

# **Βασικές αρχές της Φασματοσκοπίας NMR**

**Φώτης Νταής**

**Καθηγητής Πανεπιστημίου Κρήτης, Τμήμα Χημείας**

# Φασματοσκοπία NMR

Ο Πυρηνικός μαγνητικός Συντονισμός (NMR) είναι ένα φαινόμενο που συμβαίνει όταν πυρήνες ορισμένων ατόμων τοποθετούνται εντός ενός ομογενούς, στατικού μαγνητικού πεδίου και διεγείρονται από ένα δεύτερο ταλαντευόμενο μαγνητικό πεδίο. Οι περισσότεροι πυρήνες εμφανίζουν το φαινόμενο NMR, άλλοι, οι λιγότεροι, όχι. Αυτό εξαρτάται από το εάν οι πυρήνες έχουν μαγνητικές ιδιότητες, όπως αυτές αντανakλώνται στην ιδιότητα του σπιν.

Όπως σε άλλους φασματοσκοπικούς κλάδους, έτσι και στη φασματοσκοπία NMR μελετάται η αλληλεπίδραση της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας με την ύλη. Στην περίπτωση της φασματοσκοπίας NMR γίνεται χρήση του φαινομένου NMR για τη μελέτη φυσικών, χημικών και βιολογικών ιδιοτήτων της ύλης. Έτσι, η φασματοσκοπία NMR βρίσκει εφαρμογές σε πολλούς επιστημονικούς κλάδους. Η φασματοσκοπία NMR μιας διάστασης χρησιμοποιείται σχεδόν αποκλειστικά από τους χημικούς στη μελέτη της δομής χημικών ενώσεων. Τεχνικές NMR δύο ή περισσότερων διαστάσεων (πολυδιάστατο NMR) χρησιμοποιούνται για τον προσδιορισμό της δομής πολυπλοκότερων μορίων, π.χ. πρωτεϊνών. Τεχνικές NMR στο χώρο του χρόνου (πυρηνικής μαγνητική αποδιέγερση) χρησιμοποιούνται για τη μελέτη της δυναμικής ενώσεων σε διαλύματα. Τέλος, η φασματοσκοπία NMR χρησιμοποιείται ευρέως για τη μελέτη της δομής και δυναμικής ενώσεων σε στερεά κατάσταση.

# Μερικές εφαρμογές της φασματοσκοπίας NMR

## Διερεύνηση δομής

- Χημεία Φυσικών προϊόντων
- Συνθετική οργανική χημεία

## Μελέτη δυναμικών φαινομένων

- Χημική κινητική
- Χημική ισορροπία

## Προσδιορισμός τρισδιάστατης δομής

- Πρωτεΐνες
- DNA, RNA
- σύμπλοκα πρωτεΐνη/DNA, πρωτεΐνη/RNA
- Πολυσακχαρίτες

## Σχεδιασμός φαρμάκων

- Σχέση δομής-δραστικότητας

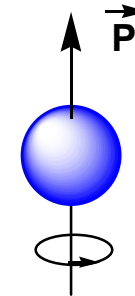
## Πολυμερή, συμπολυμερή και πολυμερικά μίγματα

- Σύσταση και δομή
- Συμβατότητα
- Δυναμική

## Ιατρική - MRI

## Σπιν

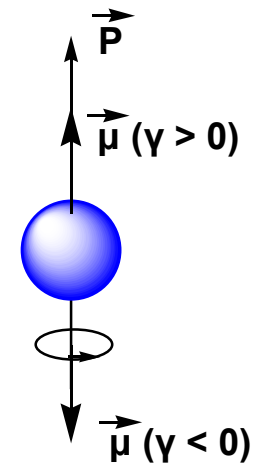
**Τι είναι σπιν;** Είναι μια θεμελιώδης ιδιότητα της ύλης, όπως η μάζα ή το ηλεκτρικό φορτίο και αναφέρεται στην **αυτοπεριστροφή γύρω από ένα φανταστικό άξονα** υποατομικών, μεμονωμένων σωματιδίων (ηλεκτρονίων, πρωτονίων, νετρονίων), τα οποία χαρακτηρίζονται από από μαγνητικό κβαντικό αριθμό  $+1/2$  ή  $-1/2$ . Λόγω της περιστροφής το σωματίδιο εμφανίζει **ιδιοστροφομή ή σπιν**, η οποία παρίσταται με το άνυσμα  $\mathbf{P}$ .



## Πυρηνικό σπιν πρωτονίου

Ο πυρήνας του ατόμου του υδρογόνου έχει ένα πρωτόνιο, το οποίο εκδηλώνει την ιδιότητα του σπιν. Η ύπαρξη του σπιν συνεπάγεται εγγενή πυρηνική μαγνητική ροπή. Δηλαδή το **πρωτόνιο συμπεριφέρεται ως ένα μαγνητικό δίπολο ή ως ένας μικροσκοπικός μαγνήτης**.

Το άνυσμα της μαγνητικής ροπής,  $\vec{\mu}$ , είναι συγγραμμικό με το άνυσμα της ιδιοστροφομής,  $\mathbf{P}$ , ενώ η φορά του εξαρτάται από τον γυρομαγνητικό λόγο,  $\gamma$ .



## Μαγνητική ροπή

$$\mu = \gamma P$$

$$\mu = \gamma \hbar \sqrt{I(I+1)}$$

$$\mu g_N = \gamma \hbar$$

$\gamma$  = γυρομαγνητικός λόγος

$I$  = κβαντικός αριθμός του σπιν

$g_N$  = πυρηνικός παράγοντας  $g$

## Μονάδες

Συχνότητα

Hz (MHz =  $10^6$  Hz)

Μαγνητικό πεδίο

T (Tesla)

$\gamma$

rad T<sup>-1</sup> s<sup>-1</sup>

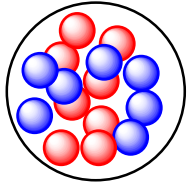
$\mu$

J T<sup>-1</sup>

Πυρηνική μαγνητόνη  $\mu_N = (em_p)\hbar = 5.0507866 \times 10^{-27} \text{ JT}^{-1}$

# Κβαντικός αριθμός του σπιν

$Z =$  αριθμός πρωτονίων,  $N =$  αριθμός νετρονίων,  $A = Z + N$ .



● πρωτόνια  
● νετρόνια

1.  $Z$  και  $N$  άρτιοι αριθμοί ( $A =$  άρτιος)  $\longrightarrow I = 0$

$^{12}\text{C}$ ,  $^{16}\text{O}$ ,  $^{18}\text{O}$ ,  $^{32}\text{S}$

2.  $Z$  και  $N$  περιττοί αριθμοί ( $A$  άρτιος)  $\longrightarrow$

$I =$  ακέραιο πολλαπλάσιο του  $2(1/2)$

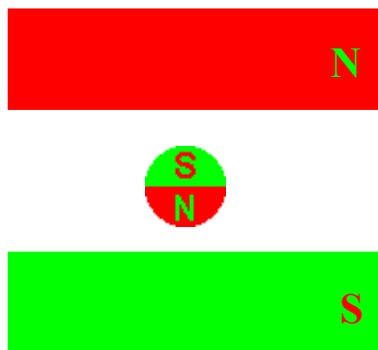
$^2\text{H}$  ( $I = 1$ ),  $^{10}\text{B}$  ( $I = 3$ ),  $^{14}\text{N}$  ( $I = 1$ ),  $^{50}\text{V}$  ( $I = 6$ )

3.  $Z$  άρτιος (περιττός) και  $N$  περιττός (άρτιος) αριθμός ( $A =$  περιττός)

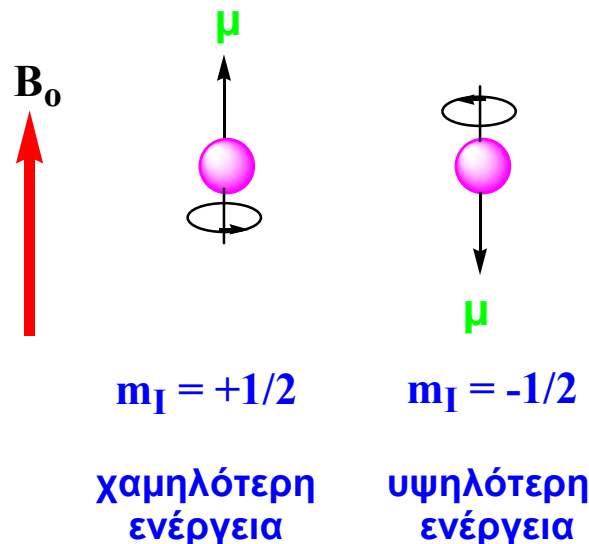
$\longrightarrow I = n(1/2)$        $n =$  περιττός ακέραιος αριθμός (1, 3, 5, ...)

$^1\text{H}$  ( $I = 1/2$ ),  $^{13}\text{C}$  ( $I = 1/2$ ),  $^{31}\text{P}$  ( $I = 1/2$ ),  $^{11}\text{B}$  ( $I = 3/2$ ),  $^{17}\text{O}$  ( $I = 5/2$ ),  $^{35}\text{Cl}$  ( $I = 3/2$ ),  $^{19}\text{F}$  ( $I = 1/2$ )

## Πυρηνικό ενός σπιν εντός μαγνητικού πεδίου



Οι κατευθύνσεις του ανύσματος της μαγνητικής ροπής,  $\mu$ , 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  $\mu$  ορίζουν δύο ενεργειακές στάθμες με διαφορετική ενέργεια.

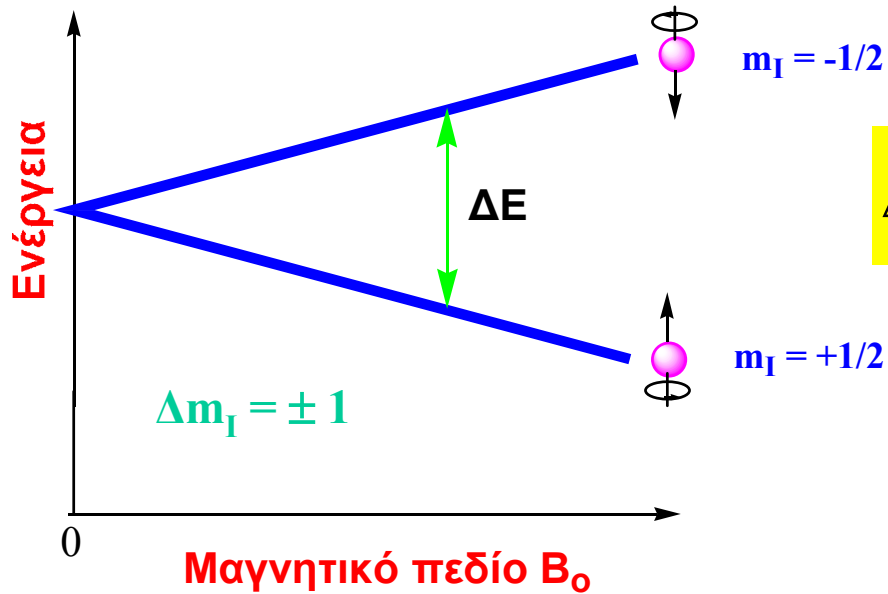


Αριθμός σταθμών πυρήνα με σπιν  $I$

$2I + 1$  (Πολλαπλότητα)

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

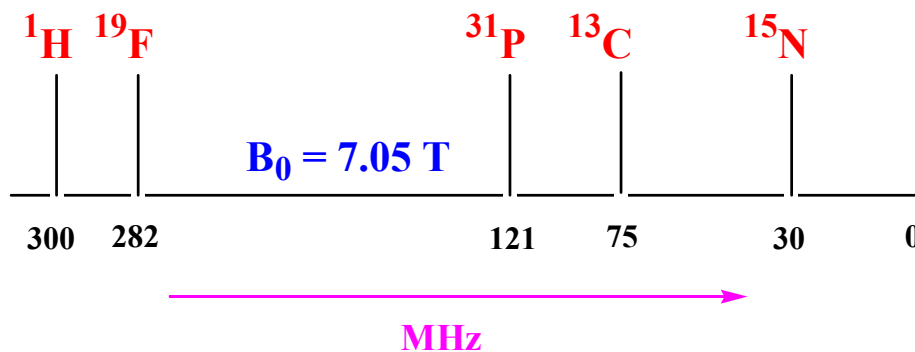
## Διάγραμμα σταθμών NMR ( $I = \frac{1}{2}$ )



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

### Συμπεράσματα

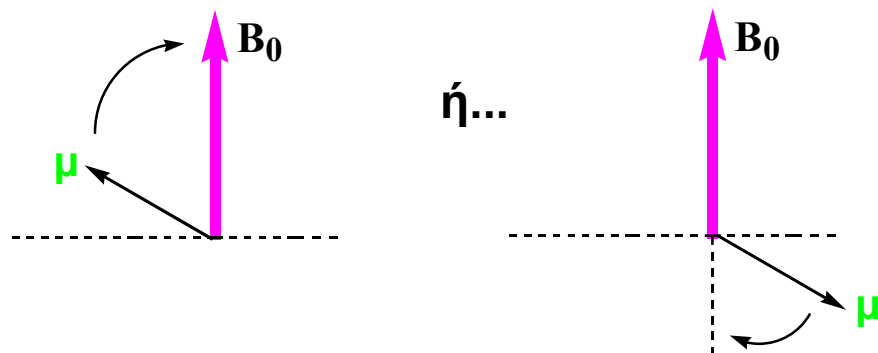
1. Η  $\Delta E$  και η  $\nu_0$  εξαρτώνται από το πεδίο  $B_0$ .
2. Απορρόφηση ακτινοβολίας στην περιοχή των ραδιοσυχνοτήτων  
π.χ. Για το  $^1\text{H}$  σε  $B_0 = 1.4 \text{ T}$   
 $\nu_0 = 60 \text{ MHz}$  και  $\lambda = 5 \text{ m}$
3. Η  $\nu_0$  και η  $\Delta E$  εξαρτώνται από τη φύση του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



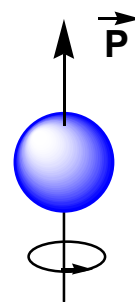


## Μεταπτωτική κίνηση

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



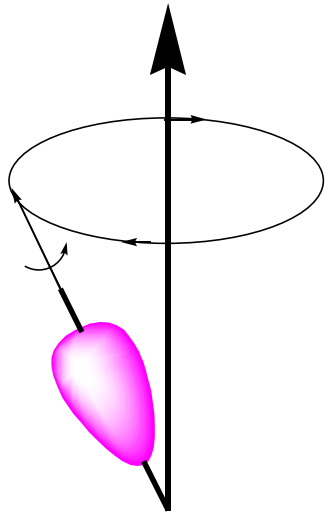
Ας θυμηθούμε, ότι ο πυρήνας έχει την ιδιότητα της ιδιοστροφορμής ή του σπιν, δηλαδή της αυτοπεριστροφής του γύρω από ένα φανταστικό άξονα.



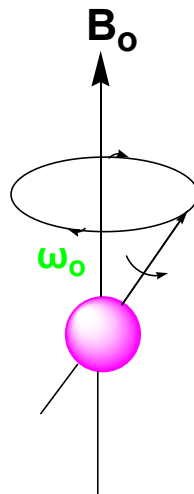
## Μεταπτωτική κίνηση (συνέχεια)

Ο πυρήνας, επομένως, υφίσταται δύο δυνάμεις. Η μία τείνει να ευθυγραμμίσει τη  $\mu$  με το  $B_0$ , ενώ η άλλη, λόγω της ιδιοστροφορμής, θέλει τον πυρήνα να αυτοπεριστρέφεται. Η  $\mu$  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

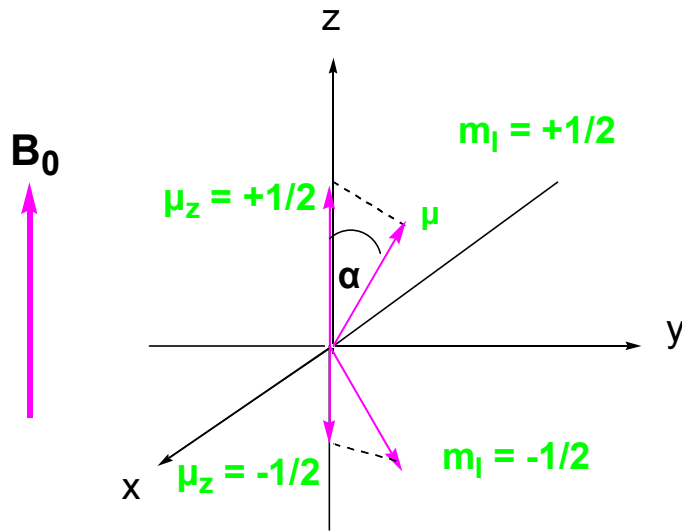
Η συχνότητα  $\nu_0$  (ή η γωνιακή ταχύτητα  $\omega_0 = 2\pi\nu_0$ ) της μεταπτωτικής κίνησης ονομάζεται **συχνότητα Larmor**. Η συχνότητα είναι μοναδική για κάθε πυρήνα.

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

$$\omega_0 = \gamma B_0$$

## Μαγνητικός κβαντικός αριθμός του σπιν

Λόγω της μεταπτωτικής κίνησης, η μαγνητική ροπή σχηματίζει γωνία  $\alpha$  με τον άξονα  $z$  (μαγνητικό πεδίο  $B_0$ ). Η γωνία  $\alpha$  είναι κβαντισμένη, όπως θα δούμε παρακάτω. Η μαγνητική ροπή μπορεί να αναλυθεί σε συνιστώσες,  $\mu_z$ , κατά τη διεύθυνση του  $B_0$ , των οποίων η τιμή εξαρτάται από το μαγνητικό κβαντικό αριθμό του σπιν,  $m_I$ , όπως φαίνεται στο διάγραμμα για πυρήνα με  $I = 1/2$ .



$$\mu_z = \gamma \hbar m_I$$

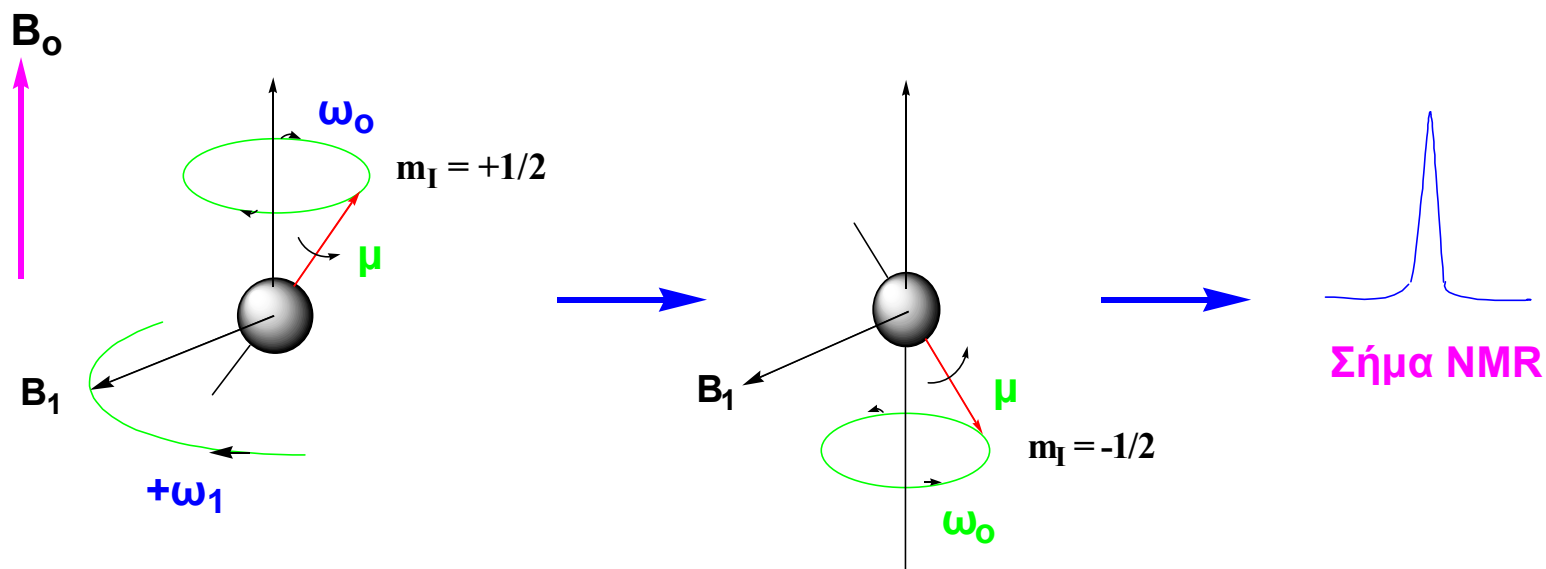
$$\cos(\alpha) = \frac{\gamma \hbar m_I}{\gamma \hbar \sqrt{I(I+1)}} = \frac{m_I}{\sqrt{I(I+1)}}$$

Για πυρήνες με  $I = 1/2$  :  $\alpha = 54.74^\circ$

## Το φαινόμενο NMR

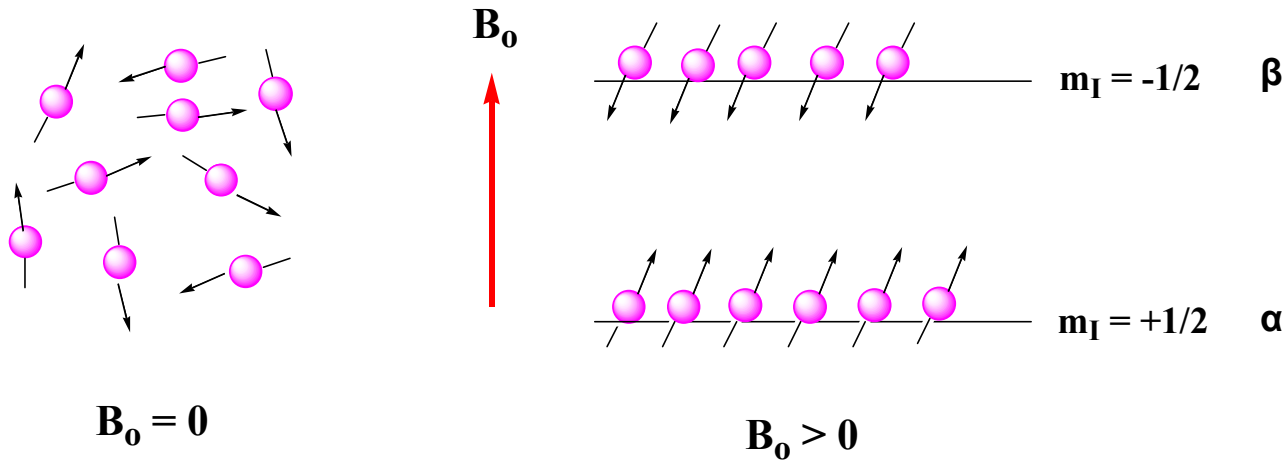
Για να διεγερθούν οι πυρήνες πρέπει να απορροφήσουν ενέργεια από κάποια πηγή ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας.

Η διέγερση των πυρήνων γίνεται με την εφαρμογή ενός δεύτερου μαγνητικού πεδίου  $B_1$ . Ο ραδιοπομπός τοποθετείται κατά μήκος του τον άξονα x, έτσι ώστε το πεδίο  $B_1$  να εφαρμόζεται κάθετα προς το  $B_0$ .



Συνθήκη συντονισμού:  $\omega_0 = \omega_1$

## 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

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

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

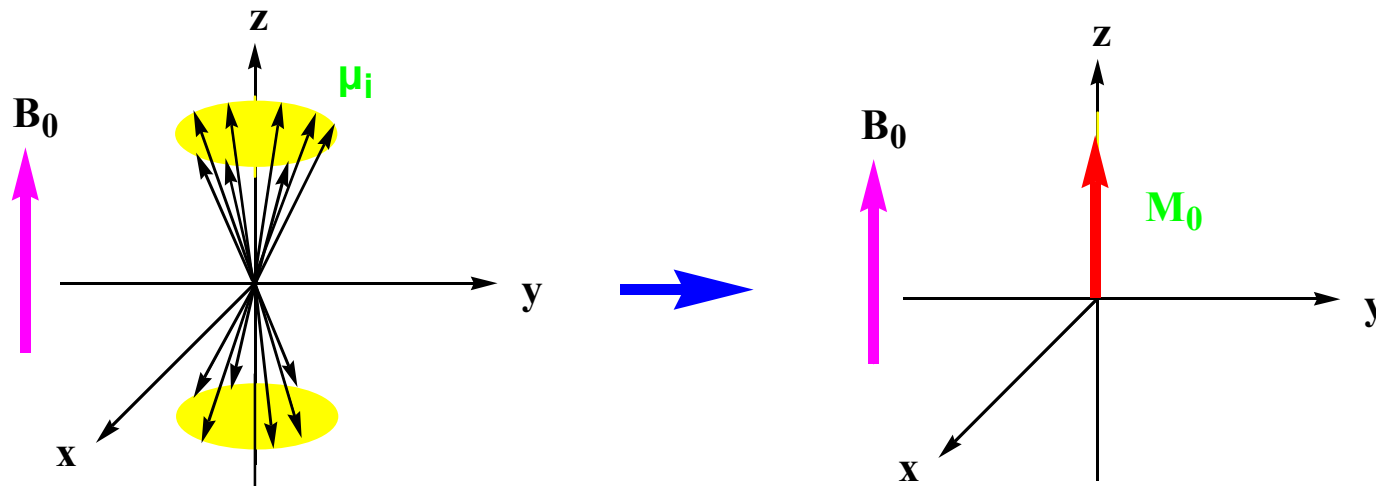
Η ευαισθησία είναι ανάλογη του  $\gamma^3$ .  
Επομένως, ο πυρήνας  $^1\text{H}$  είναι 64  
φορές πιο ευαίσθητος από τον πυρήνα  $^{13}\text{C}$ .

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

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

# Μακροσκοπική Μαγνήτιση

Ας φαντασθούμε ένα σύνολο ομοίων πυρήνων, των οποίων οι μαγνητικές ροπές  $\mu$  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  $\mu$  και της  $M_0$ . Η πρώτη είναι κβαντισμένη και μπορεί να ορίσει ορισμένες στάθμες (π.χ.  $\alpha$  και  $\beta$ ), ενώ η δεύτερη μας πληροφορεί για την κατάσταση ολόκληρου του πληθυσμού των πυρήνων και ορίζει ένα συνεχή αριθμό καταστάσεων.