

Φασματοσκοπία NMR

Απόστολος Σπύρος
Γ-207, ισόγειο κτιρίου Χημείας

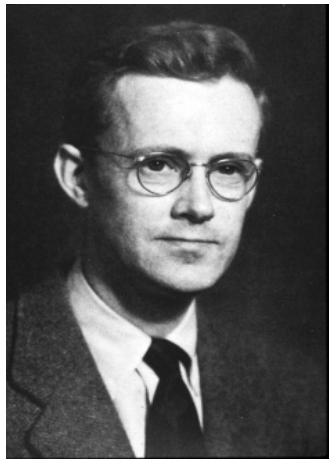
Τηλ.. 2810 545085
aspyros@chemistry.uoc.gr
<http://www.chemistry.uoc.gr/aspyros>



Bloch

F. Bloch, W. W. Hansen, Martin Packard. Nuclear Induction. Phys. Rev. January, 1946.

- a. We have established this new effect using water at room temperature and observing the signal induced in a coil by the rotation of the proton moments.
- b. We have thought of various investigations in which this effect can be used fruitfully. A detailed account will be published in the near future.



Purcell

E.M. Purcell, H.C. Torrey, R.V. Pound. Resonance Absorption by Nuclear Magnetic Moments in a Solid. Phys. Rev. January, 1946.

- a. The method can be refined in both sensitivity and precision.
- b. It provides a way to investigate the interesting question of spin-lattice coupling.

Φασματοσκοπία Απορρόφησης

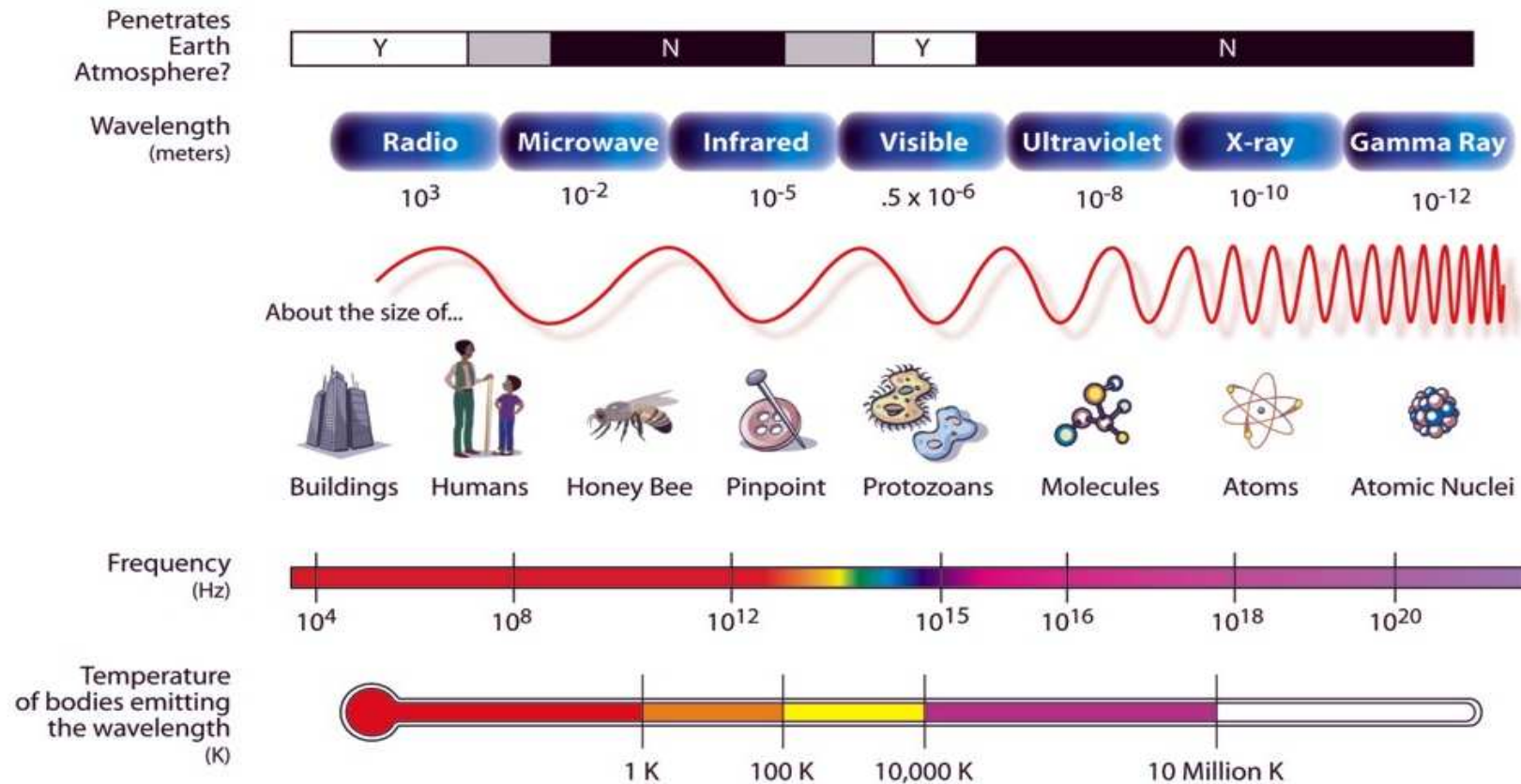
Πηγή-Δείγμα-Ανιχνευτής

UV: μεταπτώσεις σε ηλεκτρονικές ενεργειακές στιβάδες (10^{17} Hz)

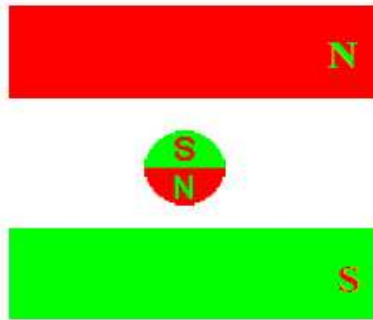
IR: μεταπτώσεις σε δονητικές ενεργειακές στιβάδες (10^{14} Hz)

NMR: μεταπτώσεις σε πυρηνικό μαγνητικό ενεργειακό επίπεδο (10^8 Hz)

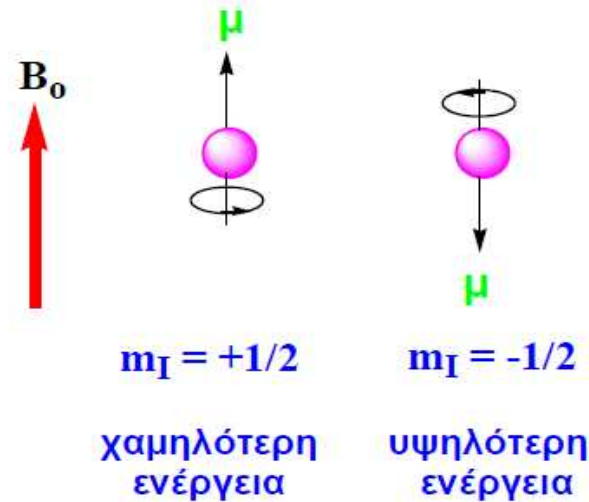
THE ELECTROMAGNETIC SPECTRUM



Πυρηνικό ενός σπιν εντός μαγνητικού πεδίου



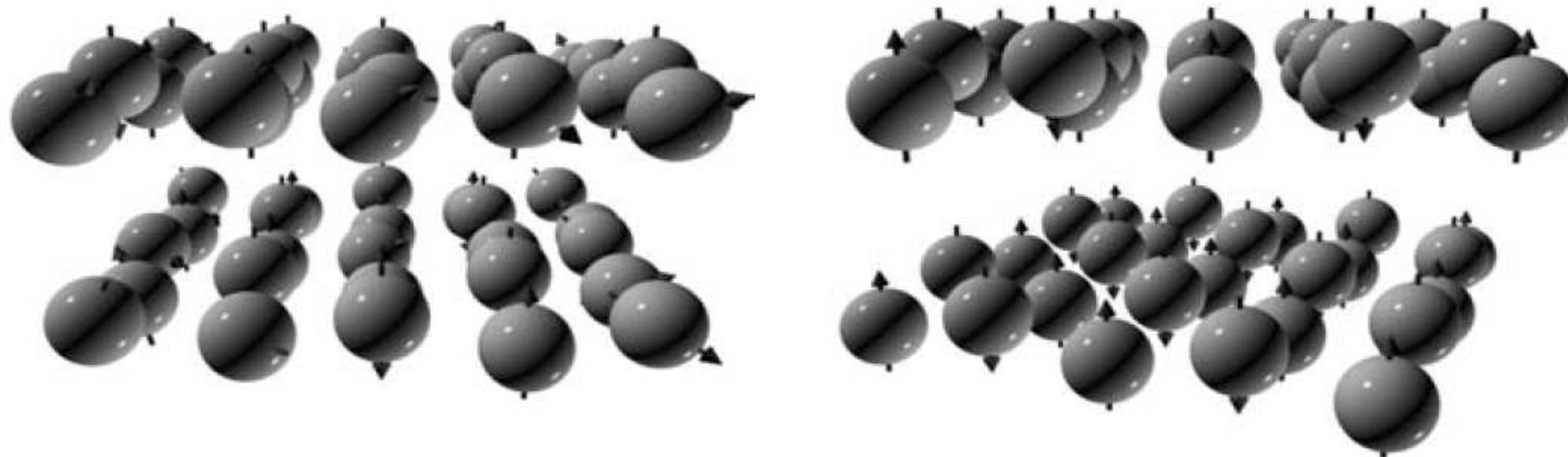
Οι κατευθύνσεις του ανύσματος της μαγνητικής ροπής, μ , καθορίζονται από τον μαγνητικό κβαντικό αριθμό του σπιν, m_I . Για $I = \frac{1}{2}$ (π.χ. πρωτόνιο), ο m_I παίρνει δύο τιμές $+\frac{1}{2}$ (η μαγνητική ροπή έχει την ίδια κατεύθυνση με το πεδίο B_0) και $-\frac{1}{2}$. (η μαγνητική ροπή έχει την αντίθετη κατεύθυνση με το πεδίο B_0). Οι δύο προσανατολισμοί της μ ορίζουν δύο ενεργειακές στάθμες με διαφορετική ενέργεια.



Αριθμός σταθμών πυρήνα με σπιν I

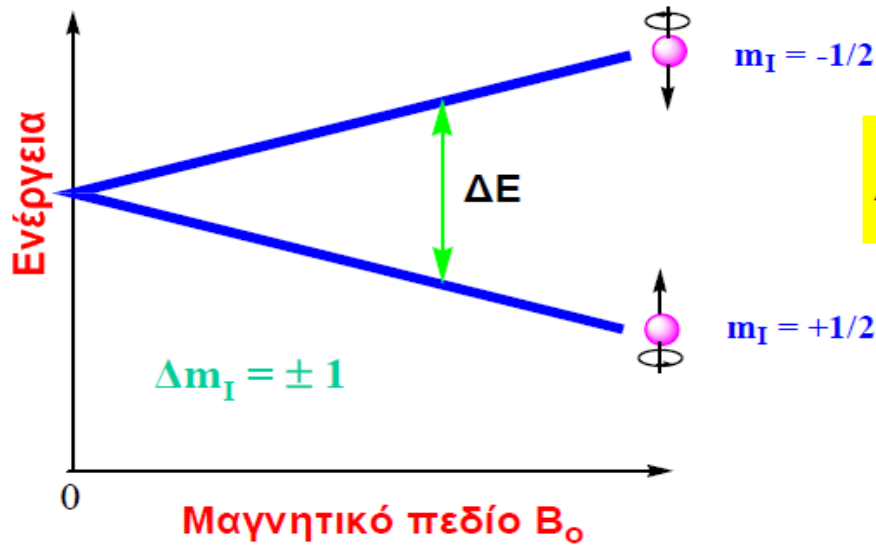
$2I + 1$ (Πολλαπλότητα)

$m_I = -I, -I+1, -I+2, \dots, (I-1), I$



Σχήμα 1.3.1. Προσανατολισμοί των σπιν πρωτονίων με την απουσία και την παρουσία μαγνητικού πεδίου. Με απουσία (αριστερά) μαγνητικού πεδίου τα σπιν των πρωτονίων προσανατολίζονται προς όλες τις πιθανές διευθύνσεις. Με παρουσία (δεξιά) μαγνητικού πεδίου προσανατολίζονται (κατά μέσο όρο) παράλληλα ή αντιπαράλληλα προς το πεδίο.

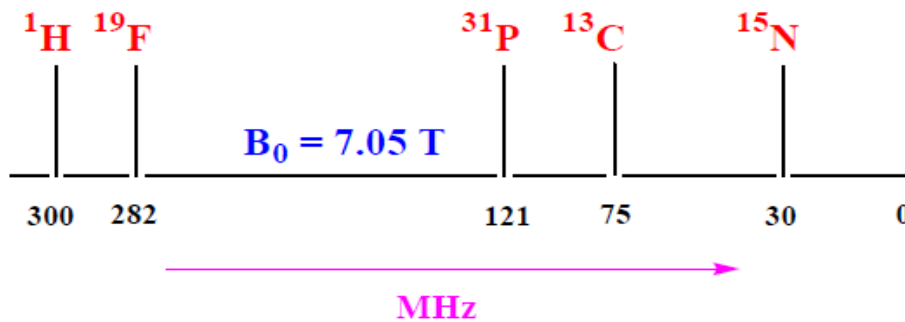
Διάγραμμα σταθμών NMR ($I = \frac{1}{2}$)

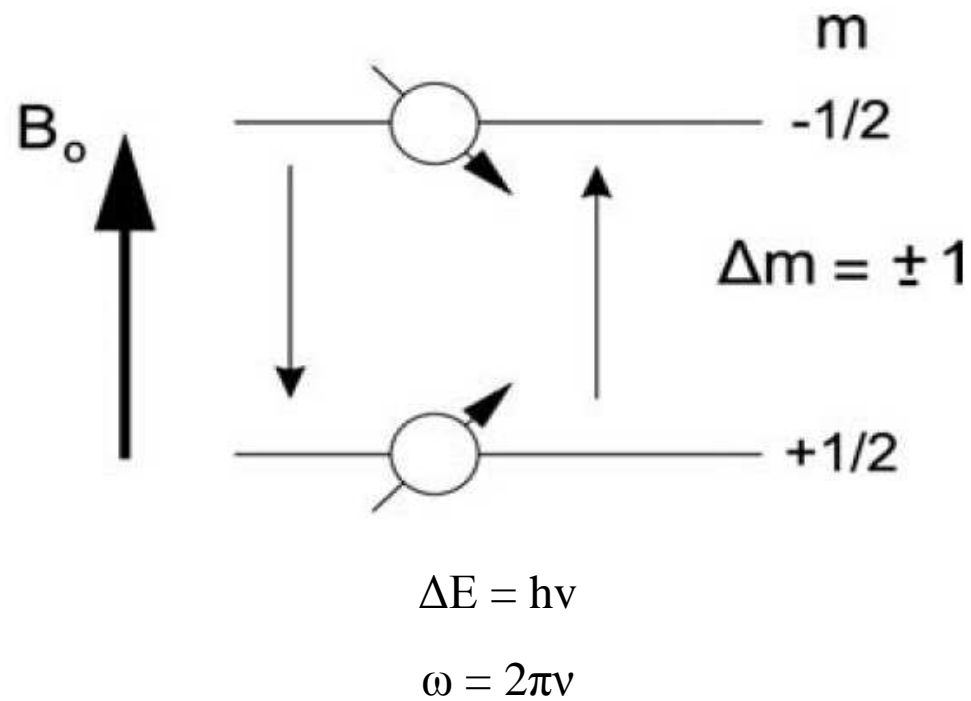


$$\Delta E = \gamma \hbar B_0 = \nu_0 h \Rightarrow \nu_0 = \left(\frac{\gamma}{2\pi} \right) B_0$$

Συμπεράσματα

1. Η ΔE και η ν_0 εξαρτώνται από το πεδίο B_0 .
2. Απορρόφηση ακτινοβολίας στην περιοχή των ραδιοσυχνοτήτων
π.χ. Για το ^1H σε $B_0 = 1.4 \text{ T}$
 $\nu_0 = 60 \text{ MHz}$ και $\lambda = 5 \text{ m}$
3. Η ν_0 και η ΔE εξαρτώνται από τη φύση του πυρήνα (γ)

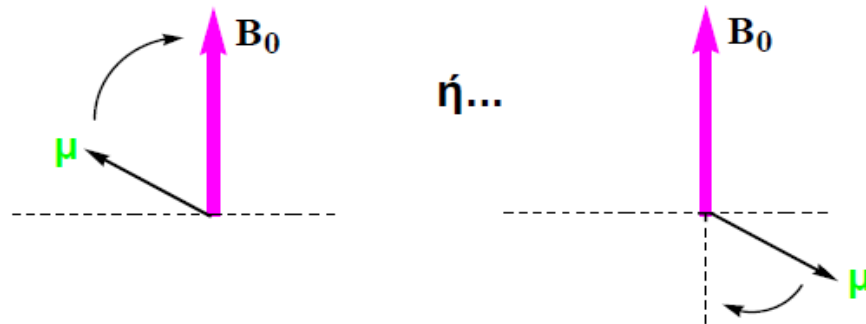




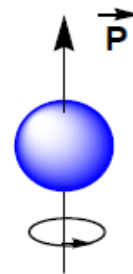
Σχήμα 1.3.2. Μεταβάσεις μεταξύ δύο καταστάσεων που συμβαίνουν με την απορρόφηση ή εκπομπή κβαντικής ενέργειας ισοδύναμης με την ενεργειακή διαφορά των δύο καταστάσεων (συχνότητα Larmor).

Μεταπτωτική κίνηση

Όταν ο πυρήνας εισέλθει στο μαγνητικό πεδίο B_0 , το πεδίο αλληλεπιδρά με τη μαγνητική ροπή μ και αναπτύσσεται μια ροπή στρέψης, η οποία τείνει να ευθυγραμμίσει τη μ με το πεδίο B_0 , ανεξάρτητα από τον αρχικό προσανατολισμό της.



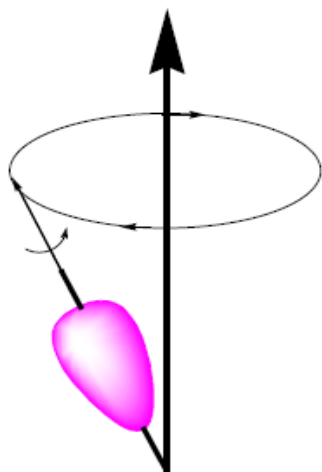
Ας θυμηθούμε, ότι ο πυρήνας έχει την ιδιότητα της ιδιοστροφορμής ή του σπιν, δηλαδή της αυτοπεριστροφής του γύρω από ένα φανταστικό άξονα.



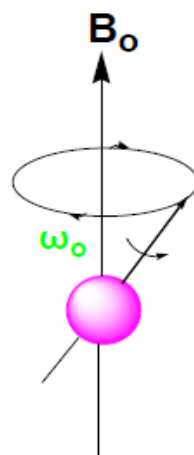
Μεταπτωτική κίνηση (συνέχεια)

Ο πυρήνας, επομένως, υφίσταται δύο δυνάμεις. Η μία τείνει να ευθυγραμμίσει τη μ με το B_0 , ενώ η άλλη, λόγω της ιδιοστροφορμής, θέλει τον πυρήνα να αυτοπεριστρέφεται. Η μ καταλήγει τελικά να εκτελεί μία μεταπτωτική κίνηση γύρω από το B_0 , όπως ακριβώς η σβούρα γύρω από την ένταση του πεδίου βαρύτητας.

Πεδίο βαρύτητας



Περιστροφή σβούρας



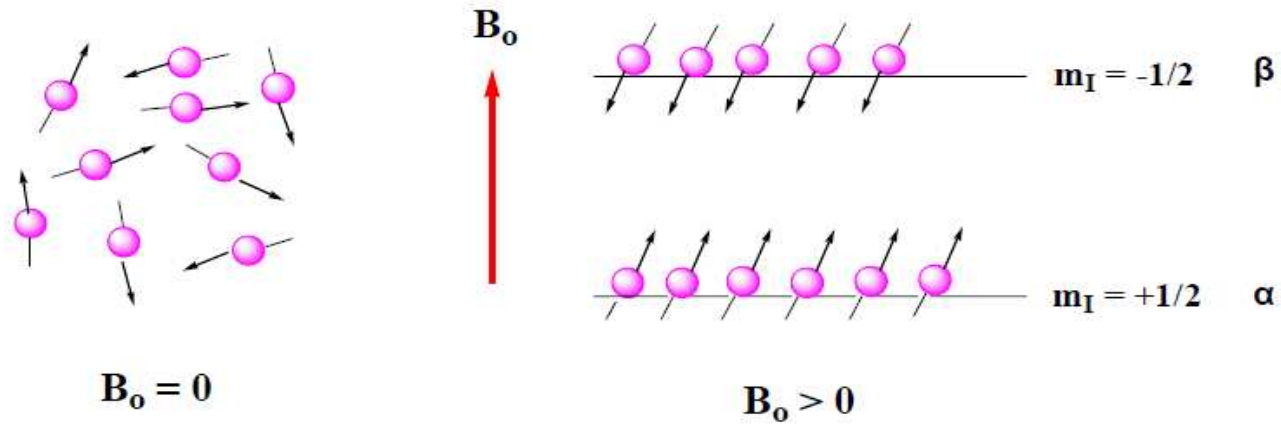
Περιστροφή πυρήνα

Η συχνότητα ν_0 (ή η γωνιακή ταχύτητα $\omega_0 = 2\pi\nu_0$) της μεταπτωτικής κίνησης ονομάζεται **συχνότητα Larmor**. Η συχνότητα είναι μοναδική για κάθε πυρήνα.

$$\nu_0 = (\gamma / 2\pi) B_0$$

$$\omega_0 = \gamma B_0$$

Σύνολο πυρήνων και κατανομή Boltzmann



$$\frac{N_\alpha}{N_\beta} = e^{\Delta E / kT} = e^{\gamma \hbar B_0 / kT}$$

$$N_\alpha + N_\beta = 1$$

Ευαισθησία πειράματος NMR

1. Αύξηση της έντασης του μαγνητικού πεδίου

Για το πρωτόνιο

$$T = 300 \text{ K}, B_0 = 0.1 \text{ T}$$

$$N_\alpha = 0.500002, N_\beta = 0.499998 \text{ και } N_\alpha - N_\beta = 4 \text{ ppm}$$

$$T = 300 \text{ K}, B_0 = 7.05 \text{ T}$$

$$N_\alpha = 0.50001, N_\beta = 0.49999 \text{ και } N_\alpha - N_\beta = 25 \text{ ppm}$$

$$\frac{N_\alpha}{N_\beta} = e^{\Delta E / kT} = e^{\gamma \hbar B_0 / kT}$$

2. Μεγαλύτερος γυρομαγνητικός λόγος

$$\gamma (^1\text{H}) = 26,752 \times 10^7 \text{ rad T}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

$$\gamma (^{13}\text{C}) = 6,728 \times 10^7 \text{ rad T}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

Η ευαισθησία είναι ανάλογη του γ^3 .

Επομένως, ο πυρήνας ^1H είναι 64

φορές πιο ευαίσθητος από τον πυρήνα ^{13}C .

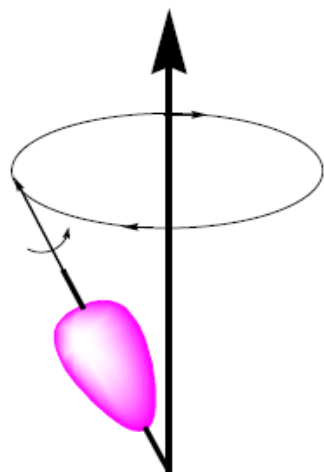
- **Μεγαλύτερη σχετική φυσική αφθονία ως προς το πρωτόνιο**

Η φυσική αφθονία του ^{13}C είναι μόλις 1%. Επομένως, είναι 6400 φορές λιγότερο ευαίσθητος από το πρωτόνιο.

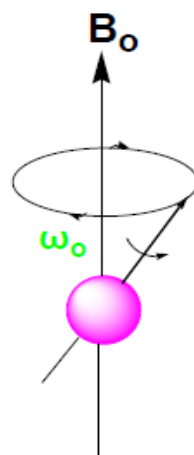
Μεταπτωτική κίνηση (συνέχεια)

Ο πυρήνας, επομένως, υφίσταται δύο δυνάμεις. Η μία τείνει να ευθυγραμμίσει τη μ με το B_0 , ενώ η άλλη, λόγω της ιδιοστροφορμής, θέλει τον πυρήνα να αυτοπεριστρέφεται. Η μ καταλήγει τελικά να εκτελεί μία μεταπτωτική κίνηση γύρω από το B_0 , όπως ακριβώς η σβούρα γύρω από την ένταση του πεδίου βαρύτητας.

Πεδίο βαρύτητας



Περιστροφή σβούρας



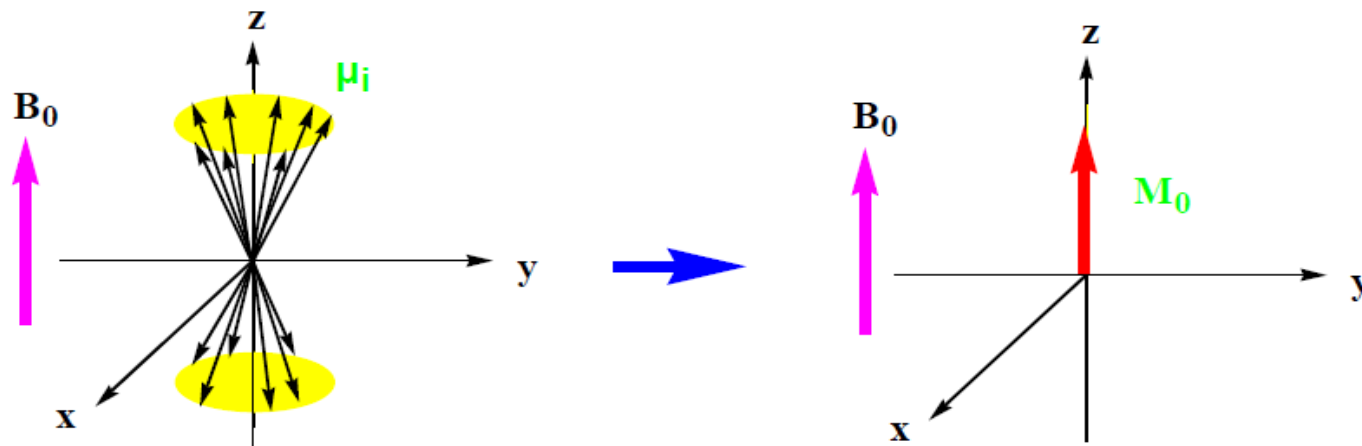
Περιστροφή πυρήνα

Η συχνότητα ν_0 (ή η γωνιακή ταχύτητα $\omega_0 = 2\pi\nu_0$) της μεταπτωτικής κίνησης ονομάζεται **συχνότητα Larmor**. Η συχνότητα είναι μοναδική για κάθε πυρήνα.

$$\nu_0 = (\gamma / 2\pi) B_0$$
$$\omega_0 = \gamma B_0$$

Μακροσκοπική Μαγνήτιση

Ας φαντασθούμε ένα σύνολο ομοίων πυρήνων, των οποίων οι μαγνητικές ροπές μ περιστρέφονται γύρω από τον άξονα στον οποίο εφαρμόζεται το πεδίο B_0 . Το διανυσματικό άθροισμα των μαγνητικών ροπών ονομάζεται μαγνήτιση M_0 , η οποία είναι απ' ευθείας ανάλογη με τη διαφορά πληθυσμών ($N_a - N_b$).



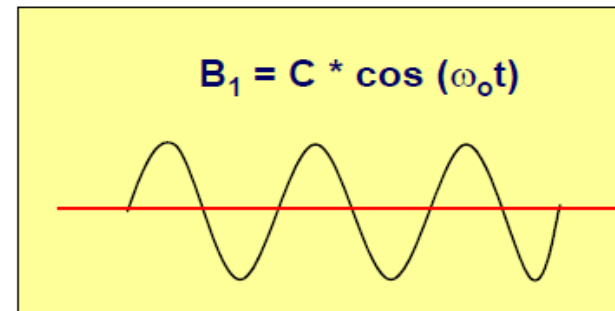
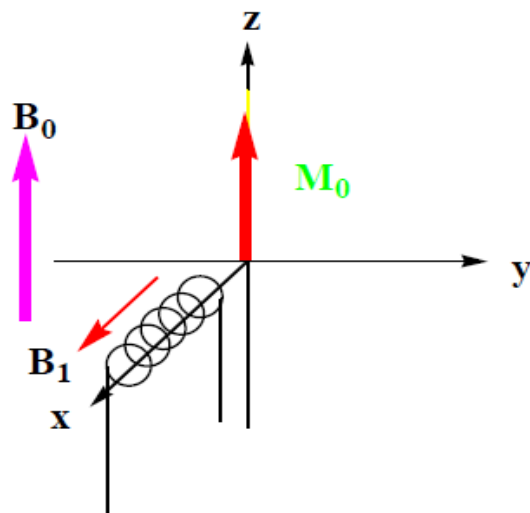
Υπάρχει μια σπουδαία διαφορά μεταξύ της μ και της M_0 . Η πρώτη είναι κβαντισμένη και μπορεί να ορίσει ορισμένες στάθμες (π.χ. α και β), ενώ η δεύτερη μας πληροφορεί για την κατάσταση ολόκληρου του πληθυσμού των πυρήνων και ορίζει ένα συνεχή αριθμό καταστάσεων.

Διέγερση πυρήνων

Όταν η μαγνήτιση βρίσκεται στον άξονα z , τότε λέμε ότι το σύστημα των σπιν βρίσκεται στην **κατάσταση θερμικής ισορροπίας**.

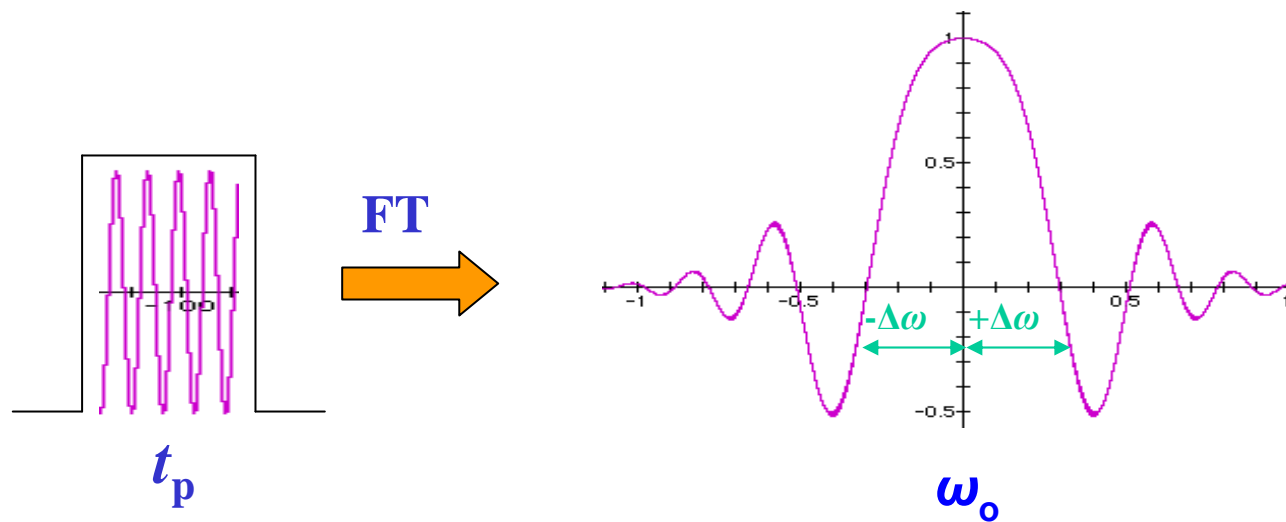
Για να διεγερθούν οι πυρήνες πρέπει να απορροφήσουν ενέργεια από κάποια πηγή ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας.

Η διέγερση των πυρήνων γίνεται με την εφαρμογή ενός δεύτερου μαγνητικού πεδίου B_1 που δημιουργείται από το πηνίο ενός ραδιοπομπού, ο οποίος διαρρέεται από εναλλασσόμενο ρεύμα. Ο ραδιοπομπός τοποθετείται κατά μήκος του τον άξονα x , έτσι ώστε το πεδίο B_1 να εφαρμόζεται κάθετα προς το B_0 .



Παλμοί-Παλμικό NMR

Ο παλμός εκπέμπεται από τον πομπό ραδιοσυχνοτήτων (πεδίο B_1) και είναι ένας συνδυασμός κύματος συχνότητας ω_0 και μιας βηματικής συνάρτησης.



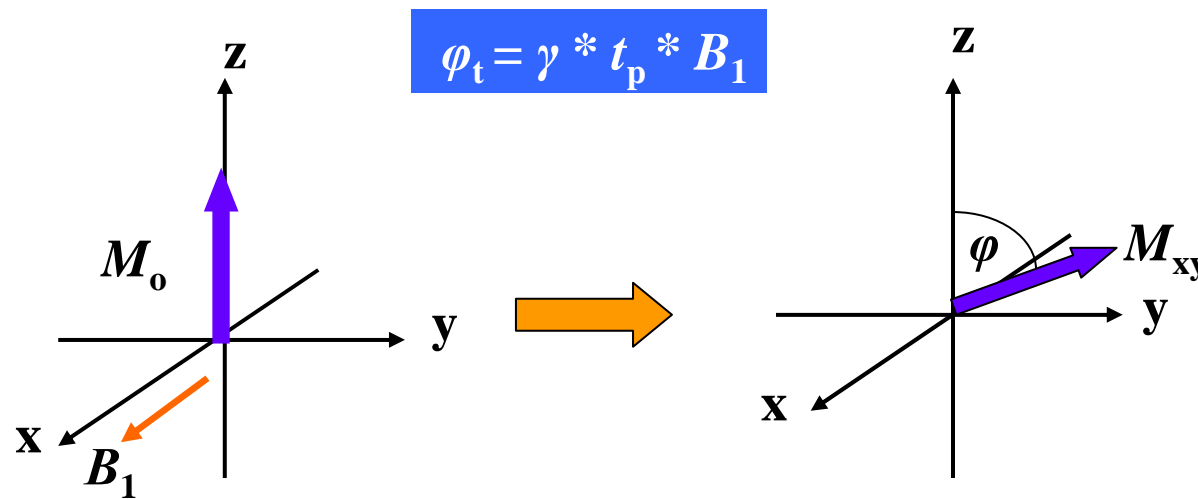
Ο παλμός καλύπτει μια ευρεία περιοχή συχνοτήτων $\pm \Delta\omega$ με κέντρο τη συχνότητα ω_0 . Η περιοχή εξαρτάται από το εύρος t_p του παλμού.

$$t_p \propto 1/\omega_0$$

Για να υπολογίσουμε τη συχνότητα του παλμού και την περιοχή συχνοτήτων που αυτή καλύπτει στο φάσμα, θα πρέπει να αναλύσουμε τον παλμό με Μετασχηματισμό Φουριέ (Fourier Transformation).

Εύρος παλμών και γωνία απόκλισης

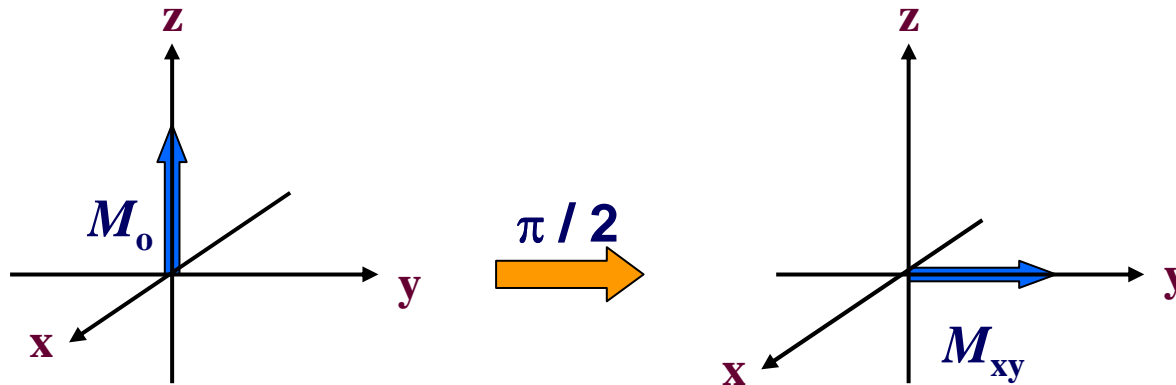
Το εύρος του παλμού δεν συνδέεται μόνο με την περιοχή συχνοτήτων που καλύπτει, αλλά και με τη διάρκεια λειτουργίας του πεδίου B_1 , δηλαδή από τον χρονική διάρκεια εφαρμογής του παλμού. Με την εφαρμογή του πεδίου B_1 εξασκείται μια ροπή στρέψης στη μαγνήτιση M_0 .



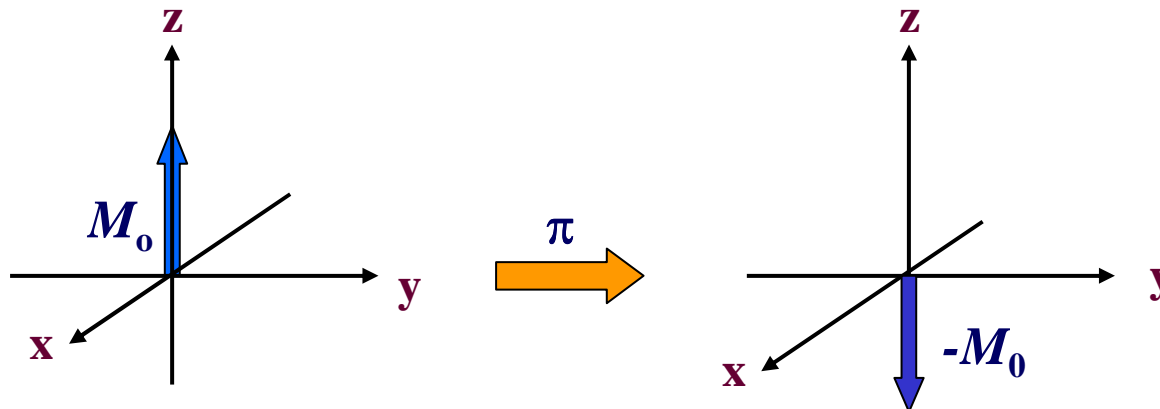
Η γωνία απόκλισης ή περιστροφής φ της μαγνήτισης εξαρτάται από την ένταση του πεδίου B_1 και από τη διάρκεια του παλμού t_p .

Μεταβάλλοντας την ένταση ή τη διάρκεια του παλμού μπορούμε να επιτύχουμε γωνίες απόκλισης $\pi/4$, $\pi/2$ και π . Οι παλμοί ονομάζονται παλμοί $\pi/4$, $\pi/2$ και π , ή 45° , 90° και 180° , αντίστοιχα.

Μερικοί χρήσιμοι παλμοί



Από τους πιο κοινούς παλμούς είναι ο $\pi/2$, ο οποίος τοποθετεί τη μαγνήτιση στο επίπεδο xy .



Χρήσιμος, επίσης, είναι ο παλμός π , ο οποίος προκαλεί αναστροφή της μαγνήτισης και των πληθυσμών των πυρήνων στις ενεργειακές στάθμες.

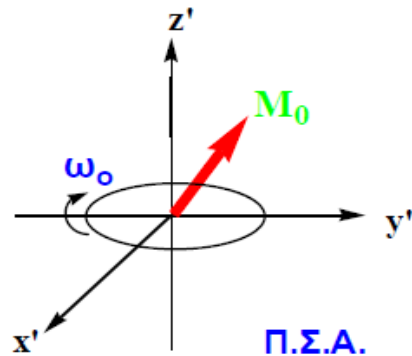
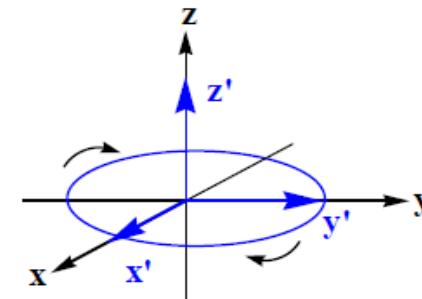
Οι παλμοί διακρίνονται σε μη επιλεκτικούς και επιλεκτικούς παλμούς. Οι μη επιλεκτικοί παλμοί είναι μικρής διάρκειας και διεγείρουν μια μεγάλη περιοχή συχνοτήτων. Αντίθετα οι επιλεκτικοί παλμοί είναι μικρής διάρκειας και διεγείρουν μια μικρή περιοχή συχνοτήτων (π.χ. μια μόνο συνιστώσα μιας πολλαπλής κορυφής).

Περιστρεφόμενο σύστημα αναφοράς

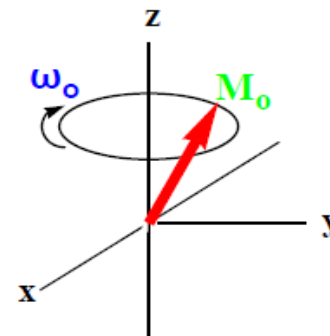
Το σύστημα των συντεταγμένων (x,y,z) (σύστημα εργαστηρίου) που χρησιμοποιήσαμε στα προηγούμενα μαθήματα είναι παθητικό και περιπλέκει την ομαλή ανάλυση των φαινομένων NMR. Η λύση είναι να χρησιμοποιήσουμε ένα νέο σύστημα συντεταγμένων (x',y',z') , του οποίου οι άξονες x' και y' περιστρέφονται γύρω από τον άξονα z με συχνότητα ω_0 . Ο άξονας z' του νέου συστήματος συμπίπτει με τον άξονα του παλαιού συστήματος συντεταγμένων.

Στο περιστρεφόμενο σύστημα αναφοράς (Π.Σ.Α.)

1. “Ακυρώνεται” η επίδραση του πεδίου B_0 .
2. Η μαγνήτιση M_0 , η οποία περιστρέφεται με συχνότητα ω_0 στο σύστημα του εργαστηρίου, στο νέο σύστημα εμφανίζεται ακίνητη.



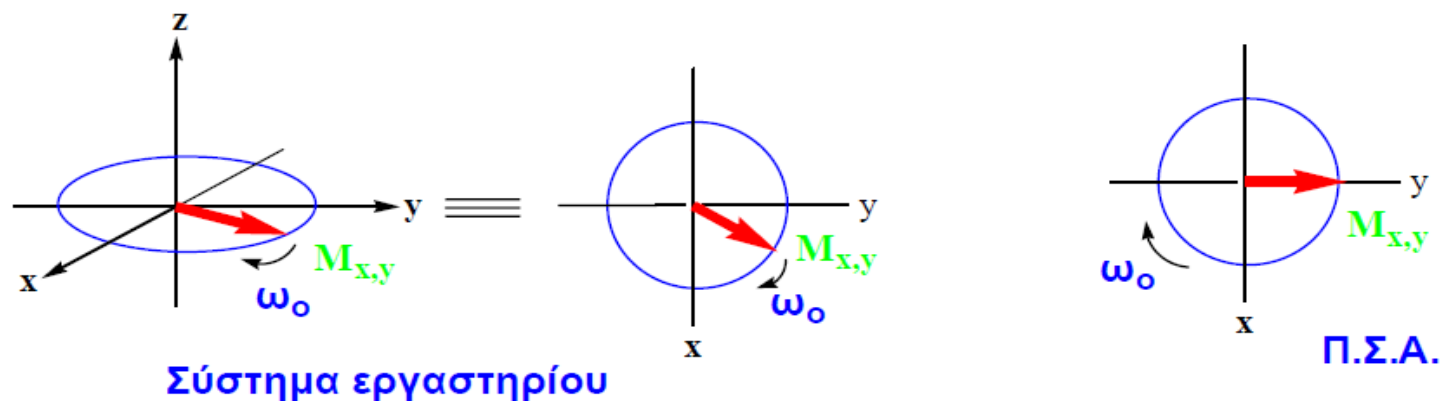
Π.Σ.Α.



Σύστημα εργαστηρίου

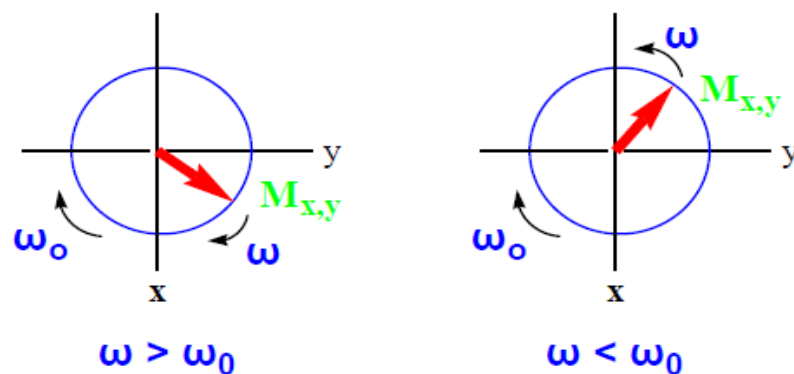
Περιστρεφόμενο σύστημα αναφοράς (συνέχεια)

3. Η οριζόντια συνιστώσα της μαγνήτισης στο επίπεδο x,y φαίνεται ακίνητη όταν περιστρέφεται με συχνότητα ίση με τη συχνότητα του Π.Σ.Α.



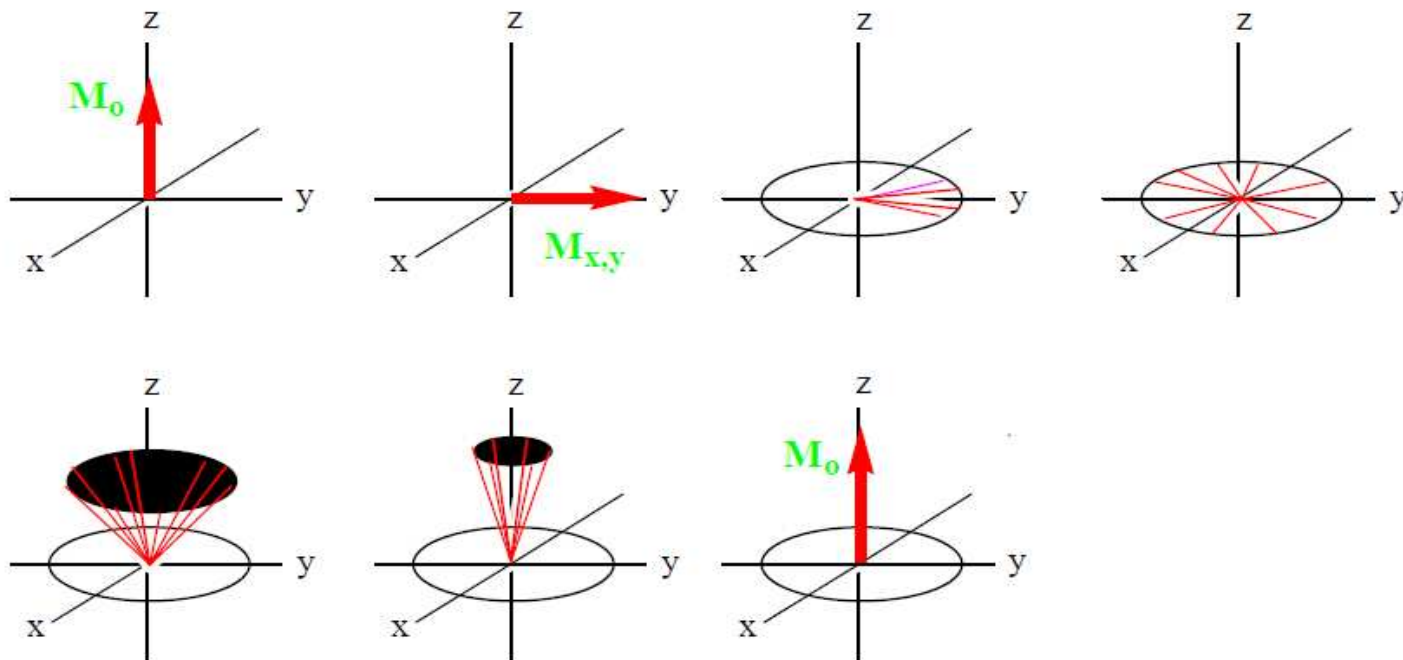
4. Όταν περιστρέφεται ταχύτερα από το Π.Σ.Α., τότε φαίνεται να περιστρέφεται δεξιόστροφα

5. Όταν περιστρέφεται πιο αργά από το Π.Σ.Α., τότε φαίνεται να περιστρέφεται αριστερόστροφα



Συνολική αποδιέγερση

Στις προηγούμενες διαφάνειες, οι αποδιεγέρσεις σπιν-πλέγμα και σπιν-σπιν παρουσιάστηκαν χωριστά για λόγους σαφήνειας. Στην πραγματικότητα, και οι δύο διεργασίες αποδιέγερσης συμβαίνουν ταυτόχρονα. Η $M_{x,y}$ περιστρέφεται και διασπείρεται καλύπτοντας όλο το επίπεδο (x,y) , πριν επιστρέψει στον άξονα z κατά τη διεργασία σπιν-πλέγμα. Ο μόνος περιορισμός είναι ότι ο χρόνος T_2 είναι μικρότερος ή ίσος με τον T_1 .

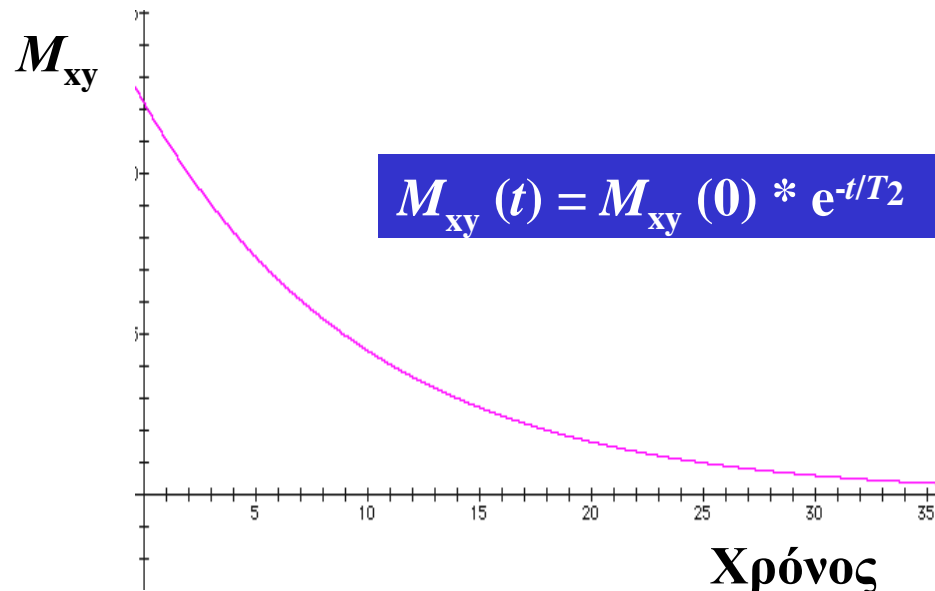
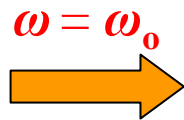
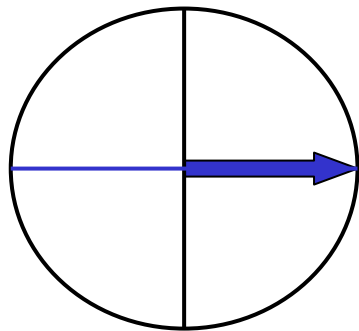


Ελεύθερη Επαγωγική Απόσβεση (FID)

Μετά την εφαρμογή παλμού $\pi/2$, η μαγνήτιση βρίσκεται στο επίπεδο xy του περιστρεφόμενου συστήματος αναφοράς (Π.Σ.Α.).

Διακρίνουμε δύο περιπτώσεις:

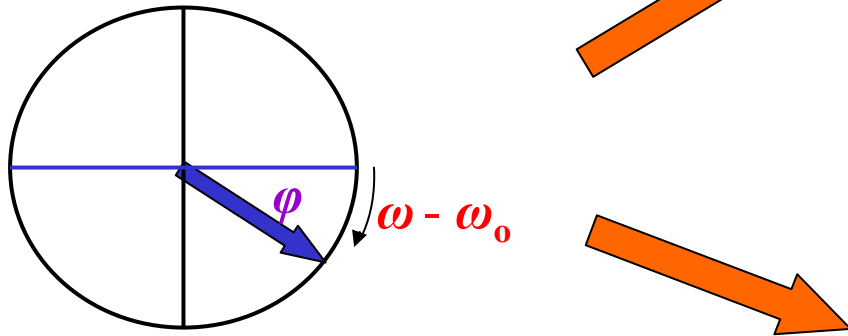
1. Η μαγνήτιση M_{xy} παραμένει ακίνητη στον άξονα y ($\omega = \omega_0$), όπου ω_0 η συχνότητα του Π.Σ.Α. Η επαναφορά της μαγνήτισης στην κατάσταση ισορροπίας (αποδιέγερση) είναι εκθετική. Το λαμβανόμενο σήμα στον δέκτη έχει την ίδια μορφή.



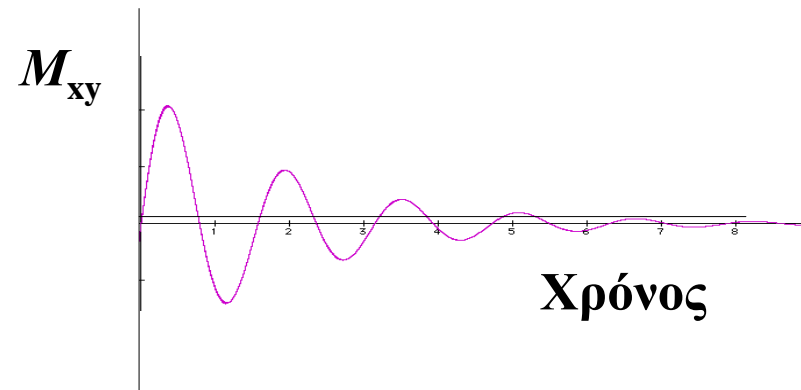
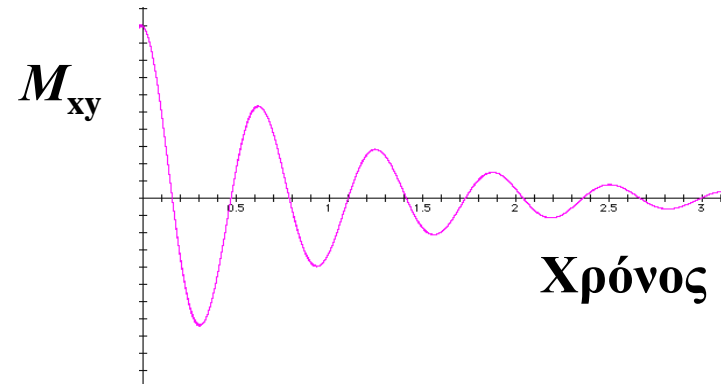
Ελεύθερη Επαγωγική Απόσβεση (FID) (...)

2. Η μαγνήτιση M_{xy} περιστρέφεται στο επίπεδο xy με συχνότητα $\omega - \omega_0 > 0$ ($\omega \neq \omega_0$). Η επαναφορά της μαγνήτισης στην κατάσταση ισορροπίας είναι φθίνουσα συνημιτονοειδής ή ημιτονοειδής. Το λαμβανόμενο σήμα στον δέκτη έχει την ίδια μορφή.

$$M_{xy}(t) = M_{xy}(0) * \cos(\omega - \omega_0) * e^{-t/T_2}$$

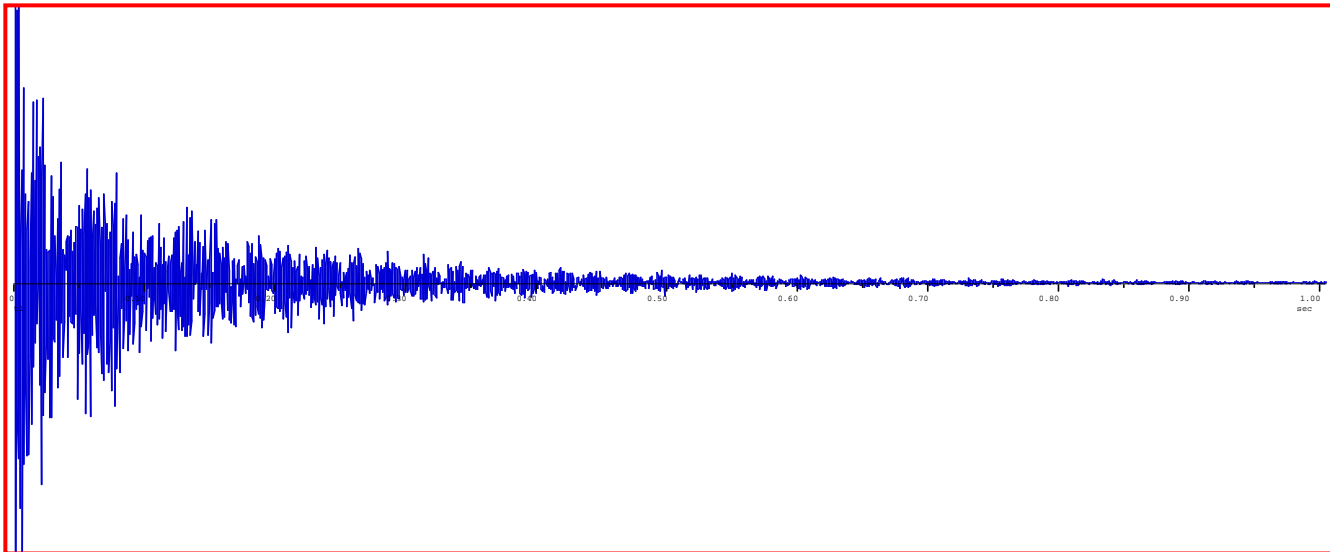


$$M_{xy}(t) = M_{xy}(0) * \sin(\omega - \omega_0) * e^{-t/T_2}$$



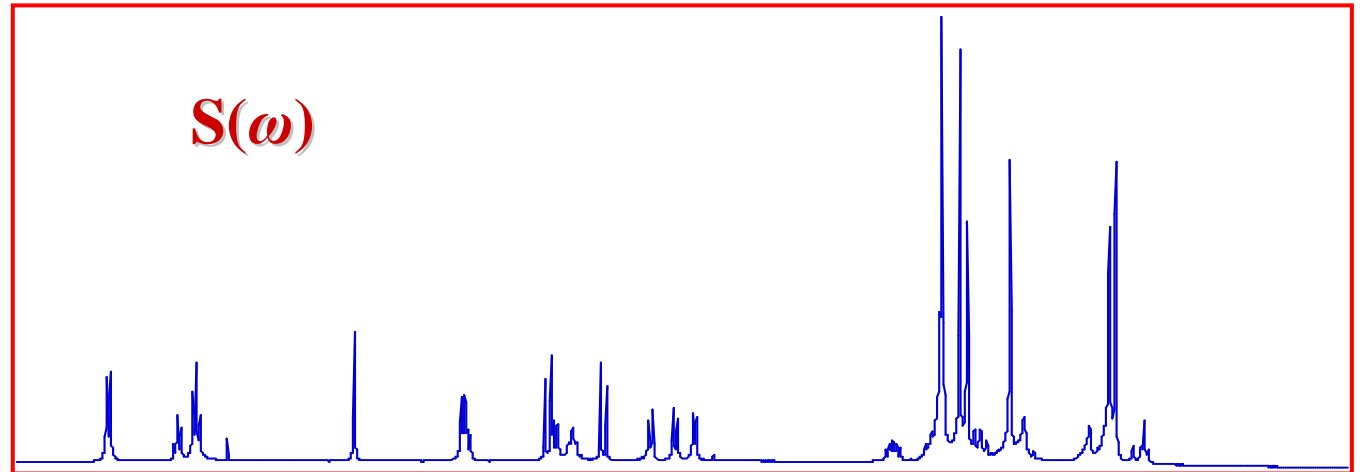
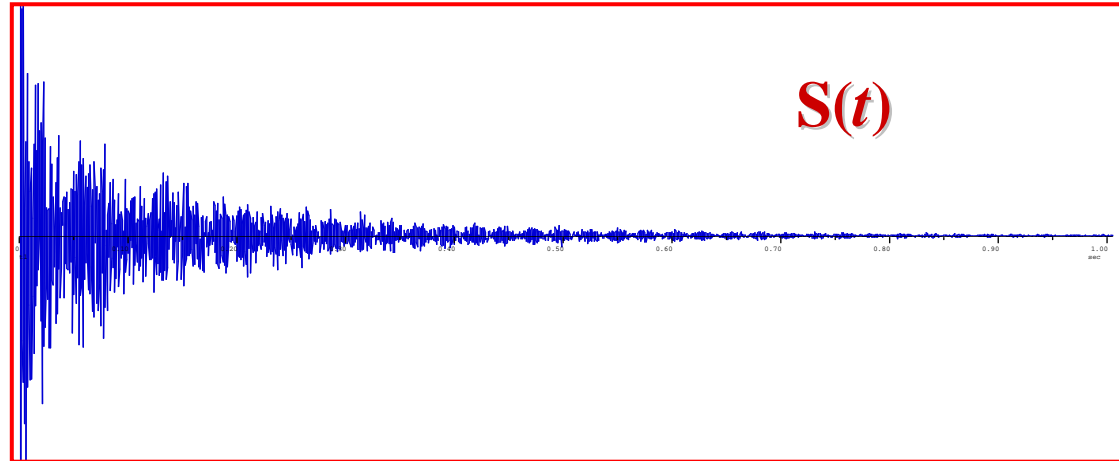
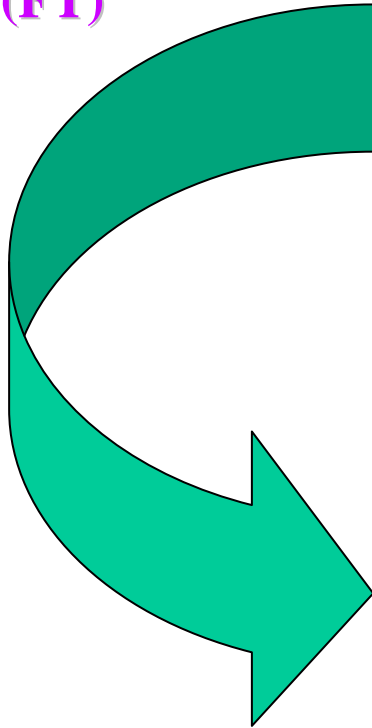
Ελεύθερη Επαγωγική Απόσβεση (FID) (...)

Στο προηγούμενο πείραμα, από το σήμα στο χώρο του χρόνου μπορούμε να προσδιορίσουμε με σχετική ευκολία τη συχνότητα (χημική μετατόπιση) και τη σταθερά σύζευξη (εάν υπάρχει). Όμως ένα πραγματικό δείγμα περιέχει εκατοντάδες πυρήνες με διαφορετικές συχνότητες συντονισμού. Σε αυτήν την περίπτωση, η ελεύθερη επαγωγική απόσβεση (FID) είναι σύνθετη και αποτελείται από τις FID όλων των μεμονωμένων πυρήνων.

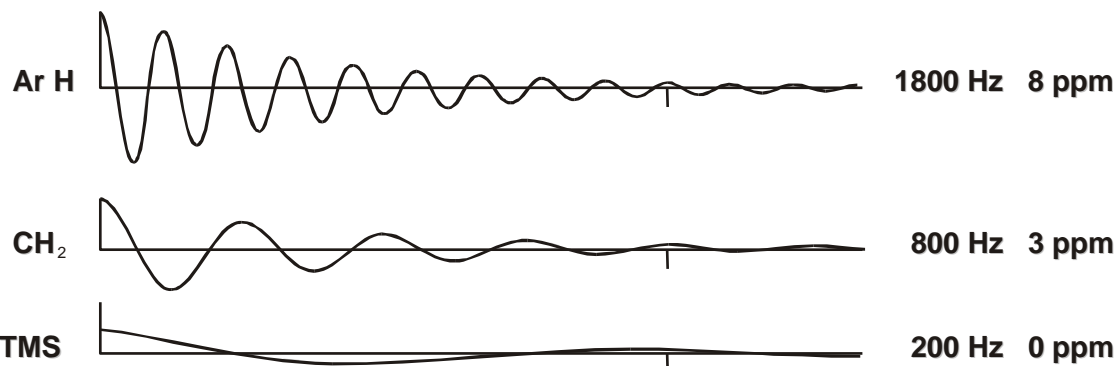
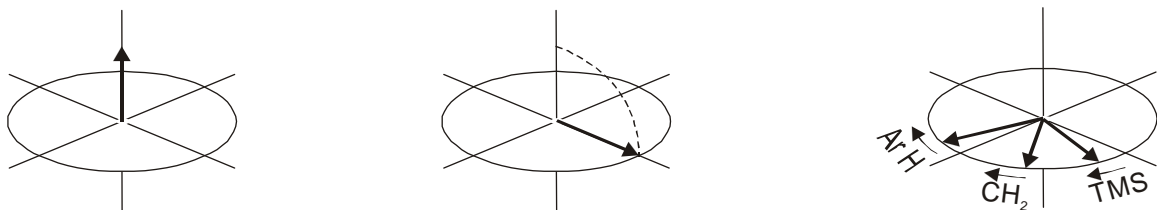


Ελεύθερη Επαγωγική Απόσβεση (FID) (...)

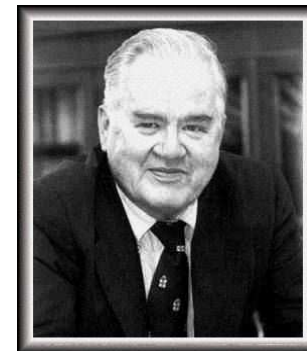
Μετασχηματισμός
Φουριέ (FT)



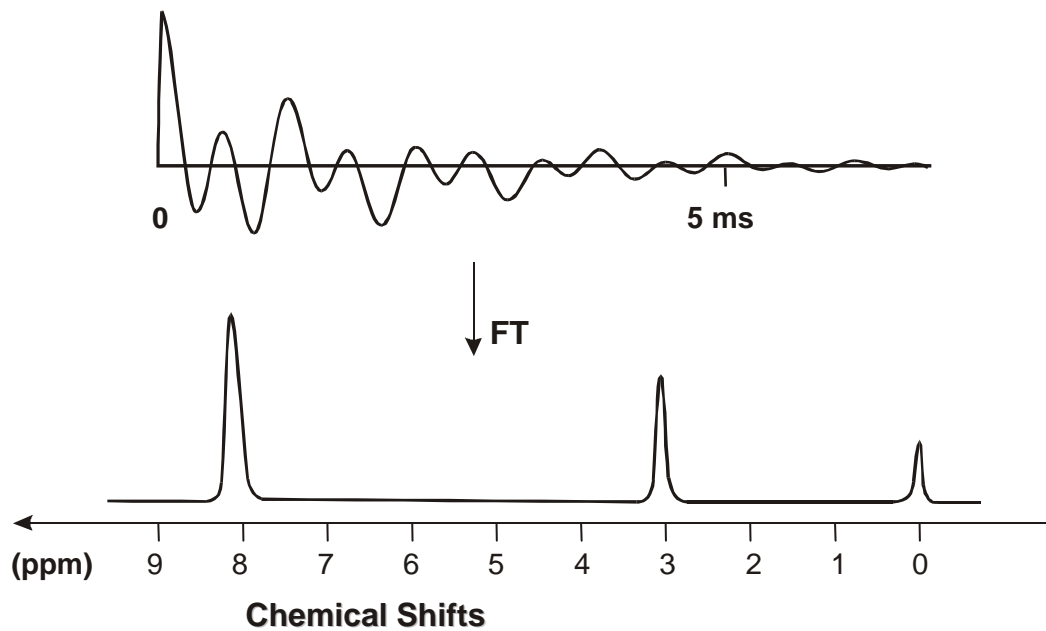
FID- FOURIER TRANSFORM



Fourier



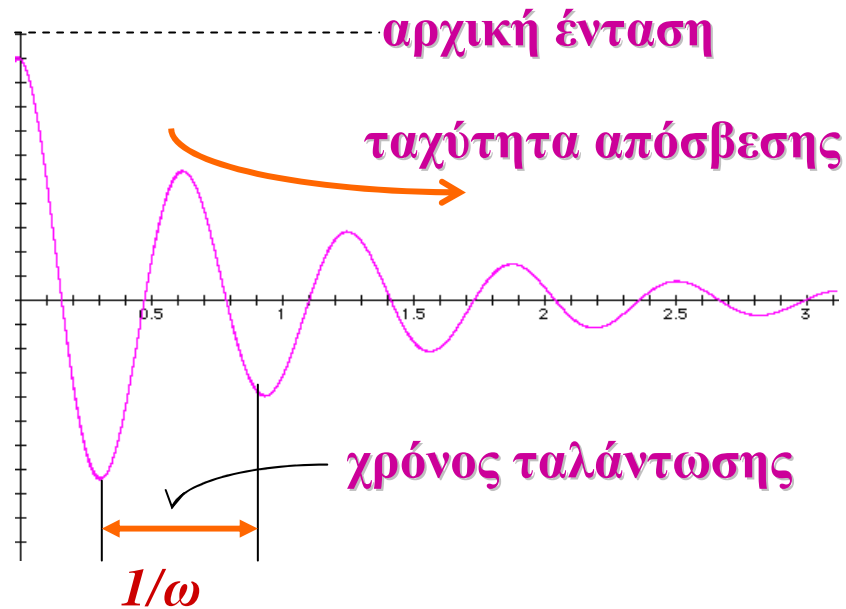
John Wilder Tukey



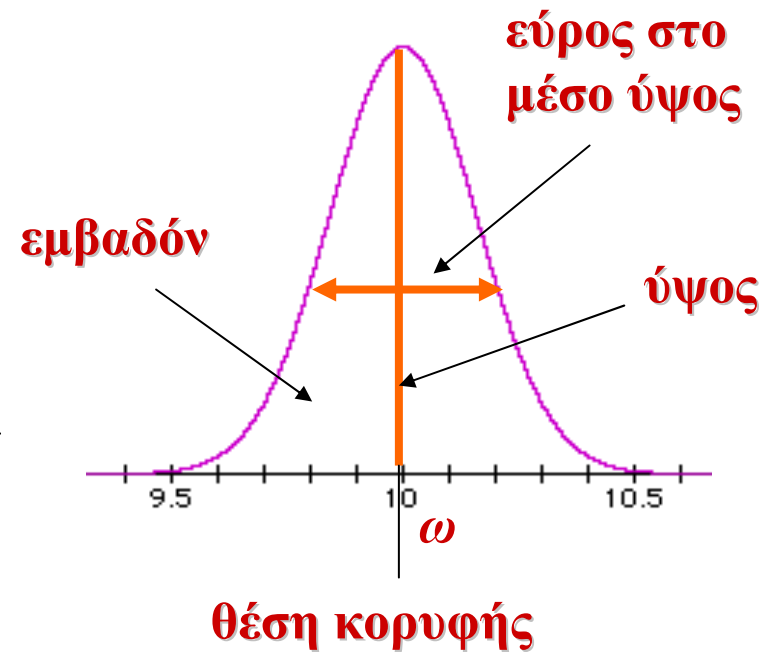
Ελεύθερη Επαγωγική Απόσβεση και σήμα NMR

Η κορυφή ή το σήμα NMR είναι μια Λορεντσιανή καμπύλη (δεν έχει ουρές) και χαρακτηρίζεται από τρεις παραμέτρους:

- Ένταση (εμβαδόν ή ολοκλήρωμα)
- Συχνότητα ω (θέση στο φάσμα)
- Εύρος στο μέσο ύψος ($\Delta\omega_{1/2}$)



FT
→

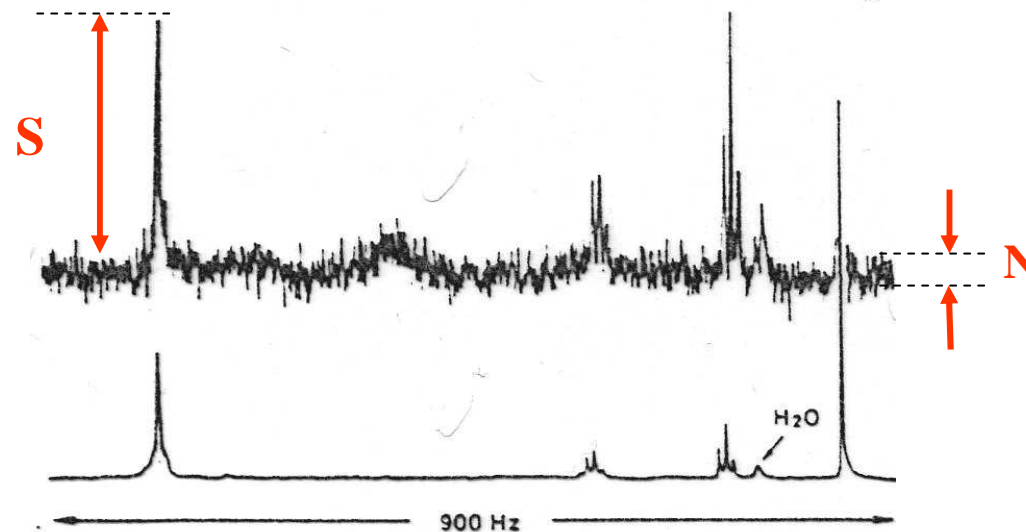


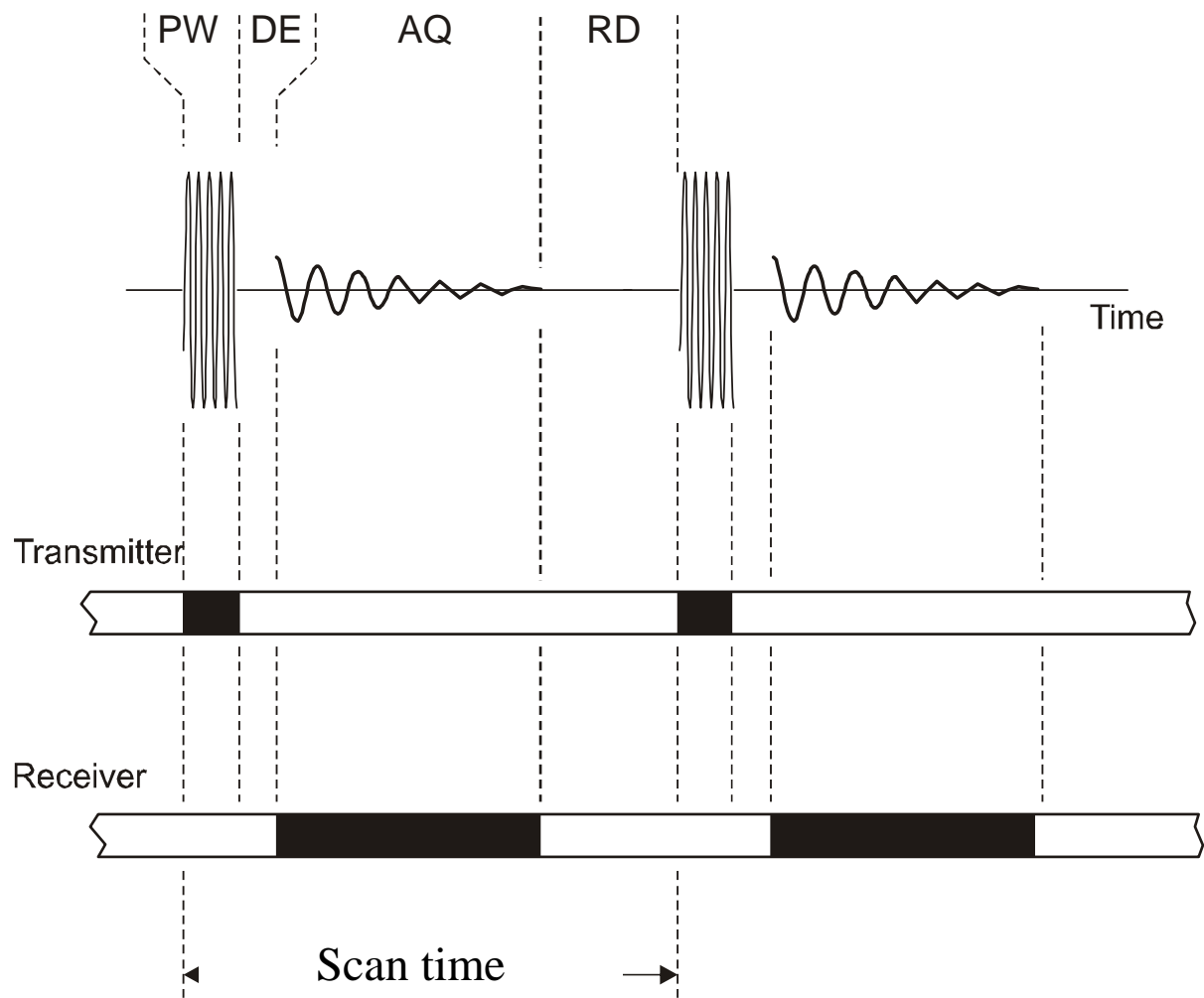
Λόγος σήματος προς θόρυβο (S/N)

Καθορίζει την ευαισθησία του πειράματος NMR

$$\frac{S}{N} = \frac{n}{\sqrt{n}} \quad n = 4 \Rightarrow \frac{S}{N} = \sqrt{4} = 2 \quad n = \text{αριθμός σαρώσεων}$$

Τετραπλασιασμός των αριθμών των σαρώσεων διπλασιάζει την ευαισθησία του πειράματος.





PW = pulse width
DE = pre-acquisition delay
AQ = acquisition time
RD = relaxation delay



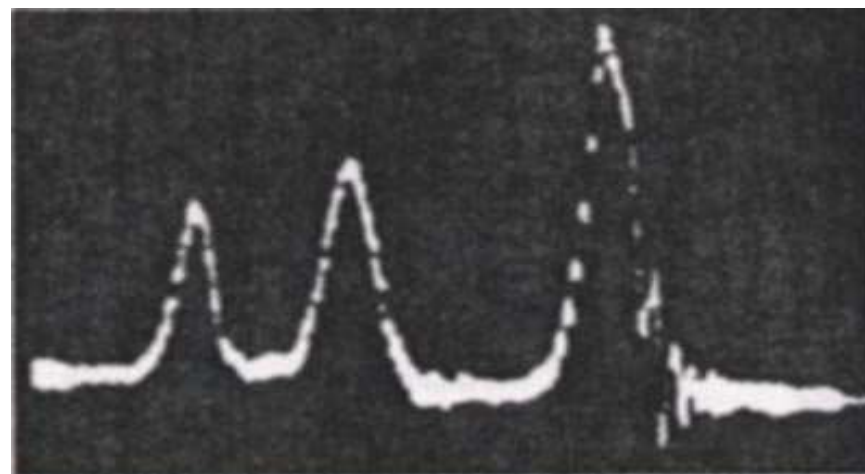
1949 Varian First commercially available NMR instrumentation

1952 First high resolution NMR spectrometer (30 MHz)

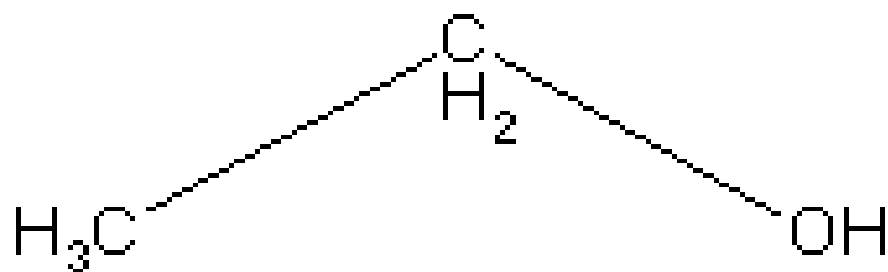
1958 60 MHz



Το πρώτο Φάσμα Οργανικής Ένωσης

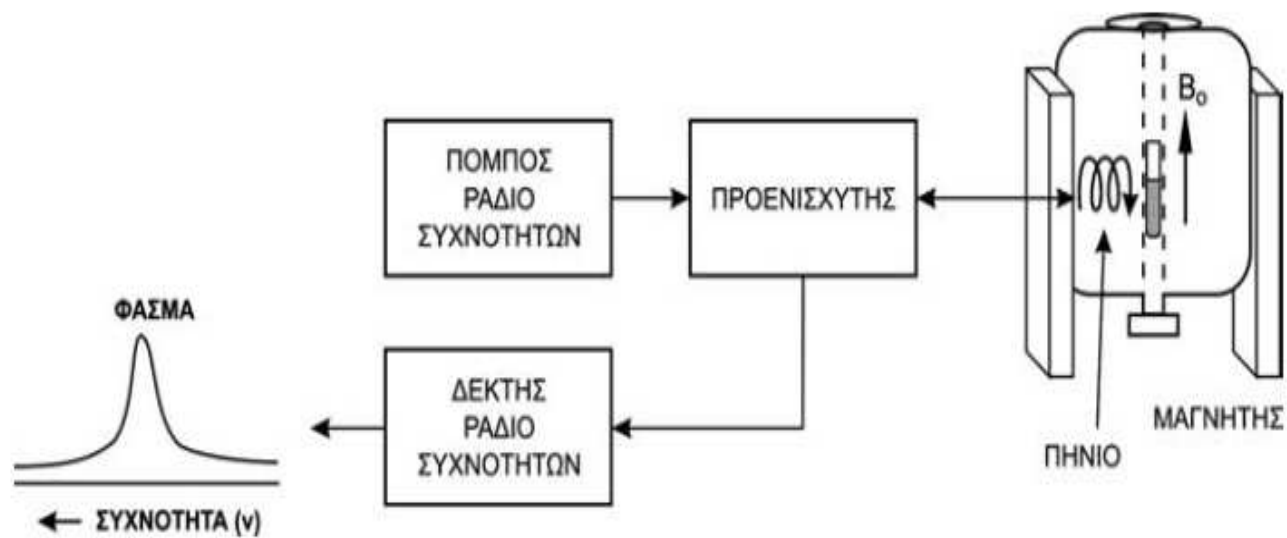


Chemical Shift

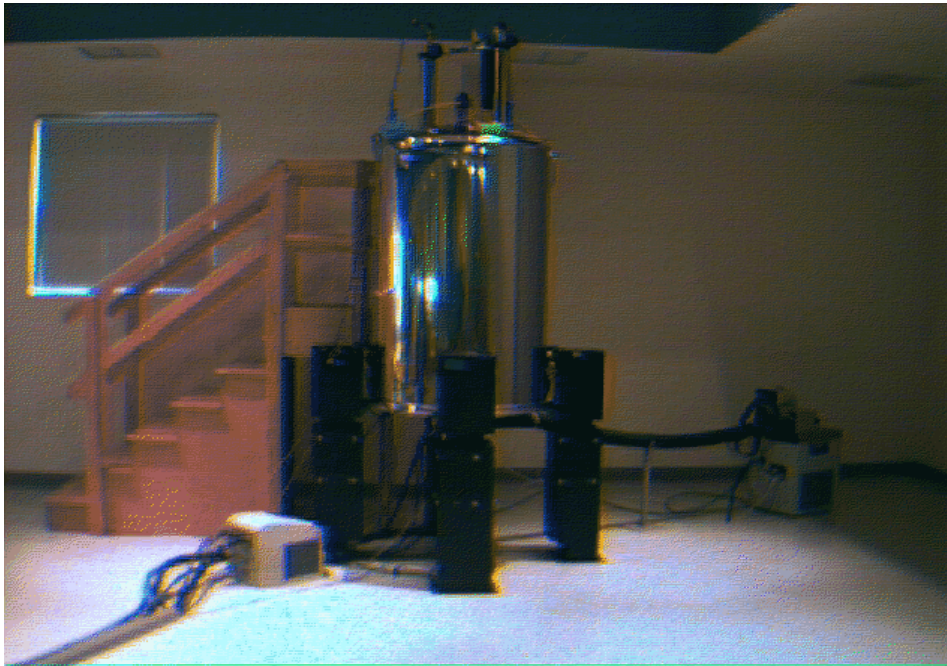


Chemists got the point very quickly, thanked the physicists, and took over. (Martin Packard)

The most dramatic demonstration of the chemical shift, and the real birth of “high-resolution NMR” was the observation by Arnold, Dharmatti, and Packard of separate lines for chemically nonequivalent protons in the same molecule, first acetic acid, then ethanol.

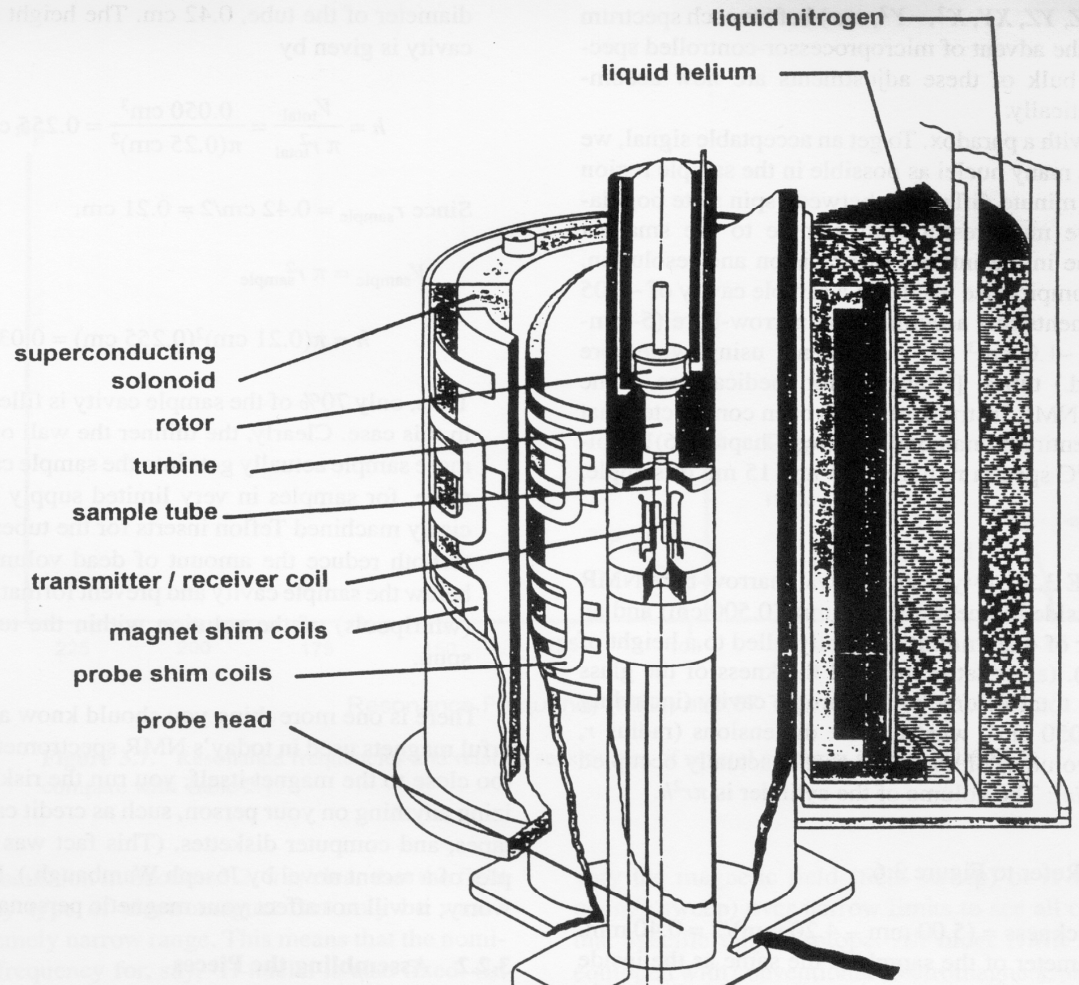


Υπεραγώγιμοι Μαγνήτες



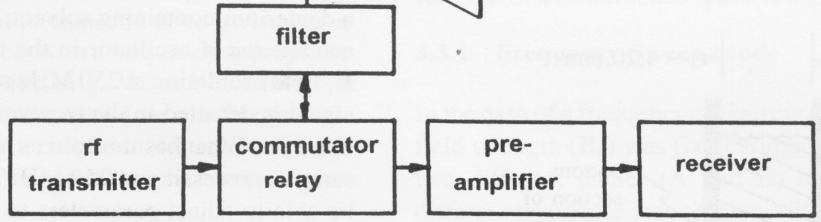
1964 First commercial superconducting NMR spectrometer. Used for protons only.



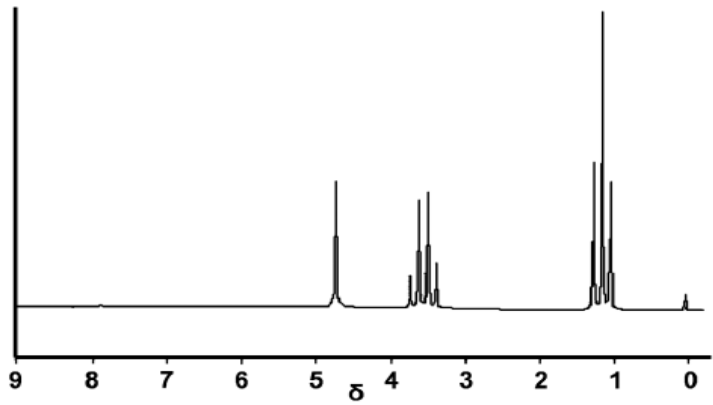
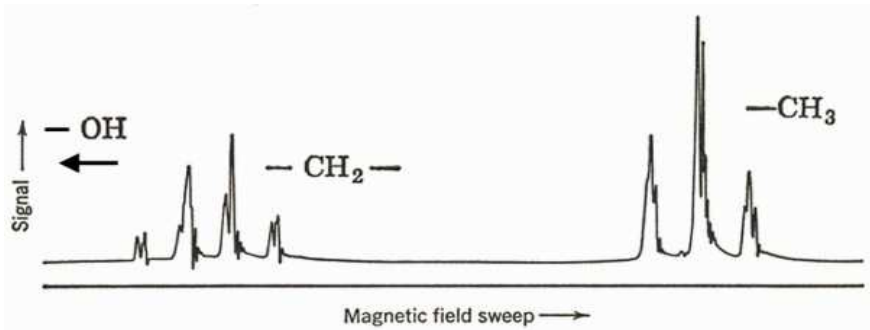
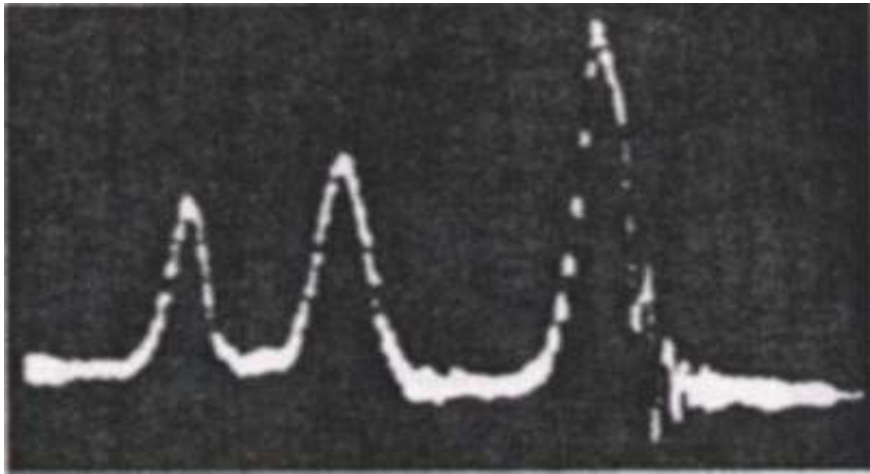


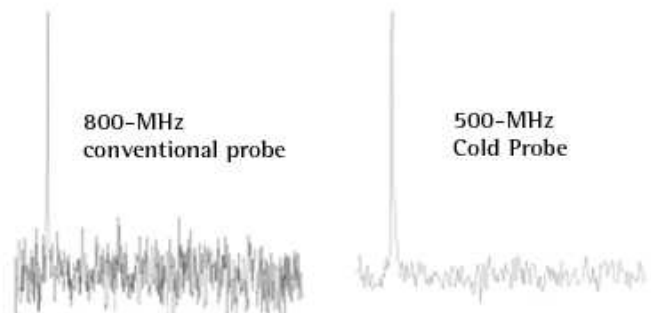
superconducting
solenoid
rotor
turbine
sample tube
transmitter / receiver coil
magnet shim coils
probe shim coils
probe head

liquid nitrogen
liquid helium



(b)





Κρυογενικοί Αισθητήρες

