

# Ядерный Магнитный Резонанс



# План

- Введение
- История открытия
- Физика ЯМР
- Основы спектроскопии ЯМР
- Основные области применения спектроскопии ЯМР

**Ядерный магнитный резонанс (ЯМР) —**  
резонансное поглощение или излучение  
электромагнитной энергии веществом,  
содержащим ядра с ненулевым спином во  
внешнем магнитном поле, на частоте  $\nu$   
(называемой частотой ЯМР),  
обусловленное переориентацией  
магнитных моментов ядер.

- Представления о том, что электрон и атомные ядра имеют собственные магнитные моменты, было введено в физику В. Паули (Нобелевская премия по физике 1945 года).

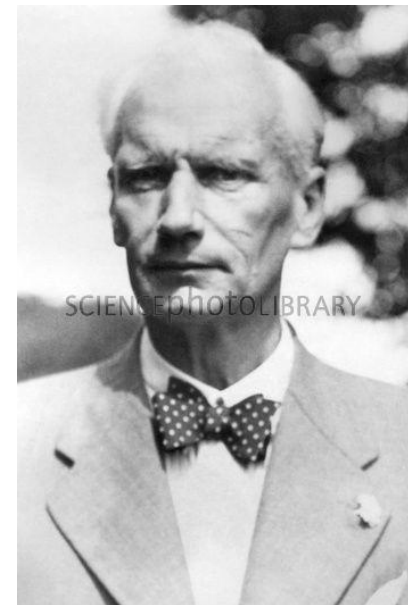


**Вольфганг Паули  
(1900-1958)**

- Отто Штерн вместе с Вальтером Герлахом экспериментально подтвердили это в опытах с атомными и молекулярными пучками. Отто Штерн был удостоен Нобелевской премии по физике 1943 года с формулировкой: «за вклад в развитие метода молекулярных пучков, открытие и измерение магнитного момента протона».



**О. Штерн(1888-1969)**



**В. Герлах(1889-1979)**

- Исидор Айзек Раби активно и успешно развивал это направление. Он впервые наблюдал явление ЯМР в молекулярных пучках и получил Нобелевскую премию по физике в 1944 г. «за резонансный метод записи магнитных свойств атомных ядер».



**И.Раби (1898-1988)**

- Нобелевская премия по физике в 1952 году была присуждена двум американцам Феликсу Блоху (Стенфордский университет) и Эдварду Перселлу (Гарвардский 2 университет) «за развитие новых методов для точных ядерных магнитных измерений и связанные с этим открытия».



Феликс Блох (1905–1983)



Эдвард Миллс Перселл (1912 – 1997)

- Работы этих авторов в самом авторитетном физическом журнале *Physical Review* появились одновременно. Им удалось наблюдать явление ядерного магнитного резонанса (ЯМР) в конденсированной фазе.

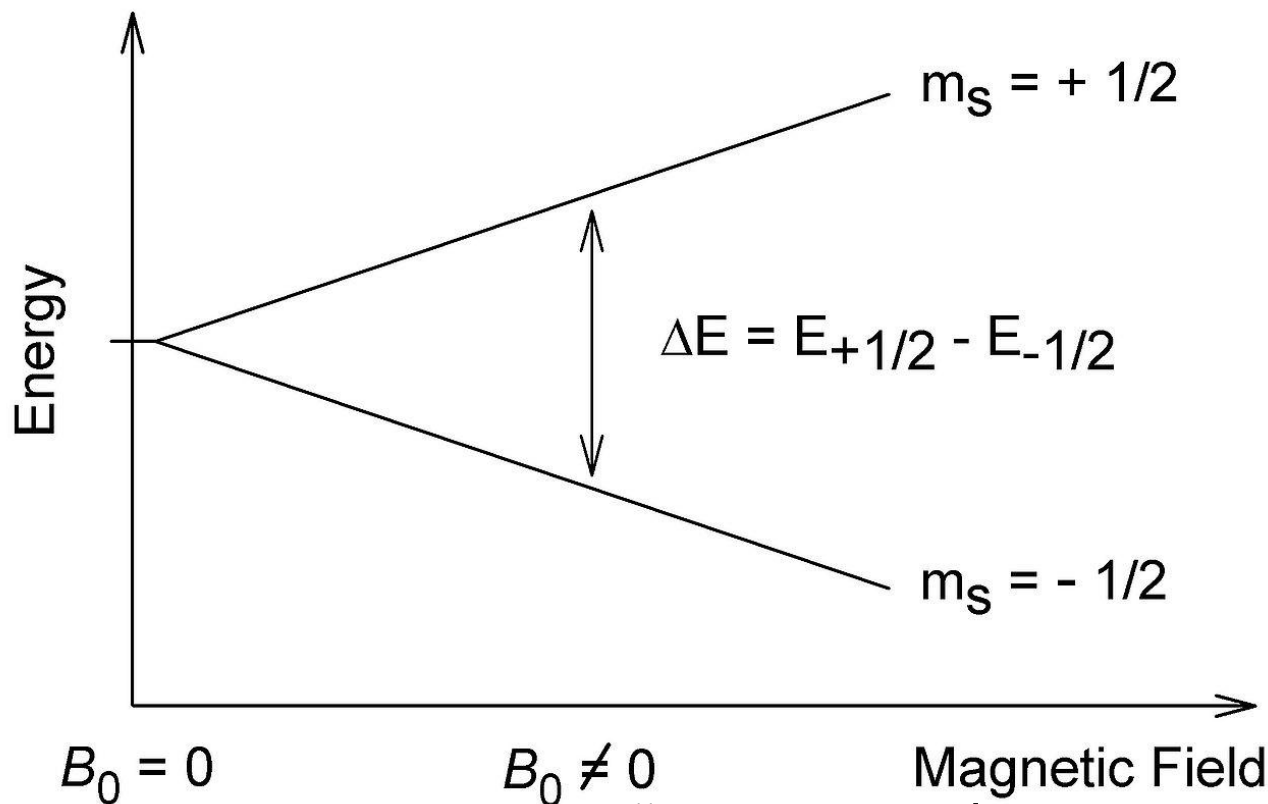


- Заметим, что в 2007 г., когда мировая научная общественность отмечала столетие со дня рождения выдающегося российского физика Е. К. Завойского, первооткрывателя электронного магнитного резонанса, были опубликованы материалы его архивов. Их изучение показало, что в уже 1943 году, т.е., за 2 года до Блоха и Перселла, он также наблюдал сигналы ЯМР в конденсированной фазе, но не сумел добиться надежной воспроизводимости результатов и не опубликовал их.



Евгений Константинович Завойский (1907 -1976)

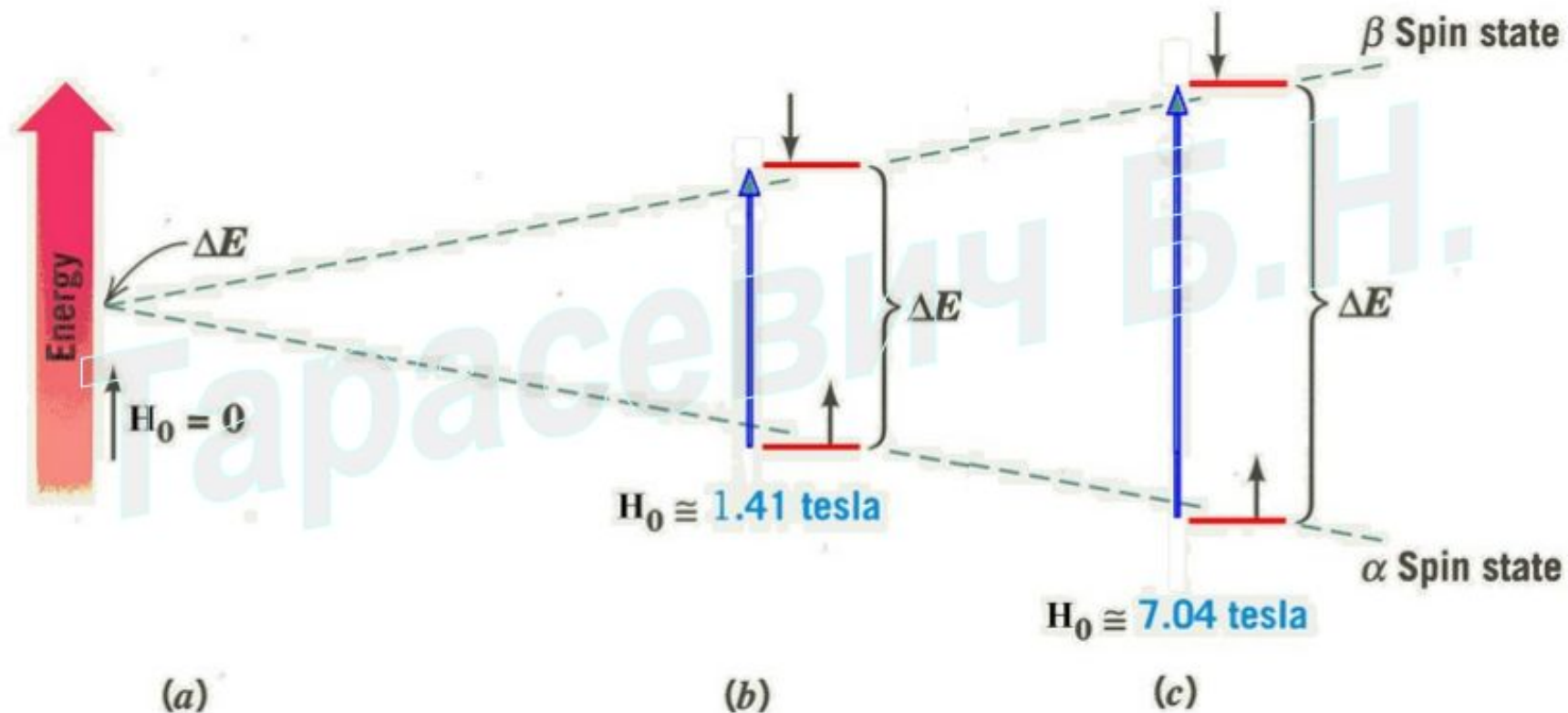
В основе явления ядерного магнитного резонанса лежат магнитные свойства атомных ядер, состоящих из нуклонов с полуцелым спином  $1/2, 3/2, 5/2, \dots$ . Ядра с чётными массовым и зарядовым числами (чётно-чётные ядра) не обладают магнитным моментом, в то время как для всех прочих ядер магнитный момент отличен от нуля.



Расщепление энергетических уровней ядра с  $I = 1/2$  в магнитном поле

## Поведение ядер со спином $\frac{1}{2}$ во внешнем магнитном поле $H_0$ .

При отсутствии внешнего магнитного поля ориентация спинов хаотична (a), при наложении магнитного поля возникает система спиновых энергетических уровней (b,c).



# Как определить величину магнитного момента ядра?

Число протонов (порядковый номер)	Массовое число (число протонов + число нейтронов)	Число нейтронов (массовое число – порядковый номер)	Спиновое квантовое число	Пример
четный	четное	четное	$I = 0$	$^{12}_6\text{C}$ $^{16}_8\text{O}$
четный	нечетное	нечетное	$I = 1/2$	$^{13}_6\text{C}$
нечетный	нечетное	четное	$I = 1/2$	$^1_1\text{H}$ $^{15}_7\text{N}$
нечетный	четное	нечетное	$I = 1$	$^{14}_7\text{N}$ $^2_1\text{D}$

Ядро атома будет иметь ненулевой магнитный момент, в том случае, если число протонов или число нейтронов (или оба), будут нечетные.

Ядра обладают угловым моментом  $J = \hbar I$ , связанным с магнитным моментом  $\mu$  соотношением:

$$\mu = \gamma J,$$

где  $\hbar$  — постоянная Планка,  $I$  — спиновое квантовое число,  $\gamma$  — гиромагнитное отношение.

Угловой момент и магнитный момент ядра квантованы, и собственные значения проекции и углового и магнитного моментов на ось  $z$  произвольно выбранной системы координат определяются соотношением

$$J_z = \hbar \mu_I \text{ и } \mu_z = \gamma \hbar \mu_I$$

где  $\mu_I$  — магнитное квантовое число собственного состояния ядра, его значения определяются спиновым квантовым числом ядра

$$\mu_I = I, I - 1, I - 2, \dots, -I,$$

то есть ядро может находиться в  $2I + 1$  состояниях.

Так, у протона (или другого ядра с  $I = 1/2$  —  $^{13}\text{C}$ ,  $^{19}\text{F}$ ,  $^{31}\text{P}$  и т. п.)

может находиться только в двух состояниях:

$$\mu_z = \pm \gamma \hbar I = \pm \hbar/2$$

такое ядро можно представить как магнитный диполь, z-компонента которого может быть ориентирована параллельно либо антипараллельно положительному направлению оси z произвольной системы координат.

Следует отметить, что в отсутствие внешнего магнитного поля все состояния с различными  $\mu_z$  имеют одинаковую энергию, то есть являются вырожденными. Вырождение снимается во внешнем магнитном поле, при этом расщепление относительно вырожденного состояния пропорционально величине внешнего магнитного поля и магнитного момента состояния и для ядра со спиновым квантовым числом  $I$  во внешнем магнитном поле появляется система из  $2I+1$  энергетических уровней,

$$-\mu_z B_0, -\frac{I-1}{I} B_0, \dots, \frac{I-1}{I} B_0, \mu_z B_0$$

то есть ядерный магнитный резонанс имеет ту же природу, что и эффект Зеемана расщепления электронных уровней в магнитном поле.

В простейшем случае для ядра со спином с  $I = 1/2$  – например, для протона, расщепление

$$\delta E = \pm \mu_z B_0$$

и разность энергии спиновых состояний

$$\Delta E = 2\mu_z B_0$$

Наблюдение ЯМР облегчается тем, что в большинстве веществ атомы не обладают постоянными магнитными моментами электронов атомных оболочек вследствие явления замораживания орбитального момента.

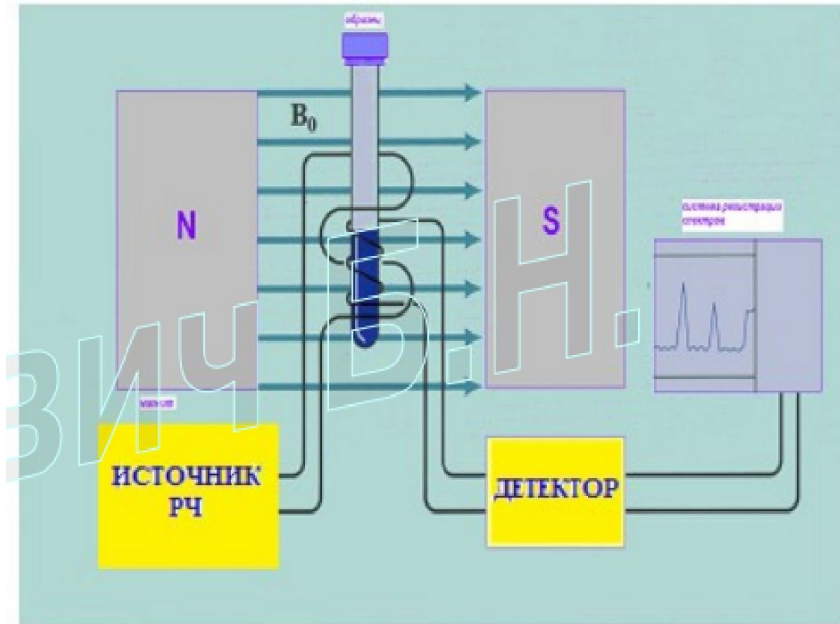
Резонансные частоты ЯМР в металлах выше, чем в диамагнетиках (найтовский сдвиг).



## Основы спектроскопии ЯМР.

Схема простейшего спектрометра с непрерывной разверткой наглядна и иллюстрирует общие принципы.

- Можно записать спектр, медленно меняя напряженность поля магнита Но при постоянной частоте генератора (развертка поля) , или изменяя частоту при постоянной напряженности поля (частотная развертка). На первых этапах развития ЯМР чаще пользовались разверткой поля. При этом в стандартных экспериментах напряженность поля увеличивалась при движении каретки самописца вправо. Поэтому в обиход вошли выражения «сдвиг сигнала в сторону сильного поля» - т.е. вправо по стандартному спектру. Для получения спектра высокого качества развертку осуществляли с малой скоростью, поэтому запись обычно занимала десятки минут.



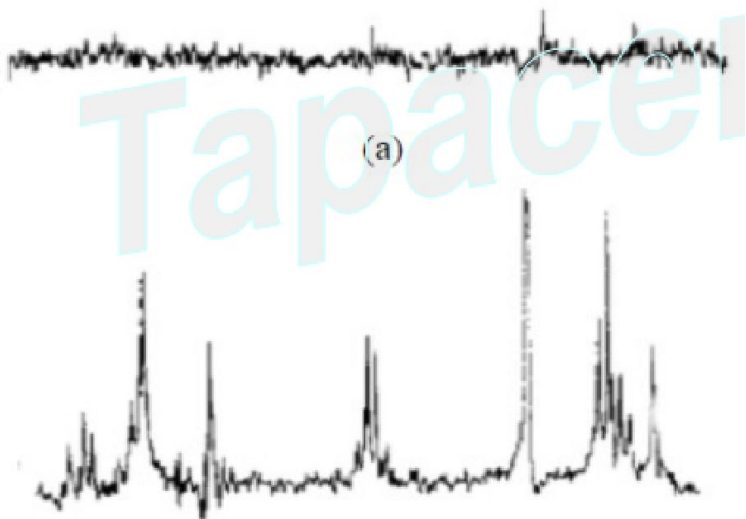
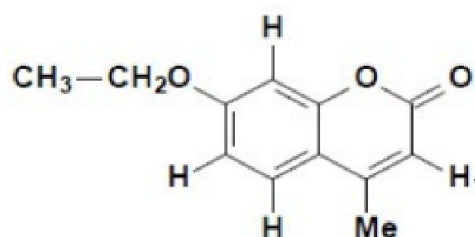
$$\nu = \frac{\gamma H_0}{2\pi}$$

# Упрощённая схема импульсного ЯМР с преобразованием Фурье. (Демонстрация принципа).

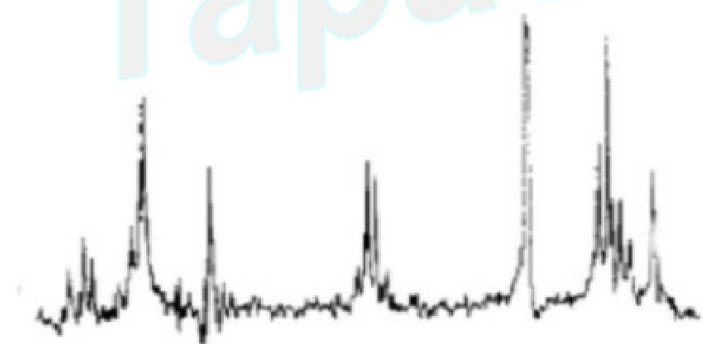


Пример из нобелевской лекции Р.Эрнста (1991 г.).

Спектры ЯМР разбавленного раствора 7-этокси-4-метилкумарина, зарегистрированные с а) непрерывной развёрткой и б) в импульсном режиме.



(a)



(б)

- Спектры  $^1\text{H}$ -ЯМР очень разбавленного раствора 7-этокси-4-метилкумарина. а) Верхний спектр записан на приборе с рабочей частотой 60 МГц, в режиме непрерывной развертки. Его регистрация заняла 500 секунд. • б) Нижний спектр того же образца записан в импульсном режиме. За то же время было суммировано 100 импульсов, после чего сигнал был подвергнут Фурье-преобразованию. • Это был один из первых импульсных экспериментов, при котором использовалось накопление.

# Современные спектрометры ЯМР



Магнит спектрометра Bruker AVANCE 600  
МГц в Центре магнитной томографии и  
спектроскопии МГУ



Магнит спектрометра Varian 900  
МГц



# Дейтерированные растворители, используемые в ЯМР

растворитель	T <sub>замерзания</sub> , С°	T <sub>кипения</sub> , С°	Химический сдвиг остаточных протонов, м.д.		Примерная цена за 1 грамм, \$	Примечания
			$\delta$ <sup>1</sup> H	$\delta$ <sup>13</sup> C		
диметилсульфоксид- <i>d6</i>	18.5	189.0	2.50	39.5	1.5	вязкий, очень гигроскопичный
ацетон- <i>d6</i>	-94.7	56.3	2.05	206.0; 29.8	1.5	«хороший» сигнал <sup>2</sup> D
хлороформ- <i>d1</i>	-63.5	61.1	7.27	77.0	0.2	слабый сигнал <sup>2</sup> D
вода- <i>d2</i>	0	100.0	4.63	---	0.5	содержит подвижный протон, гигроскопична
метанол- <i>d4</i>	-97.7	64.7	3.31	49.0	3.0	содержит подвижный протон
этанол- <i>d6</i>	-114.1	78.3	3.7; 1.2	57.3; 17.9	5.0	содержит подвижный протон
бензол- <i>d6</i>	5.5	80.1	7.16	128.0	1.5	вязкий, изменяет химические сдвиги
уксусная кислота- <i>d4</i>	16.7	117.9	11.53; 2.03	178.4; 20.0	2.2	
толуол- <i>d8</i>	-94.9	110.6	7.09; 7.00; 6.98; 2.09	137.5; 128.9; 128.0; 125.2; 20.4	3.0	изменяет химические сдвиги
метиленхлорид- <i>d2</i>	-97.0	40.0	5.32	53.8	3.0	
ацетонитрил- <i>d3</i>	-44.0	81.6	1.95	118.2; 1.3	2.2	
тетрагидрофуран- <i>d4</i>	-66.0	66.0	3.58; 1.73	67.4; 25.2	22.5	
циклогексан- <i>d12</i>	6.6	80.7	1.38	26.4	11.3	
диметилформаид- <i>d7</i>	-60.4	153.0	8.01; 2.91	167.7; 35.2	19.5	вязкий

# Основные области применения спектроскопии ЯМР

1. ЯМР в органической химии Идентификация органических соединений Определение молекулярной структуры. Анализ сложных смесей. Исследование механизмов реакций .
2. Био-ЯМР Определение геометрии молекул белков и субстрат-ферментных комплексов в растворах. ЯМР-томография, ЯМР *in vivo*, исследование биологических жидкостей.
3. Технические приложения ЯМР ЯМР-томография в материаловедении. ЯМР-каротаж и геофизические применения (гидроскопы). Сверхточная магнетометрия.

**Спасибо за внимание!**