

# Jednowymiarowe widma NMR

Jan Stanek

Zespół redakcyjny: Bartłomiej Banaś, Michał Górka, Katarzyna Grudziąż, Krzysztof Kazimierczuk, Wiktor Koźmiński, Anna Zawadzka-Kazimierczuk, Szymon Żerko

©Uniwersytet Warszawski, 2019-2025 (wersja: 11 marca 2025 r.)

## Słowo od Autora

*Niniejszy skrypt (wersja **rozszerzona**) nie zastąpi podręcznika ani wykładu, nie jest też kompletnym ani w 100% ścisłym opisem zjawiska NMR. Stanowi raczej kompendium wiedzy, ułatwiające przygotowanie do ćwiczenia na Pracowni Spektroskopii w czasie kilku godzin, szczególnie dla grup przystępujących do niego przed omówieniem materiału na wykładzie.*

*W skrypcie jest wiele wzorów, większość jednak podanych tylko pomocniczo. Te absolutnie niezbędne (wymagane do zapamiętania) są umieszczone w ramkach.*

*W tym skrypcie będziemy opierać się na podstawowej wiedzy z **kursów Fizyki, Chemii Ogólnej i Podstaw Chemii Kwantowej**, stosując wiele uproszczeń. Często w przypisach są podane dodatkowe informacje (nieobowiązkowe!), jako motywacja do pogłębionych poszukiwań. Zainteresowanym studentom gorąco polecamy literaturę znajdującą się na końcu tego skryptu, a także bardziej zaawansowane kursy, także na innych Wydziałach UW (np. Mechanika Kwantowa).*

## Spektroskopia NMR

Spektroskopia jądrowego rezonansu magnetycznego (NMR) pozwala na nieinwazyjne badanie struktury, dynamiki oraz oddziaływań cząsteczek zawierających **magnetyczne izotopy jąder** za pomocą **zmiennego pola elektromagnetycznego o częstości radiowej**. Głównym obszarem zastosowań są fazy skondensowane, tj. cząsteczki w ciekłych rozpuszczalnikach lub materiałach w fazie stałej. NMR znalazł szereg zastosowań w chemii, biologii strukturalnej, a także w diagnostyce medycznej (np. w metabolomice). Pokrewna technika obrazowania rezonansem magnetycznym (MRI) opiera się na wspólnych podstawach fizycznych.

## Przypomnienie: moment magnetyczny w polu magnetycznym

Z kursu Fizyki wiemy, że w elektromagnetyzmie klasycznym magnesom oraz zamkniętym obwódowi prądu przypisujemy magnetyczny moment dipolowy  $\boldsymbol{\mu}$  (wielkość wektorowa).<sup>1</sup> Definiuje się go poprzez moment siły  $\boldsymbol{\tau}$  działający na niego w polu magnetycznym o indukcji  $\boldsymbol{B}$ :

$$\boldsymbol{\tau} = \boldsymbol{\mu} \times \boldsymbol{B} \tag{1}$$

Przykładem obiektu mającego pewien moment magnetyczny jest obręcz o promieniu  $R$ , w której płynie prąd o natężeniu  $I$ ; w tym przypadku wartość momentu magnetycznego  $\mu = \pi R^2 I$ , a zwrot wynika z kierunku przepływu prądu. Mikroskopowo, analogiczny „prąd” może być wytwarzany przez naładowaną cząstkę (np. elektron) w ruchu orbitalnym.

<sup>1</sup>Symbole pólgrube (np.  $\boldsymbol{\mu}$ ) oznaczają w tym skrypcie wektory.

Obiekt obdarzony momentem magnetycznym oddziałuje z polem magnetycznym o indukcji  $\mathbf{B}$ . Oddziaływanie to ma energię:

$$E = -\boldsymbol{\mu} \cdot \mathbf{B} = -(\mu_x B_x + \mu_y B_y + \mu_z B_z) \quad (2)$$

czyli - w zależności od ustawienia względem pola  $\mathbf{B}$  - dowolną z zakresu  $[-\mu B, +\mu B]$ . Ponadto, w niejednorodnym polu  $\mathbf{B}$  działa na niego siła przeciwna do gradientu powyższej energii, czyli

$$\mathbf{F} = -\nabla E = -\nabla(\boldsymbol{\mu} \cdot \mathbf{B}) \quad (3)$$

## Przypomnienie: Cząstki elementarne mają spinowy moment pędu

W 1922 r. Otto Stern i Walter Gerlach przeprowadzili słynne doświadczenie, przepuszczając wiązkę atomów srebra (z 1 niesparowanym elektronem) przez niejednorodne pole magnetyczne. Okazało się, że wiązka rozdziela się na 2 trajektorie, wskazując, że: (i) atomy Ag mają moment magnetyczny oraz (ii) moment ten przyjmuje tylko 2 orientacje w polu  $\mathbf{B}$ , co jest w sprzeczności z fizyką klasyczną, tj. wzorem (3).

Doświadczenie potwierdziło słuszność teorii kwantów, a moment magnetyczny wiązano początkowo z ruchem orbitalnym elektronu, charakteryzowanym przez moment pędu  $\mathbf{L}$  i poboczną liczbę kwantową  $l$ . Według tej teorii rzut  $L_z$  na wybraną oś może przyjmować jedną z  $2l + 1$  wartości:

$$L_z = m_l \hbar, \quad m_l = -l, -l + 1, \dots, l - 1, l$$

Dwie możliwe orientacje oznaczały jednak wartość pobocznej liczby kwantowej  $l = 1/2$ , niedopuszczalnej dla orbitalnego momentu pędu (dozwolone  $l = 0, 1, 2, \dots$ ).

Uznano więc, iż elektrony posiadają dodatkowo wewnętrzny moment pędu, nazwany **spinem** (wielkość wektorowa). Nie jest on związany z obrotem w przestrzeni, ani żadnym wewnętrznym ruchem ładunków.<sup>2</sup> Spin (oznaczenie  $\mathbf{S}$ ) nie ma odpowiednika klasycznego, a do mechaniki kwantowej wprowadzono go sztucznie.<sup>3</sup> Jest fundamentalną cechą cząstek, taką samą jak masa czy ładunek, ale bardzo rzadko obserwowaną w makroświecie - większość układów cząsteczkowych ma sparowane elektrony i makroobiekty mają zazwyczaj zerowy wypadkowy wewnętrzny moment pędu.<sup>4</sup>

Elektron ( $e$ ), proton ( $p$ ) i neutron ( $n$ ) mają *identyczną spinową liczbę kwantową*  $S = 1/2$  i są nazywane **fermionami**, a nośniki oddziaływań, w tym fotony, mają spin całkowity<sup>5</sup> (np. foton ma  $S = 1$ ) i są **bozonami**. Elektron, proton i neutron mają **moment magnetyczny** wynikający ze spinowego momentu pędu, jednak jest on różny dla każdej z tych cząstek:

$$\mu_e/\mu_p \approx 658; \quad \mu_p/\mu_n \approx -1,46 \text{ (przeciwny zwrot)}$$

## Magnetyzm jądrowy

Jądra atomowe zbudowane są z nukleonów ( $p$  i  $n$ ), których spiny sumują się wektorowo.<sup>6</sup> Nie dziwi więc, że jądra mogą mieć wypadkowy moment pędu  $\mathbf{I}$  i związany z nim moment magnetyczny  $\boldsymbol{\mu}_I$ . Stałą proporcjonalności pomiędzy nimi nazywamy **współczynnikiem żyromagnetycznym jądra**  $I$ ,  $\gamma_I$ :

$$\boldsymbol{\mu}_I = \gamma_I \mathbf{I} \quad (4)$$

<sup>2</sup>Dla elektronu póki co nie jest znana struktura wewnętrzna, poza tym przy niewielkich rozmiarach elektronu hipotetyczne cząstki musiałyby orbitować z prędkością większą od prędkości światła

<sup>3</sup>Spin jest w istocie powiązany ze szczególną teorią względności, pojawia się w konsekwencji równania Diraca (1928) w relatywistycznej mechanice kwantowej

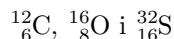
<sup>4</sup>Manifestacją spinu w makroświecie jest np. ferromagnetyzm i paramagnetyzm. Przeczytaj też o doświadczeniu Einsteina-de Hassa (1915)

<sup>5</sup>często (żargonowo) używa się słowa spin także na określenie spinowej liczby kwantowej, mówiąc np. że cząstka ma spin  $1/2$ .

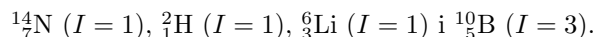
<sup>6</sup>poza spinowymi, sumują się też orbitalne momenty pędu nukleonów

Wartości współczynników żyromagnetycznych jąder są charakterystyczne dla poszczególnych izotopów. Mogą być dodatnie lub ujemne, a w praktyce wyznacza się je eksperymentalnie. Oczywiście, im większy współczynnik żyromagnetyczny, tym „silniejsze” zjawisko NMR.

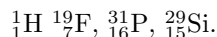
Nie wszystkie jądra posiadają **niezerowy moment pędu** (i moment magnetyczny) i wykazują zjawisko NMR. Do przewidywania wypadkowego spinu przydatny jest najprostszy powłokowy model jądra, analogiczny do modelu powłok elektronowych atomu wodoropodobnego. Protony i neutrony, jako różne cząstki, zajmują niezależne poziomy energetyczne, obowiązuje także zakaz Pauliego. W efekcie, jądra o parzystej liczbie protonów i neutronów (**izotopy parzysto-parzyste**) mają sparowane wszystkie nukleony i wypadkowy spin równy 0. Ze względu na stabilność, izotopy niemagnetyczne są rozpowszechnione w przyrodzie, a przykłady to (*na ćwiczenie obowiązują po 2 przykłady z list poniżej*):



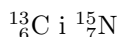
Z kolei jądra **nieparzysto-nieparzyste** mają niesparowane zarówno proton(y) jak i neutron(y), wobec czego mają całkowitą jądrową liczbę spinową  $I$ . Znane są stabilne izotopy o  $I = 1, 3, 4, 5, 6, 7$ , a przykłady najbardziej rozpowszechnionych izotopów tego typu to:



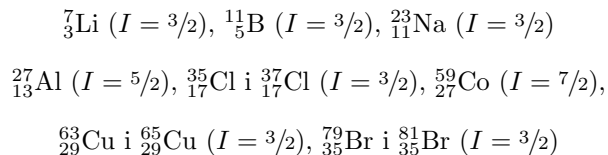
W przyrodzie jest też wiele izotopów **parzysto-nieparzystych** albo **nieparzysto-parzystych**, które mają zupełnie sparowane albo neutrony albo protony, wobec czego mają spin *połówkowy*. Najważniejsze izotopy dla NMR to te o spinie  $I = 1/2$ . Przykłady to:



Ważne dla badań biocząsteczek i cząsteczek organicznych są także mało rozpowszechnione izotopy (również o spinie  $1/2$ ):



Jądra parzysto-nieparzyste i nieparzysto-parzyste mogą mieć też spin połówkowy  $I > 1$ , na przykład:



### Kryteria użyteczności NMR dla danego jądra

Techniką NMR najprościej jest badać jądra o **liczbie spinowej**  $I = 1/2$ . Jądra o  $I > 1/2$  dają widma o niższej czułości i rozdzielczości.<sup>7</sup> Pożądane jest, aby jądro miało **duży współczynnik żyromagnetyczny** (co do wartości bezwzględnej). Stabilnym izotopem o najwyższym współczynniku jest  ${}^1_1\text{H}$ . Ponadto cząsteczka albo mieszanina powinny zawierać odpowiednio dużo jąder danego izotopu, tj. jego duże stężenie (co najmniej rzędu  $\mu\text{M}$  dla  ${}^1_1\text{H}$  NMR). Dlatego ogromne znaczenie ma również **rozpowszechnienie izotopu**, przykładowo powszechność występowania  ${}^1_1\text{H}$  (99,9885%) decyduje o łatwości pomiarów NMR jąder wodoru. Niska zawartość magnetycznego izotopu  ${}^{13}_6\text{C}$  (1,07%) stanowi pewną trudność w detekcji tego jądra, ale bardzo upraszcza widma  ${}^1_1\text{H}$  ponieważ niemal 99% jąder  ${}^1_1\text{H}$  połączonych jest z niemagnetycznym jądrem  ${}^{12}_6\text{C}$ . Powyższe właściwości (liczbę spinową, współczynnik żyromagnetyczny, rozpowszechnienie) można z łatwością znaleźć w odpowiednich tabelach [4].

<sup>7</sup> Jest to spowodowane szybkim zanikiem ich sygnału, którego przyczyną jest sprzężenie między elektrycznym momentem kwadrupolowym takich jąder, a gradientem pola elektrycznego elektronów

## Przypomnienie: Kwantowanie momentu pędu

Moment pędu jądra  $I$  ma takie same własności jak znany z kursu Chemii Kwantowej moment orbitalny  $L$ .<sup>8</sup> Przypomnijmy, że jego długość to:<sup>9</sup>

$$|I| = \sqrt{I(I+1)}\hbar, \quad (5)$$

jest charakterystyczna dla danego izotopu i określona wyłącznie przez **spinową liczbą kwantową**  $I$ .<sup>10</sup> Kwantowaniu podlega także rzut momentu pędu na wybraną oś (przykładowo oś  $z$ ):

$$I_z = m_I \hbar \quad (6)$$

gdzie  $m_I$  nazywamy **magnetyczną spinową liczbą kwantową**, przyjmującą wartości spośród  $2I+1$  możliwych:

$$m_I = -I, -I+1, \dots, I-1, I \quad (7)$$

Przykładowo, jądro o spinie  $I = 1/2$  przyjmuje 2 wartości  $m_I = -1/2$  i  $+1/2$ , natomiast jądro o  $I = 3/2$  może mieć 4 wartości  $m_I = -3/2, -1/2, +1/2, +3/2$ .

Zauważmy, że długość spinu jest zawsze większa (nigdy równa) rzutowi na wybraną oś ( $\sqrt{I(I+1)} > I$ ), zatem pozostałe składowe muszą być niezerowe. Spin nie może być więc równoległy do wyróżnionej osi  $z$ . Wartość pozostałych składowych spinu ( $x$  oraz  $y$ ) jest nieokreślona, przynajmniej do momentu próby ich pomiaru.<sup>11</sup> Daną wartość liczby  $m_I$  możemy utożsamić z orientacją spinu względem wyróżnionego kierunku.

Przypadek liczby spinowej  $I = 1/2$  jest bardzo ważny dla NMR, dlatego wprowadza się specjalną notację. Stany o dobrze określonym rzucie na oś  $z$ <sup>12</sup> oznaczamy jako  $|\alpha\rangle$  oraz  $|\beta\rangle$  (często pomija się też nawiasy  $\rangle$ ):

$$\begin{aligned} I_z &= +1/2 \hbar & \text{dla } \alpha \text{ (inaczej : } \uparrow \text{)} \\ I_z &= -1/2 \hbar & \text{dla } \beta \text{ (inaczej : } \downarrow \text{)} \end{aligned}$$

Zauważmy, że popularna notacja  $\uparrow$  i  $\downarrow$  odnosi się wyłącznie do rzutu spinu na wyróżniony kierunek ( $z$ ) i nie oznacza orientacji całego wektora spinu („równoległej” bądź ani „antyrównoległej” do wyróżnionego kierunku). Dla stanów  $\uparrow$  i  $\downarrow$  wartość oczekiwana rzutu na osie  $x$  oraz  $y$  wynosi 0.

## Kwantowy moment magnetyczny w polu B

Przyjmijmy, że moment magnetyczny (jądro) umieszczamy w polu magnetycznym o kierunku zgodnym z osią  $z$  ( $B = B_z$ ). Zgodnie z klasycznym równaniem (2) dostajemy energię oddziaływania:

$$E = -\mu_z B$$

Kwantowanie rzutu spinowego momentu pędu pociąga za sobą kwantowanie rzutu momentu magnetycznego na wybraną oś (zgodnie z równaniem (4) te dwie wielkości są do siebie proporcjonalne). W konsekwencji skwantowana jest również energia (łącznie  $2I+1$  poziomów).<sup>13</sup> Podstawiając  $\mu_z$  z równań (4) i (6) dostajemy następujące poziomy energetyczne:

$$E_{m_I} = -\hbar \gamma_I m_I B \quad (8)$$

<sup>8</sup>poza dopuszczeniem połówkowych wartości liczby kwantowej  $I$

<sup>9</sup> $\hbar$  to zredukowana stała Plancka:  $\hbar = h/(2\pi)$

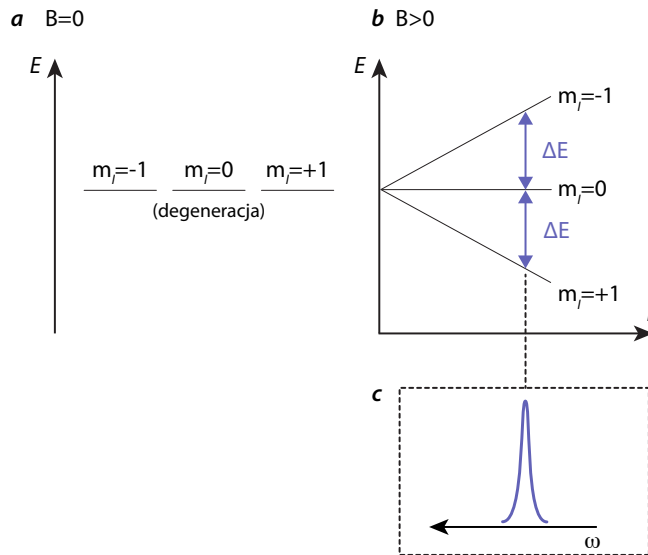
<sup>10</sup>uwaga: podawane dla danego izotopu spin i czynnik żyromagnetyczny dotyczą stanu podstawowego jądra. W stanie wzbudzonym mogą się różnić

<sup>11</sup>dla stanów własnych operatora rzutu na oś  $z$ . Możliwe są stany własne operatora rzutu na oś  $x$  lub  $y$ , o dobrze określonym rzucie na te osi, a nieokreślonym rzucie na oś  $z$

<sup>12</sup>Cząstka o  $S = 1/2$  może być albo w stanie  $|\alpha\rangle$  lub  $|\beta\rangle$ , albo w ich superpozycji. W ostatnim przypadku rzut spinu na oś  $z$  nie jest dobrze określony, tzn. dopiero w momencie pomiaru z określonym prawdopodobieństwem przyjmie jedną z wartości  $\pm 1/2\hbar$ .

<sup>13</sup>w języku mechaniki kwantowej: Stany własne operatora rzutu spinu na wybraną oś mają dobrze określoną energię, tzn. są także stanami własnymi operatora energii (hamiltonianu).

Liczba poziomów wynosi  $2I + 1$ , a ich rozszczepienie (różnica energii) rośnie liniowo z indukcją pola magnetycznego  $B$  (Rys. 1a,b). Energię oddziaływania jądra z polem  $B$  nazywamy **energią Zeemana**.



**Rysunek 1:** Energie jądrowych poziomów spinowych dla przykładu  $I = 1$ : (a) w nieobecności pola  $B$  (degeneracja poziomów), (b) ze wzrostem pola  $B$ . (c) Ponieważ poziomy są równoodległe a przejścia NMR mogą zachodzić jedynie pomiędzy sąsiednimi poziomami ( $\Delta m_I = \pm 1$ ), przy danej indukcji pola  $B$  rezonans NMR obserwujemy dla określonej (jednej) częstości promieniowania  $\omega$ .

## Rezonans magnetyczny

Jak wynika z równania (8), różnica energii między dostępnymi poziomami energetycznymi wynosi:

$$\Delta E = \hbar \gamma_I B |\Delta m_I| \quad (9)$$

Aby doszło do przejścia NMR, zmiana magnetycznej spinowej liczby kwantowej jądra musi być równa  $\pm 1$  (**reguła wyboru**)<sup>14</sup>

$$\boxed{\Delta m_I = \pm 1} \quad (10)$$

W efekcie, dozwolone są przejścia pomiędzy poziomami o następującej różnicy energii (Rys. 1c):<sup>15</sup>

$$\Delta E = \hbar \gamma_I B \quad (11)$$

Przyrównując powyższą energię do energii fotonu<sup>16</sup> ( $E = h\nu = \hbar\omega$ ), uzyskujemy **warunek rezonansu**:

$$\hbar\omega = \hbar\gamma_I B$$

Stąd częstość pola elektromagnetycznego powodującego przejście NMR jest równa:

$$\boxed{\omega = \gamma_I B} \quad (12)$$

W silnym polu magnetycznym współczesnych spektrometrów NMR (o indukcji pola magnetycznego od 7 do 28,2 T) częstotliwości przejść dla jąder  $^1\text{H}$  wynoszą od 300 do 1200 MHz. Ten przedział częstotliwości należy do zakresu fal radiowych ( $\lambda \approx 1$  m). Przypomnijmy, że  $\lambda\nu = c$  oraz  $\omega = 2\pi\nu$ .

<sup>14</sup>wynika ona z zasady zachowania momentu pędu, ponieważ kwant pola elektromagnetycznego (foton) jest obdarzony spinem ( $S = 1$ )

<sup>15</sup>w przedstawionym rozumowaniu przejście NMR utożsamiliśmy z procesem  $\alpha \rightarrow \beta$ . Jest to uproszczenie. W rzeczywistości zmienne pole elektromagnetyczne powoduje ewolucję stanów spinowych, które mogą być w ogólności superpozycją stanów  $\alpha$  i  $\beta$ .

<sup>16</sup>uwaga: rezonans w NMR zachodzi NIEpromieniście, bez absorpcji/emisji fotonu, nie obserwuje się tu fali elektromagnetycznej. Mimo to, wyobrażanie sobie przejść NMR w ten sposób prowadzi do poprawnych wniosków.

## Ekranowanie i przesunięcie chemiczne

Warunek rezonansu (12) sugeruje, że częstości jąder danego izotopu w danym zewnętrznym polu  $B$  są jednakowe (Rys. 1c). Odkrycie dokonane przez Warrena Proctora i Fuchuna Yu (1950) na próbce  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  pokazało jednak, że zależą one silnie od otoczenia chemicznego, przez co stanowią dla chemików niezwykle ważny parametr strukturalny. Spiny jądrowe stają się bowiem mikrosondami, monitorującymi wewnętrzne pola magnetyczne w cząsteczce.

Zewnętrzne pole magnetyczne (dla odróżnienia oznaczymy jako  $B_0$ ) zaburza (w nieznacznym stopniu) ruch elektronów. Struktura elektronowa dostosowuje się, przez co nawet elektrony pierwotnie opisane orbitalami typu  $s$  (tj. o zerowym orbitalnym momencie pędu) nabierają ruchu orbitalnego. Generuje to przeciwstawne do  $B_0$  pole indukowane  $B_{\text{ind}}$ , a zjawisko nazywamy **ekranowaniem**. W cząsteczkach (i atomach) jądra znajdują się zatem w polu efektywnym:

$$B = B_0 + B_{\text{ind}} \quad (13)$$

Wielkość pola indukowanego jest zależna od orientacji cząsteczki względem pola  $B_0$ . Szczęśliwie, w cieczech izotropowych i gazach opis upraszcza się w wyniku szybkiej i przypadkowej reorientacji cząsteczek względem kierunku pola  $B_0$ . Obserwuje się uśrednioną wartość ekranowania,<sup>17</sup> zwaną **stałą ekranowania**  $\sigma$  (skalar, wielkość bezwymiarowa). Wobec tego zmodyfikowany o ekranowanie warunek rezonansu (częstość w NMR) brzmi:

$$\omega = \gamma_{\text{I}}(1 - \sigma)B_0 \quad (14)$$

Stałą ekranowania  $\sigma$  można także zdefiniować jako względną zmianę indukcji pola magnetycznego:

$$\sigma = \frac{B_0 - B}{B_0} \quad (15)$$

Jądra bardziej ekranowane (duża stała  $\sigma$ ), wykazują rezonans przy niższych częstościach i *vice versa*. Należy podkreślić, że typowo stałe ekranowania są niewielkie co do wartości,  $\sigma \ll 1$  (np. dla  $^1\text{H}$  wartości  $\sigma$  są rzędu  $10^{-6}$ ).

Eksperymentalne wyznaczenie bezwzględnych stałych ekranowania nie jest w praktyce możliwe. Zamiast tego, częstości jąder porównuje się z częstością próbki wzorcowej ( $\omega_{\text{ref}}$ ), np. tetrametylosilanu (TMS,  $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$ ) dla jąder  $^1\text{H}$  i  $^{13}\text{C}$ . Zdefiniowano więc względną **skalę przesunięć chemicznych**:

$$\delta = \frac{\omega - \omega_{\text{ref}}}{\omega_{\text{ref}}} \quad (16)$$

Przesunięcie chemiczne, podobnie jak stała ekranowania, jest wielkością charakterystyczną dla jądra w danej cząsteczce. Nie zależy ono od indukcji pola magnetycznego  $B_0$ , zatem przesunięcia chemiczne są jednakowe na różnych spektrometrach. Przesunięcie chemiczne może być dodatnie albo ujemne, ponieważ jest wyrażone w odniesieniu do wybranej substancji wzorcowej (do stałej ekranowania wzorca  $\sigma_{\text{ref}}$ ):

$$\delta = \frac{\gamma_{\text{I}}(1 - \sigma)B_0 - \gamma_{\text{I}}(1 - \sigma_{\text{ref}})B_0}{\gamma_{\text{I}}(1 - \sigma_{\text{ref}})B_0} = \frac{\sigma_{\text{ref}} - \sigma}{1 - \sigma_{\text{ref}}} \approx \sigma_{\text{ref}} - \sigma \quad (17)$$

Co więcej, dla danego jądra można stosować więcej niż jedną substancję wzorcową, a wybór jednej z nich może być podyktowany jedynie względami praktycznymi, np. rozpuszczalnością. Stąd dla  $^1\text{H}$  używamy TMS w rozpuszczalnikach niepolarnych oraz 2,2-dimetylo-2-silapentano-5-sulfonianu sodu (DSS,  $(\text{CH}_3)_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{SO}_3^- \text{Na}^+$ ) w  $\text{H}_2\text{O}$ . Podając przesunięcie  $\delta$  należy wobec tego zawsze wskazać substancję odniesienia. Z uwagi na niewielkie wartości przesunięcia  $\delta$  wyrażamy w ppm (*parts per million*), tj. po pomnożeniu wartości ze wzoru (16) przez  $10^6$ .

Wartości typowych przesunięć  $^1\text{H}$  wynoszą od 0 do 12 ppm (względem TMS). Zakres przesunięć dla cięższych jąder jest znacznie większy, ponieważ mają one bardziej polaryzowalne otoczenie elektronowe

<sup>17</sup>ściślej: jest to  $\frac{1}{3}$  śladu tzw. tensora ekranowania, równa średniej arytmetycznej jego wyrazów diagonalnych

- łatwiej dostępne energetycznie orbitale (cząsteczkowe) o niezerowym momencie pędu (z udziałem orbitali  $p$ ,  $d$ ,  $f$ ). Przykładowo, zakres  $\delta$  dla  $^{13}\text{C}$  to ok. 0–250 ppm, 0–950 ppm dla  $^{15}\text{N}$ ,  $^{31}\text{P}$  od -300 do 250 ppm, dla  $^{195}\text{Pt}$  od -6500 do 200 ppm.<sup>18</sup>

Przesunięcia chemiczne są podstawowym parametrem widma NMR, unikalnego dla danej substancji (w danych warunkach np. temperatury i rozpuszczalnika). Przypisanie sygnałów w widmach do konkretnych jąder jest niezwykle ważne dla potwierdzenia struktury, ale jednoznaczne tylko w prostych przypadkach. Łatwodostępne tabele zakresów przesunięć chemicznych są użyteczne jedynie w ograniczonym zakresie, raczej do identyfikacji rodzaju grupy funkcyjnej (np.  $\delta \approx 6 - 7$  ppm dla aromatycznych  $^1\text{H}$ , albo  $\delta \approx 200-220$  ppm dla  $^{13}\text{C}$  w grupie CO ketonów). Dla większej pewności przypisanie potwierdza się za pomocą widm korelacyjnych (następne ćwiczenie na Pracowni) lub obliczeń kwantowo-mechanicznych.

## Równocенność chemiczna jąder

Dla chemika kluczowa jest umiejętność przewidywania liczby linii jakie powinny pojawić się w widmie NMR danego związku. W tym celu korzystamy z pojęcia **równocенności chemicznej** jąder, która wynika albo z symetrii związku, albo z dozwolonych przekształceń konformacyjnych.

*Jądra równocenne chemicznie mają identyczne otoczenie elektronowe, a zatem identyczne przesunięcie chemiczne.*

Warunkiem równocенności jest istnienie elementu symetrii łączącego dane jądra. Jest to np. oś 3-krotna w chlorometanie ( $\text{CH}_3\text{Cl}$ ) (Rys. 2a), płaszczyzna symetrii w 1,1-difluoroetenie (Rys. 2b), oś 6-krotna w benzenie (Rys. 2c) czy płaszczyzna symetrii w 1,2-dichlorobenzenie (Rys. 2d).

Natomiast protony<sup>19</sup> w grupach  $\text{CH}_3$  większości związków nie są formalnie równocenne (np. etanolu, Rys. 2e), ale szybka rotacja wokół wiązania C–C doprowadza do uśrednienia w czasie otoczenia chemicznego każdego z jąder  $^1\text{H}$ .

W etanolu (Rys. 2e) oba protony metylenowe ( $\text{CH}_2$ ) można powiązać płaszczyzną symetrii. Jednak w związkach zawierających centra chiralne (ale nie tylko!) protony grup  $\text{CH}_2$  nie są równocenne chemicznie (nazywamy je wówczas **diastereotopowymi**). Nie istnieje bowiem element symetrii wymieniający protony takiej grupy, czego przykłady znajdujemy w naturalnych aminokwasach (Rys. 2f,h). Podobna uwaga dotyczy protonów różnych grup metyloowych w walinie (lub leucynie) (Rys. 2g,i), które także nie są równocenne, a ich przesunięcia chemiczne  $^1\text{H}$  mogą się znacznie różnić!

Zauważmy, że pojęcie równocенności chemicznej nie dotyczy jedynie spektroskopii NMR. Równocенność oznacza przykładowo, że szybkości reakcji substytucji elektrofilowej w obu pozycjach *ortho*- w toluenie są jednakowe.

## Sprzężenia spinowo-spinowe

Jądrowe dipolowe momenty magnetyczne oddziałują nie tylko z polem  $\mathbf{B}$ , lecz także wzajemnie, na dwa sposoby: przez przestrzeń (bezpośrednio) i poprzez elektrony (pośrednio).

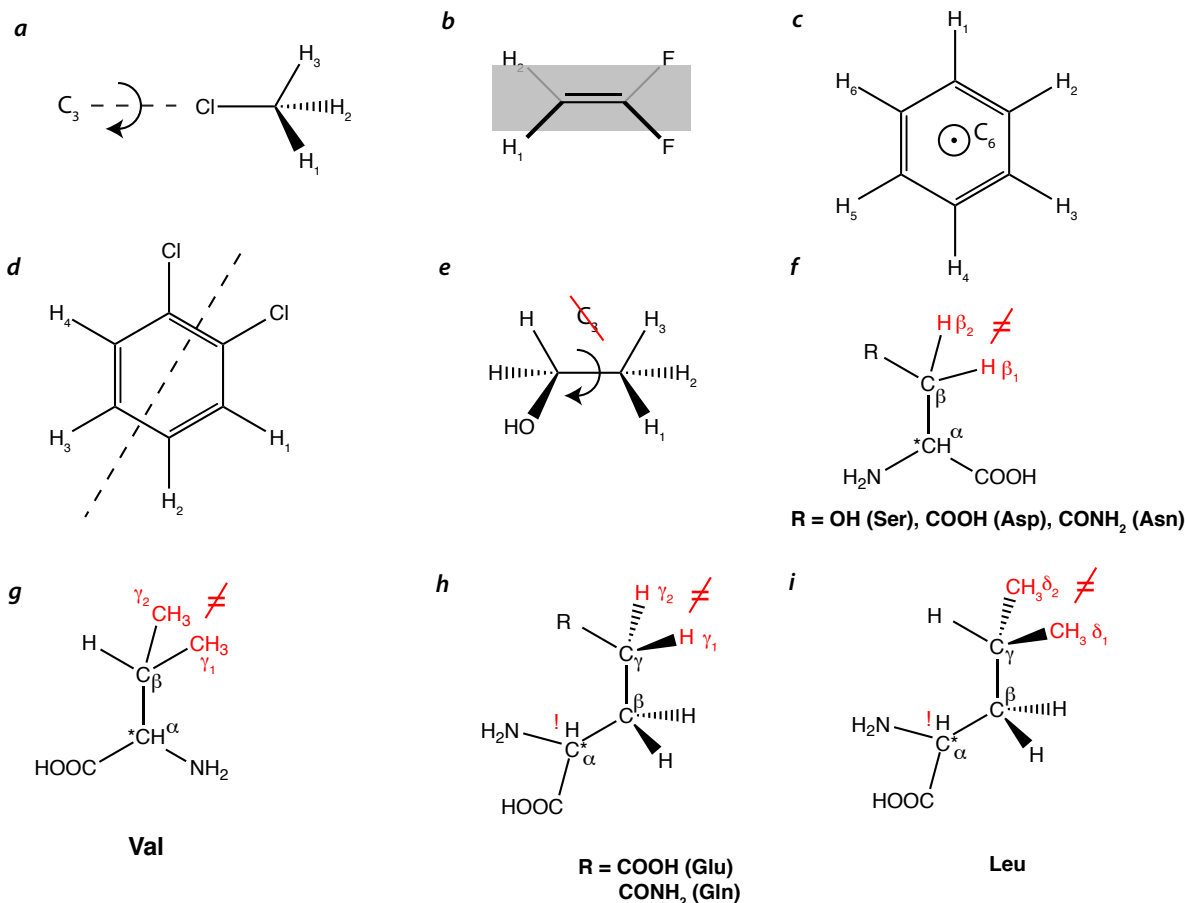
### Sprzężenie dipolowe

Oddziaływanie przez przestrzeń jest klasycznym, znanym z kursu Fizyki, oddziaływaniem dwóch dipoli magnetycznych (np. magnesów sztabkowych). Energia oddziaływania dipol-dipol (DD) jest niewielka w porównaniu do oddziaływania z polem  $\mathbf{B}_0$  (Zeemana). Np. dla pary protonów  $E^{\text{DD}}$  wyrażona w skali częstotliwości<sup>20</sup> sięga kilkudziesięciu – kilkuset kHz (kiloherców), zależnie od odległości, w porównaniu do setek MHz dla oddziaływania Zeemana.

<sup>18</sup>względem odpowiednio TMS, ciekłego  $\text{NH}_3$ , 85%  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{PtCl}_6$

<sup>19</sup>W żargonie NMR jądra wodoru nazywamy niemal zawsze protonami

<sup>20</sup>tj. podzielona przez  $h$

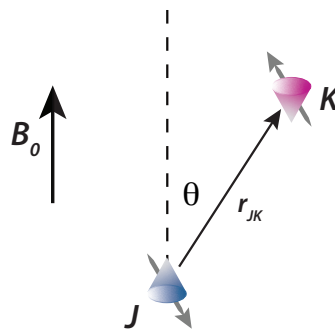


**Rysunek 2:** Wpływ symetrii cząsteczek na równocенność chemiczną jąder <sup>1</sup>H na przykładzie (a) chlorometanu, (b) 1,1-difluoroetenu, (c) benzenu, (d) 1,2-dichlorobenzenu, (e) etanolu oraz (f-i) naturalnych aminokwasów zawierających centra chiralności (oznaczone gwiazdką). Płaszczyznę symetrii w (b) oznaczono szarym prostokątem, natomiast płaszczyzna rysunku w (h) oraz (i), zawierająca wiązania R-C<sub>γ</sub>, C<sub>γ</sub>-C<sub>β</sub> oraz C<sub>β</sub>-C<sub>α</sub>, nie jest płaszczyzną symetrii z powodu centrum chiralności na atomie C<sub>α</sub> (wyróżniono poprzez „!”).

Co najistotniejsze, dla pary jąder *I* i *K* w polu magnetycznym **B**<sub>0</sub> energia oddziaływania dipol-dipol (DD) zależy m.in. od kąta  $\theta$  między wektorem międzyjądrowym  $r_{JK}$  a kierunkiem pola **B**<sub>0</sub> (Rys. 3). W cieczach izotropowych szybka rotacja cząsteczek powoduje uśrednienie energii bezpośredniego oddziaływania dipolowego do zera (nawiasy  $\langle \rangle$  oznaczają uśrednienie po czasie):

$$E_{IK}^{DD} \propto \langle 3 \cos^2 \theta - 1 \rangle = 0. \quad (18)$$

W efekcie, **sprzężeń DD nie obserwuje się w widmach NMR w cieczy**, za wyjątkiem wpływu na szerokości linii (oraz szybkość procesów dochodzenia układu do równowagi, tzw. procesy relaksacji, wspomniane poniżej na str. 17).



**Rysunek 3:** Oddziaływanie dipol-dipol dla jądrowych momentów magnetycznych. Ich przykładową orientację względem pola **B** (składową || **B**) przedstawiono symbolicznie strzałkami.



## Sprężenie skalarne

Oddziaływanie spinów jądrowych za pośrednictwem elektronów nazywamy **sprężeniem skalarnym**. Jakościowo tłumaczymy je odwołując się do mechanizmu kontaktowego Fermiego, który zachodzi, gdy spiny elektronu i jądra znajdują się w tym samym miejscu. W opisie kwantowomechanicznym wymagamy, żeby elektron miał niezerowe prawdopodobieństwo przebywania w obszarze jądra (o średnicy rzędu  $10^{-15}$  m). Jest to możliwe tylko, gdy funkcja falowa opisująca elektron ma udział orbitalu  $s$  (zerowy moment pędu). Aby „przenieść” sprężenie, musi to być oczywiście elektron uczestniczący w wiązaniu chemicznym pomiędzy atomami danej pary jąder. Wielkość sprężenia jest zależna np. od hybrydyzacji orbitalu opisującego ten elektron (udział orbitalu  $s$  jest różny dla  $sp$ ,  $sp^2$  lub  $sp^3$ ). Sprężenie przez więcej niż jedno wiązanie może być przenoszone przez pośredni atom o niemagnetycznym jądrze – istotna jest tylko jego struktura elektronowa.

Sprężenie skalarne jest zależne od orientacji, ale w odróżnieniu od oddziaływania bezpośredniego, *nie uśrednia się do zera* przy szybkiej izotropowej rotacji i ujawnia się w widmach NMR w postaci rozszczepień linii.

Energia sprężenia skalarnego jest o kilka rzędów wielkości mniejsza niż sprężenia dipolowego. Zależy od wielu czynników, m. in.:

- liczby wiązań pomiędzy jądrami,
- współczynników żyromagnetycznych sprzężonych jąder,
- rzędowości wiązań, przez które przenoszone jest sprężenie (rzędowość wpływa na udział orbitalu  $s$  dla elektronów pośredniczących).

W pierwszym przybliżeniu nie zależy ona od pola zewnętrznego  $B_0$ . Zazwyczaj w nasyconych związkach organicznych sprężenie  $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$  obserwuje się, jeżeli protony są oddalone nie więcej niż o 3 wiązania pojedyncze.<sup>21</sup>

Energię oddziaływania skalarnego podajemy jako **stałą sprężenia** (oznaczenie:  $J$ ) o wymiarze częstotliwości (Hz, herc), tj. po podzieleniu wartości energii (w dżulach) przez stałą Plancka  $h$ . Typowe wartości sprężeń podane są w Tabeli 1.

**Tabela 1:** Typowe wartości stałych sprężeń w nasyconych związkach organicznych

Sprężone jądra	L. wiązań	Symbol	Wartość, Hz
$^1\text{H}$ , $^1\text{H}$ (wycinalne)	3	$^3J_{\text{HH}}$	$-1 \dots +14$
$^1\text{H}$ , $^1\text{H}$ (geminalne)	2	$^2J_{\text{HH}}$	$-14 \dots -12$
$^{13}\text{C}$ , $^1\text{H}$	1	$^1J_{\text{CH}}$	$120 \dots 220$
$^{13}\text{C}$ , $^{13}\text{C}$	1	$^1J_{\text{CC}}$	$35 \dots 55$

## Struktura subtelną

Efektom sprężeń skalarnych jest rozszczepienie linii widmowych: zamiast pojedynczych linii rezonansowych obserwujemy tzw. multiplety. Ich nazewnictwo dla typowych przypadków podaje Tabela 2. Liczba linii  $P_i$  w sygnale jądra  $i$  (multipletowość) zależy od liczby  $n_j$  równocennych jąder (nazwijmy je  $j$ ) sprzężonych z jądrem  $i$ , oraz ich liczby spinowej  $I_j$ :

$$P_i = 2n_j I_j + 1 \quad (19)$$

Przykładowo sygnał pewnego jądra  $i$  sprzężonego z 3 protonami grupy  $\text{CH}_3$  ( $n_j = 3$ ,  $I_j = 1/2$ ) jest rozszczepiony na  $P_i = 2 \cdot 3 \cdot 1/2 + 1 = 4$  linie, czyli jest kwartetem. Ponadto odległości pomiędzy

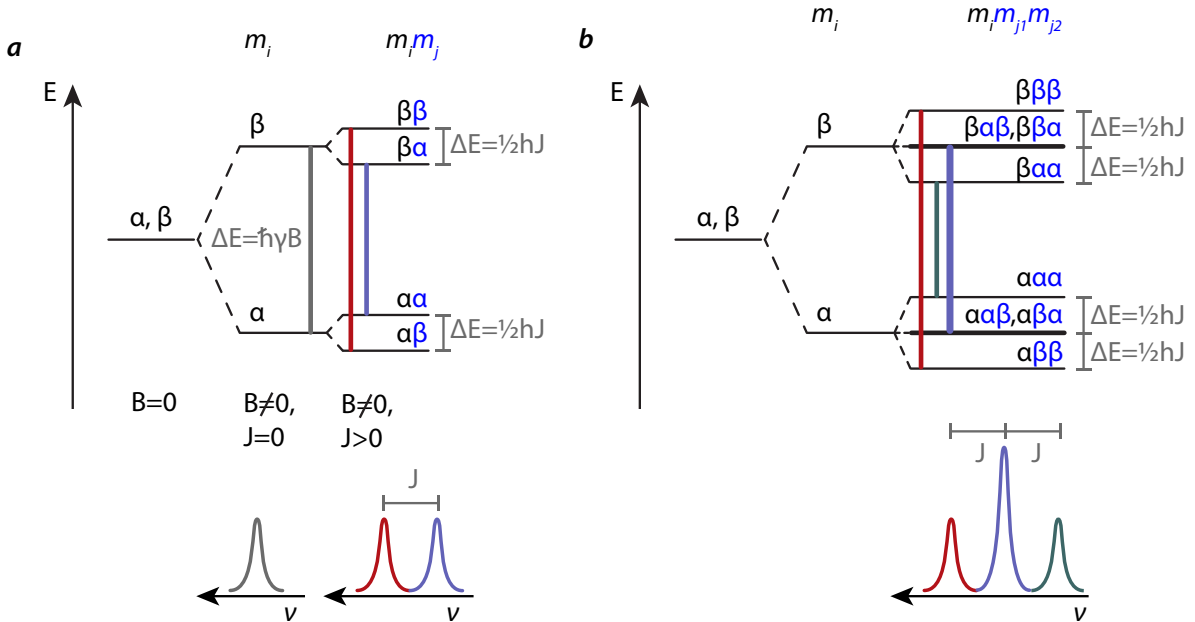
<sup>21</sup>Sprężenia przez więcej wiązań (rekord to 9) obserwuje się zazwyczaj w układach wiązań wielokrotnych, pierścieniach aromatycznych lub w układach o usztywnionej geometrii wiązań C-C (braku swobodnej rotacji)

sąsiednimi liniami rezonansowymi (wyrażone w Hz) są równe stałej sprzężenia  $J$ . Stałe sprzężenia nie zależą od indukcji pola  $B_0$ , dlatego odległości między liniami multipletu nie powinno się odczytywać w skali  $\delta$  (w ppm).

**Tabela 2:** Nomenklatura struktury multipletowej sygnałów

Liczba składowych	Nazwa
1	singlet
2	dublet
3	tryplet
4	kwartet
5	kwintet
6	sektet
7	septet
8	oktet

Zjawisko rozszczepienia linii na równoodległe składowe możemy wytłumaczyć odwołując się do schematów poziomych energetycznych (Rys. 4). W przypadku jednego ( $n_j = 1$ ) sprzężonego jądra  $j$



**Rysunek 4:** (a) Schemat rozszczepień poziomów spinowych w polu  $B$  z uwzględnieniem jednego jądra sprzężonego o  $I_j = 1/2$ . (b) Analogiczny schemat dla dwóch równocennych jąder sprzężonych ( $n_j = 2$ ), także o  $I_j = 1/2$ . Poniżej schematów przedstawiono postać multipletu. (Skala energii dla rozszczepień nie jest zachowana)

o  $I_j = 1/2$ , poziomy dla stanów  $\alpha$  i  $\beta$  jądra  $i$  rozszczepiają się o energię  $\Delta E = 1/2 hJ$ , mniejszą o czynnik  $10^6-10^9$  od rozszczepienia Zeemana ( $\Delta E = \hbar\gamma B$ ).

Dla liczb magnetycznych  $m_i = \pm 1/2$  oraz  $m_j = \pm 1/2$  mamy 4 poziomy energetyczne, a ich energia, po uwzględnieniu wkładu pochodzącego od sprzężenia skalarnego, jest równa:

$$E_{m_i, m_j} = -\gamma_i(1 - \sigma)B_0\hbar m_i + hJ m_i m_j, \quad (20)$$

Kluczowa jest obserwacja, iż podczas przejścia NMR zmienia się tylko stan *aktywnego* spinu  $i$ , natomiast stan spinowy sprzężonego jądra  $j$  nie zmienia się. Jest to rozszerzona reguła wyboru NMR:

$$\begin{aligned} \Delta m_i &= \pm 1 && \text{jądro aktywne} \\ \Delta m_j &= 0 && \text{jądro sprzężone} \end{aligned} \quad (21)$$

Dozwolone są więc tylko 2 przejścia między 4 stanami, mianowicie  $\alpha\beta \leftrightarrow \beta\beta$  oraz  $\alpha\alpha \leftrightarrow \beta\alpha$  (wytłuszczono stan jądra  $i$ ). Podstawiając regułę wyboru (21) do wzoru (20) otrzymujemy energię tych 2 przejść, zależącą od stanu sprzężonego jądra ( $m_j = 1/2$  lub  $-1/2$ ):

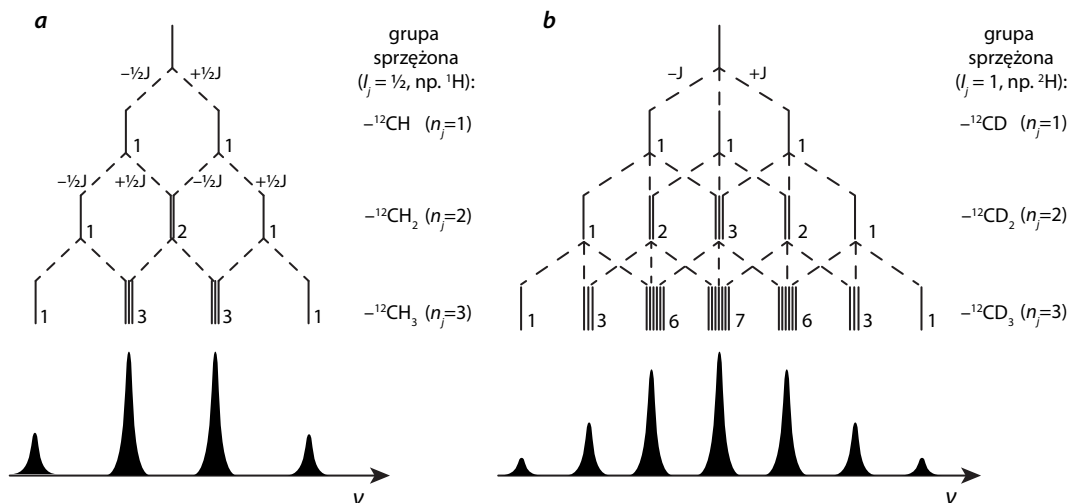
$$\Delta E_{m_j} = \hbar \gamma_i (1 - \sigma) B_0 - h J m_j \quad (22)$$

Powyższe energie różnią się o  $hJ$ , zatem w widmie zaobserwujemy dublet o rozszczepieniu  $J$  (w hercach) (Rys. 4a).

Z powyższego wzoru wynika też, że gdy jądro sprzężone  $j$  ma liczbę spinową  $I_j$ , następuje rozszczepienie na  $2I_j + 1$  linii. Zauważmy, że rozszczepione poziomy (różniące się tylko stanem jądra  $j$ ) mają podobną energię, a więc niemal jednakowe obsadzenie (szczegółowo rozważymy to później, na str. 20). W efekcie intensywności wszystkich  $2I_j + 1$  przejść (linii) są równe.

Rozważmy teraz przypadek, gdy jądro  $i$  jest sprzężone z dwoma równocennymi jądrami  $j$ . Jak pokazano na Rys. 4b, dostępnych jest 8 stanów spinowych, z tym że np. stany  $\beta\alpha\beta$  oraz  $\beta\beta\alpha$  mają równe energie (poziomy zdegenerowane). Zastosowanie tej samej reguły wyboru prowadzi do otrzymania 4 dozwolonych przejść, z tym że dwa przejścia mają równą energię ( $\Delta E = \hbar \gamma_i B$ ) i dają wkład do jednej, centralnej linii. Obserwujemy więc tryplet o względnych intensywnościach 1:2:1.

Przewidywanie struktury multipletowej dla większej liczby jąder sprzężonych  $j$  przeprowadza się analogicznie. Dla szybszego określenia względnych intensywności w multiplocie można skorzystać z tzw. trójkąta Pascala (Rys. 5). Wyrazy w danym rzędzie (intensywności linii) otrzymuje się poprzez sumę sąsiednich wyrazów z rzędu powyżej.



**Rysunek 5:** Schematy rozszczepień (trójkąt Pascala) w wyniku sprzężeń do kilku równocennych spinów o (a)  $I_j = 1/2$  oraz (b)  $I_j = 1$ . Poniżej schematów przedstawiono postać multipletu.

Na koniec zaznaczmy, iż powyższe rozumowanie dotyczące liczby składowych i względnych intensywności w multiplocie jest słuszne tylko dla **jąder słabo sprzężonych** – gdy spełniony jest warunek:

$$|\Delta\nu| \gg J \quad (23)$$

tj. gdy różnica częstotliwości przejść sprzężonych jąder  $i$  oraz  $j$ ,  $\Delta\nu = (\omega_i - \omega_j)/(2\pi)$ , dominuje nad ich stałą sprzężenia. W przeciwnym przypadku (tzw. silnego sprzężenia) szczegółową postać multipletu można przewidzieć jedynie na drodze obliczeń kwantowomechanicznych. Skomplikowane widmo układu silnie sprzężonego może ulec uproszczeniu w silniejszym polu  $B_0$ .<sup>22</sup>

<sup>22</sup>o ile jądra sprzężone są nierównocenne chemicznie

## Równocенność magnetyczna jąder

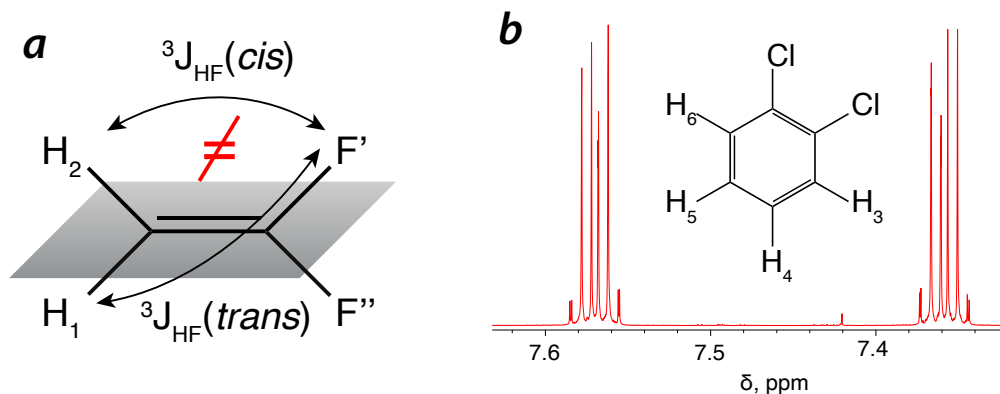
Aby przewidzieć postać widma NMR w obecności sprzężeń skalarnych, należy uwzględnić, które jądra są równocenne z punktu widzenia sprzężeń z pozostałymi jądrami. Jądra równocenne chemicznie, mimo jednakowych przesunięć chemicznych, mogą posiadać inną sieć sprzężeń, a więc także inną strukturę multipletową. Pełna równocенność jąder w NMR wymaga więc silniejszego warunku niż opisana równocенność chemiczna:

*Jądra równocenne magnetycznie muszą być równocenne chemicznie oraz mieć jednakowe sprzężenia skalarne ze wszystkimi pozostałymi jądrami w cząsteczce*

Przykładowo równocenne magnetycznie są protony w chlorometanie oraz benzenie (Rys. 2a,c). Sprzężenia skalarne pomiędzy jądrami równocennymi magnetycznie występują, ale nie powodują rozszczepienia ich linii. Fakt ten musimy w tym skrypcie przyjąć bez formalnego uzasadnienia, odsyłając do literatury [1, 3, 4].

Przykład nierównocенności magnetycznej jąder równocennych chemicznie znajdujemy w cząsteczce 1,1-difluoroetanu. Protony  $H_1$  i  $H_2$  są nierównocenne magnetycznie, ponieważ mają różne stałe sprzężenia z jądrami fluoru,  ${}^3J_{HF}(\text{trans}) \neq {}^3J_{HF}(\text{cis})$  (Rys. 6a). W efekcie, poza strukturą spowodowaną 2 sprzężeniami z jądrami  ${}^{19}\text{F}$ , pojawia się złożona struktura wynikająca ze sprzężenia  ${}^2J(H_1, H_2)$ .

Podobna sytuacja ma miejsce w 1,2-dichlorobenzenie. Ta nieskomplikowana i symetryczna cząsteczka daje zaskakująco skomplikowane widmo (Rys. 6b). Można je przewidzieć lub zinterpretować jedynie na drodze obliczeń kwantowomechanicznych.



**Rysunek 6:** (a) Przykład nierównocенności magnetycznej jąder  ${}^1\text{H}$ , które są równocenne chemicznie. Przyczyną zjawiska w 1,1-difluoroetanu są różne sprzężenia protonów  $H_1$  i  $H_2$  do każdego z jąder fluoru. (b) Widmo  ${}^1\text{H}$  1,2-dichlorobenzenu. Widoczne są dwa multiplety należące do nierównocennych magnetycznie protonów  $H_3$  &  $H_6$  oraz  $H_4$  &  $H_5$

Problem występowania silnego sprzężenia w powyższych przykładach jest bezpośrednio związany z wysoką symetrią cząsteczek (więc równocенnością chemiczną jąder sprzężonych). Widma takich związków nie ulegają znaczącemu uproszczeniu w silniejszym polu  $B_0$ .

## Analiza struktury multipletowej

Przedstawmy prosty przykład analizy struktury multipletowej. W butanionie wyróżnimy 3 rodzaje protonów równocennych chemicznie i magnetycznie:

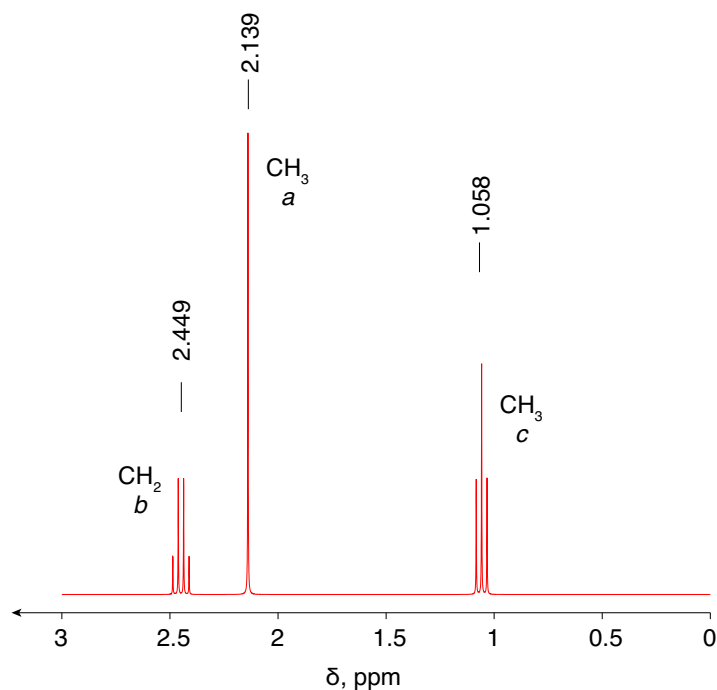


Ponieważ protony metylowe grupy  $Ha$  są równocenne magnetycznie, nie obserwujemy rozszczepienia pomiędzy protonami w obrębie tej grupy. Protony  $Ha$  są także oddalone o więcej niż 3 wiązania od

protonów  $H_b$ , więc przyjmujemy, iż nie sprzęgają się z zauważalną stałą sprzężenia. Zatem rezonans  $H_a$  jest singletem.

Natomiast protony metylowe  $H_c$  są rozszczepiane przez 2 równocenne protony  $H_b$  z jednakową stałą sprzężenia, co prowadzi do trypletu o względnych intensywnościach 1:2:1 (jak na Rys. 5a, drugi rząd trójkąta Pascala). Z kolei protony  $H_b$  są sprzężone z trzema równocennymi protonami  $H_c$ , co prowadzi do powstania kwartetu 1:3:3:1 (Rys. 5a, trzeci rząd trójkąta Pascala).

Widmo butanonu, przedstawione schematycznie na Rys. 7, można przypisać na podstawie analizy samej tylko struktury multipletowej. Widzimy więc, że sprzężenia skalarne uwidaczniające się jako rozszczepienia linii niosą cenną informację o topologii wiązań w cząsteczkach.



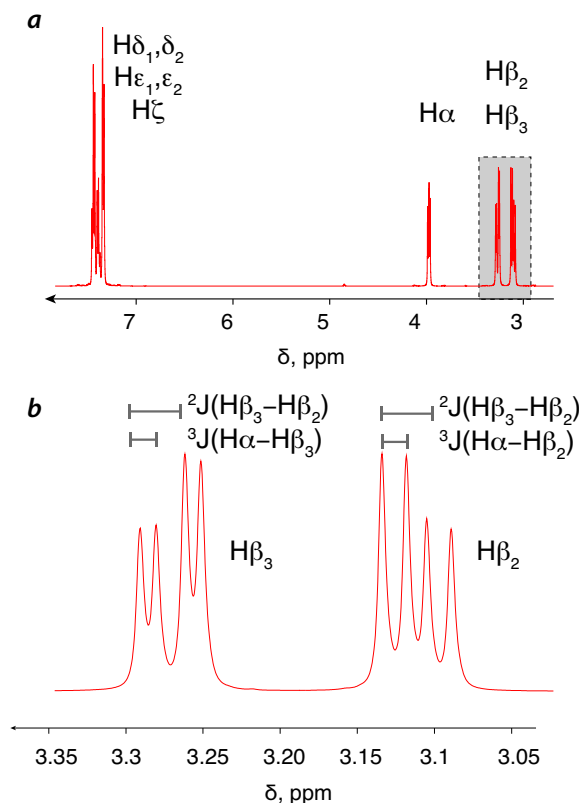
Rysunek 7: Uproszczone widmo  $^1H$  butanonu

Na koniec zauważmy, że w przypadku sprzężeń z dwiema nierównocennymi magnetycznie grupami jąder (o liczebności  $n_j$  oraz  $n_k$ ) obserwujemy niezależny efekt rozszczepień linii, tj. sumarycznie

$$P = (2n_j I_j + 1)(2n_k I_k + 1) \quad (24)$$

linii. Przykładem są diastereotopowe protony  $H_{\beta_2}$  i  $H_{\beta_3}$  fenyloalaniny, których sygnały mają postać dubletu dubletów na skutek sprzężenia (a) pomiędzy nierównocennymi chemicznie protonami  $\beta_2$  i  $\beta_3$  oraz (b) sprzężenia z protonem  $H_\alpha$  (Rys. 8).

W przypadku występowania sprzężeń z kilkoma grupami nierównocennych jąder, w sytuacji gdy stałe sprzężenia  $J$  są podobne, linie te nakrywają się, prowadząc do multipletu o nieoczywistej strukturze. Zdarza się też, że stałe sprzężenia z kilkoma nierównocennymi grupami jąder są praktycznie jednakowe. Wówczas multiplet zachowuje prostą strukturę przewidzianą trójkątem Pascala (Rys. 5) dla łącznej liczby jąder sprzężonych.



**Rysunek 8:** (a) Eksperymentalne widmo  $^1\text{H}$  fenylalaniny. (b) Powiększony obszar rezonansów  $\beta$ . Widoczne są dwa multiplety (protonów  $\text{H}\beta_2$  oraz  $\text{H}\beta_3$ ) o przybliżonej strukturze dubletu-dubletów (intensywności linii w każdym z tych multipletów odbiegają od spodziewanej relacji 1:1:1:1, ponieważ nie jest spełniony warunek słabego sprzężenia dla  $^2J(\text{H}\beta_2 - \text{H}\beta_3)$ ).

## Pomiar metodą impulsową i relaksacja jądrowa

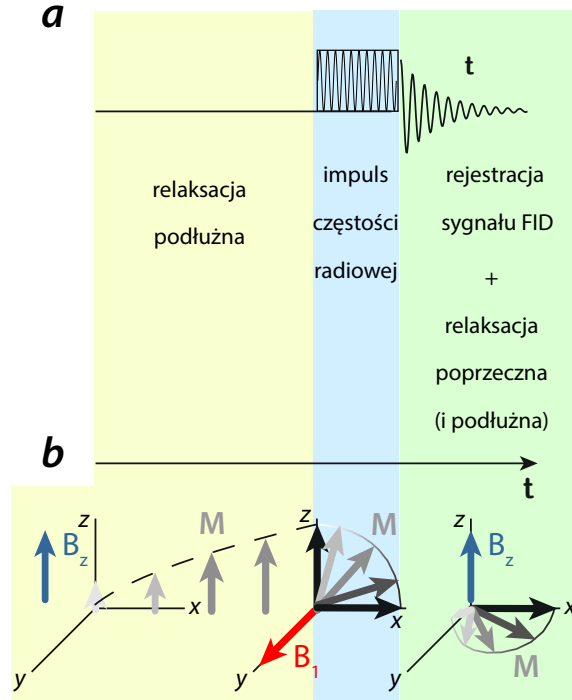
Współcześnie stosuje się pomiar widm NMR metodą impulsową, a schemat najprostszego eksperymentu, podzielonego na 3 etapy, przedstawia Rys. 9. Musimy tutaj wprowadzić pojęcie magnetyzacji, czyli wektorowej sumy momentów magnetycznych wszystkich spinów w próbce,  $\mathbf{M}$ :

$$\mathbf{M} = \sum_V \boldsymbol{\mu}_i$$

Podobnie możemy wprowadzić całkowity moment pędu wynikający z mikroskopowych (wewnętrznych) momentów pędu:

$$\mathbf{L} = \sum_V \mathbf{I}$$

W stanie równowagi magnetyzacja  $\mathbf{M}$  jest skierowana wzdłuż pola statycznego  $\mathbf{B}_0 = \mathbf{B}_z$ . W metodzie impulsowej stan próbki zakłócamy krótkim (rzędu mikrosekund) impulsem częstotliwości radiowej o indukcji  $B_1(t)$ , spolaryzowanym prostopadłe do pola  $\mathbf{B}_z$  (tutaj: wzdłuż osi  $y$ ), stopniowo odchyłając magnetyzację  $\mathbf{M}$  od osi  $z$ . W najprostszym eksperymencie NMR obrót magnetyzacji kończymy w płaszczyźnie prostopadłej do  $\mathbf{B}_z$ .



**Rysunek 9:** (a) Schemat blokowy prostego eksperymentu NMR metodą impulsową. Wyróżniamy 3 okresy: równowagowania (rzędu sekund), impulsu częstotliwości radiowej ( $\mu s$ ) oraz rejestracji i zaniku sygnału FID (od  $\mu s$  do  $s$ ). (b) Ewolucja w czasie wektora magnetyzacji.

### Precesja Larmora

Po ustaniu impulsu magnetyzacja  $\mathbf{M}$  podlega rotacji wokół  $\mathbf{B}_z$  z pewną częstotliwością. Aby to wyjaśnić, zauważmy, że magnetyzacja  $\mathbf{M}$  jako obiekt makroskopowy, podlega klasycznym prawom elektromagnetyzmu. Przypomnijmy raz jeszcze, że moment magnetyczny doznaje w polu  $\mathbf{B}$  momentu siły:

$$\boldsymbol{\tau} = \mathbf{M} \times \mathbf{B} \quad (25)$$

Z własności iloczynu wektorowego wiemy, że  $\boldsymbol{\tau} \perp \mathbf{B}$ , a także  $\boldsymbol{\tau} \perp \mathbf{M}$  (Rys. 10). II zasada dynamiki Newtona w ruchu obrotowym wiąże moment siły  $\boldsymbol{\tau}$  ze zmianą momentu pędu  $\mathbf{L}$ :

$$\boldsymbol{\tau} = \frac{d\mathbf{L}}{dt} \quad (26)$$

Ponieważ dla każdego mikroskopowego momentu magnetycznego mamy  $\boldsymbol{\mu} = \gamma \mathbf{I}$ , proporcjonalność zachodzi też dla ich sumy:

$$\mathbf{M} = \gamma \mathbf{L}$$

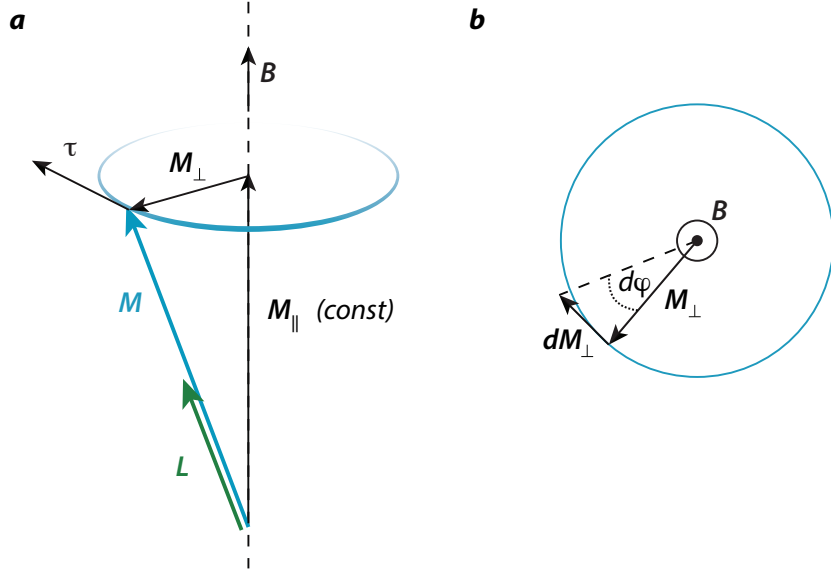
Podstawiając  $\mathbf{L}$  do równania (26) uzyskujemy:

$$\boldsymbol{\tau} = \frac{1}{\gamma} \frac{d\mathbf{M}}{dt}$$

Ostatecznie, łącząc z równaniem (25), otrzymujemy:

$$\frac{d\mathbf{M}}{dt} = \gamma \mathbf{M} \times \mathbf{B} \quad (27)$$

Jest to przykład równania precesji, w tym przypadku wektora  $\mathbf{M}$  wokół pola  $\mathbf{B}$ , ruchu analogicznego do wirującego bąka w polu grawitacyjnym.



**Rysunek 10:** (a) Ilustracja zjawiska precesji wektora magnetyzacji w polu  $\mathbf{B}$ . (b) widok z góry.

Dla wygody wektor magnetyzacji przedstawmy jako sumę 2 wektorów: składową prostopadłą (w płaszczyźnie  $xy$ ) i równoległą do pola  $\mathbf{B}$  (przyjmijmy, że  $\mathbf{B}$  jest wzdłuż kierunku  $z$ ):  $\mathbf{M} = \mathbf{M}_\perp + \mathbf{M}_\parallel$ , gdzie  $\mathbf{M}_\parallel = M_\parallel \hat{\mathbf{z}}$ . Po podstawieniu do (27):

$$\frac{d\mathbf{M}}{dt} = \gamma \mathbf{M}_\perp \times \mathbf{B} + \gamma \mathbf{M}_\parallel \times \mathbf{B} \quad (28)$$

Zauważmy od razu, że  $\mathbf{M}_\parallel \times \mathbf{B} = 0$  (ponieważ  $\mathbf{M}_\parallel$  i  $\mathbf{B}$  to wektory równoległe), a pierwszy człon,  $\gamma \mathbf{M}_\perp \times \mathbf{B}$ , nie zawiera składowej  $z$ . Powyższe równanie dla składowej  $M_\parallel$  można więc zapisać jako:

$$dM_\parallel = 0$$

czyli składowa  $M_\parallel$  nie zmienia się. Ostatecznie równanie (27) dla składowych  $\mathbf{M}$  prostopadłych do  $\mathbf{B}$  (składowe  $x, y$ ) przyjmuje postać:

$$\frac{d\mathbf{M}_\perp}{dt} = \gamma \mathbf{M}_\perp \times \mathbf{B} \quad (29)$$

skąd wiemy, że  $d\mathbf{M}_\perp$  jest prostopadły do wektora  $\mathbf{M}_\perp$ . Zatem nie zmienia się długość wektora  $\mathbf{M}_\perp$ , a jedynie jego kierunek. Jest to przykład równania ruchu po okręgu (w dwóch wymiarach:  $x, y$ , tj. płaszczyźnie prostopadłej do  $\mathbf{B}$ , Rys. 10b). Kąt  $d\varphi$ , o jaki  $\mathbf{M}_\perp$  obraca się w czasie  $dt$ , obliczamy z definicji (miara łukowa kąta):

$$d\varphi = \frac{dM_\perp}{M_\perp} = \frac{\gamma M_\perp B dt}{M_\perp} = \gamma B dt$$

Stąd otrzymujemy prędkość kątową obrotu wektora  $\mathbf{M}_\perp$  wokół osi wyznaczonej przez  $\mathbf{B}$ :

$$\omega_L = \frac{d\varphi}{dt} = \gamma B \quad (30)$$

zwaną **częstotliwością precesji Larmora**. Jest ona równa częstotliwości z równania (12), a wynik ten otrzymaliśmy bez żadnego odwołania do teorii kwantów, przyjmując jedynie istnienie „wewnętrznego” momentu pędu próbki ( $\mathbf{L}$ )! Zauważmy jednak, że praktyczna użyteczność powyższego modelu (tzw. model wektorowy) kończy się na zdolności do wytłumaczenia precesji.



---

*\*fragment nieobowiązkowy (kwantowomechaniczny)*

Na poziomie mikroskopowym opis precesji jest nieco trudniejszy. Spiny nie znajdują się w stanach własnych operatorów energii (oraz rzutu spinu)  $|\alpha\rangle$  i  $|\beta\rangle$ , lecz w ogólności w ich superpozycjach. Oznacza to również, iż są to stany niestacjonarne, tj. ewoluujące w czasie zgodnie z zależnym od czasu równaniem Schrödingera. Można (cierpliwie) obliczyć, że w polu  $\mathbf{B}_0$  każdy taki stan podlega precesji wokół pola  $\mathbf{B}_0$ , w tym sensie, iż wartości oczekiwane rzutów spinu na osie  $x$  i  $y$  zmieniają się cyklicznie w czasie:

$$\begin{aligned}\langle k|\hat{S}_x|k\rangle &\propto \cos(\omega t + \phi_k) \\ \langle k|\hat{S}_y|k\rangle &\propto \sin(\omega t + \phi_k)\end{aligned}\quad (31)$$

Powyżej  $\omega$  oznacza częstotliwość Larmora, która występuje w operatorze energii dla spinu w polu  $\mathbf{B}_0$  (hamiltonianie):

$$\hat{H} = -\omega\hat{S}_z \quad (32)$$

W stanie równowagi fazy poszczególnych spinów  $\phi_k$  są zupełnie nieskorelowane, zatem suma składowych poprzecznych wszystkich spinów jest równa zero (dla dużego zbioru jąder w próbce). Stąd w stanie równowagi poprzeczna składowa magnetyzacji jest zerowa. Natomiast efektem impulsu częstotliwości radiowej jest wytworzenie zbioru spinów w stanach o skorelowanej (uzgodnionej) fazie. Makroskopowo odpowiada to magnetyzacji poprzecznej podlegającej precesji wokół  $\mathbf{B}_0$  z częstotliwością Larmora.

---

### Pomiar metodą indukcji Faraday'a

Sygnal NMR rejestruje się przez pomiar napięcia na cewce o osi prostopadłej do statycznego pola  $\mathbf{B}_z$ , tej samej, która generowała impuls częstotliwości radiowej (cewka nadawczo-odbiorcza). Źródłem napięcia jest, zgodnie z prawem indukcji Faraday'a, zmiana strumienia pola magnetycznego przechodzącego przez tę cewkę:

$$\mathcal{E} = -\frac{d\phi_B}{dt}$$

Z uwagi na orientację cewki, istotna jest tylko składowa pola  $\mathbf{B}_\perp$ , generowana przez wirującą magnetyzację poprzeczną próbki. Tak jak w szkolnej ilustracji indukcji Faraday'a, oddalający/przybliżający się od cewki biegun magnesu generuje na niej napięcie. Jediną różnicą jest, iż w przypadku NMR jądrowe momenty magnetyczne (mikromagnesy) zmieniają orientację względem cewki z częstotliwością rzędu kilkuset MHz!

Rejestrowane napięcie elektryczne na cewce sondy nosi nazwę **sygnału swobodnego zaniku indukcji** (FID, ang. *free induction decay*).

### Procesy relaksacji spinowej

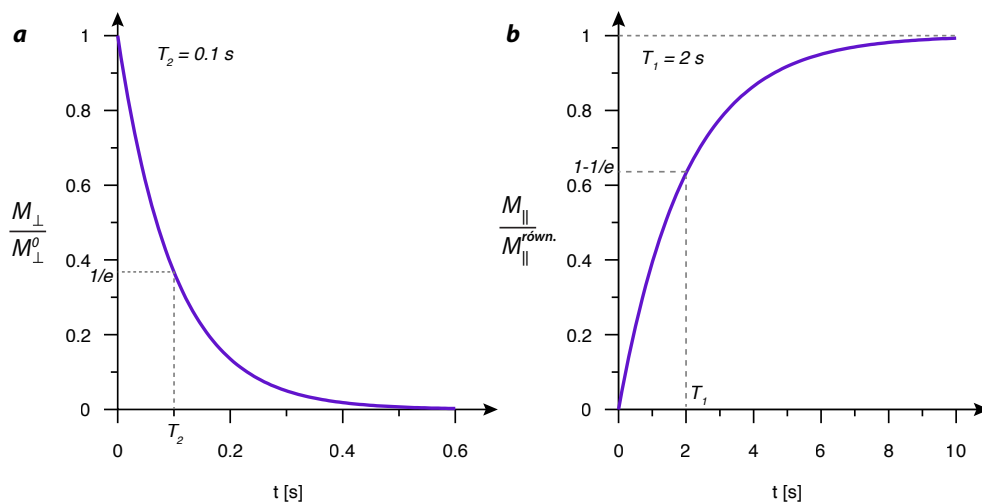
Wzbudzony wektor magnetyzacji poprzecznej,  $\mathbf{M}_\perp$ , poza precesją wokół pola  $\mathbf{B}_z$ , podlega zanikowi wykładniczemu (Rys. 11a). Dla tego procesu definiuje się charakterystyczną stałą zaniku zwaną **stałą czasową relaksacji poprzecznej** lub spinowo-spinowej,  $T_2$  (o wymiarze czasu). Wartość magnetyzacji poprzecznej, równej początkowo  $M_\perp^0$ , po czasie  $t$  określa równanie:

$$\boxed{M_\perp(t) = M_\perp^0 \exp(-t/T_2)} \quad (33)$$

Mikroskopowo zanik ten wynika z utraty spójności fazowej podczas ewolucji (precesji) spinowych stanów kwantowych. Źródłem tej dekoherencji są lokalne fluktuujące (losowe) pola magnetyczne wywołane przez anizotropowe oddziaływania spinowe (np. sprzężenia dipolowe lub anizotropowe ekranowanie) w połączeniu z ruchami cząsteczkowymi.

Magnetyzacja podłużna ( $\mathbf{M}_\parallel$ ) odbudowuje się, także w procesie wykładniczym (Rys. 11b), ale z inną stałą czasową,  $T_1$ , zwaną **stałą czasową relaksacji podłużnej** lub spinowo-sieciowej. Jeżeli początkowo  $M_\parallel = 0$ , proces opisujemy równaniem:

$$\boxed{M_\parallel(t) = (1 - \exp(-t/T_1)) M_\parallel^{\text{równowagowa}}}$$
 (34)



**Rysunek 11:** (a) zanik magnetyzacji poprzecznej oraz (b) narastanie magnetyzacji podłużnej (dla zerowej początkowej magnetyzacji podłużnej), zgodnie z przykładowymi stałymi czasowymi, odpowiednio  $T_2 = 0.1$  s i  $T_1 = 2$  s.

Odpowiada ona szybkości powrotu układu do równowagi termodynamicznej, tj. szybkości konwersji energii spinowej na termiczną. Źródłem również tego procesu są lokalne pola magnetyczne fluktuujące z częstotliwościami radiowymi. W wyniku przejść pomiędzy stanami (m.in.  $\alpha \rightarrow \beta$  oraz  $\beta \rightarrow \alpha$ ) układ osiąga (w  $t = \infty$ ) ich równowagowe obsadzenie, więc także równowagową magnetyzację (więcej na str. 20).

### Zalety metody impulsowej

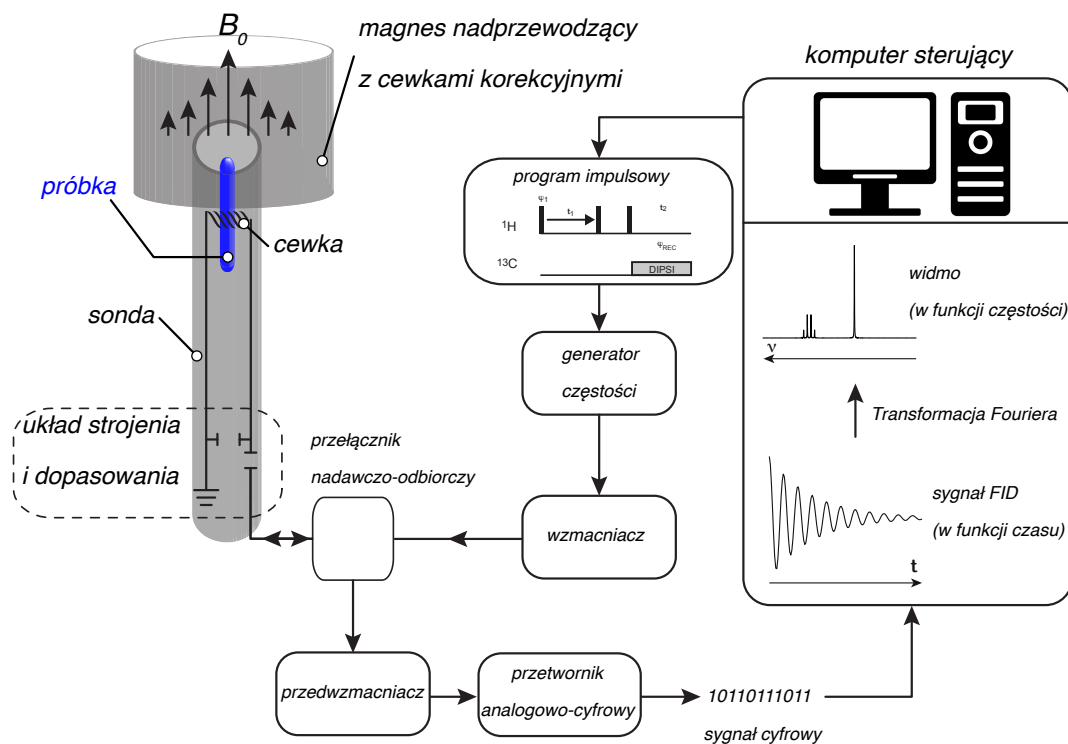
Przewagą metody impulsowej nad metodą fali ciągłej, stosowaną powszechnie w innych spektroskopiach, jest jej szybkość, ponieważ wszystkie częstotliwości składowe sygnału są rejestrowane jednocześnie. Przekłada się to na **wyższą czułość** pomiaru.

Pewną komplikacją jest fakt, że sygnał FID  $S(t)$  jest superpozycją oscylacji o różnych częstotliwościach i rejestrowany jest w funkcji czasu, który upłynął od końca impulsu wzbudzającego. Przejścia do domeny częstotliwości ( $\omega$ ), tj. widma  $S(\omega)$ , dokonuje się za pomocą **transformacji Fouriera** (ang. FT). Ważną cechą tego przekształcenia jest *liniowość*, czyli nie zaburza ono stosunków ilościowych sygnałów. Dzięki tej właściwości, można dokonać całkowania sygnałów w prostych widmach  $^1\text{H}$  uzyskując bezpośrednią informację o stosunkach liczb protonów danego rodzaju.

### Budowa spektrometru NMR

Do pomiaru widm NMR metodą impulsową z transformacją Fouriera używa się spektrometru schematycznie przedstawionego na Rys. 12. Składa się on z (1) magnesu nadprzewodzącego, (2) sondy, (3) konsoli zawierającej generatory częstotliwości radiowych oraz elektronikę oraz (4) komputera sterującego.

Współcześnie stosuje się magnesy nadprzewodzące utrzymywane w temperaturze wrzenia helu pod ciśnieniem atmosferycznym ( $T_{\text{wrz}} \approx 4$  K) lub obniżonym ( $T_{\text{wrz}} \approx 2$  K) – dla magnesów o  $B_0 >$  ok. 18,8 T. Magnesy te generują dość stabilne pole o indukcji  $B_0$  do ok. 23,5 T, czyli ok.  $10^6$  razy większe niż ziemskie pole magnetyczne (ok. 50  $\mu\text{T}$ ). Pole magnesu ulega stopniowemu osłabieniu (tzw. *dryft magnesu*), zachodzącym w tempie kilku-kilkunastu Hz (częstotliwości jąder  $^1\text{H}$ ) na godzinę. Nie ma ono wpływu na żywotność urządzenia, ale uwidacznia się w dłuższych eksperymentach NMR jako zmiana częstotliwości rezonansowych. Z tego powodu stosuje się układ stabilizacji pola oparty na detekcji częstotliwości jąder deuteru (*lock deuterowy*). Jego zadaniem jest ciągły pomiar rezonansu deuteru (pochodzącego zazwyczaj z deuterowanego rozpuszczalnika) i utrzymanie jego stałej i dobrze określonej



Rysunek 12: Schemat budowy spektrometru NMR z transformacją Fouriera

częstości. Pole korygujące zmiany  $B_0$  jest wytwarzane przez dodatkową cewkę. Dodatkowo magnes jest wyposażony w cewki korekcyjne (tzw. *shimy*) pozwalające na osiągnięcie jednorodności pola  $B_0$  w obszarze próbki na poziomie ok. 1 ppb (jednej części na miliard,  $10^{-9}$ ).

Próbki roztworów przygotowuje się standardowo w szklanych probówkach o średnicy 5 mm (w objętości ok. 500–600  $\mu\text{l}$ ), a następnie umieszcza w odpowiedniej sondzie, która jest montowana współosiowo z magnesem tak, aby próbka znajdowała się w jego centrum.

Sondy NMR różnią się zakresem częstości radiowych, które mogą efektywnie nadawać i odbierać. Współcześnie sondy posiadają zazwyczaj co najmniej 2 niezależne kanały częstości, odpowiednie dla wysokich ( $^1\text{H}$  lub  $^{19}\text{F}$ ) albo niskich częstości. Kanały niskoczęstotliwościowe mogą być przestrajalne, albo wyspecjalizowane tylko dla danego jądra ( $^{13}\text{C}$  albo  $^{31}\text{P}$  albo  $^{15}\text{N}$ , etc.). Aby zmaksymalizować przepływ energii pola o częstości radiowej pomiędzy cewką w sondzie (próbka) a generatorami częstości, sondę trzeba dostroić i dopasować całkowitą impedancję obwodu do, przyjętej za standard, wartości  $50 \Omega$ . Sondy zazwyczaj zawierają jeszcze układ regulacji temperatury oraz kanał gradientowy do wytwarzania niejednorodnego pola  $B_0$ .

Każdy eksperyment NMR, niezależnie od stopnia komplikacji, jest kontrolowany przez komputer sterujący. Układ częstości radiowej w konsoli jest każdorazowo programowany, aby wykonać precyzyjnie zsynchronizowaną sekwencję impulsów, które po odpowiednim wzmocnieniu są przesyłane do sondy za pomocą kabli koncentrycznych.

Sygnał odbierany w cewce sondy jest słaby (napięcie rzędu  $\mu\text{V}$ ) i korzystne jest analogowe odfiltrowanie nieinteresujących nas częstości (w tym szumów elektronicznych oraz sygnałów radiowych z otoczenia) oraz wzmocnienie przez tzw. przedwzmacniacz, umieszczony możliwie blisko cewki – jeszcze w sondzie lub blisko magnesu. Następnie sygnał jest prowadzony do konsoli, w której przetwornik analogowo-cyfrowy zamienia go na postać cyfrową. Zdigitalizowany sygnał FID jest następnie zapisywany w pamięci komputera sterującego i przetwarzany do postaci widma za pomocą transformacji Fouriera.

## (Nie)Czułość spektroskopii NMR

Cechą szczególną spektroskopii NMR jest jej relatywnie niska czułość (stosunek sygnału do szumu) w stosunku np. do spektroskopii EPR, IR czy UV-VIS. Podstawowym źródłem tej różnicy jest niewielka różnica energii między stanami momentu magnetycznego w polu  $\mathbf{B}_0$ , wynosząca  $\Delta E = \hbar\gamma_I B_0$ , znacznie mniejsza niż analogiczne różnice energii stanów własnych dla innych spektroskopii.

Przyjmijmy dla uproszczenia, że spiny mogą znajdować się tylko w stanach  $\alpha$  albo  $\beta$  („równoległych” i „antyrównoległych”<sup>23</sup> do kierunku pola  $\mathbf{B}_0$ ). Intensywność przejścia NMR (w metodzie fali ciągłej) jest proporcjonalna do różnicy obsadzeń tych poziomów, czyli liczby spinów mogących zmienić stan pod wpływem fal radiowych aż do wyrównania obsadzeń:

$$\Delta N = N_\alpha - N_\beta = N_\alpha \left(1 - \frac{N_\beta}{N_\alpha}\right) \quad (35)$$

Rozkład Boltzmanna przewiduje, że stosunek obsadzeń  $N_\beta/N_\alpha$  jest równy:

$$\boxed{\frac{N_\beta}{N_\alpha} = \exp\left(-\frac{E_\beta - E_\alpha}{kT}\right) = \exp\left(-\frac{\hbar\gamma_I B_0}{kT}\right)} \quad (36)$$

gdzie  $k$  jest stałą Boltzmanna, a  $T$  temperaturą. Zauważmy, że wyrażenie to

- maleje wykładniczo ze wzrostem różnicy energii poziomów spinowych oraz
- dąży do jedności (wyrównania obsadzeń) ze wzrostem temperatury.

Przyjmijmy dla przykładu  $T = 298$  K oraz pole magnetyczne o indukcji  $B_0 = 18,8$  T, w którym jądra  $^1\text{H}$  mają częstotliwość  $\nu = \gamma_{\text{H}} B_0 / (2\pi) = 800$  MHz. Wyrażenie  $kT$ , odpowiadające energii ruchów termicznych, przyjmuje wartość  $4,1 \cdot 10^{-21}$  J (dżula), natomiast różnica energii spinów  $^1\text{H}$  jest równa  $E_\beta - E_\alpha = h\nu = 5,3 \cdot 10^{-25}$  J, czyli ok. 0,013%  $kT$ . Ponieważ argument eksponensa jest dużo mniejszy od jedności, można zastosować przybliżenie  $\exp(-x) \approx 1 - x$  do wzoru (36), otrzymując różnicę obsadzeń (wzór 35):

$$\Delta N \approx \frac{1}{2} N \left(1 - \frac{N_\beta}{N_\alpha}\right) \approx \frac{1}{2} N \frac{\hbar\gamma_I B_0}{kT} \quad (37)$$

Intensywność przejścia NMR będzie więc proporcjonalna do (i) ogólnej liczby magnetycznych jąder w próbce  $N$  oraz do (ii) ilorazu  $\Delta E/kT$ . W naszym przykładzie stosunek obsadzeń jest równy  $N_\beta/N_\alpha = 0,99987$ , czyli różny od jedności w przybliżeniu o zaledwie  $10^{-4} = 0,01\%$ . Innymi słowy, mimo zastosowania spektrometrów NMR wysokiego pola, sygnał  $^1\text{H}$  NMR jest zredukowany o czynnik ok.  $10^{-4}$ , skutkując względnie niską czułością tej techniki.

\* *Fragment dodatkowy (nieobowiązkowy na kolokwium wejściowym)*

Powyższe rozumowanie jest zbyt uproszczone, ponieważ (1) spektroskopia NMR nie jest wykonywana metodą fali ciągłej (dla której wielkość sygnału wynika z różnicy obsadzeń poziomów); (2) spinowe momenty magnetyczne nie znajdują się w czystych stanach własnych operatora energii ( $\alpha$  albo  $\beta$ , „równoległych” i „antyrównoległych” do pola  $B_0$ ), ale w niestacjonarnych (ewoluujących w czasie) stanach będących ich superpozycjami.

Choć poszczególne spiny nie mają dobrze zdefiniowanej orientacji ani energii, można wyznaczyć prawdopodobieństwo znalezienia go w stanie  $\alpha$  albo  $\beta$ , odpowiednio  $p_\alpha$  i  $p_\beta$ . Korzystając z ogromnej liczby spinów w próbce ( $N$ ), można dokonać uśrednienia po populacji (oznaczonego nawiasami  $\langle \rangle$ ), wyznaczając wypadkowy równowagowy moment magnetyczny zbioru spinów, tj. makroskopową magnetyzację  $M_z$ . Będzie on równoległy do pola  $B_0$  i równy:

$$M_z = \frac{1}{2} \hbar\gamma_I N (\langle p_\alpha \rangle - \langle p_\beta \rangle) \quad (38)$$

<sup>23</sup>wyjaśniliśmy wcześniej iż nie są to w pełni poprawne określenia

Rozkład Boltzmana przewiduje wielkości populacji odpowiadających danym stanom energii (dopiero w momencie pomiaru!):

$$N_{\alpha/\beta} = N \langle p_{\alpha/\beta} \rangle = N \frac{\exp(-E_{\alpha/\beta}/kT)}{\exp(-E_{\alpha}/kT) + \exp(-E_{\beta}/kT)} \quad (39)$$

Zważając na fakt, iż energie spinowe są niewielkie w stosunku do energii ruchów termicznych (tj.  $kT$ ) wyrażenie w mianowniku upraszcza się (oznaczamy poniżej  $\pm$  dla stanów  $\alpha$  bądź  $\beta$ ):

$$N_{\alpha/\beta} \approx N \frac{\exp(\pm 1/2 \hbar \gamma_I B_0 / kT)}{1 - 1/2 \hbar \gamma_I B_0 / kT + 1 - (-1/2 \hbar \gamma_I B_0 / kT)} = \frac{1}{2} N \exp(\pm 1/2 \hbar \gamma_I B_0 / kT) \quad (40)$$

Podstawiając ten wynik do wzoru (38), otrzymujemy wielkość równowagowej magnetyzacji:

$$M_z = \frac{1}{4} \hbar \gamma_I N (\exp(1/2 \hbar \gamma_I B_0 / kT) - \exp(-1/2 \hbar \gamma_I B_0 / kT)) \approx \frac{1}{4} N \frac{\hbar^2 \gamma_I^2 B_0}{kT} \quad (41)$$

W najprostszym impulsowym eksperymencie NMR, wirujący wektor magnetyzacji indukuje mierzony sygnał FID. Ponieważ cewka odbiorcza sondy NMR rejestruje sygnał na zasadzie indukcji Faradaya, amplituda mierzonych sygnałów jest również proporcjonalna do szybkości zmian strumienia magnetycznego, czyli do prędkości precesji wektora magnetyzacji (częstości Larmora).

$$\text{sygnał} \propto \omega = \gamma_I B_0 \quad (42)$$

W oczywisty sposób, sygnał ten jest także proporcjonalny do wielkości samego wektora magnetyzacji

$$\text{sygnał} \propto M_z \propto \gamma_I^2 B_0 / kT \quad (43)$$

Natomiast empirycznie ustalono, iż szum elektroniczny zakłócający pomiar sygnału NMR jest proporcjonalny do pierwiastka częstości detekcji:

$$\text{szum} \propto \sqrt{\omega} = \gamma_I^{1/2} B_0^{1/2} \quad (44)$$

Podsumowując wzory (42)-(44) otrzymujemy, że czułość w NMR, wynikająca z magnetyzacji równowagowej i natury detekcji, jest zależna od indukcji pola i współczynnika żyromagnetycznego w następujący sposób:

$$\frac{\text{sygnał}}{\text{szum}} \propto \frac{\omega M_z}{\sqrt{\omega}} \propto |\gamma_I|^{5/2} B_0^{3/2} \quad (45)$$

Jeżeli – jak w niektórych eksperymentach korelacyjnych – jądra wzbudzone ( $I_{\text{EXC}}$ ) i rejestrowane ( $I_{\text{DET}}$ ) są różne, czułość zależy w różny sposób od ich współczynników żyromagnetycznych:

$$\frac{\text{sygnał}}{\text{szum}} \propto |\gamma_{I_{\text{EXC}}}||\gamma_{I_{\text{DET}}}|^{3/2} B_0^{3/2} \quad (46)$$

## Pytania i problemy

- Dlaczego spektroskopia  $^1\text{H}$  NMR jest bardziej czuła od  $^{13}\text{C}$ . (\*Ile razy?)
- Czy jądro  $^{15}\text{N}$  jest nieparzysto-nieparzyste czy parzysto-nieparzyste? Czy przyjmuje połówkową czy całkowitą liczbę spinową?
- Które jądra są nieaktywne w spektroskopii NMR i dlaczego?
- Jak zmienia się częstość rezonansowa NMR ze zmianą pola  $B_0$ ?
- Dlaczego wprowadzono skalę przesunięć chemicznych  $\delta$ ?
- Jakemu zakresowi częstości odpowiada 1 ppm dla jąder  $^{13}\text{C}$  w polu, w którym częstość Larmora jąder  $^1\text{H}$  jest równa 600 MHz?
- Dlaczego jądra ciężkich pierwiastków mają większy zakres przesunięć chemicznych?

- W jakich sytuacjach protony geminalne ( $\text{CH}_2$ ) są równocenne chemicznie?
- Dlaczego sprzężenie bezpośrednie dipol-dipol nie ujawnia się w widmach NMR w cieczy?
- Podaj strukturę multipletową wszystkich sygnałów w cząsteczce etanolu.
- Czy za pomocą jednowymiarowego widma NMR można odróżnić octan tert-, izo- oraz n-butylu?
- Zidentyfikuj równocenne chemicznie protony w cząsteczkach *o*-, *m*- i *p*-dichlorobenzenu
- Zidentyfikuj równocenne magnetycznie protony w cząsteczkach *o*-, *m*- i *p*-dichlorobenzenu
- Jaka część ogólnej liczby jąder  $^1\text{H}$  w próbce jest wzbudzona w eksperymencie NMR w polu  $B_0 = 9 \text{ T}$  i temperaturze  $T = 298 \text{ K}$ ?

## Wymagania

- kwantowanie długości i rzutu momentu pędu
- zachowanie spinów jądrowych w zewnętrznym polu magnetycznym
- reguła wyboru dla NMR i warunek rezonansu
- zjawisko ekranowania i definicja przesunięcia chemicznego
- sprzężenia spinowo-spinowe i ich wpływ na widma NMR
- zasada pomiaru widm NMR metodą impulsową z transformacją Fouriera
- budowa spektrometru NMR
- obsadzenie spinowych poziomów energetycznych - rozkład Boltzmanna

## Dla zainteresowanych...

Ten skrypt to dopiero pierwsze spotkanie ze spektroskopią NMR i nie mogliśmy wyjaśnić wielu aspektów. W kolejnym ćwiczeniu (i na wykładzie) zapoznasz się z podstawowymi **technikami korelacyjnymi NMR**.

Pomijając samo pojęcie spinu, które pojawia się dopiero w relatywistycznej mechanice kwantowej, jego opis matematyczny (np. macierzami Pauliego i zależnym od czasu równaniem Schrödingera) wymaga pewnej biegłości w mechanice kwantowej. Tym bardziej dotyczy to opisu zbioru spinów, gdzie stosuje się formalizm macierzy gęstości i równanie Liouville'a-von Neumanna. Odsyłamy np. do kursów na Wydziale Fizyki lub/i specjalistycznej literatury [4, 3]. Równie wymagające jest poprawne wytłumaczenie magnetyzmu jąder atomowych, ponieważ modele budowy jąder są bardzo trudne. Podstawowe z nich poznasz na kursie Chemii Jądrowej (są też specjalistyczne kursy na Wydziale Fizyki dla spektroskopii jądrowej), ale szczęśliwie nie są one niezbędne w dalszej nauce NMR.

Nie inaczej jest z oddziaływaniami spinowo-spinowymi. Dipol-dipol jest oddziaływaniem klasycznym, lecz wymaga rozwinięcia multipolowego. Sprzężenie skalarnie ( $J$ ) jest efektem kwantowomechanicznym wprowadzonym tutaj wyłącznie fenomenologicznie (struktura multipletowa). Jego mechanizm kontaktowy i przenoszenie przez wiązania jest obrazowo przedstawiony w literaturze podstawowej [1]. Ograniczyliśmy się tutaj wyłącznie do przypadku słabego sprzężenia, gdyż w przeciwnym przypadku wymagany jest pełny opis kwantowomechaniczny (w tym diagonalizacja hamiltonianu dla uzyskania energii własnych i częstości przejść). Prosty przykład (efekt „dachowy”) można jednak znaleźć w [3].

Praktycznie nie poruszyliśmy także ważnych tematów relaksacji spinowej, efektów dynamicznych, ani NMR w fazie stałej.

W toku studiów magisterskich na WCh polecamy więc:

- wykład *Zaawansowane Metody Spektroskopowe* oraz ćwiczenia w ramach pracowni:

- *Jądrowy efekt Overhausera*
  - *Badanie oddziaływań białko-ligand*
  - wykład *NMR w Chemii*
  - ćwiczenia w ramach *Pracowni Specjalizacyjnej Chemii Fizycznej*
    - *Pomiar współczynników dyfuzji metodami spektroskopii NMR*
    - *Pomiary parametrów kinetycznych i termodynamicznych metodami NMR*
    - *Podstawy spektroskopii NMR białek*
    - *Widma NMR w fazach anizotropowych*
    - *Obliczanie teoretyczne parametrów NMR* (prof. M. Pecul-Kudelska)
- 

## Bibliografia

- [1] Peter William Atkins. „Chemia Fizyczna”. W: 1 wyd. Warszawa: Wydawnictwo Naukowe PWN, 2002. Rozd. 18. ISBN: 978-83-01-13502-7.
- [2] Andrzej Ejchart i Adam Gryff-Keller. „NMR w cieczach. Zarys teorii i metodologii”. W: 1 wyd. Warszawa: Oficyna Wydawnicza Politechniki Warszawskiej, 2004. Rozd. 1-3. ISBN: 83-7207-478-X.
- [3] James Keeler. „Understanding NMR Spectroscopy”. W: 1 wyd. Bezpłatna wersja online [www.keeler.ch.cam.ac.uk/lectures/](http://www.keeler.ch.cam.ac.uk/lectures/). Chichester, UK: John Wiley & Sons, Ltd, 2005. Rozd. 2-5, 12. ISBN: 13-978-0-470-01786-9.
- [4] Malcolm H. Levitt. „Spin dynamics: Basics of Nuclear Magnetic Resonance”. W: 2 wyd. Chichester, UK: John Wiley & Sons, Ltd, 2008. Rozd. 1-5, 8-11, 14-15. ISBN: 978-0-470-51117-6.
- [5] Andrzej Rajca i Andrzej Skibiński. „Spektroskopia magnetycznego rezonansu protonowego”. W: *Metody spektroskopowe i ich zastosowanie do identyfikacji związków organicznych*. Red. Wojciech Zieliński i Andrzej Rajca. 2 wyd. Warszawa: Wydawnictwa Naukowo-Techniczne, 2000. Rozd. 2-4, s. 38–270. ISBN: 83-204-2479-8.