

ЛЕКЦІЯ №12

МЕТОДИ МАГНІТНОГО РЕЗОНАНСУ ЧАСТИНА 1. ОСНОВИ

Є два основні методи магнітного резонансу:

ЯМР – ядерний магнітний резонанс;

ЕПР – електронний парамагнітний резонанс.

Ці методи ґрунтуються на вивченні резонансних переходів між зєєманівськими рівнями спінових систем – ядерних (у ЯМР) чи електронних (в ЕПР). Зєєманівські рівні не є власними енергетичними рівнями системи як, наприклад, електронні чи коливальні – вони виникають лише у зовнішньому магнітному полі.

Методом ЕПР можна досліджувати лише частинки, які мають парамагнітний момент, тобто частинки, для яких сумарний електронний спін не дорівнює 0 – наприклад радикали.

Метод ЯМР застосовують для дослідження речовин, що мають магнітні ядра (ядра з ненульовим спіном): ^1H , ^{13}C , ^{31}P і т.д. Серед методів магнітного резонансу найпоширенішим є метод ЯМР на протонах – ^1H . Цей метод ще називають ПМР (протонний магнітний резонанс) і широко використовують для дослідження будови органічних речовин, оскільки атоми Н є практично в усіх органічних молекулах, а ^1H є основним ізотопом Гідрогену.

Фізичні основи методів ЯМР

Як відомо, ядра атомів складаються з протонів та нейтронів – частинок, які мають спін $\pm 1/2$. Тому ядро в цілому теж може мати ненульовий спін (**J**). Взагалі спін ядра (**J**) визначається векторною сумою спінів протонів та нейтронів. На даний час вчені достеменно ще не знають структури ядер, тобто розташування і взаємний вплив протонів та нейтронів і, відповідно, немає формул для розрахунку ядерних спінів. Однак, на основі експериментальних даних сформульовано емпіричні правила, які дають можливість передбачити значення спіну ядра залежно від кількості протонів та нейтронів:

1. Якщо ядро має парний заряд і парну масу (кількість протонів парна і кількість нейтронів парна), то воно характеризується нульовим спіном (**J**):

$$\mathbf{J} = 0 \text{ для } ^4\text{He}, ^{12}\text{C}, ^{16}\text{O}$$

2. Якщо ядро має непарний заряд і парну масу (кількість протонів непарна і кількість нейтронів парна), то воно характеризується цілочисельним спіном (**J**):

$$\mathbf{J} = 1 \text{ для } ^2\text{H}, ^{14}\text{N};$$

$$\mathbf{J} = 3 \text{ для } ^{10}\text{B}.$$

3. Якщо ядро має непарну масу (або кількість протонів непарна або кількість нейтронів непарна), то воно характеризується напівцілим спіном (**J**):

$$\mathbf{J} = 1/2 \text{ для } ^1\text{H}, ^{15}\text{N}, ^{19}\text{F}, ^{31}\text{P};$$

$$\mathbf{J} = 3/2 \text{ для } ^{35}\text{Cl}, ^{37}\text{Cl}, ^{11}\text{B};$$

$$\mathbf{J} = 5/2 \text{ для } ^{17}\text{O}.$$

Ядра з ненульовим спіном характеризуються кутовим моментом кількості руху (ρ_n), що зумовлений їхнім обертанням навколо власної осі:

$$\vec{\rho}_n = \hbar \vec{I}, \text{ де } \vec{I} - \text{це вектор спіну ядра}$$

З кутовим моментом ядра тісно пов'язаний його магнітний момент (μ_n). Згідно законів електродинаміки обертання зарядженої частинки навколо деякої осі породжує магнітне поле, напрямком якого співпадає з віссю обертання – тобто така система має магнітний момент, який пропорційний до кутового моменту кількості руху:

$$\vec{\mu}_n = \gamma_n \vec{\rho}_n \quad \gamma_n = \frac{\vec{\mu}_n}{\vec{\rho}_n} \quad (\text{одиниці: рад} \cdot \text{с}^{-1} \cdot \text{А}^{-1} \cdot \text{м})$$

де γ_n – гіромагнітне (магнітомеханічне) відношення – це відношення ядерного магнітного моменту до ядерного кутового моменту. Величина γ_n є індивідуальною характеристикою кожного магнітного ядра;

Ядерний магнітний момент зручно виражати в одиницях ядерного магнетону (магнітного моменту протона β_p) через безрозмірний g-фактор:

$$\vec{\mu}_n = \gamma_n \vec{\rho} = \gamma_n \hbar \vec{I} = g_n \beta_p \vec{I}$$

$$\beta_p = \frac{e\hbar}{2m_p c} = 5,05 \cdot 10^{-27} \text{ А} \cdot \text{м}^2 (\text{Дж} / \text{Тл}) ,$$

де e – заряд протона; m_p – маса протона; $\vec{I}$ – вектор ядерного спіну.
Вектор ядерного спіну пов'язаний із спіновим квантовим числом:

$$|\vec{I}| = \sqrt{J(J+1)}, \text{ де } J - \text{спін ядра}$$

Безрозмірний g-фактор дуже зручний для характеристики скалярного магнітного моменту ядра:

$$\mu_n = g_n J ,$$

де J – це спін (спінове квантове число ядра).

Величини J , γ_n та g_n є табульованими константами, які залежать лише від природи ядра. Зв'язок гіромагнітного відношення з g-фактором виражається такою рівністю:

$$\gamma_n = \frac{g_n \beta_p}{\hbar}$$

Магнітні властивості ядер окремих елементів представлено в табл. 12.1

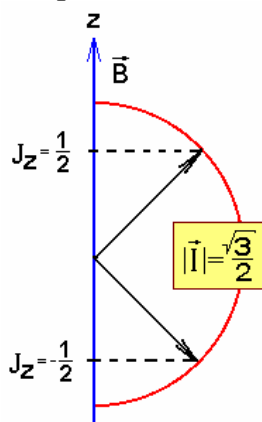
Таблиця 12.1 – Магнітні властивості ядер

Ядро	Природний вміст, %	Спін (J)	γ_n , рад·с ⁻¹ ·А ⁻¹ ·м	g_n	μ_n (в один. β_p)
¹ Н	99,98	1/2	336,19	5,585	2,792
¹³ С	1,11	1/2	84,55	1,405	0,702
¹⁹ F	100	1/2	316,41	5,25	2,627
³¹ Р	100	1/2	136,22	2,26	1,131
² Н	0,015	1	51,61	0,857	0,857
¹⁴ Н	99,64	1	24,30	0,403	0,404
¹⁵ Н	0,37	1/2	-34,08	-0,56	-0,283
¹⁷ О	0,037	5/2	-49,59	-0,757	-1,893
²⁹ Si	4,70	1/2	-66,84	-1,111	-0,555
³⁵ Cl	75,4	3/2	32,87	0,54	0,822
³⁷ Cl	24,6	3/2	27,44	0,45	0,683

Значення g_n є додатнім для більшості ядер і не перевищує 6.

Взаємодія магнітних ядер із зовнішнім магнітним полем

За відсутності зовнішнього магнітного поля будь-які орієнтації вектора ядерного магнітного моменту ($\vec{\mu}_n$) є рівноімовірними – квантові спінові стани є виродженими. Однак при накладанні зовнішнього магнітного поля виникає його взаємодія із магнітним моментом ядра. Енергія такої взаємодії залежить від взаємної орієнтації вектора $\vec{\mu}_n$ і напрямку зовнішнього магнітного поля. Як відомо, для квантових систем енергія строго квантується і може приймати лише певні дискретні значення. Це призводить до того, що можливим є лише певний набір орієнтацій вектора $\vec{\mu}_n$ щодо напрямку зовнішнього магнітного поля. Дозволений набір проекцій вектора ядерного спіну ($\vec{I}$) в напрямку зовнішнього магнітного поля визначається магнітним квантовим числом m_I , яке може приймати значення від +J до -J з кроком 1 – всього 2J+1 значень:

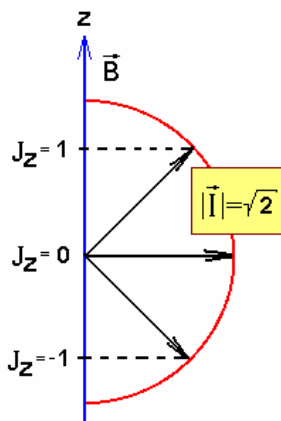


1) Для ядер з $J = 1/2$ модуль вектора спіну:

$$|\vec{I}| = \sqrt{J(J+1)} = \sqrt{\frac{1}{2}(\frac{1}{2}+1)} = \frac{\sqrt{3}}{2}$$

Дозволені значення проекції цього вектора в напрямку зовнішнього магнітного поля ($\vec{B}$):

$$J_z(m_I) = 1/2 \text{ чи } -1/2$$



1) Для ядер з $J = 1$ модуль вектора спіну:

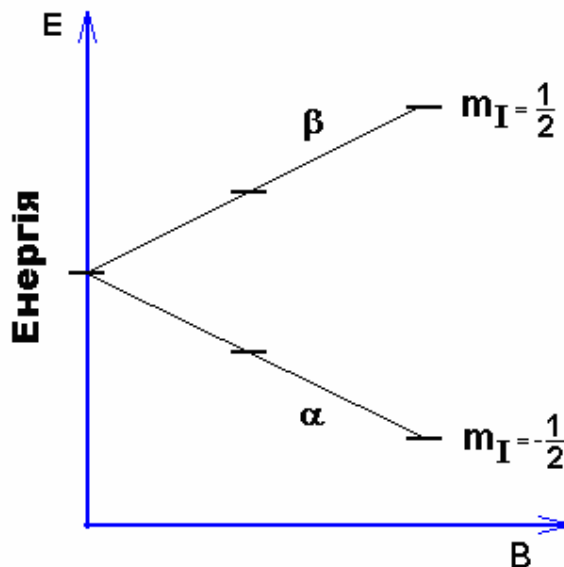
$$|\vec{I}| = \sqrt{J(J+1)} = \sqrt{1(1+1)} = \sqrt{2}$$

Дозволені значення проекції цього вектора в напрямку зовнішнього магнітного поля ($\vec{B}$):

$$J_z (m_I) = 1, 0 \text{ чи } -1$$

Примітка. На рисунках напрям зовнішнього магнітного поля ($\vec{B}$ – вектор магн. індукції, Тл) співпадає з віссю z.

Розщеплення спінових станів у зовнішньому магнітному полі і є причиною зєсманівського розщеплення енергетичних рівнів. Для ядер із спіном $1/2$ є лише дві дозволені орієнтації – α ("за полем", $m_I = -1/2$) і β ("проти поля", $m_I = +1/2$). Ці два стани дещо відрізняються за енергією – орієнтація "проти поля" має вище значення енергії. Загалом величина зєсманівського розщеплення (різниця енергій рівнів) залежить від напруженості зовнішнього магнітного поля:



Для кількісної характеристики інтенсивності магнітного поля використовують або магнітну індукцію ($\mathbf{B}$) або напруженість ($\mathbf{H}$) – обидві виражають в однакових одиницях Тл (тесла).

Для двохрівневої спінової системи ($J = 1/2$) енергії зєсманівських рівнів:

$$E_{\alpha} = -\frac{1}{2} \gamma_n \hbar B = -\frac{1}{2} g_n \beta_p B \quad E_{\beta} = \frac{1}{2} \gamma_n \hbar B = \frac{1}{2} g_n \beta_p B$$

Відповідно різниця енергій між цими рівнями:

$$\Delta E = \gamma_n \hbar B = g_n \beta_p B$$

Умова ядерного магнітного резонансу

Для реалізації переходів між зєєманівськими рівнями на зразок, що розташований у постійному магнітному полі $\mathbf{B}$, діють змінним магнітним полем $\mathbf{B}_v$, що за енергією співмірне з ΔE зєєманівських рівнів. При цьому напрям осцилюючого магнітного поля повинен бути перпендикулярним до напрямку постійного магнітного поля. Для одержання змінного магнітного поля використовують високочастотну котушку, в якій генерується електромагнітне випромінювання потрібної частоти. Для двоурівневої спінової системи ($J = 1/2$) Умова ЯМР виражається таким рівнянням:

$$h\nu = \Delta E = \gamma_n \hbar B = g_n \beta_p B,$$

звідки одержуємо:

$$\nu = \frac{\gamma_n B}{2\pi} = \frac{g_n \beta_p B}{h}$$

Коли реалізується умова резонансу, можливими стають переходи обидвох типів: $\alpha \rightarrow \beta$ (абсорбційні) і $\beta \rightarrow \alpha$ (емісійні). Імовірності цих переходів і, відповідно, сумарний ефект резонансної взаємодії залежить від заселеності відповідних зєєманівських рівнів. Якщо рівні β і α заселені однаково, то сумарний ефект дорівнює нулю, бо кількість емісійних переходів буде такою ж, як кількість абсорбційних. Однак, якщо заселеність одного рівня більша за іншого, то за умов резонансу спостерігатимемо сигнал емісії (якщо $N_\beta > N_\alpha$) чи абсорбції (якщо $N_\alpha > N_\beta$).

Заселеність спінових станів

Для системи частинок, яка є в зовнішньому магнітному полі $\mathbf{B}$, рівноважна заселеність спінових енергетичних станів (зєєманівських рівнів) визначається розподілом Больцмана:

$$\frac{N_\alpha}{N_\beta} = \exp\left(-\frac{\Delta E}{kT}\right)$$

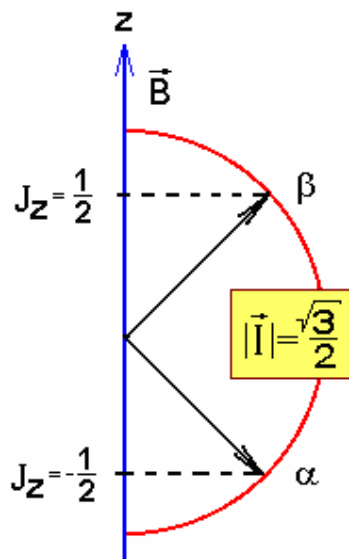
За кімнатної температури ці рівні заселені практично однаково, однак з деякою перевагою рівня α . Наприклад, для ядер ^1H при $B = 1,4$ Тл:

$$\frac{N_\alpha}{N_\beta} \approx 1,000007$$

Для спінових систем, які мають більше 2 рівнів (ядра з $J > 1/2$) є квантове правило відбору, згідно якого дозволеними є лише переходи між сусідніми рівнями ($\Delta m_I = \pm 1$).

Природа взаємодії між електромагнітним випромінюванням та ядром

Як вже зазначалось, при дії зовнішнього постійного магнітного поля відбувається переорієнтація ядер в просторі таким чином, що проекції вектора їх спіну в напрямку поля набувають дозволених значень. Для двохрівневої спінової системи ($J = 1/2$) – це дві орієнтації (β і α):



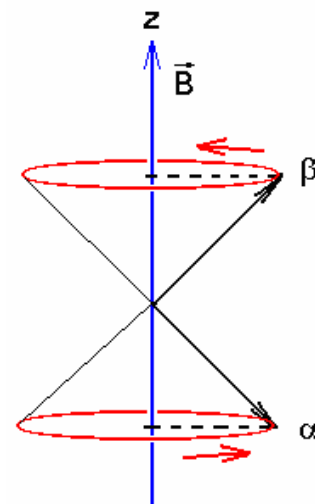
Однак дія зовнішнього поля цим "не обмежується"! Внаслідок такої переорієнтації ядер вектора їх магнітного моменту не співпадають з напрямком зовнішнього магнітного поля. На кожне ядро діє пара сил, що прагнуть повернути його у напрямку поля. Можна провести певну аналогію між поведінкою ядра та ідеального гіроскопу, що обертається. Відомо, що прикладання пари сил до гіроскопу приводить не до зміни нахилу його осі, а до **прецесії** цієї осі навколо моменту пару сил – руху в площині, що перпендикулярна зовнішньому полю:

Така ж поведінка спостерігається і для магнітного ядра. У відповідності до класичної моделі Блоха, ядро у зовнішньому магнітному полі перебуває у прецесійному русі (це т.з. *ларморова прецесія*) – в процесі такого руху в кожен момент часу проекція вектора ядерного спіну не змінюється (кут між цим вектором і напрямком зовнішнього поля є незмінним*).

*На рисунку "траєкторія" вектора ядерного спіну позначена червоною лінією.

Частота цієї прецесії називається *ларморовою частотою*. З умови ЯМР одержуємо, що резонансна взаємодія настає в момент, коли частота осцилюючого магнітного поля (частота ЕМВ) співпадає з ларморовою частотою прецесії (ω):

$\omega = 2\pi \cdot \nu$, де ω – кутова частота, рад·с⁻¹;
 ν – частота в с⁻¹.



$$\nu = \frac{\gamma_n B}{2\pi} = \frac{g_n \beta_p B}{h}$$

$$\omega = \gamma_n B = \frac{2\pi \cdot g_n \beta_p B}{h}$$

Отже суть ЯМР така: **якщо частота ЕМВ співпадає з частотою прецесії ядра виникає когерентна взаємодія змінного магнітного поля із ядром, що приводить до обміну енергією і (у випадку неоднакової заселеності спінових станів) до абсорбції (чи емісії) енергії осцилюючого поля.**

При цьому важливим є те, що змінне магнітне поле повинне бути перпендикулярним до постійного! Оскільки змінне магнітне поле одержують генеруванням електромагнітного випромінювання радіочастотного діапазону, то методи магнітного резонансу ще інколи називають "*радіоспектроскопією*".

Слід звернути увагу, що на відміну від інших фізичних методів дослідження (обертальна, коливальна та електронна спектроскопії) у методах ЯМР відбувається взаємодія речовини з магнітною складовою електромагнітного випромінювання!

Способи реєстрації спектрів ЯМР

З умови ядерного магнітного резонансу

$$\nu = \frac{\gamma_n B}{2\pi} = \frac{g_n \beta_p B}{h}$$

можливі два основні способи реєстрації спектрів ЯМР:

1) При сталому значенні інтенсивності постійного магнітного поля B виконують "**розгортку по частоті**" – поступово змінюють частоту змінного магнітного поля (ν).

2) При сталому значенні частоти змінного магнітного поля (ν) виконують "**розгортку за полем**" – поступово змінюють напруженість постійного магнітного поля B .

На даний час більшість ЯМР-спектрометрів дозволяють створити магнітне поле з $B = 2-7$ Тл. За таких умов резонансні частоти лежать в діапазоні 1-100 МГц, що відповідає радіодіапазону електромагнітного випромінювання (табл. 12.2).

Таблиця 12.2 – Резонансні частоти окремих ядер при $B = 2,35$ Тл

Ядро	ν , МГц	Ядро	ν , МГц
^1H	100	^{29}Si	19,86
^2H	15,35	^{15}N	10,13
^{13}C	25,14	^{14}N	7,22
^{19}F	94,07	^{17}O	13,56
^{31}P	40,48		

Переважно ЯМР-спектрометри з "розгорткою за полем" обладнані високостабільними генераторами електромагнітного випромінювання із сталим значенням частоти: 40, 60, 100, 200 МГц. Оскільки резонансні частоти різних ядер суттєво відрізняються, то для кожного типу ядер є своє обладнання. Тобто є спеціальні ЯМР-спектрометри окремо для ядер ^1H , окремо для ^{13}C і т.д. (принцип їх роботи абсолютно однаковий, однак частоти генераторів і потужності магнітів різні). Найпоширенішими є спектрометри для ядер з $J = 1/2$. Особливо важливими є методи ЯМР ^1H і ^{13}C для дослідження будови органічних речовин, оскільки атоми цих елементів є в молекулах всіх органічних речовин.