta_x = \frac{\nu_x - \nu_0}{\nu_{\text{спектр.}}} 10^6 \quad (6)$$

$$\delta_x = \frac{H_{\text{локx}} - H_{\text{лок0}}}{H_0} 10^6 = (\sigma_0 - \sigma_x) 10^6$$



← слабое поле → сильное поле →  
← частота →

ЯМР  $^1\text{H}$  (ПМР)





## Химический сдвиг в ЯМР $^1\text{H}$

$$\delta_{\text{H}} = \frac{(\nu_{\text{H}} - \nu_0)}{\nu_{\text{спектр.}}} 10^6 \quad (7)$$

Химический сдвиг протонов стандарта (ТМС) условно принят за нуль и служит точкой отсчета.

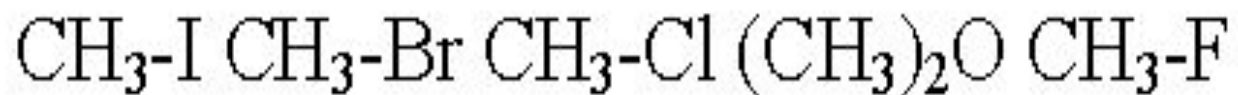
Протоны в ПМР занимают интервал химических сдвигов от 0 до 12 м.д.

Иногда используют  $\tau$  - шкалу:

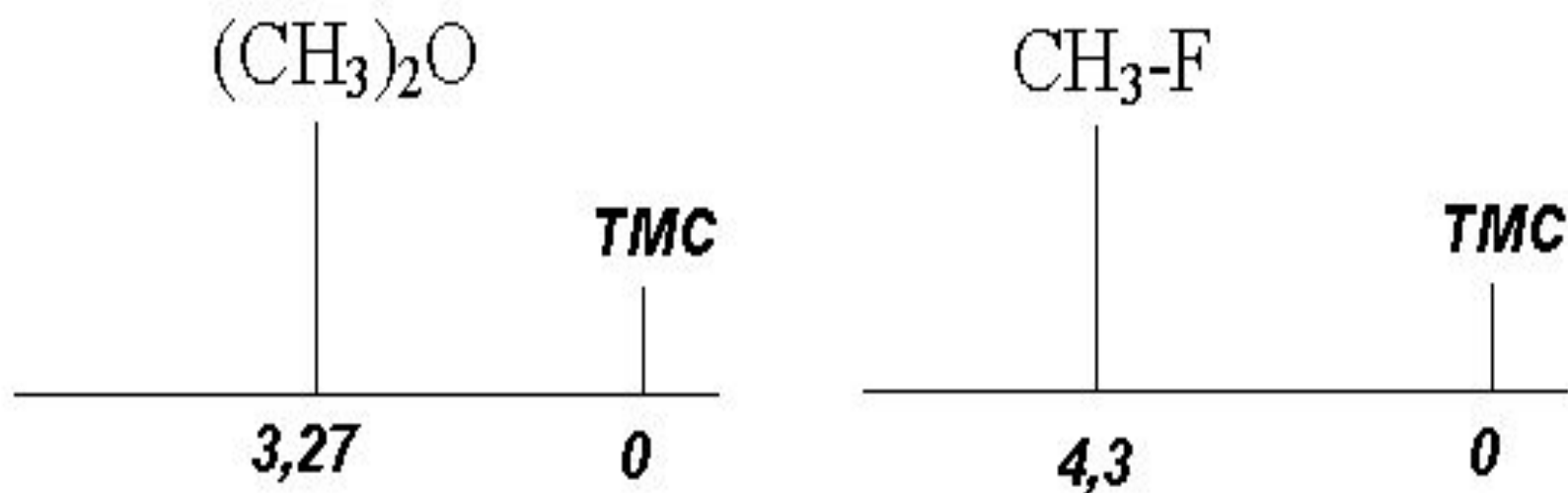
$$\tau_{\text{X}} = 10 - \delta_{\text{X}} \quad (8)$$

# Концепция электроотрицательности

- 1) Экранирование ядра тем больше, чем больше электронная плотность на нем.
- 2) Введение электроноакцепторных заместителей должно приводить к дезэкранированию (увеличению химического сдвига сигнала, сдвигу сигнала в слабое поле), а введение электронодонорных заместителей приводит к обратному эффекту.
- 3) Правило: с увеличением электроотрицательности группы А в фрагмента  $-\text{CH}_2 - \text{CH} - \text{A}$ , химический сдвиг  $\alpha$ -протона увеличивается ( $\alpha$ -эффект), а химический сдвиг  $\beta$ -протона уменьшается ( $\beta$ -эффект).



Увеличение химического сдвига →

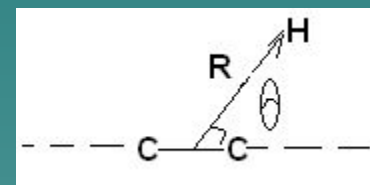


# Диаманитная анизотропия

- 1) Некоторые группы обладают различными магнитными восприимчивостями по различным направлениям, что определяет анизотропию вторичного магнитного поля и как следствие анизотропию локальных магнитных полей вблизи магнитных ядер, что проявляется в дополнительном изменении химического сдвига.
- 2) Изменение химического сдвига за счет диаманитной анизотропии равносильно изменению константы экранирования ( $\sigma$ ).

$$\Delta\sigma = \Delta\chi(1-3\cos\theta)/3R^3$$

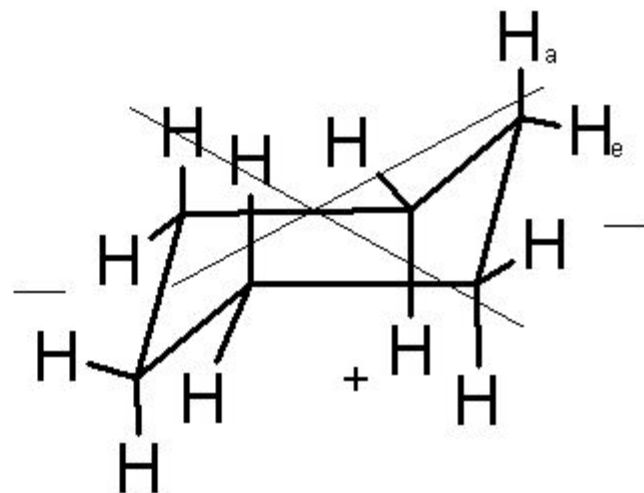
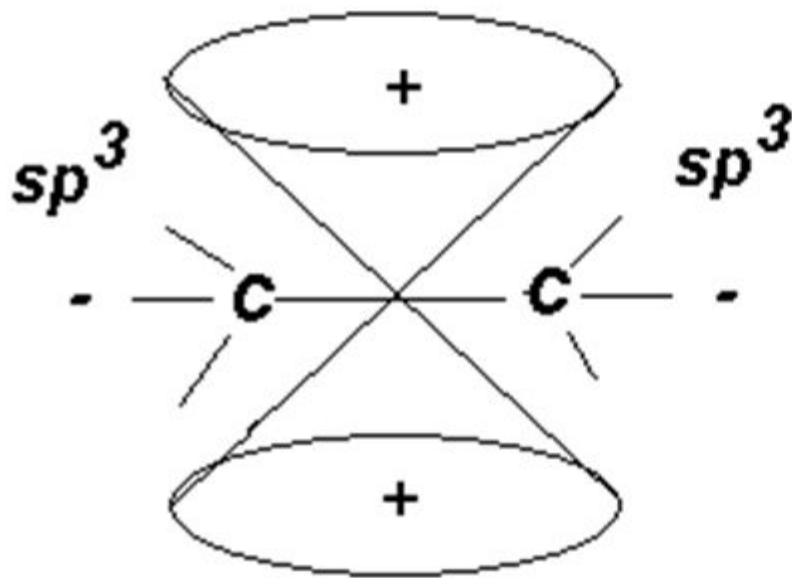
$$\Delta\chi = \chi_{\text{парал}} - \chi_{\text{перп}}$$



R – расстояние от диполя до рассматриваемого угла.

θ – угол между векторами (R) и осью аксиальной симметрии.

# Диамагнитная анизотропия (насыщенные соединения)

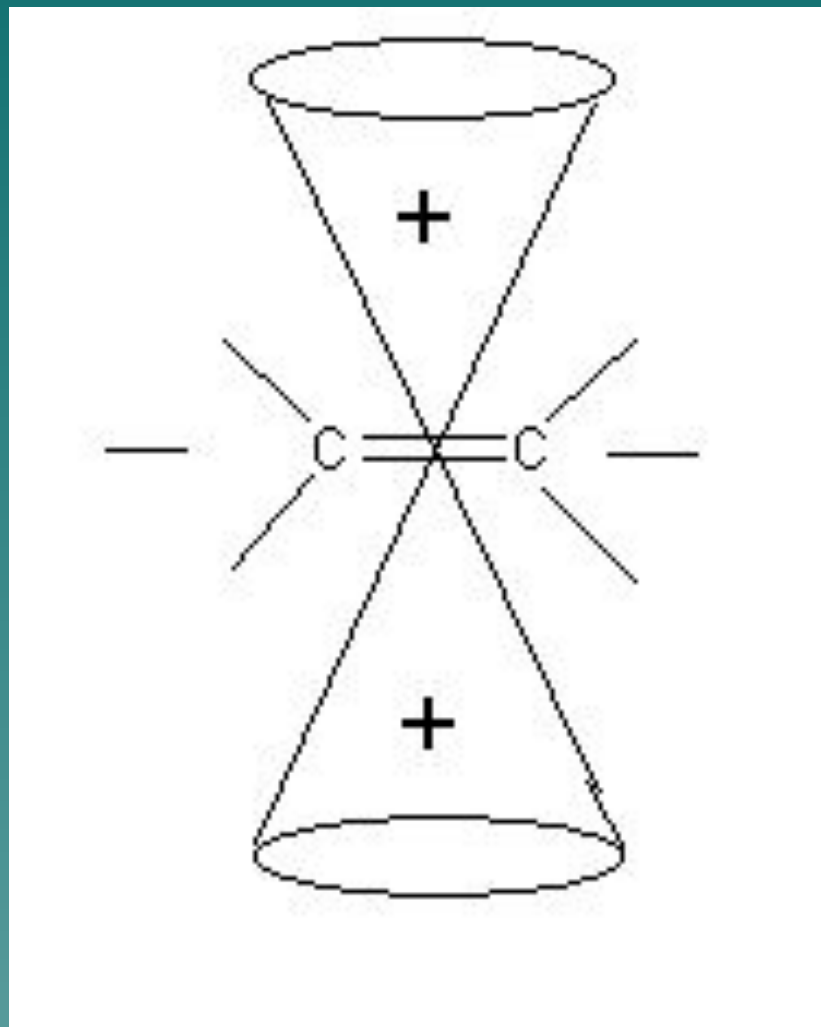


первичные протоны < вторичные протоны < третичные протоны



**увеличение химического сдвига**

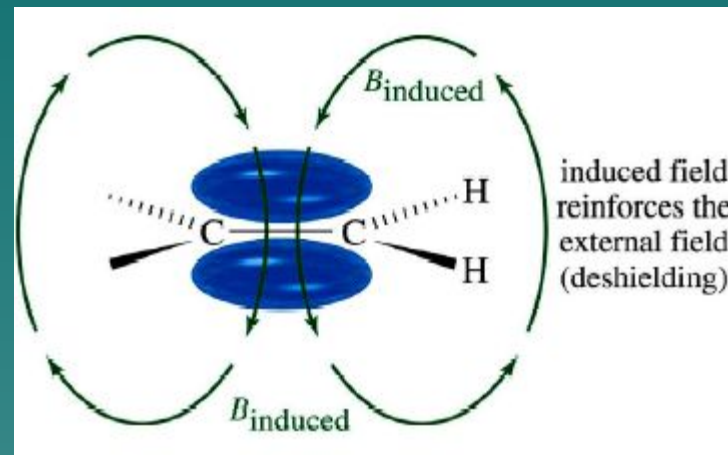
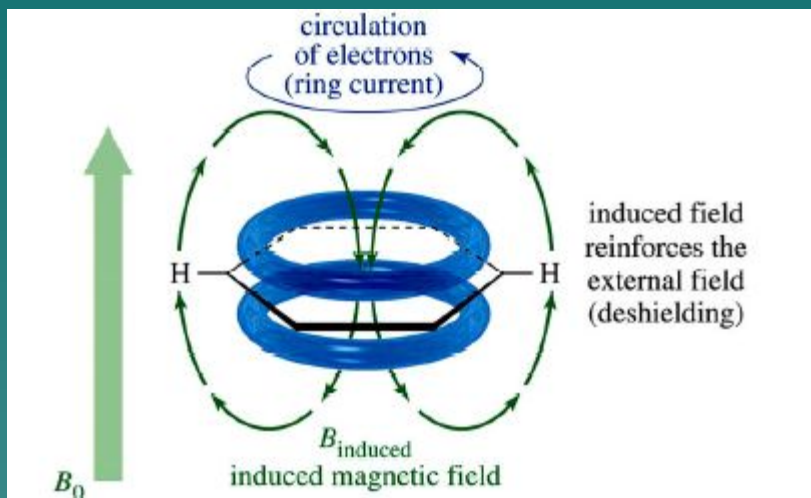
# Диаманитная анизотропия двойной СВЯЗИ



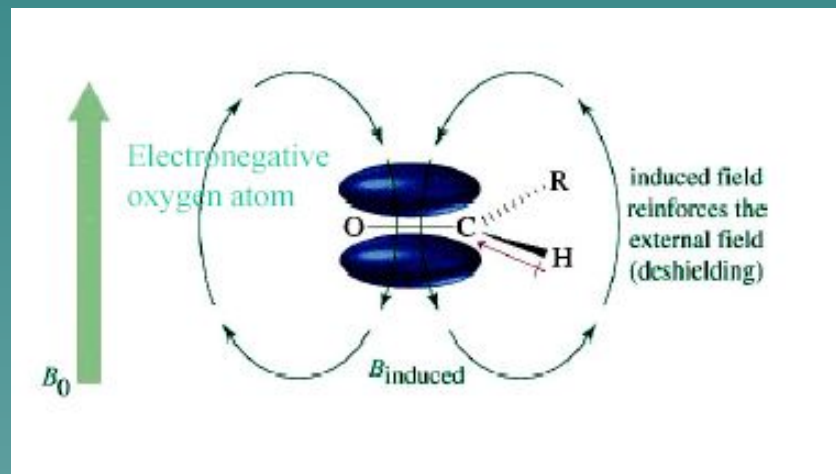
# Диамagnetная анизотропия (двойные связи)

ароматические протоны (~6-8 м.д.)

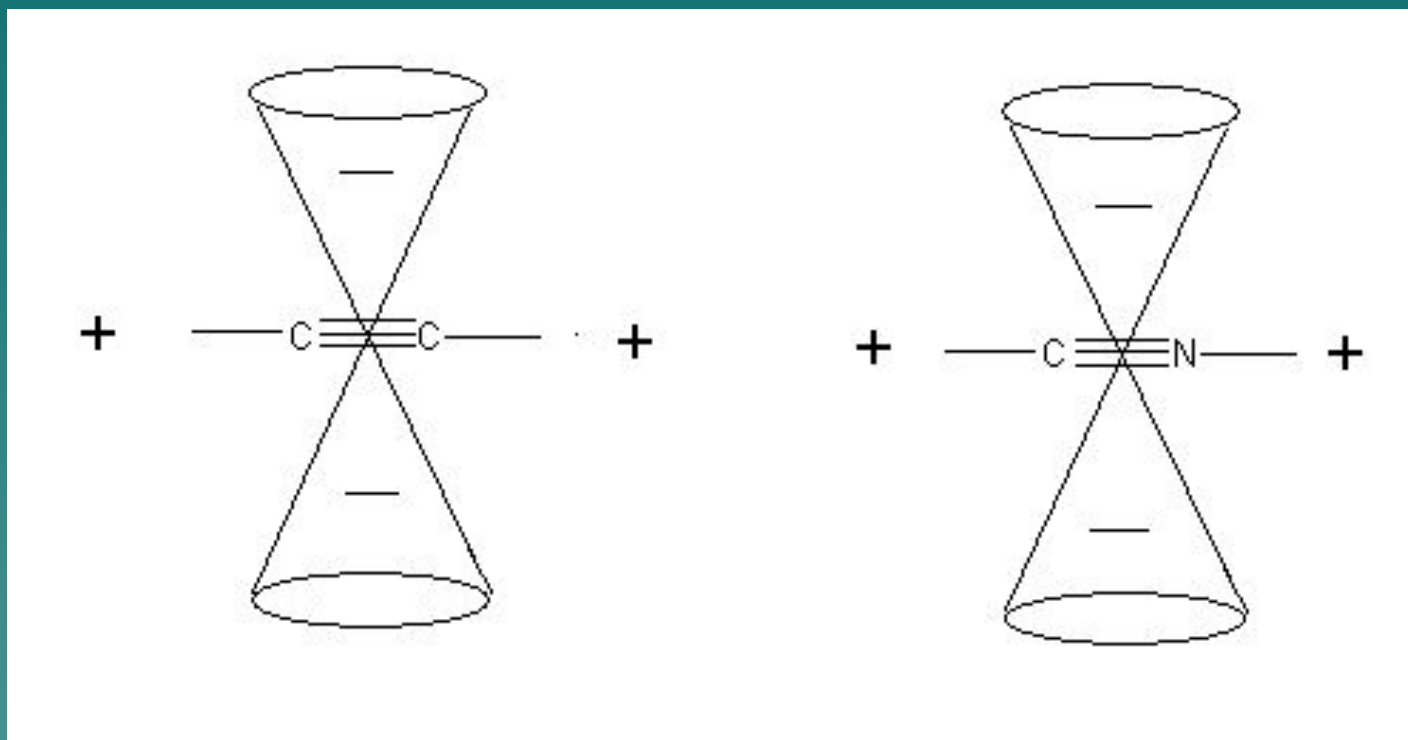
винильные протоны (~5-6 м.д.)



альдегидные протоны (~9-10 м.д.)



# Диамagnetная анизотропия (тройные связи)





# <sup>1</sup>H Chemical Shifts in Organic Compounds

