

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 ν
(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).

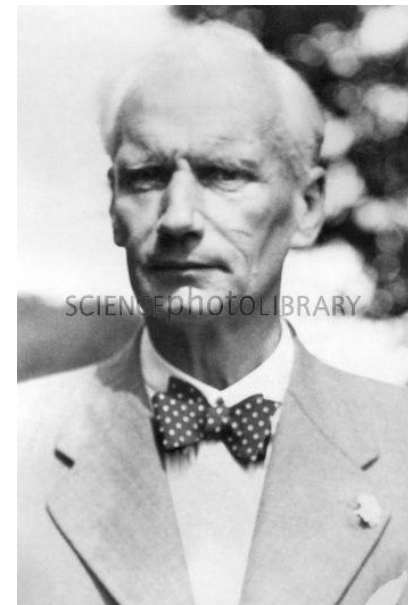


**Вольфганг Паули
(1900-1958)**

- 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)

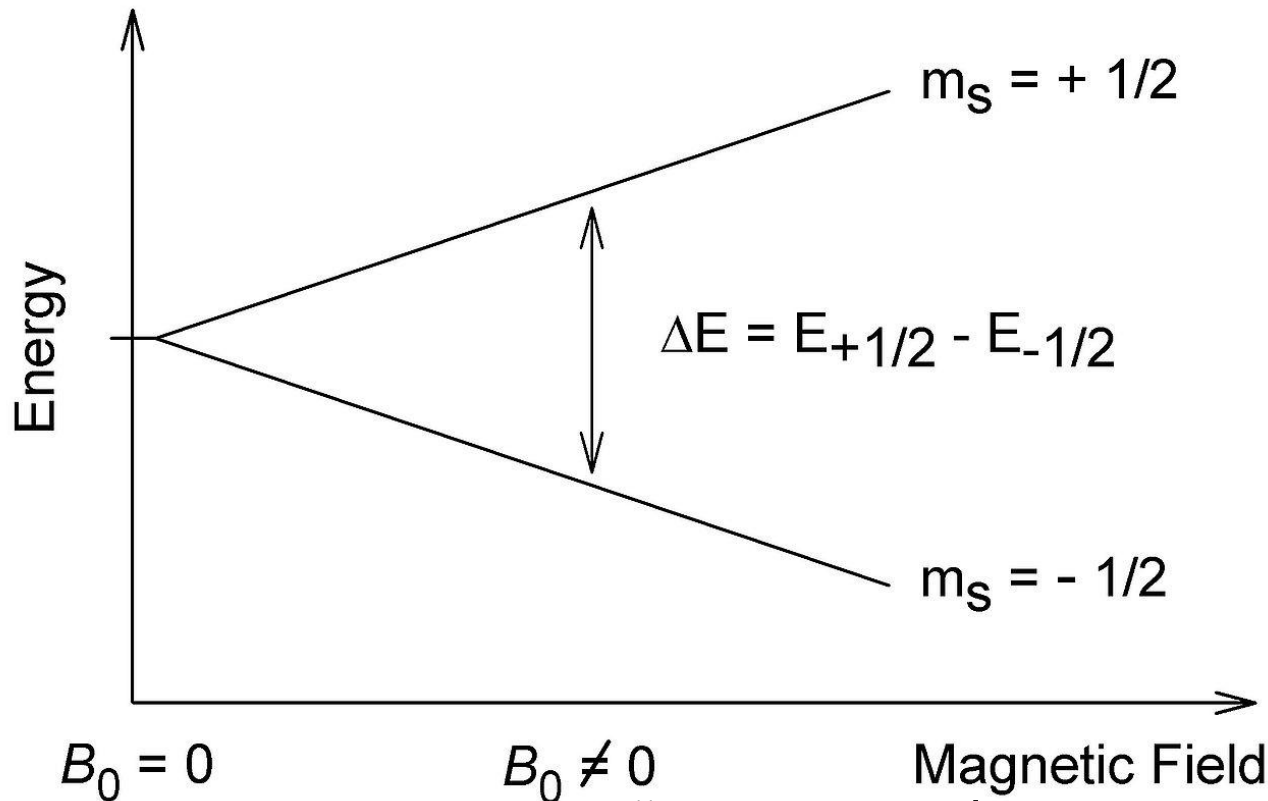
- Работы этих авторов в самом авторитетном физическом журнале *Physical Review* появились одновременно. Им удалось наблюдать явление ядерного магнитного резонанса (ЯМР) в конденсированной фазе.

- 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)

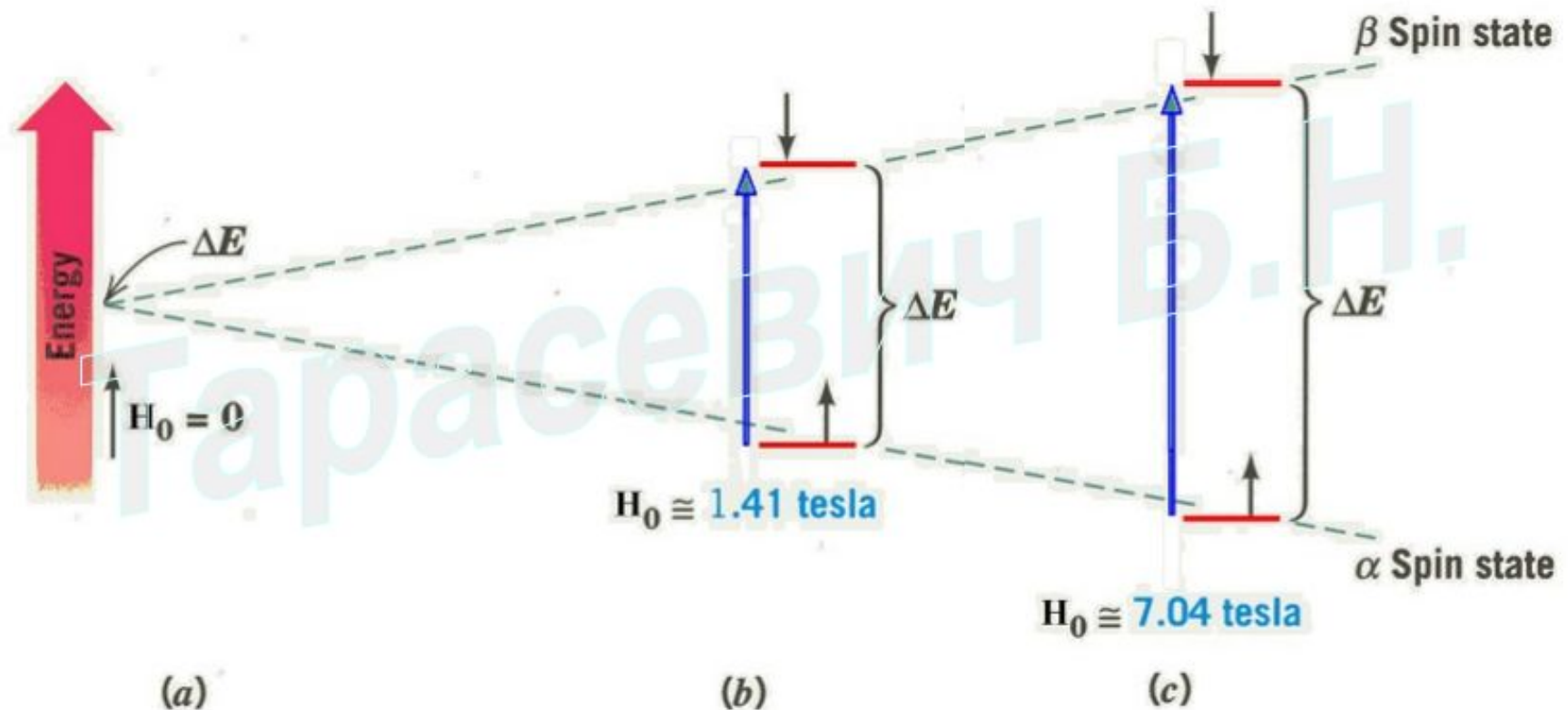
В основе явления ядерного магнитного резонанса лежат магнитные свойства атомных ядер, состоящих из нуклонов с полуцелым спином $1/2, 3/2, 5/2, \dots$. Ядра с чётными массовым и зарядовым числами (чётно-чётные ядра) не обладают магнитным моментом, в то время как для всех прочих ядер магнитный момент отличен 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_1H $^{15}_7\text{N}$
нечетный	четное	нечетное	$I = 1$	$^{14}_7\text{N}$ ^2_1D

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 μ соотношением:

$$\mu = \gamma J,$$

где \hbar — постоянная Планка, I — спиновое квантовое число, γ — 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 μ_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}C , ^{19}F , ^{31}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 μ_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

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

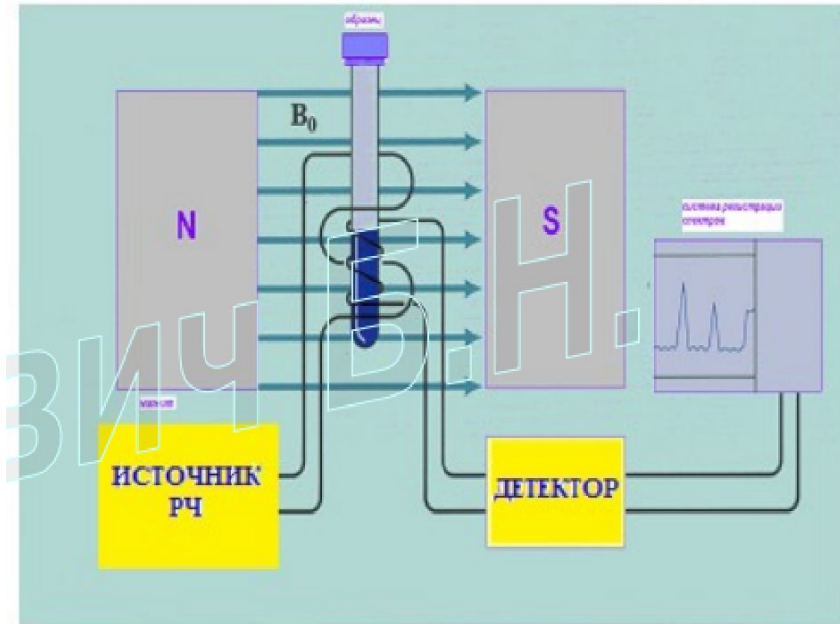
Наблюдение ЯМР облегчается тем, что в большинстве веществ атомы не обладают постоянными магнитными моментами электронов атомных оболочек вследствие явления замораживания орбитального момента.

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.



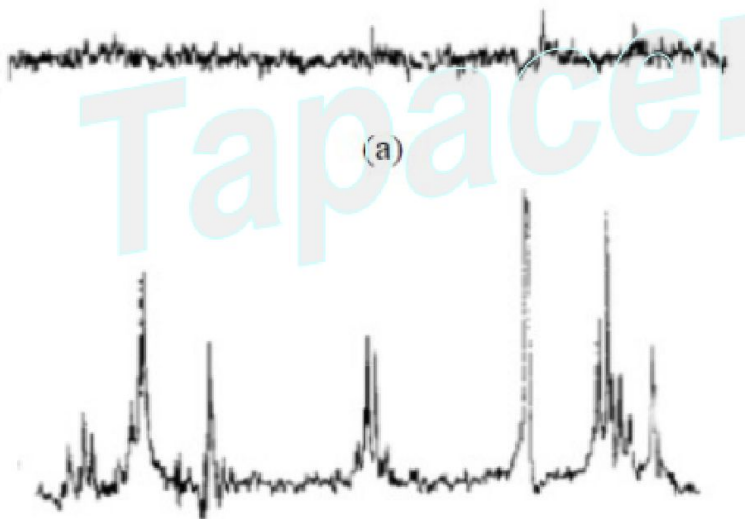
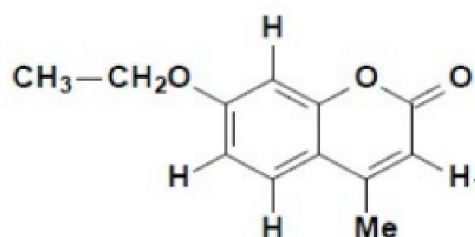
$$\nu = \frac{\gamma H_0}{2\pi}$$

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

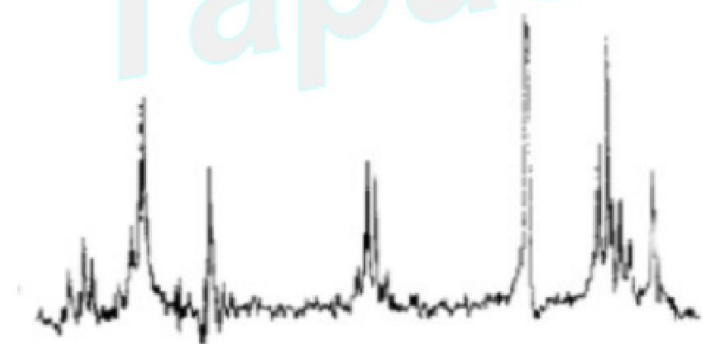


Пример из нобелевской лекции Р.Эрнста (1991 г.).

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



(а)



(б)

- Спектры ^1H -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 _{замерзания} , С°	T _{кипения} , С°	Химический сдвиг остаточных протонов, м.д.		Примерная цена за 1 грамм, \$	Примечания
			δ ¹ H	δ ¹³ 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 ² D
хлороформ- <i>d1</i>	-63.5	61.1	7.27	77.0	0.2	слабый сигнал ² 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!