



Лекция 1

Магнитная радиоспектроскопия (ЯМР, ЭПР)



План темы

- В каких случаях РС применима?
- Какую информацию о системе дают ЯМР и ЭПР?

$$M = \chi H$$

Диамагнетик: Ослабляет приложенное поле.
(He, H₂O, Au, CH₄, Ag, Bi).

$$\chi < 0 \quad (10^{-4} - 10^{-6})$$

$$\mu = 0 \quad M = 0$$

Парамагнетик: Усиливает приложенное поле.
(Pt, Al, O₂, NO, CuCl, UF₆).

$$\chi > 0 \quad (10^{-2} - 10^{-4})$$

$$\mu \neq 0 \quad M = 0$$

$$\chi = C/T$$

Ферромагнетик: Усиливает приложенное поле.
(Fe, Co, Ni).

$$\chi \gg 0 \quad (10^4 - 10^5)$$

$$\mu \neq 0 \quad M \neq 0$$



История магнитного резонанса

1896 — П.Зееман: расщепления уровней в магнитном поле

1939 - И.Раби: резонансное измерение магнитных моментов ядер в молекулярном пучке

1944 — Е.К. Завойский: экспериментальное наблюдение ЭПР

1946- Ф.Блох, Э.Персел: экспериментальное наблюдение ЯМР

1966 —Р.Эрнст: импульсный ЯМР с Фурье преобразованием

1971— Дж Джинер: двумерный ЯМР

1972 - П.Лаутербур, П.Мэнсфилд: ЯМР-томография

1977 — Дж.Вауф, Е.Стейскал, Дж.Шефер: ЯМР высокого разрешения в твердом теле

1980 — Дж.Джэксон: односторонний ЯМР





Нобелевские премии



Kurt Wüthrich,
1938.
Nobel Prize in
Chemistry 2002



Sir Peter
Mansfield, 1933.
Nobel Prize in
Medicine 2003

Some Nobel Prizes for NMR



Richard R. Ernst,
1933.
Nobel Prize in
Chemistry 1991

Edward Mills
Purcell,
1912 - 1997.
Nobel Prize in
Physics 1952



Felix Bloch,
1905 - 1983.
Nobel Prize in
Physics 1952



Paul Lauterbur,
1929.
Nobel Prize in
Medicine 2003

1952 –физика
Блох, Парсел
-явление ЯМР

1991 –химия
Эрнст
-импульсный
ЯМР

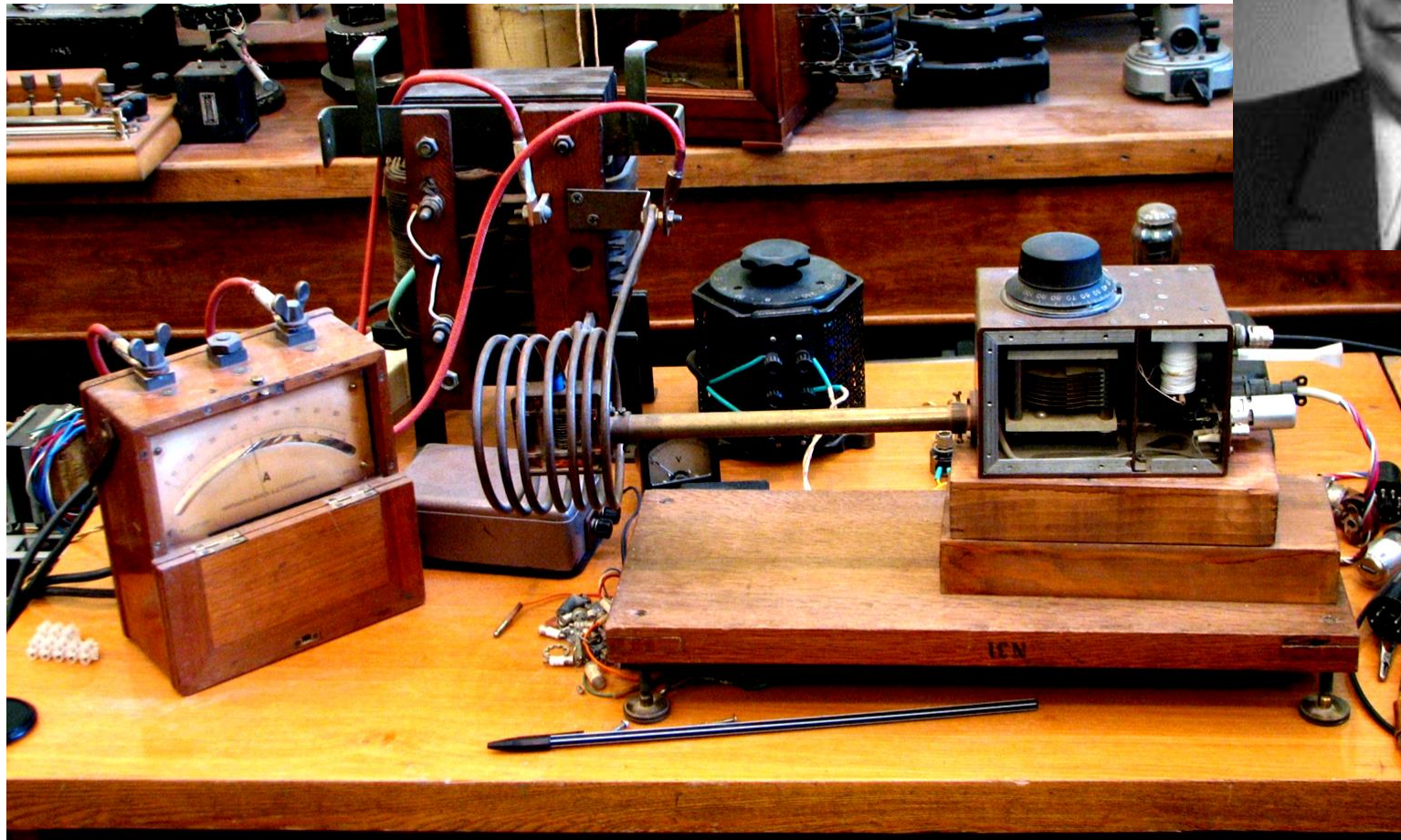
2002 –химия
Вютрих
-2D - ЯМР

2003 –медицина
Мэнсфилд,
Лаутербур
-томография



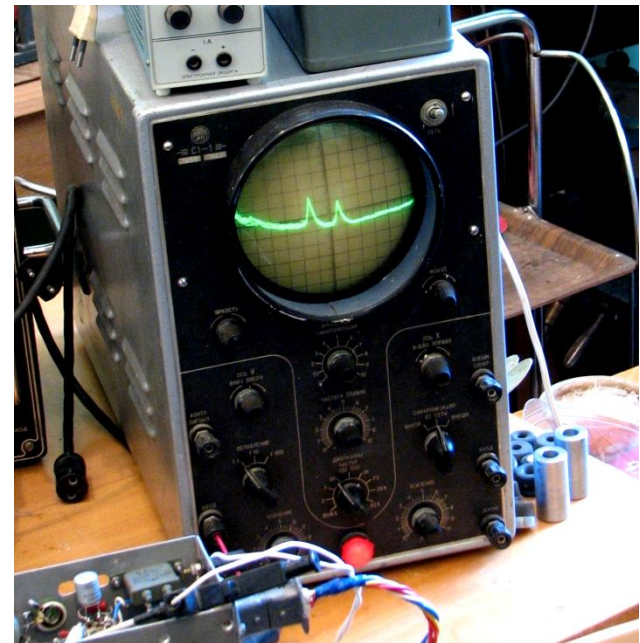
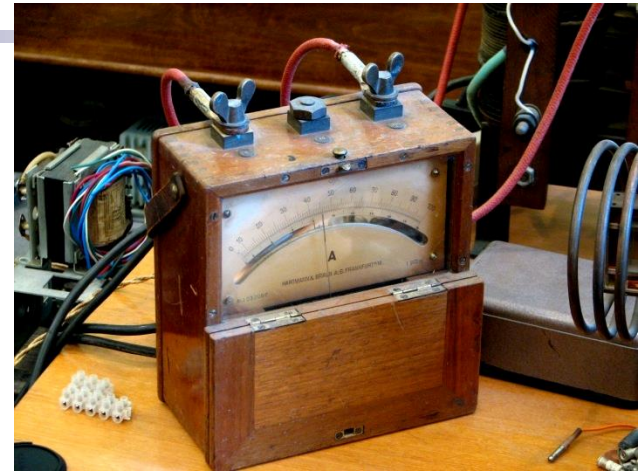
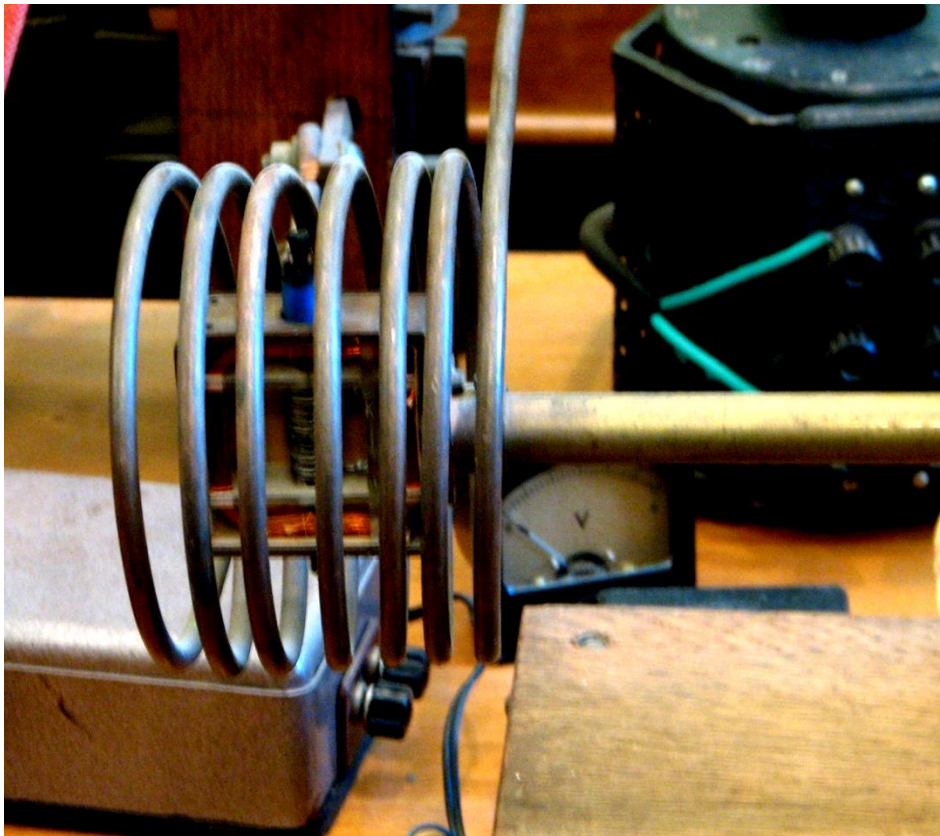
История магнитного резонанса: Казань 1944

Евгений Константинович Завойский



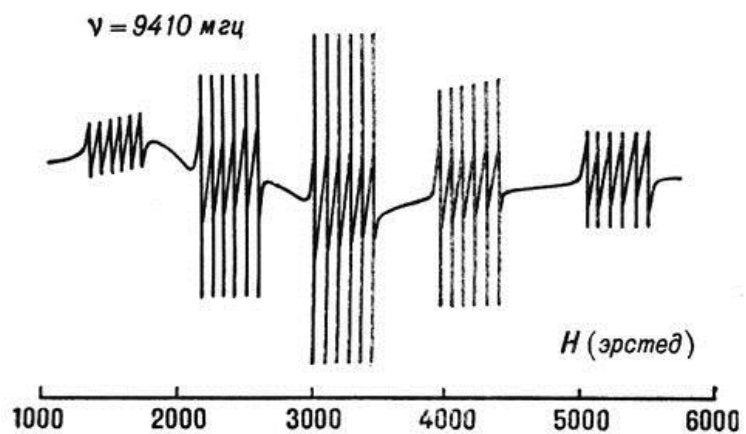
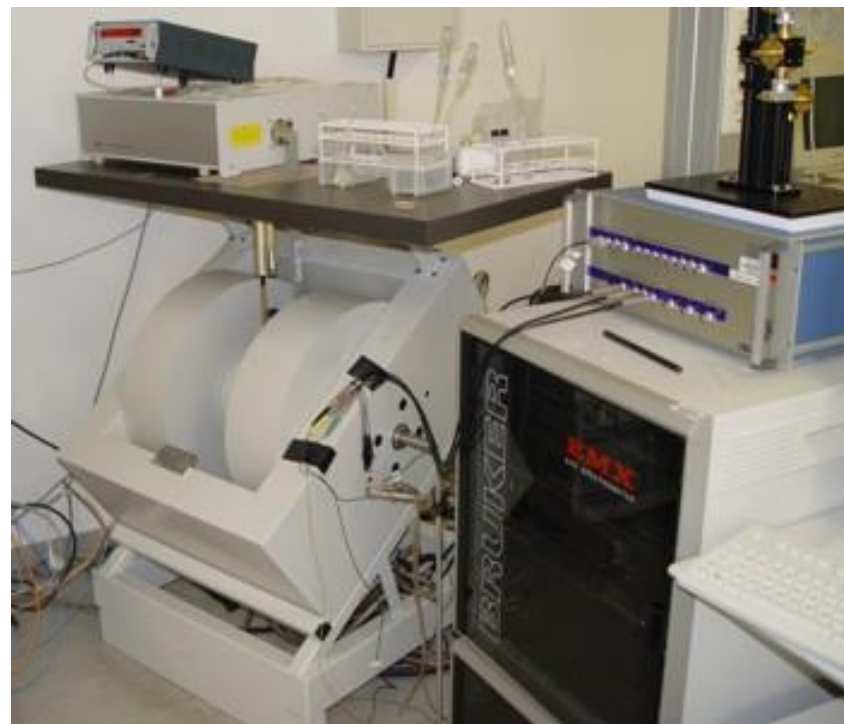


История магнитного резонанса: Казань 1944





ЭПР - спектрометры





Радиоспектроскопия: ЯМР и ЭПР

ЭПР – парамагнитные частицы, магнитный момент электрона

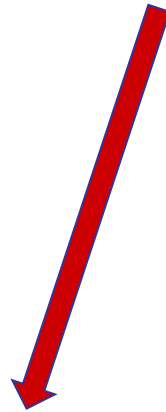
ЯМР – диамагнитные молекулы, магнитные моменты ядер



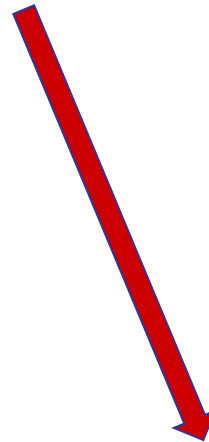
Высокое разрешение



Низкое разрешение
(измерение T_1 и T_2)



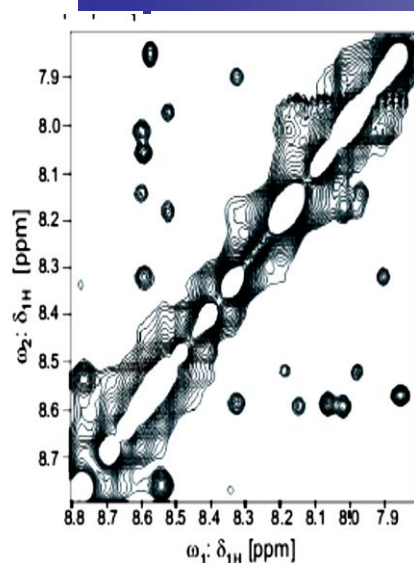
Градиентные методы
(томография, измерение D)



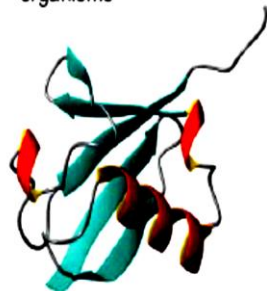
Односторонний ЯМР



ЯМР – высокое разрешение



example: ubiquitin, a linear protein from 76 amino acids in eukariotic organisms



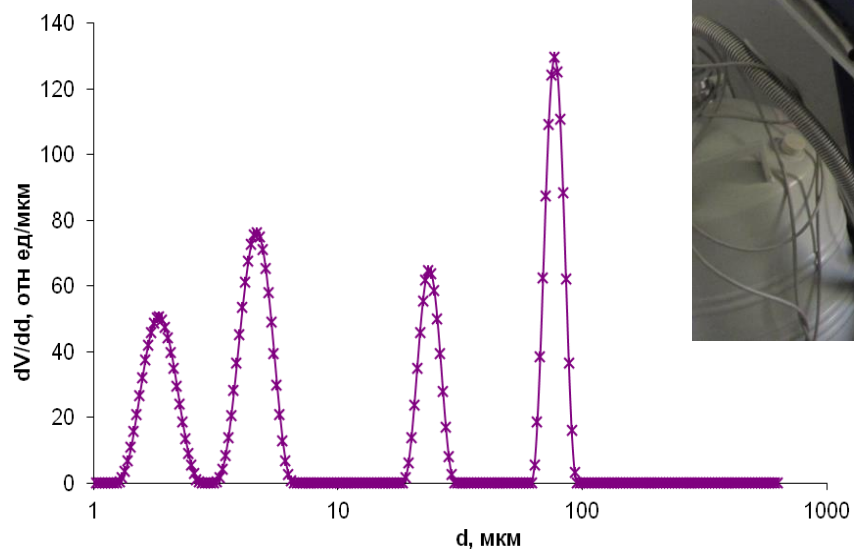
<http://bouman.chem.georgetown.edu/nmr/protein.htm>

MET-GLN-ILE-
PHE-VAL-LYS-
THR-LEU-THR-
GLY-LYS-THR-
ILE-THR-LEU-
GLU-VAL-GLU-
PRO-SER-ASP-
THR-ILE-GLU-
ASN-VAL-LYS-
ALA-LYS-ILE-
GLN-ASP-LYS-
GLU-GLY-ILE-
PRO-PRO-
ASP-GLN-GLN-
ARG-LEU-ILE-
PHE-ALA-GLY-
LYS-GLN-LEU-
GLU-ASP-GLY-
ARG-THR-LEU-
SER-ASP-TYR-
ASN-ILE-GLN-
LYS-GLU-SER-
THR-LEU-HIS-
LEU-VAL-LEU-
ARG-LEU-ARG-
GLY-GLY



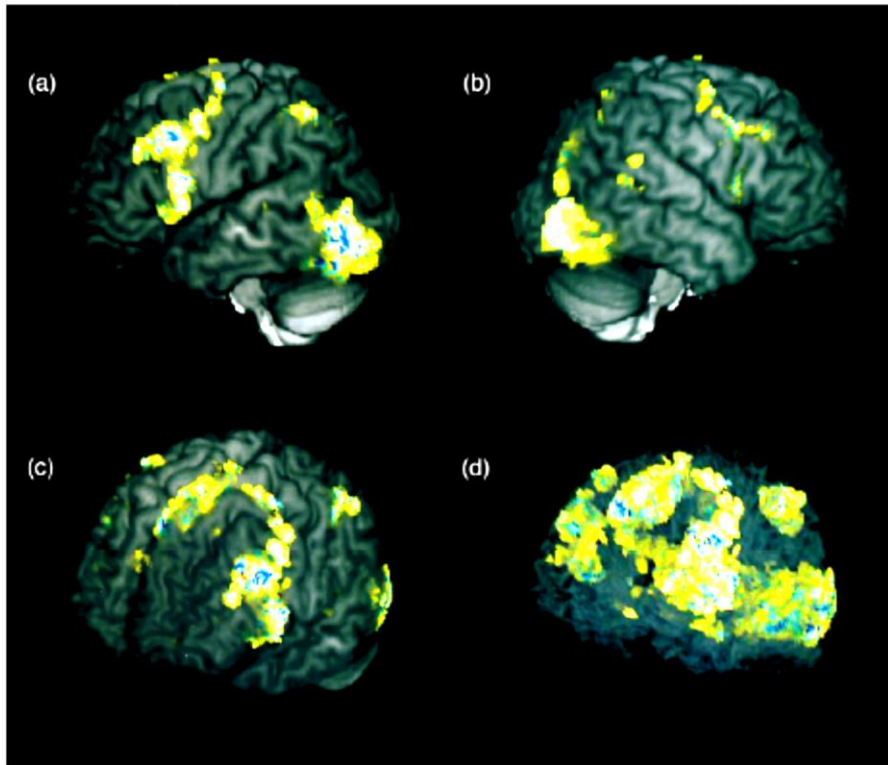


ЯМР: релаксометрия

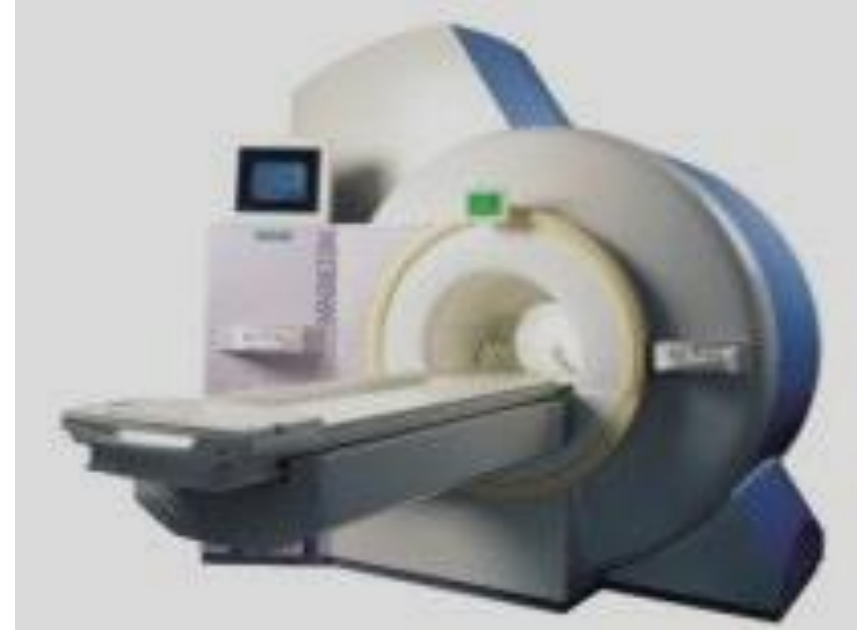




Градиентный ЯМР: томография



ЯМР - томограмма головного мозга:
контроль речевой активности

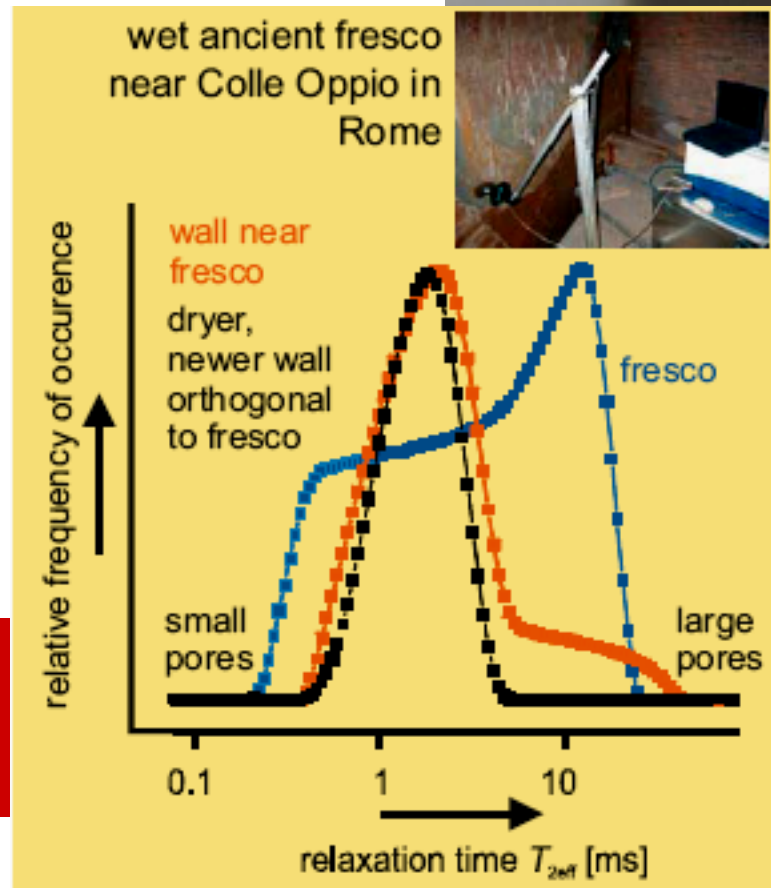




Односторонний ЯМР

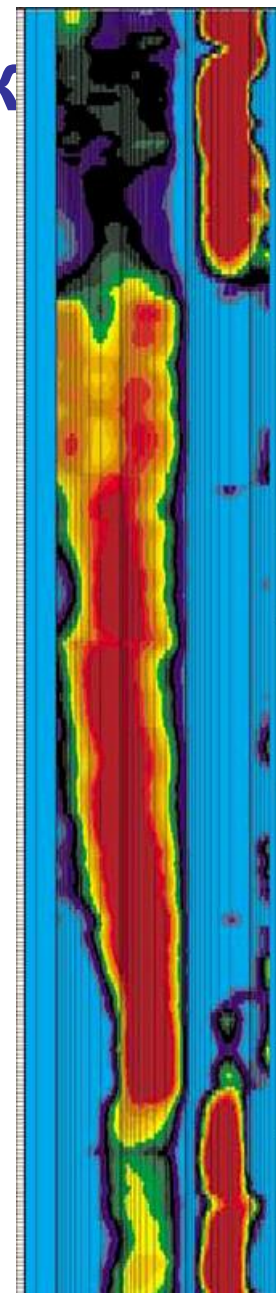
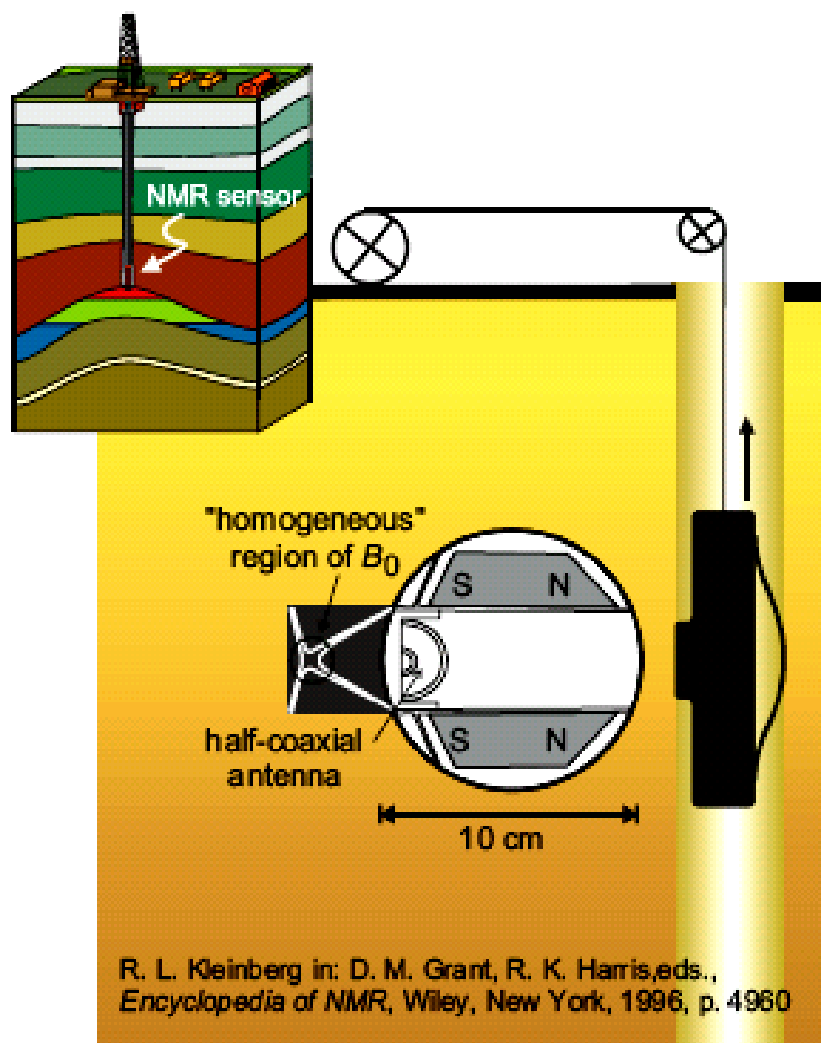


**Mobile Unilateral
Surface Explorer**





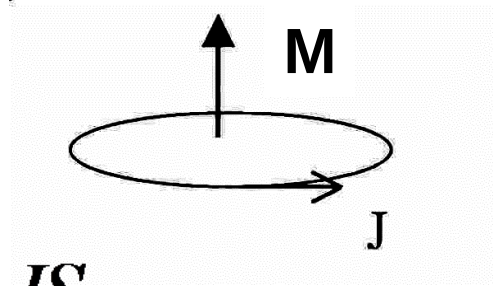
Односторонний ЯМР: каротаж





Магнитный момент и гиромагнитное отношение

$$\mathbf{M} = \frac{1}{2c} \int_V [\mathbf{r} \times \mathbf{j}(\mathbf{r})] dV$$



$$\mathbf{M} = \frac{J\mathbf{S}}{c}$$

$$\gamma = \frac{q}{2cm}$$

$$L = \hbar n$$

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

$$M = \gamma L = \gamma \hbar n = \frac{e\hbar}{2mc} n$$



Магнетон Бора, ядерный магнетон

$$M = \gamma L$$

$$M = \frac{e\hbar}{2mc} n$$

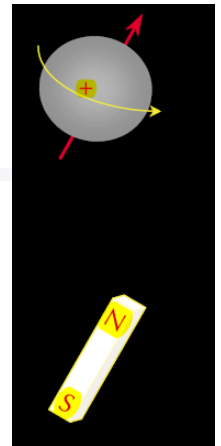
$$\beta_e = \frac{e\hbar}{2cm_e} = 0.9274 \cdot 10^{-20} \frac{\text{эрг}}{\text{Гс}} = 9.3 \cdot 10^{-24} \frac{\text{Дж}}{\text{Тл}}$$

$$1 \text{ Тл} = 10^4 \text{ Гс}$$

$$\beta_N = \frac{e\hbar}{2cM_p} = 5.0508 \cdot 10^{-24} \frac{\text{эрг}}{\text{Гс}} = 5.05 \cdot 10^{-27} \frac{\text{Дж}}{\text{Тл}}$$



Магнитный момент: g-фактор



$$M = \gamma L = \gamma \hbar n = g \beta n$$

$$g = 1 + \frac{S(S+1) - L(L+1) + J(J+1)}{2J(J+1)}$$

$$g = 1$$

L орбитальный момент

$$g \approx 2 (= 2,0023) \quad L \rightarrow S \text{ спин электрона}$$

$$g \neq 1; \neq 2 \quad L \rightarrow I \text{ спин ядра}$$

$$g_N = ??? \rightarrow \text{эксперимент}$$



Свойства некоторых ядер, используемых в ЯМР

Изотоп	Спин ядра	g	$\gamma/2\pi$ (МГц/Тл)	% содержания
^1H	1/2	5.585	42.575	99.985
^2H	1	0.857	6.53	0.015
^{13}C	1/2	1.405	10.71	1.108
^{14}N	1	0.404	3.078	99.63
^{15}N	1/2	-0.56	4.32	0.37
^{17}O	5/2	-0.76	5.77	0.037
^{19}F	1/2	5.257	40.08	100
^{23}Na	3/2	1.478	11.27	100
^{31}P	1/2	2.263	17.25	100



ЯМР: наблюдаемые ядра

I

Спин ядер изотопов с **четным** числом протонов Z и **четным** числом нейтронов N_N всегда равен нулю. На таких ядрах (^{12}C , ^{16}O и др.) наблюдать ЯМР **невозможно**.

II

Ядра с **четным** Z и **нечетным** N_N (или, наоборот, с **нечетным** Z при **четном** N_N) составляют группу ядер с полуцелым спином: ^1H , ^{19}F ($J=1/2$); ^7Li , ^{23}Na ($I=3/2$).

III

Третью группу составляют ядра с **нечетным** числом протонов Z и **нечетным** числом нейтронов N_N . Они имеют целый спин: ^2H , ^{14}N ($I=1$); ^{10}B , ^{22}Na ($I=3$).

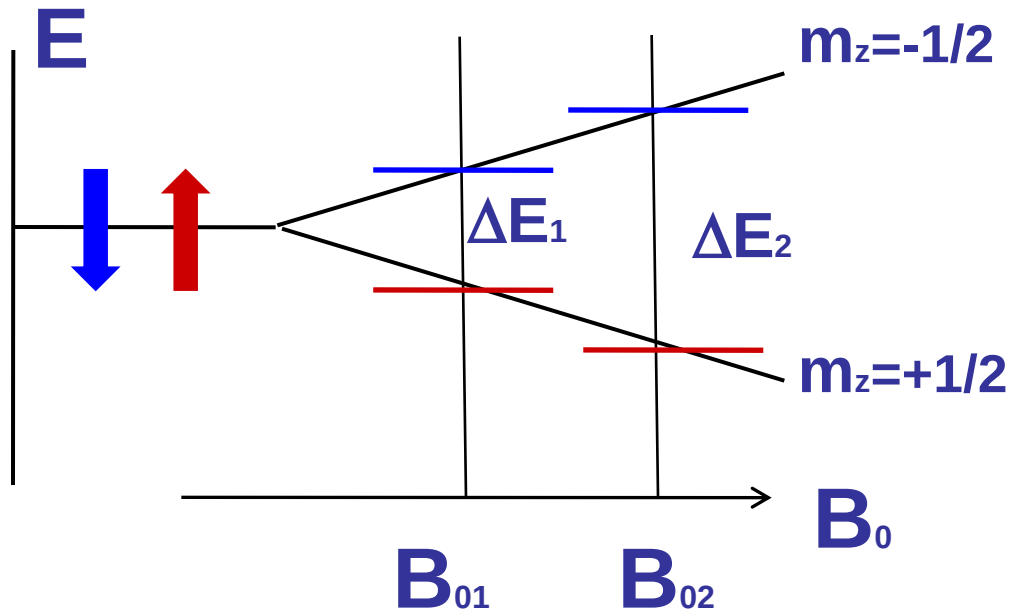
Для всех ядер второй и третьей групп возможно наблюдение ЯМР



Магнитный момент в магнитном поле

$$E = -(\vec{M}, \vec{B}) = -MB \cos \theta$$

$$E = -g\beta_N BI \cos \theta = -g\beta_N B m_z$$



$$\Delta E = g\beta_N B_0 = \gamma \hbar B_0 \longrightarrow \nu_0 = \frac{\gamma}{2\pi} B_0$$

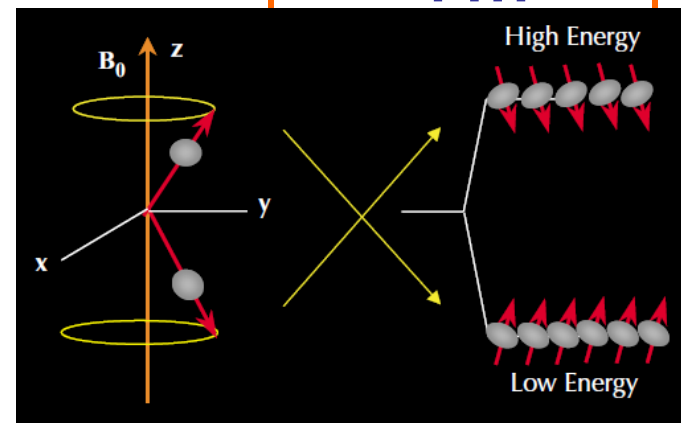
$$I = 1/2$$

$^1\text{H},$

$^{13}\text{C},$

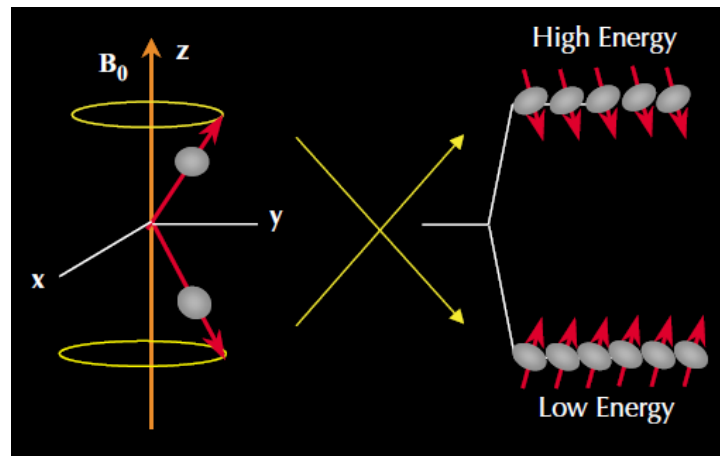
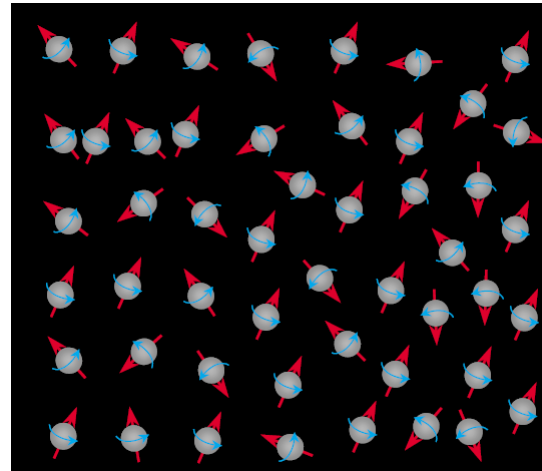
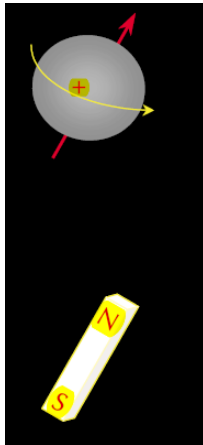
$^{19}\text{F},$

$^{31}\text{P} \dots$





Магнитный момент в магнитном поле





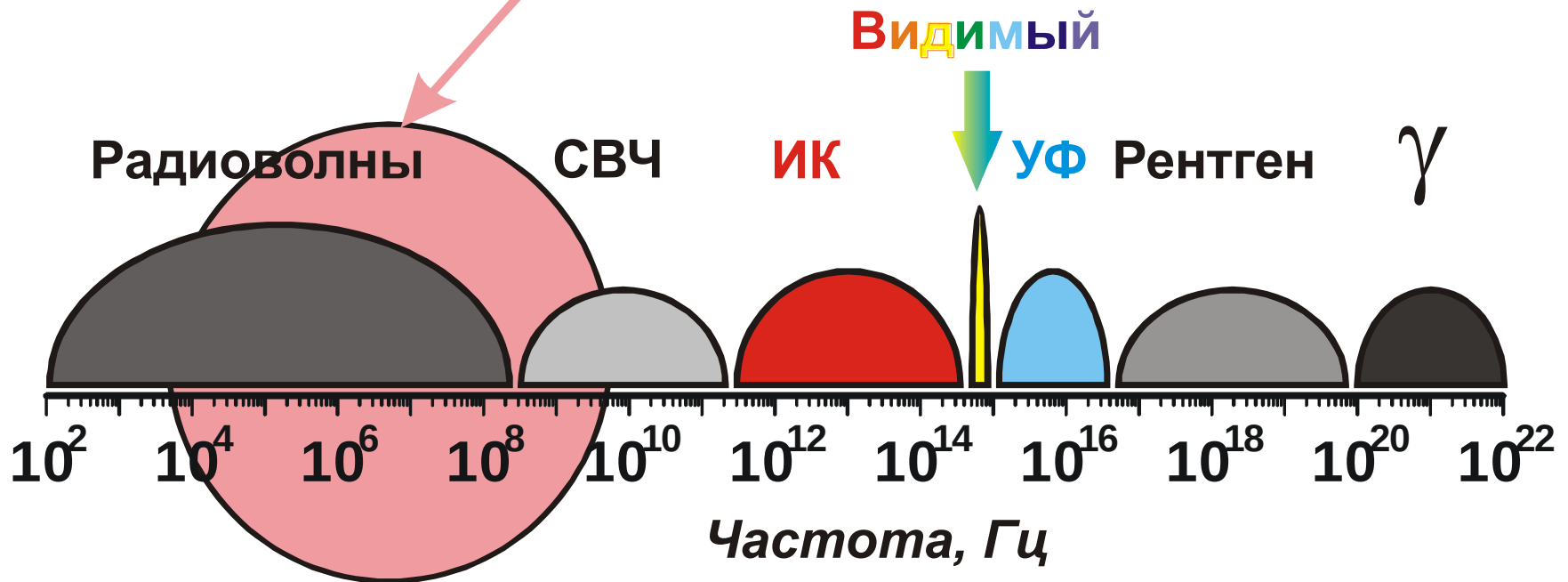
Свойства некоторых ядер, используемых в ЯМР

Изотоп	Спин ядра	g	$\gamma/2\pi$ (MHz/T)	% содержания
^1H	$1/2$	5.585	42.575	99.985
^2H	1	0.857	6.53	0.015
^{13}C	$1/2$	1.405	10.71	1.108
^{14}N	1	0.404	3.078	99.63
^{15}N	$1/2$	-0.56	4.32	0.37
^{17}O	$5/2$	-0.76	5.77	0.037
^{19}F	$1/2$	5.257	40.08	100
^{23}Na	$3/2$	1.478	11.27	100
^{31}P	$1/2$	2.263	17.25	100



Шкала частот электромагнитных волн

Магнитная радиоспектроскопия





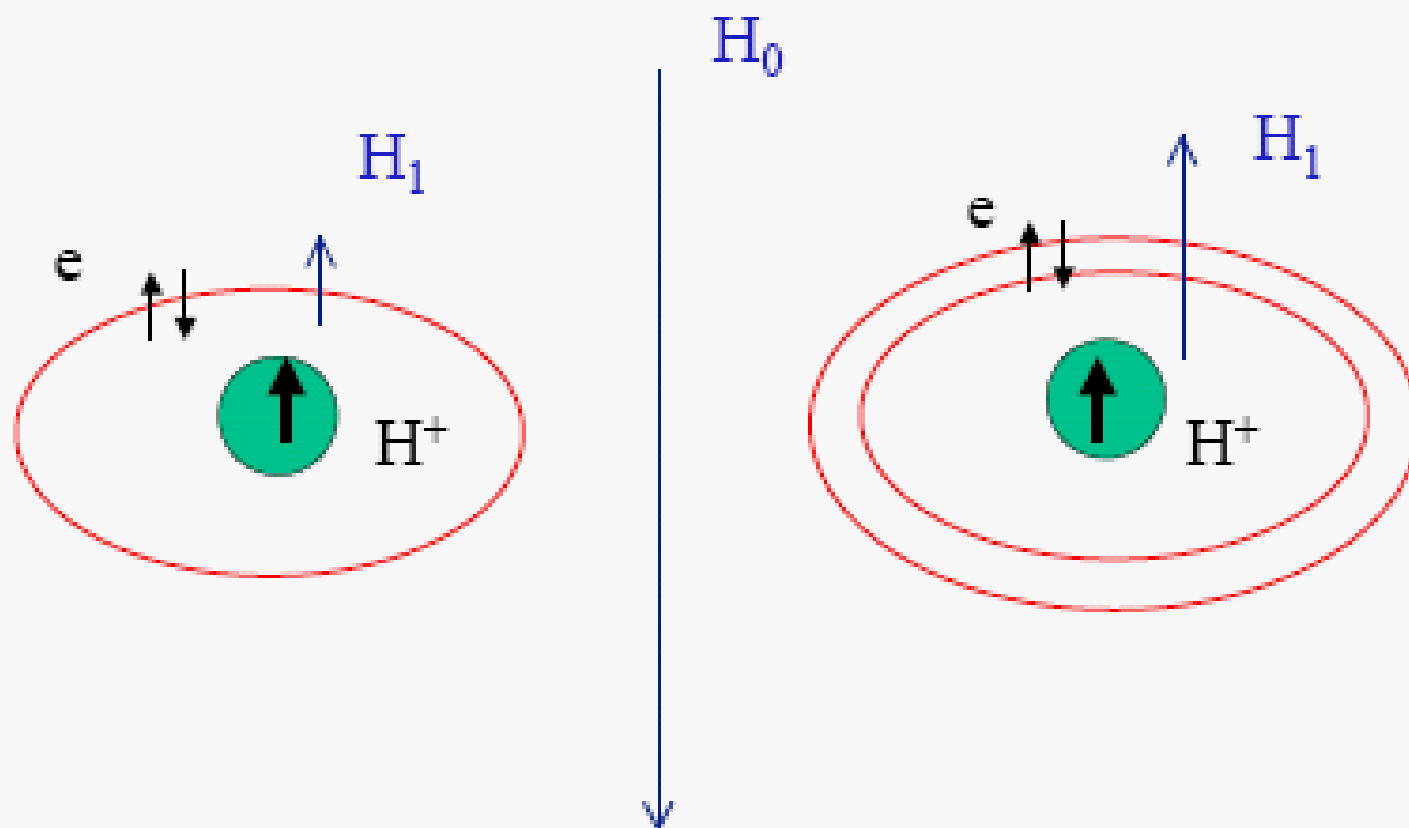
Спектроскопия ЯМР: химический сдвиг

1951 Arnold J.T., Yu F.C.





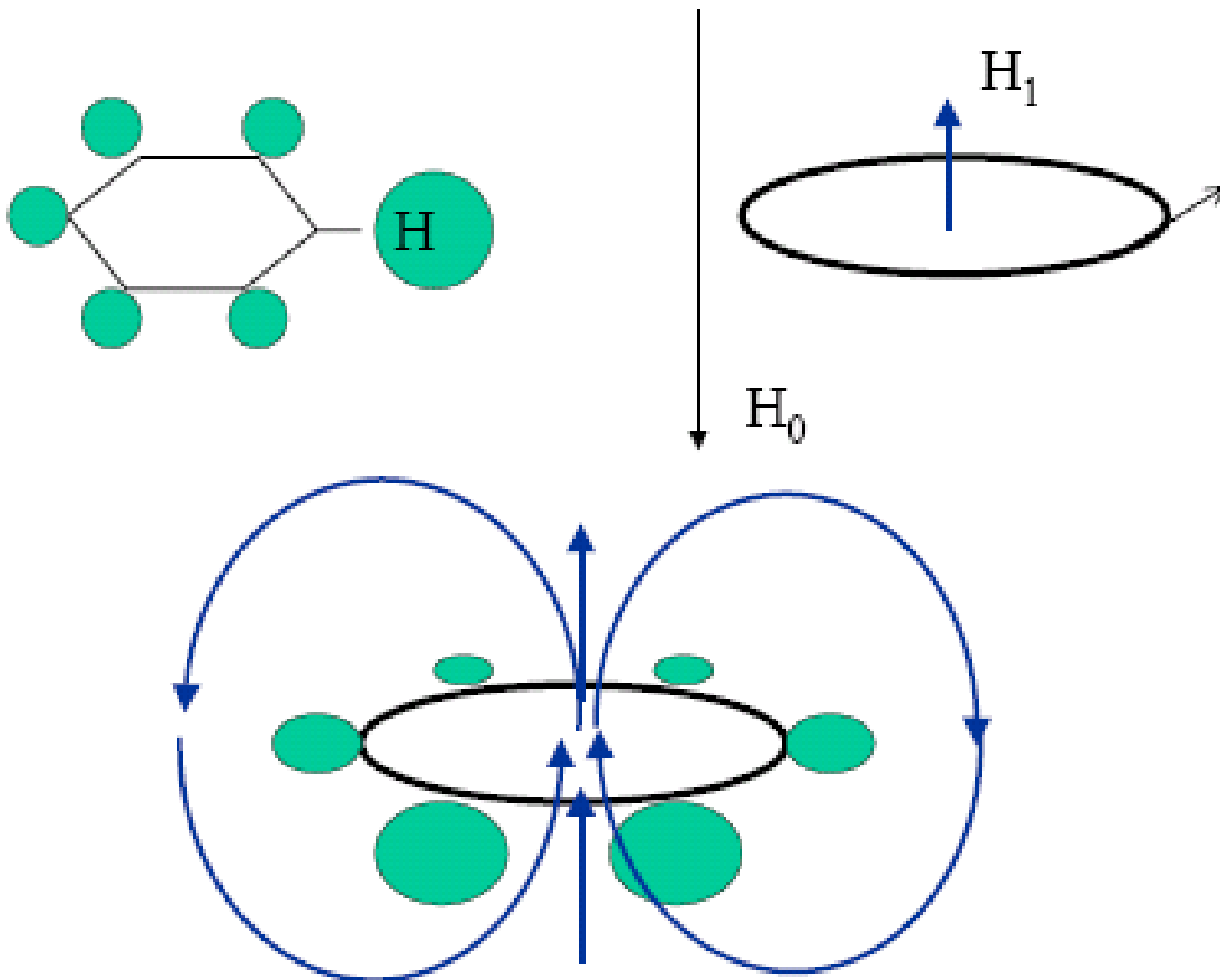
Химический сдвиг - природа



$$H_{\text{лок}} = H_0 + H_1 = H_0 (1 - \sigma)$$

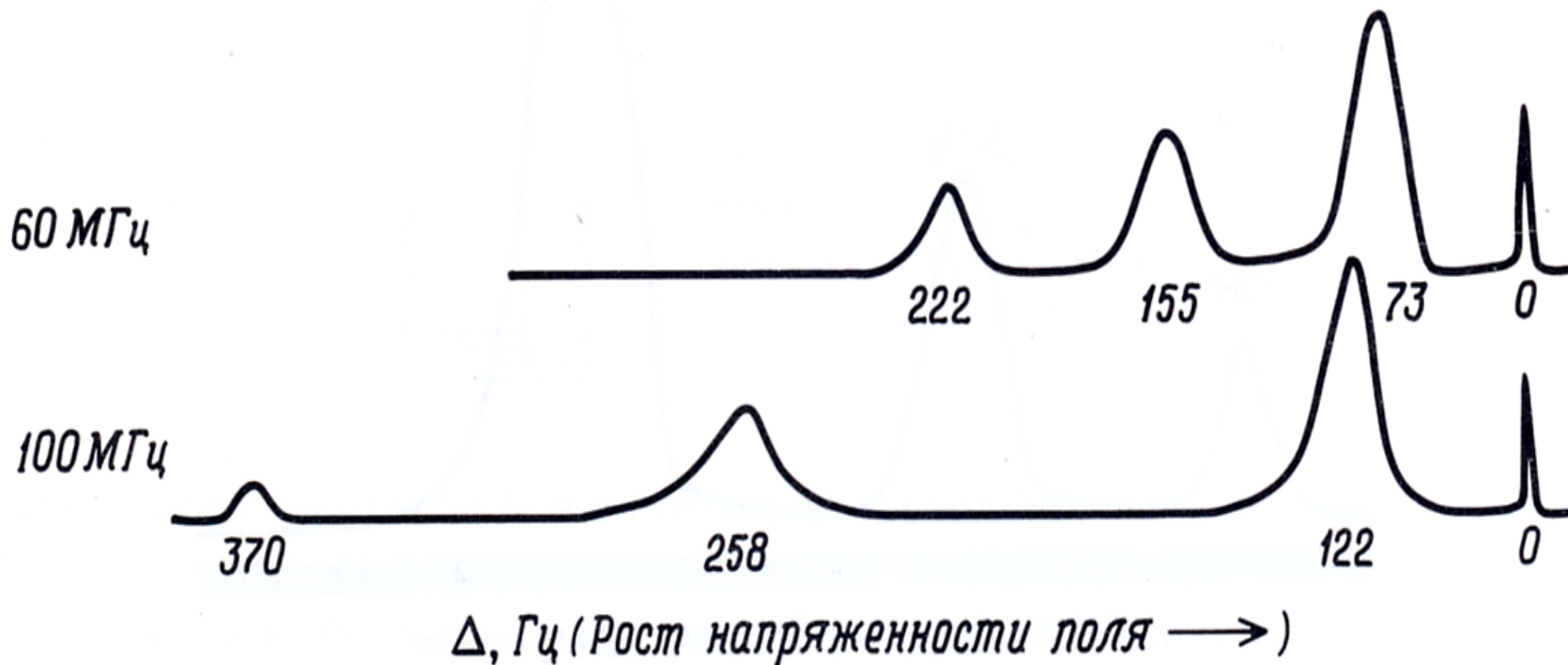


Химический сдвиг: ароматические циклы





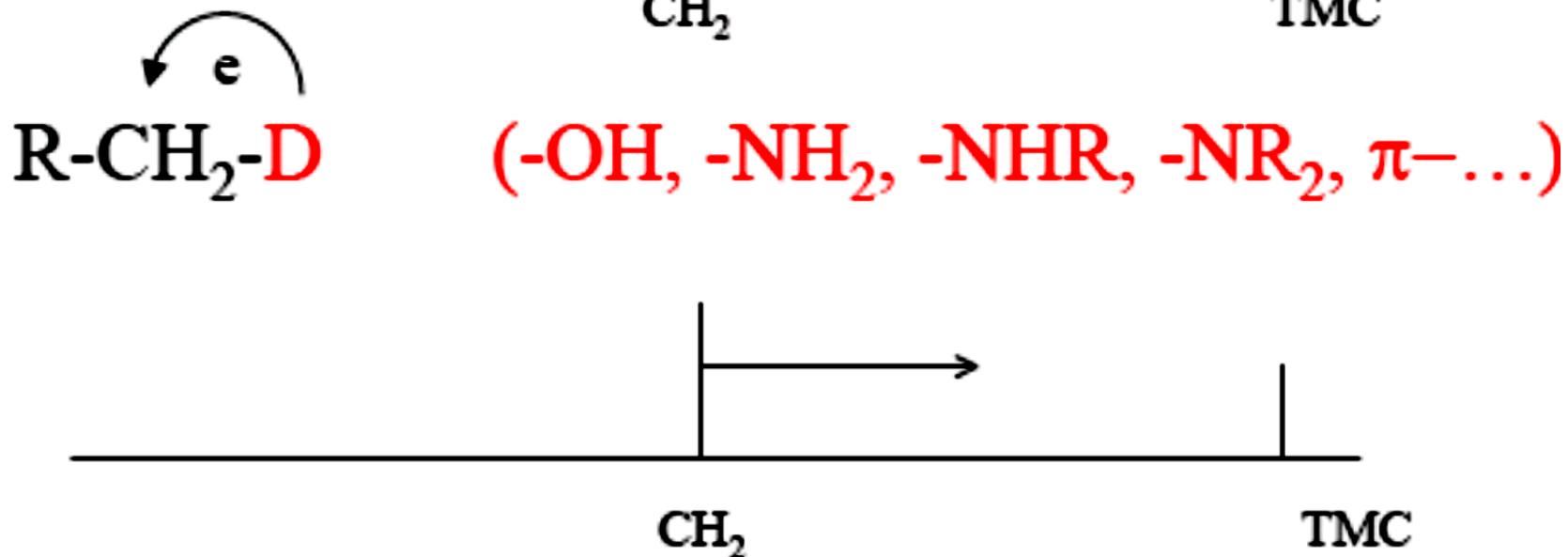
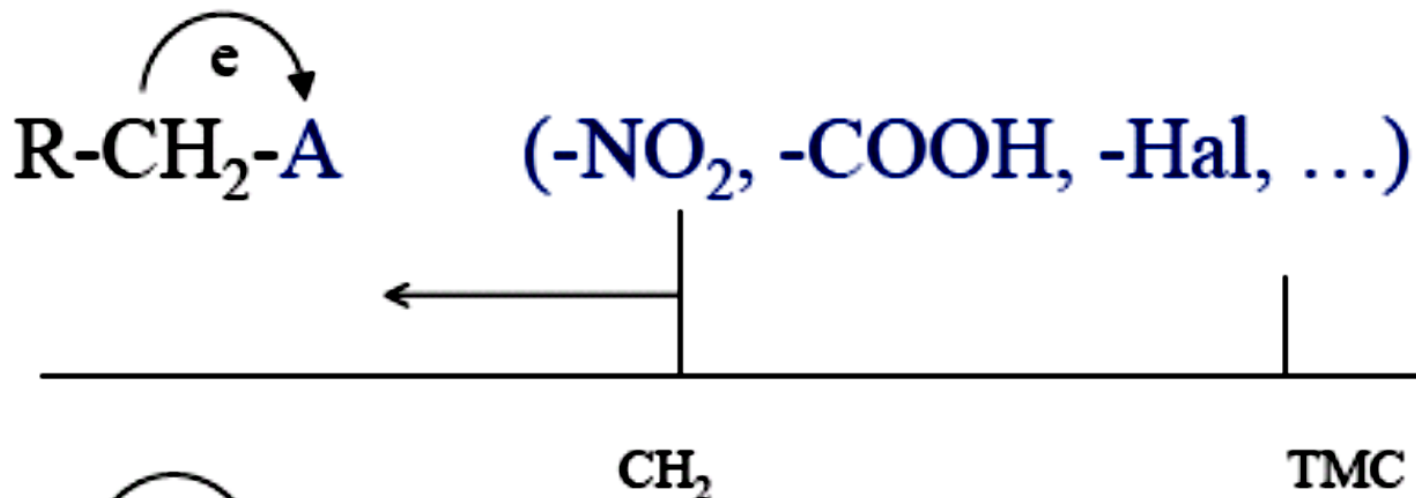
Абсолютный химический сдвиг



Безразмерная величина $\rightarrow$ δ -шкала



Химический сдвиг: доноры и акцепторы





Химический сдвиг - таблицы

