

Emlékeztető

Paramágneses anyagok

Ha az eredő spinkvantumszám $S \neq 0$, vagyis a részecske rendelkezik eredő spinimpulzus momentummal, akkor mágneses momentuma is van. E vektorok abszolútértéke (hossza)

$$|\vec{S}| = \sqrt{S(S+1)} \cdot \hbar$$

$$|\vec{\mu}| = g_e \sqrt{S(S+1)} \cdot \mu_B$$

ahol

μ_B a Bohr-magneton

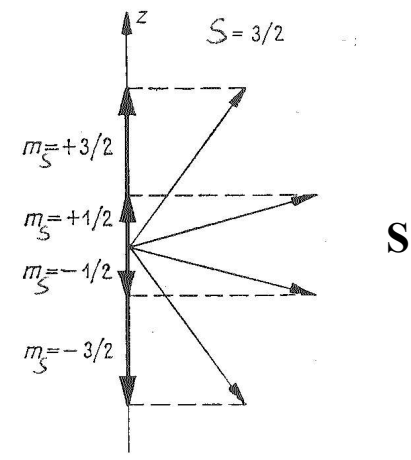
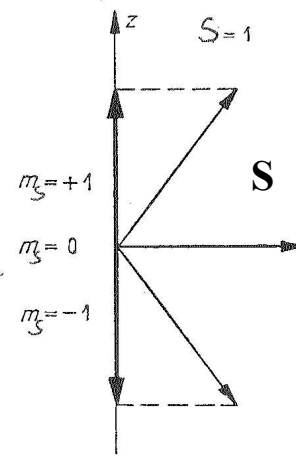
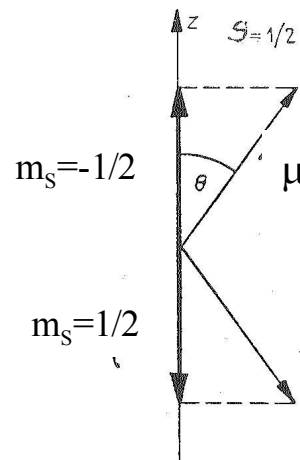
$$\mu_B = \frac{e\hbar}{2m_e}$$

e az elektron töltése

m_e az elektron tömege

g_e a „szabad elektron g-tényezője”, értéke 2,0023

Íránykvantáltság:



$$S_z = m_s \hbar$$

ahol S_z az eredő spinmomentum- , míg

$$\mu_z = -m_s g_e \mu_B$$

μ_z a mágneses momentum térre eső vetülete

Elektronspinrezonancia(ESR)-spektroszkópia

Paramágneses anyagok vizsgáló módszere. A mágneses momentum iránykvantáltságán alapul. A mágneses momentum **energiája** mágneses térben

$$E_{m_s} = -\mu_z \cdot B = m_s g_e \mu_B B$$

Kiválasztási szabály a mágneses dipólusátmenetekre (a minta mágneses momentumának és az elektromágneses sugárzás mágneses terének kölcsönhatása révén létrejövő átmenetekre)

$$\Delta m_s = \pm 1$$

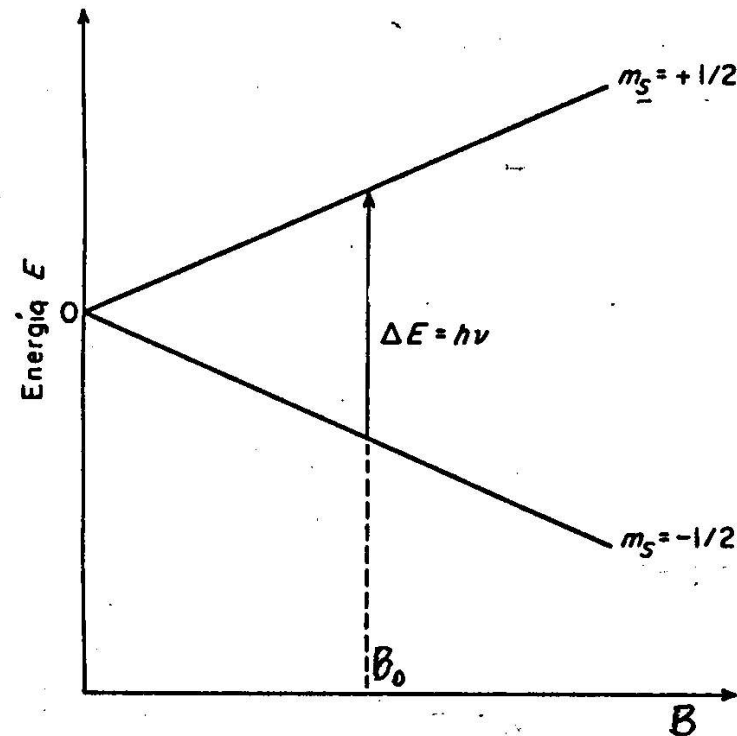
A szomszédos szintek energiájának különbsége

$$\Delta E = E_{m_s+1} - E_{m_s} = g_e \mu_B B$$

Rezonancia-feltétel:

$$h\nu_{\text{foton}} = g_e \mu_B B$$

Ha tehát a mágneses térre merőlegesen polarizált elektromágneses sugárzás fotonjának energiája megegyezik a két szomszédos mágneses energiaszint különbségével, azaz teljesül a rezonancia-feltétel, bekövetkezik a sugárzás abszorpciója (rezonancia-abszorpció), miközben a mágneses momentum megváltoztatja a térrel bezárt szögét (a térre eső vetületét). Ez az ESR-átmenet.

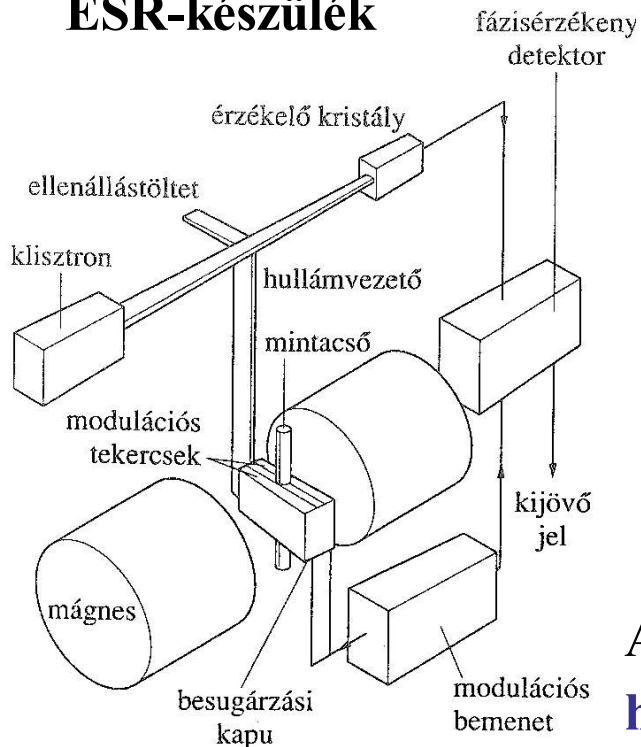


A térrel való kölcsönhatás energiája arányos a mágneses indukcióval. Technikai okokból nem állandó mágneses indukció mellett változtatják az elektromágneses sugárzás frekvenciáját, hanem állandó frekvenciájú sugárzást alkalmazva, az indukciót változtatják addig, amíg a mágneses szintek energiakülönbsége megegyezik a foton energiájával.

A leggyakrabban használt, ún. X-sávú készülékekben a foton frekvenciája,

ν_{foton} kb. 10 GHz, B pedig 0,3 T körüli erősségű.

ESR-készülék

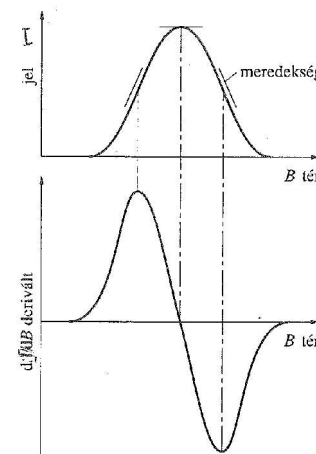


Modulációs technika
Fázisérzékeny detektor



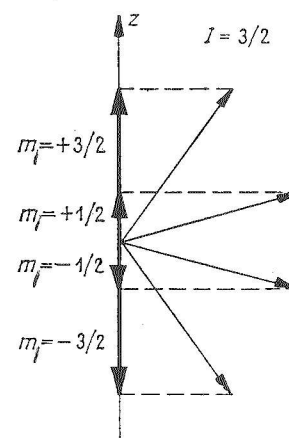
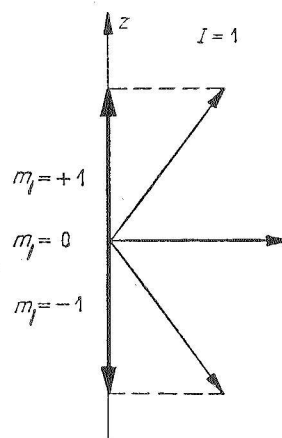
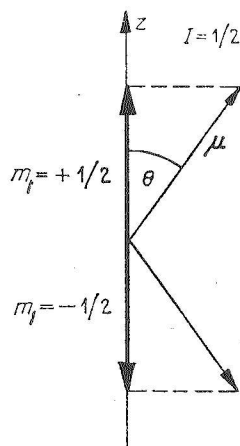
ESR-jel:

$dI/dB - B$ függvény



A spektrumvonalak felhasadnak, aminek oka a **hiperfinom-kölcsönhatás** a mágneses magokkal.

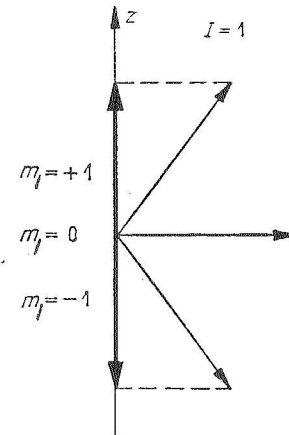
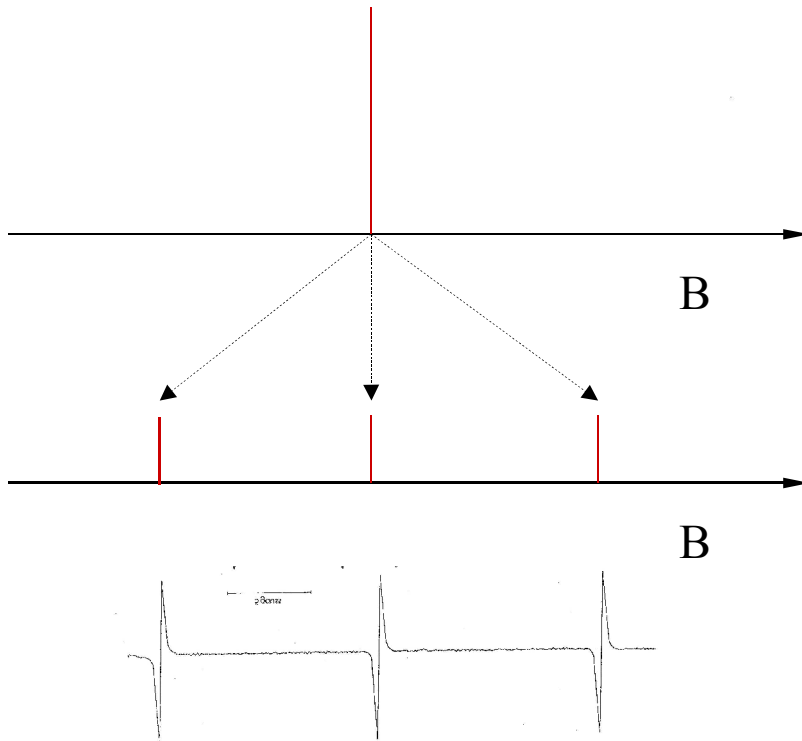
A magspin és a magmágneses momentum is iránykvantált



A mag mágneses momentuma minden egyes orientációjában másképpen befolyásolja a párosítatlan elektron mágneses energiaszintjeit: ahányféle irányt vehet föl a mágneses térhez képest, annyi spektrumvonal keletkezik.



E vegyületben pl. 1 mágneses mag van, a nitrogén. Ennek magspinje 1, tehát 3-féle irányt vehet föl a mágneses térhez képest. Így a só ESR-spektruma 3 vonalra hasad föl.



A molekulák 1/3-ában $m_I = 1$

A molekulák 1/3-ában $m_I = 0$

A molekulák 1/3-ában $m_I = -1$

Kölcsönhatási mechanizmusok

Dipólus-dipólus kölcsönhatás (párosítatlan elektron p-, d-pályán)

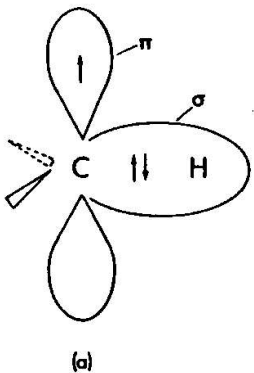
anizotróp, távolságfüggő

gáz- vagy folyadékfázisban kiátlagolódik

Fermi-féle kontakt kölcsönhatás (párosítatlan elektron s-pályán)

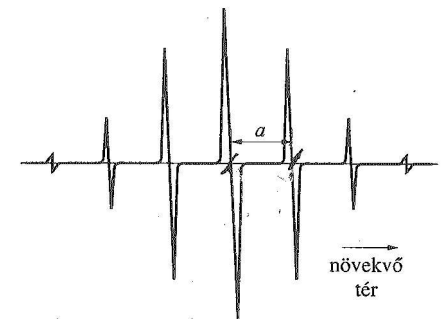
arányos a párosítatlan elektron tartózkodási valószínűségével a **mag helyén**

Spinpolarizáció

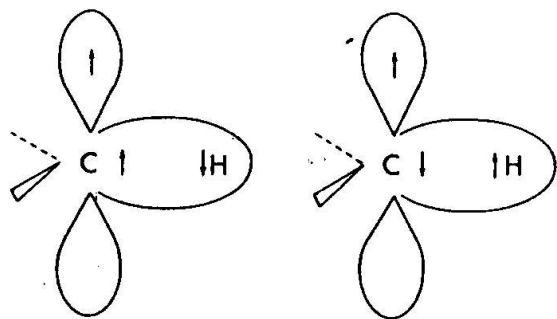


A párosítatlan elektron olyan molekulapályán van, amelynek csomósíkja megy át a kérdéses mágneses magon, ezért a párosítatlan elektron nem jut el az illető mag (itt a H mag) helyére. Mégis van felhasadás.

Pl. C_6H_6^- gyökanion



Nem várnánk fölhasadást, mégis bekövetkezik.



A H-mag és a kötő elektronok közötti mágneses kölcsönhatás miatt az egyik σ -kötő elektron többet tartózkodik a mag közelében. A másik spin ezért eltávolodik a magtól, és a párosítatlan elektron közelébe kerül. A közöttük kialakuló kölcsönhatás miatt megváltozik a párosítatlan elektron energiája a térben.

A Hund-szabály értelmében az azonos irányú spinek közelsége energetikailag kedvező, az ellentetteké kedvezőtlen. Ilyen közvetett módon hat a mag a párosítatlan elektron energiaszintjeire.

$$E_{m_S, m_I} = g_e \mu_B m_S B + a m_S m_I$$

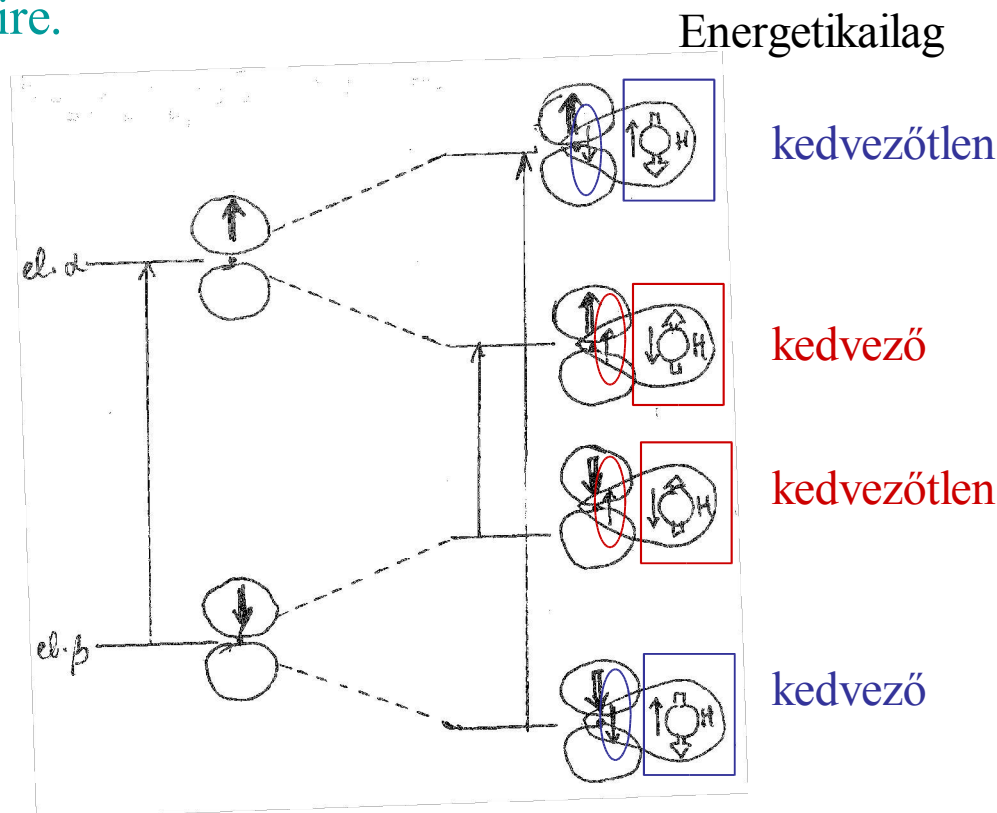
a: csatolási állandó

a párosítatlan elektron és a mag közötti kölcsönhatás erősségére jellemző. Megegyezik a spektrumvonalak távolságával.

Kiválasztási szabály

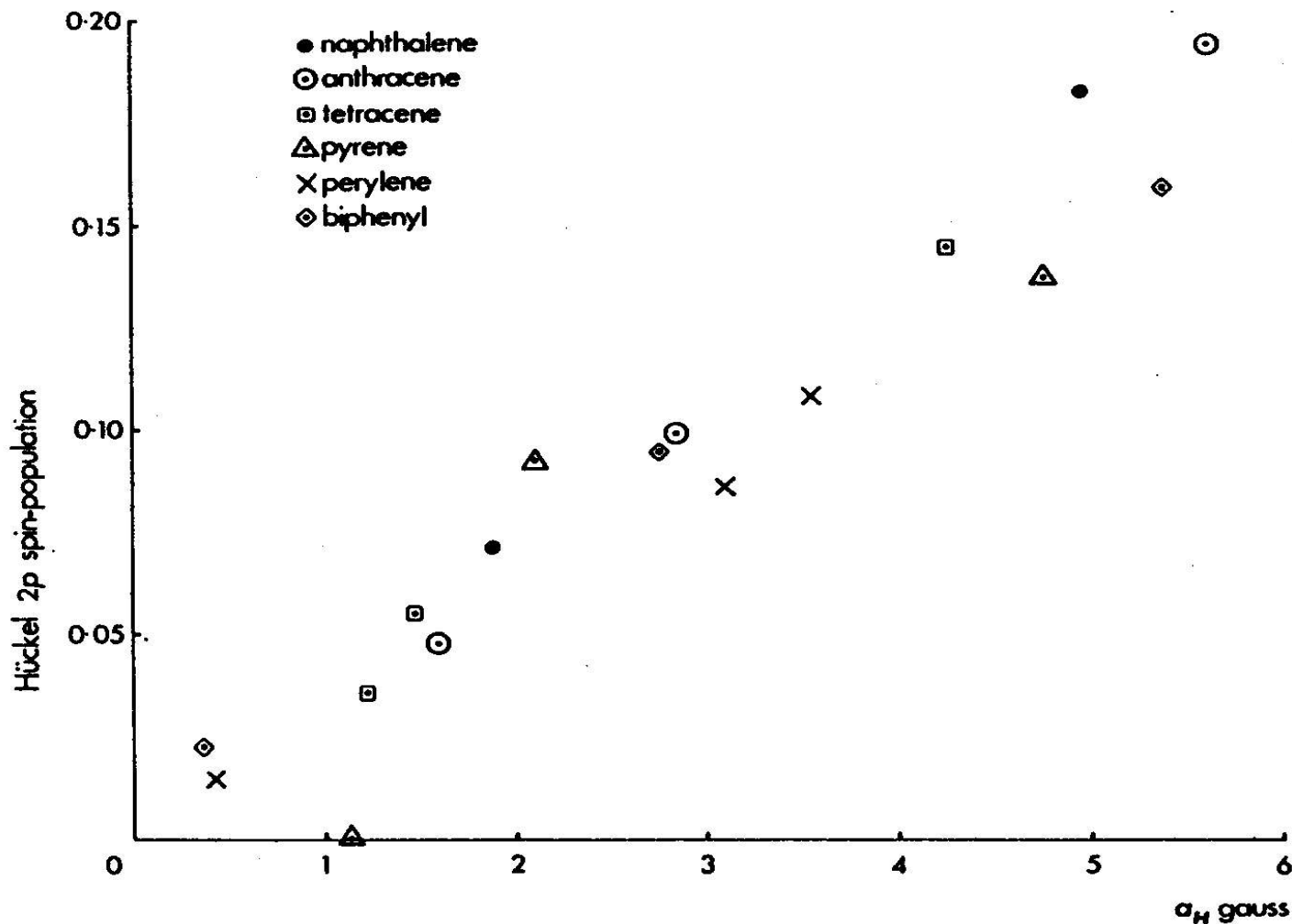
$$\Delta m_S = \pm 1$$

$$\Delta m_I = 0$$



McConnell-egyenletek

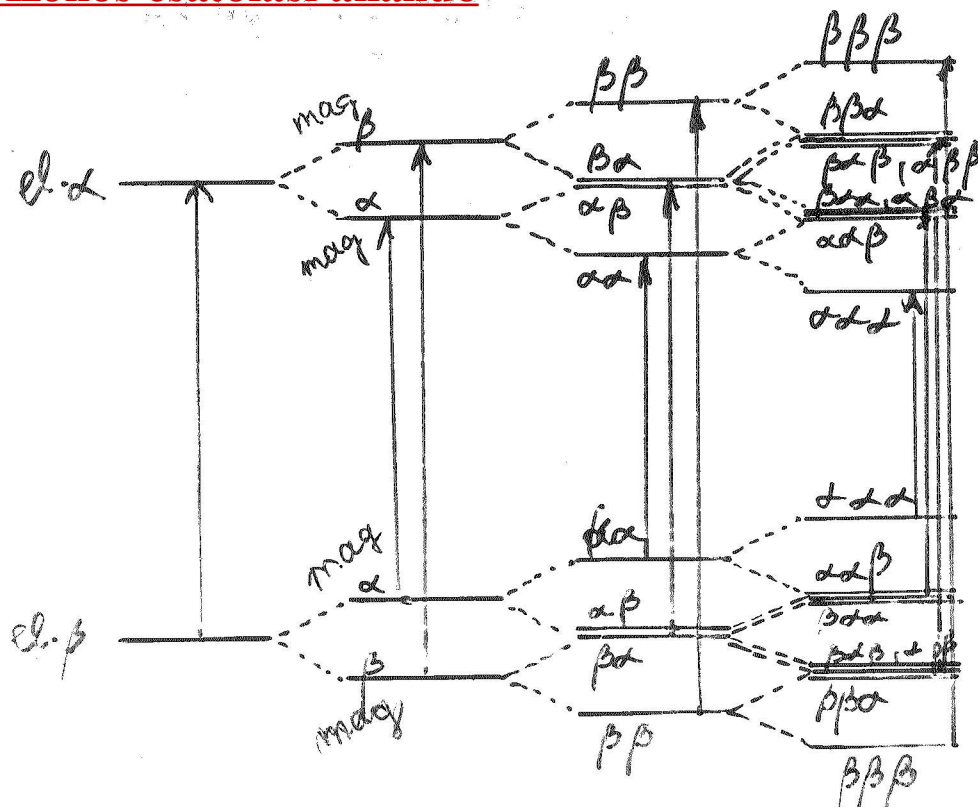
a H mag csatolási állandója arányos a szomszédos szénatomon kialakuló párosítatlan spinsűrűséggel



Több mag jelenlétekor hatásuk összeadódik

$$E_{m_S, m_I} = g_e \mu_B m_S B + \sum_i a_i m_S m_{I,i}$$

Azonos csatolási állandó



Kiválasztási szabály: ugyanaz

$$\Delta m_S = \pm 1$$

$$\Delta m_I = 0$$

Elfajult energiaszintek!

$l = \frac{1}{2}, n = 1$

		1	1							
2		1	2	1						
3		1	3	3	1					
4		1	4	6	4	1				
5		1	5	10	10	5	1			
6		1	6	15	20	15	6	1		
7		1	7	21	35	35	21	7	1	
8		1	8	28	56	70	56	28	8	1

A mag energiaszintek betöltési hányadaiban az exponenciális tényező közel azonos!

A spektrumvonalak intenzitása a degeneráció fokával arányos

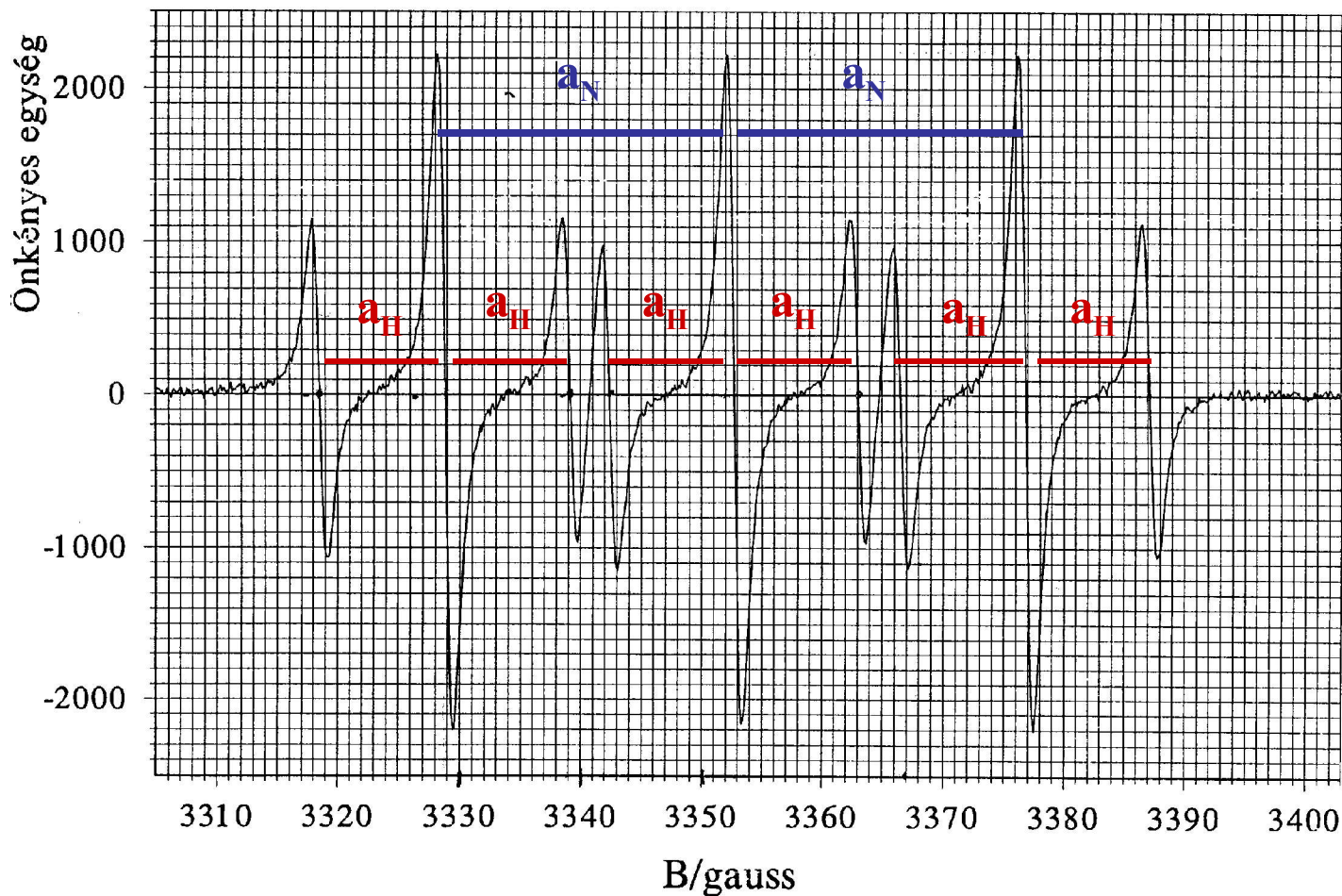
1 db I spinű mag: $2I+1$ azonos, $(2I+1)^{-1}$ intenzitású spektrumvonal

n db I spinű mag: $2nI+1$ számú, $D \cdot (2I+1)^{-n}$ intenzitású spektrumvonal

D (degeneráció foka) a megfelelő Pascal-háromszögben található

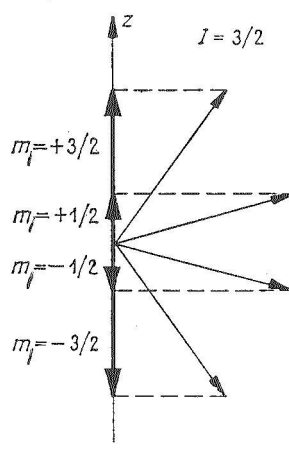
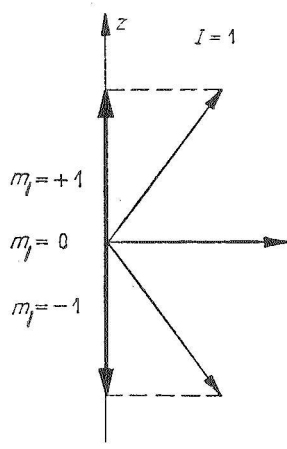
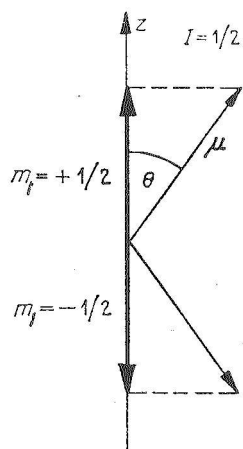
Eltérő csatolási állandók

Aminil($\bullet\text{NH}_2$)-gyök



A **nitrogénmag** hatására keletkező **három spektrumvonal** mindegyike felhasad a két azonos csatolási állandójú **hidrogénmagnak** megfelelő, 1:2:1 intenzitásarányú **három-három** vonalra

Mágneses magrezonancia (NMR) spektroszkópia



Bizonyos magok rendelkeznek magspinnel és mag mágneses momentummal, amit a mag spinkvantumszámmal (I) írunk le. A mágneses momentumra, annak iránykvantáltságára, a mágneses térrel való kölcsönhatás energiájára ugyanolyan összefüggések érvényesek, mint az elektron esetében.

$$|\vec{\mu}|^2 = \gamma_N^2 I(I+1) \hbar^2 = g_N^2 I(I+1) \mu_N^2$$

$$E_{m_I} = -\mu_z \cdot B = -m_I g_N \mu_N B = -m_I \gamma_N \hbar B$$

m_I a mag mágneses kvantumszám

γ_N a mag giromágneses tényezője

g_N a mag g-faktora

μ_N a magmagneton, a mag mágneses momentum egysége

$$\mu_N = \frac{e\hbar}{2m_p}$$

A magmagneton sokkal kisebb, mint a Bohr-magneton $\longrightarrow$ a mágneses térrel való kölcsönhatási energia is sokkal kisebb.

Kiválasztási szabály

$$\Delta m_I = \pm 1$$

A szomszédos szintek különbsége

$$\Delta E = g_N \mu_N B = \gamma_N \cdot \hbar \cdot B$$

Rezonancia-feltétel

$$\hbar \cdot \nu_{\text{foton}} = \gamma_N \cdot \hbar \cdot B$$

$$2\pi\nu_{\text{foton}} = \gamma_N \cdot B$$

$$\omega_{\text{foton}} = \omega_{\text{Larmor}}$$

Ha az elektromágneses sugárzás mágneses tere ugyanakkora körfrekvenciával forog körbe a külső (polarizáló) tér körül, mint a mag mágneses momentuma, létrejön az NMR-átmenet és a sugárzás abszorpciója.

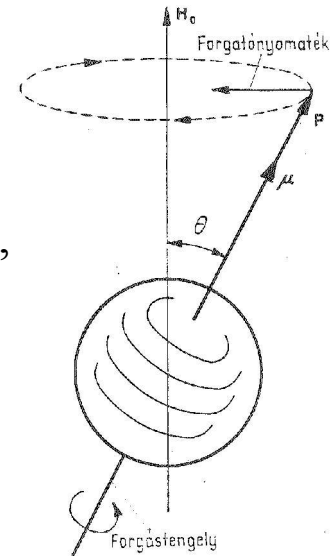
(A mágneses momentum a sugárzás tere körül is precesszálni kezd.)

Az atommag mozgása mágneses térben

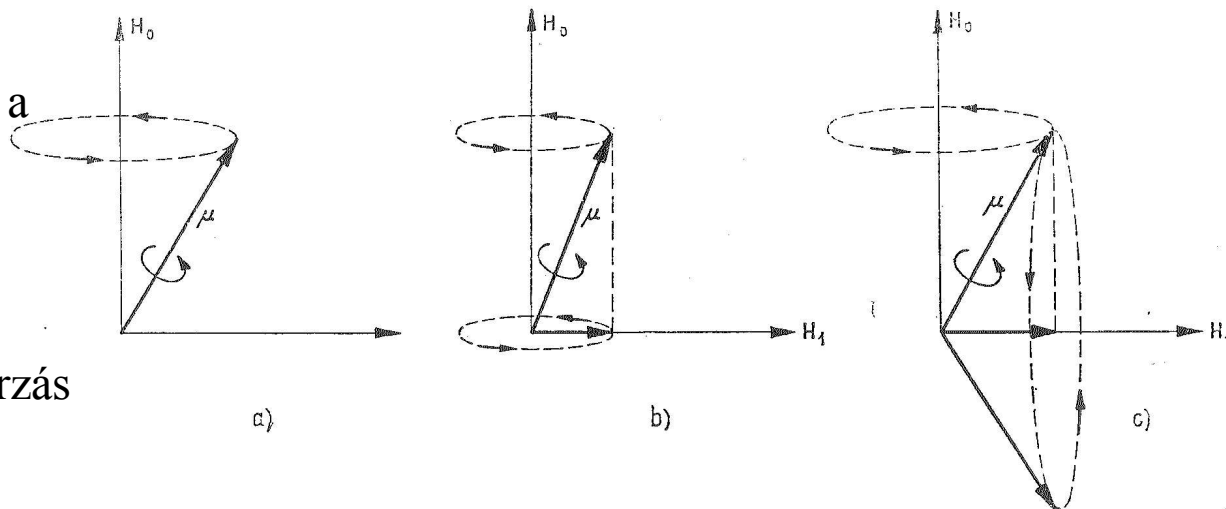
Larmor-precesszió

A mag forog mágneses momentuma mint tengely körül, mágneses momentuma pedig a mágneses tér körül, aminek körfrekvenciája

$$\omega_{\text{Larmor}} = \gamma_N \cdot B$$



Az NMR-átmenet (klasszikus fizikai magyarázat)



Kémiai eltolódás

A mágneses tér a magot körülvevő elektronfelhőben mágneses momentumot hoz létre, ami megváltoztatja a magra ható teret, és így a mag rezonanciafrekvenciáját. Ezt referens maghoz (a tetrametil-szilán protonjaihoz) viszonyítjuk. A kémiai eltolódás definíciószerűen a kiszemelt mag és a referens mag rezonanciafrekvenciájának különbsége, $\nu - \nu_0$.

$$\delta B = -\sigma \cdot B$$

σ az árnyékolási tényező

$$B_{\text{helyi}} = B + \delta B = B(1 - \sigma)$$

$$\omega = \gamma \cdot B_{\text{helyi}} = \gamma \cdot B(1 - \sigma) \longrightarrow$$

A magok rezonancia-frekvenciája és így a frekvenciakülönbségként definiált kémiai eltolódás függ a műszer terétől!

A kémiai eltolódás δ -skálája

$$\delta = \frac{\nu - \nu_0}{\nu_0} \cdot 10^6$$

ν_0 a műszer
mérési frekvenciája

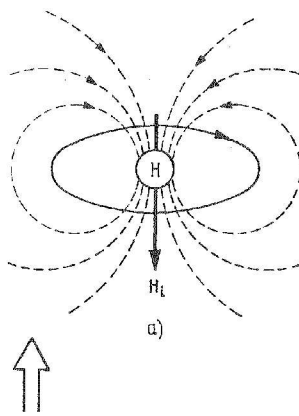
A δ -értékek nem függenek a spektrométer mérési frekvenciájától és terétől, a különböző körülmények között meghatározott adatok összehasonlíthatók!

Az árnyékolási tényező fő összetevői

Diamágneses árnyékolás

az elektronszerkezetből
adódik

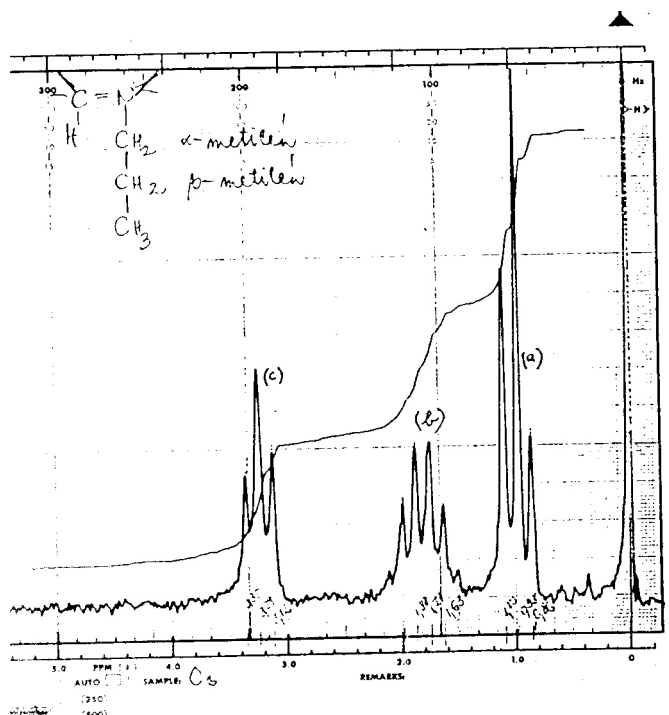
Az árnyékolási tényező
pozitív, a helyi tér csökken.



Lamb-formula:

$$\sigma_d = \frac{e^2 \mu_0}{3m_e} \int_0^\infty r \cdot \rho(r) dr$$

$\rho(r)$ az elektronsűrűség a
kiszemelt mag körül



Az ábrán levő protonrezonancia spektrumrészlet egy elektronegatív atomhoz kapcsolódó n-propilcsoport spektrumát mutatja. Az azonos árnyékoltságú magok egy jelet adnak. (A jelek felhasadását l. később.)

A jobbszáron az éles jel a referens TMS erősen leárnyékolta metilprotonjaitól származik.

Ettől legtávolabb van az elektronszívó N-hez kapcsolódó α -metilénprotonok jele, e protonok körül a legkisebb az elektronsűrűség és így a diamágneses árnyékolás.

A β -metilén, majd a metilprotonok körül egyre nagyobb az elektronsűrűség, így közelebb van a rezonanciafrekvenciájuk a referens magokéhoz.

A jelek fölött lépcsők magassága a jelek alatti területtel arányos. A két baloldali lépcső egyforma magas, a jobboldali pedig másfélszer akkora, mint az előző kettő.

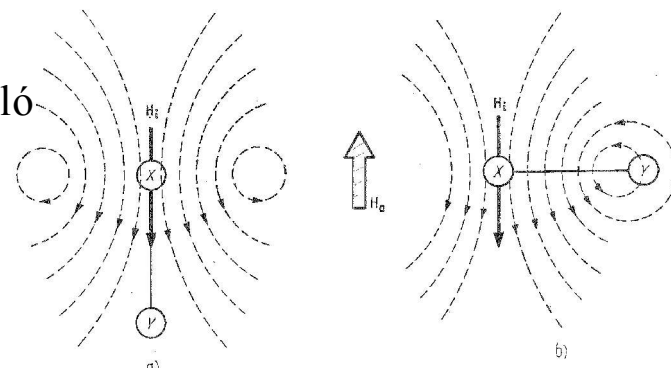
A jelintenzitás a protonrezonancia spektroszkópiában arányos a jelet adó protonok számával.

Itt az arány $1 : 1 : 1,5 = 2 : 2 : 3$ (metilén : metilén : metil protonok száma)

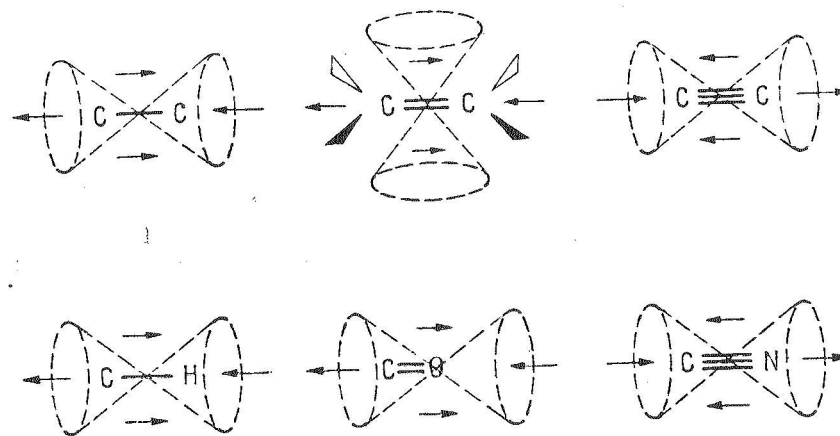
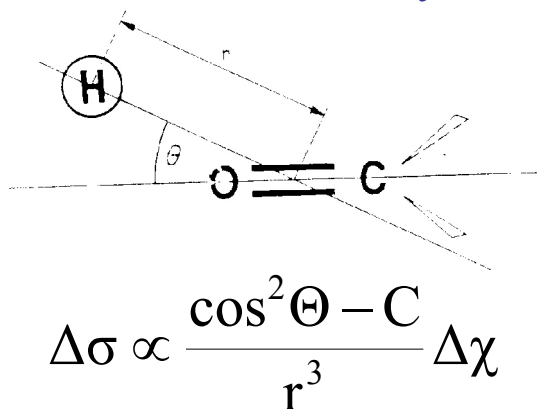
Szomszédcsoporthatás

A vizsgált magra ható teret nemcsak a mag körüli elektronsűrűség befolyásolja, hanem más atomcsoportok mágneses tere is, amely atomcsoportok származhatnak a magot tartalmazó molekulából, de a környezet bármely más molekulájából is.

Lineáris molekula mágneses tere,
ha a molekula párhuzamos a polarizáló
térrel, ill. merőleges arra



Telítetlen kötések árnyékolási kúpja

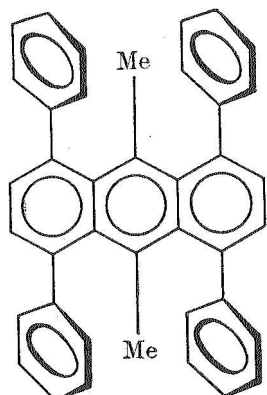


Az árnyékolási tényező anizotrópiája lép
fől a mágneses szuszeptibilitás
(mágnesezhetőség) anizotrópiája miatt.

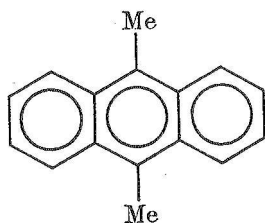
A közelbe kerülő magok kémiai eltolódása függ attól, hogy milyen helyzetet foglalnak el az illető funkciócsoporthoz képest.

Szerves molekulák térszerkezetének felderítése

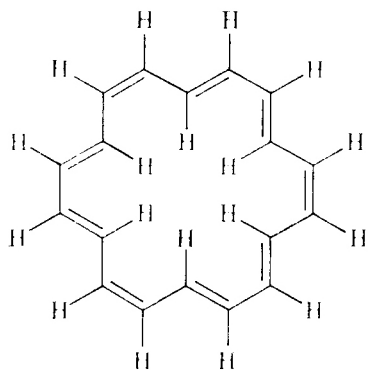
Gyűrűáramok



$$\delta(\text{CH}_3) = 1,77$$

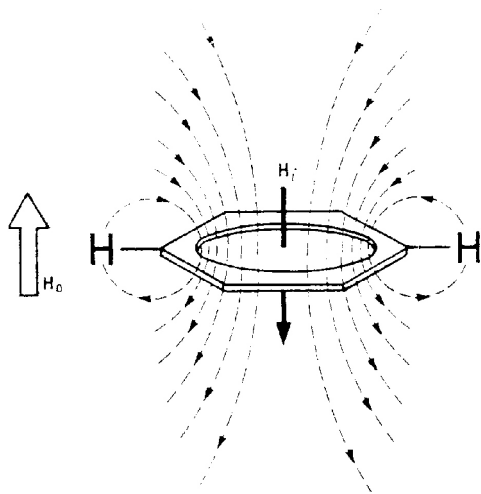


$$\delta(\text{CH}_3) = 3,08$$



$$\delta_{\text{CH,belső}} = -1,8$$

$$\delta_{\text{CH,külső}} = 8,9$$



Diamágneses árnyékolás [ppm]

+10

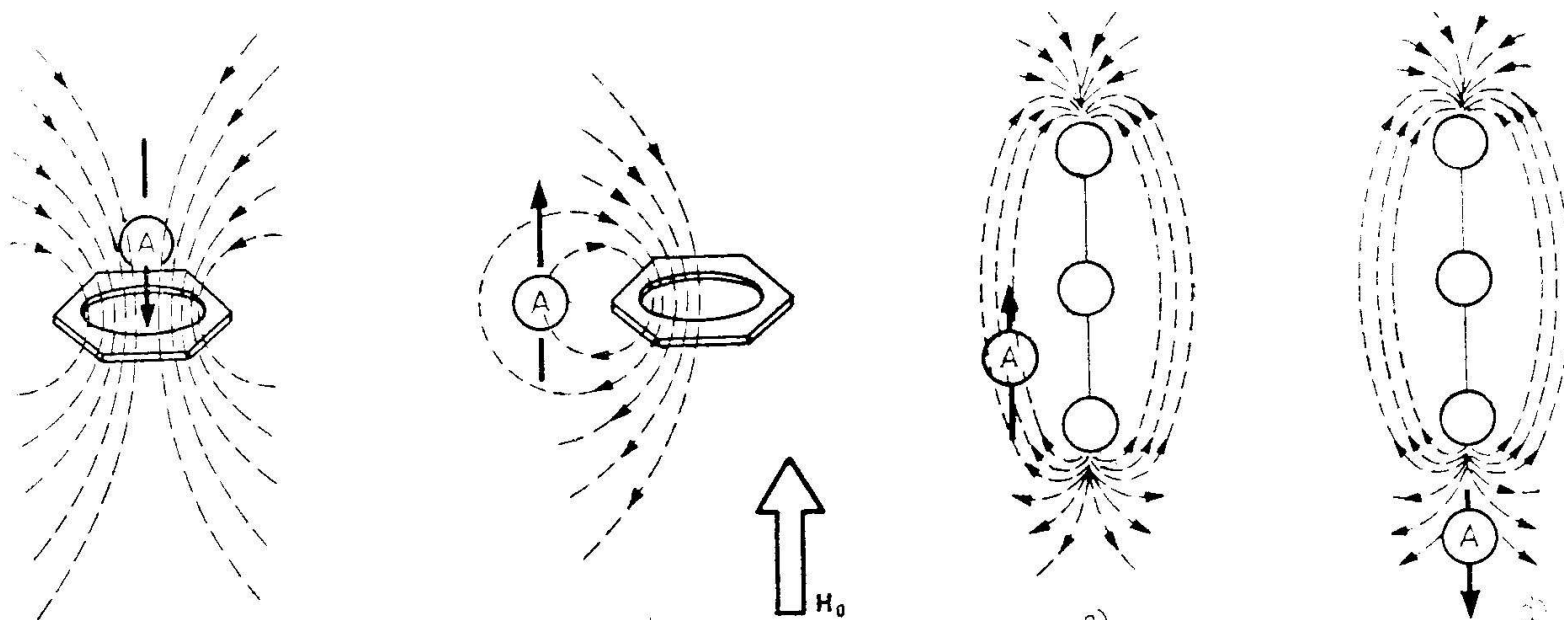
-10

Távolság a gyűrűcentrumból [Å]

I. a molekulasíkban
II. a molekulatengely mentén

A közelben lévő protonok kémiai eltolódása függ attól, hogy a gyűrű síkjában vagy erre merőleges irányban helyezkednek el, és hogy milyen távolságban vannak a gyűrű középpontjától.

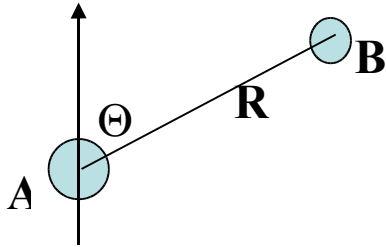
Oldószer-hatás



A kiszemelt magok kémiai eltolódása attól is függ, hogy milyen oldószerben vannak, és a szolvatáció során hogyan helyezkednek el az oldószermolekulákhoz képest.

Spin-spin fölhasadás

1) Direkt dipólus kölcsönhatás a magok között



A B mag által az A magra gyakorolt, z-irányú mágneses tér.

A dipólus kölcsönhatás tekintélyes fölhasadást okoz szilárd mintákban.

$$B_{\text{nuc},z} = \frac{-g_N \mu_N \mu_0}{4\pi R^3} (1 - 3\cos^2\Theta) m_I$$

Folyadékokban a molekulák gyors forgást végeznek, így a Θ szög 0 és π között minden lehetséges értéket fölvesz.

A B mag A magra gyakorolt hatását ilyen körülmények között a Θ szerinti integrálással kapjuk meg. A kölcsönhatás leírására gömbi polárkoordináta-rendszert használva

$$\int_0^\pi (1 - 3\cos^2\Theta) \sin\Theta d\Theta = 0$$

Ezért a felhasadás nem jelenik meg a spektrumban.

Ezt úgy mondjuk, hogy a dipólus kölcsönhatás folyadék fázisban „kiátlagolódik”.

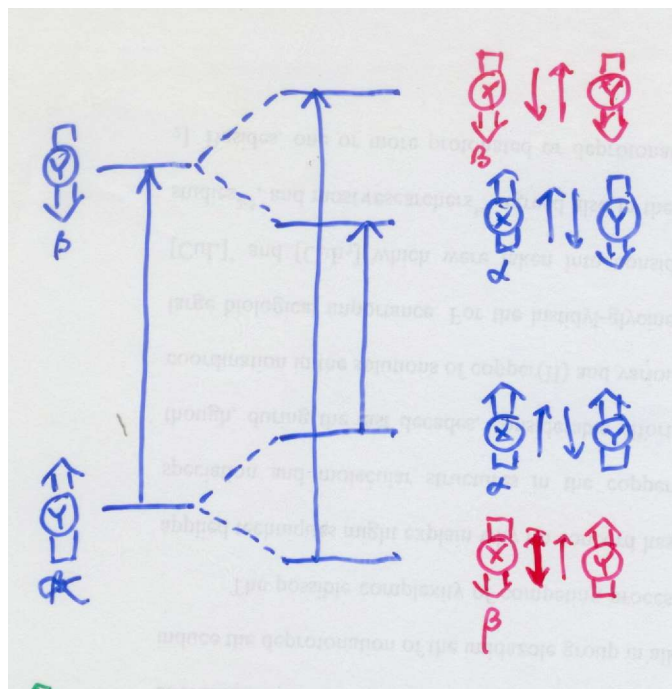
2) Polarizációs mechanizmusok

A **spin-spin kölcsönhatás** a magok között az **elektronok közvetítésével** valósul meg.

Fontos szerepe van a Fermi-féle kontakt kölcsönhatásnak, főleg a protonrezonancia-spektroszkópiában, hiszen a hidrogén 1s-pályájával vesz részt a molekulapályák kialakításában, ezért a hidrogénmagnál mindig jelentős elektronsűrűség van.

Legyen energetikailag kedvezőbb az elektronspin és a magspin parallel beállása. Vizsgáljuk meg, hogyan hat az X mag különböző spinállapotaiban az Y mag energiaszintjeire!

A két mag között egyetlen elektronszár közvetít



Az X-mag α -spinállapotában a β -spinű elektron tartózkodik többe az Y-mag közelében.

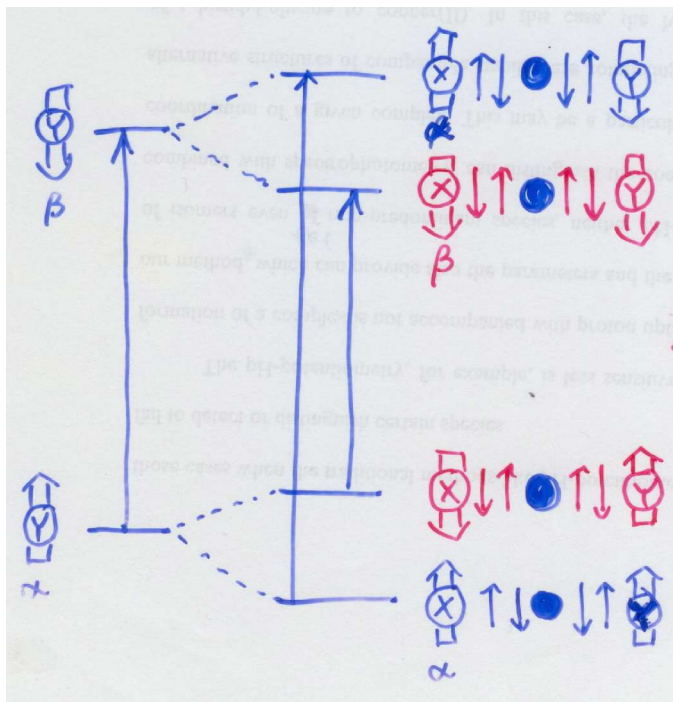
Ez energetikailag kedvező, ha az Y-mag is β -spinállapotban van, de növeli az Y-mag energiáját, ha α -spinállapotban van.

Ha az X-mag β -spinállapotban van, az α -spinű elektron tartózkodik többe az Y-mag környezetében. Ez α -spinállapotának energiáját csökkenti, míg a β -spinállapotát növeli.

Összességében energetikailag kedvezőbb, ha a két magspin antiparallel beállású.

A J csatolási állandó pozitív.

A két mag között két kötés közvetít, egy semleges atom közbeiktatásával



Itt figyelembe kell venni a Hund-szabályt is.

Az X-mag α -spinállapotában a β -spinű elektron tartózkodik többe a semleges atom közelében. A vele azonos spinű elektront vonzza közelebb a másik kötésből, így az Y-mag közelébe most az α -spinállapotú elektron kerül.

Ez az Y-mag α -spinállapotának energiáját csökkenti, a β -spinállapotát pedig növeli.

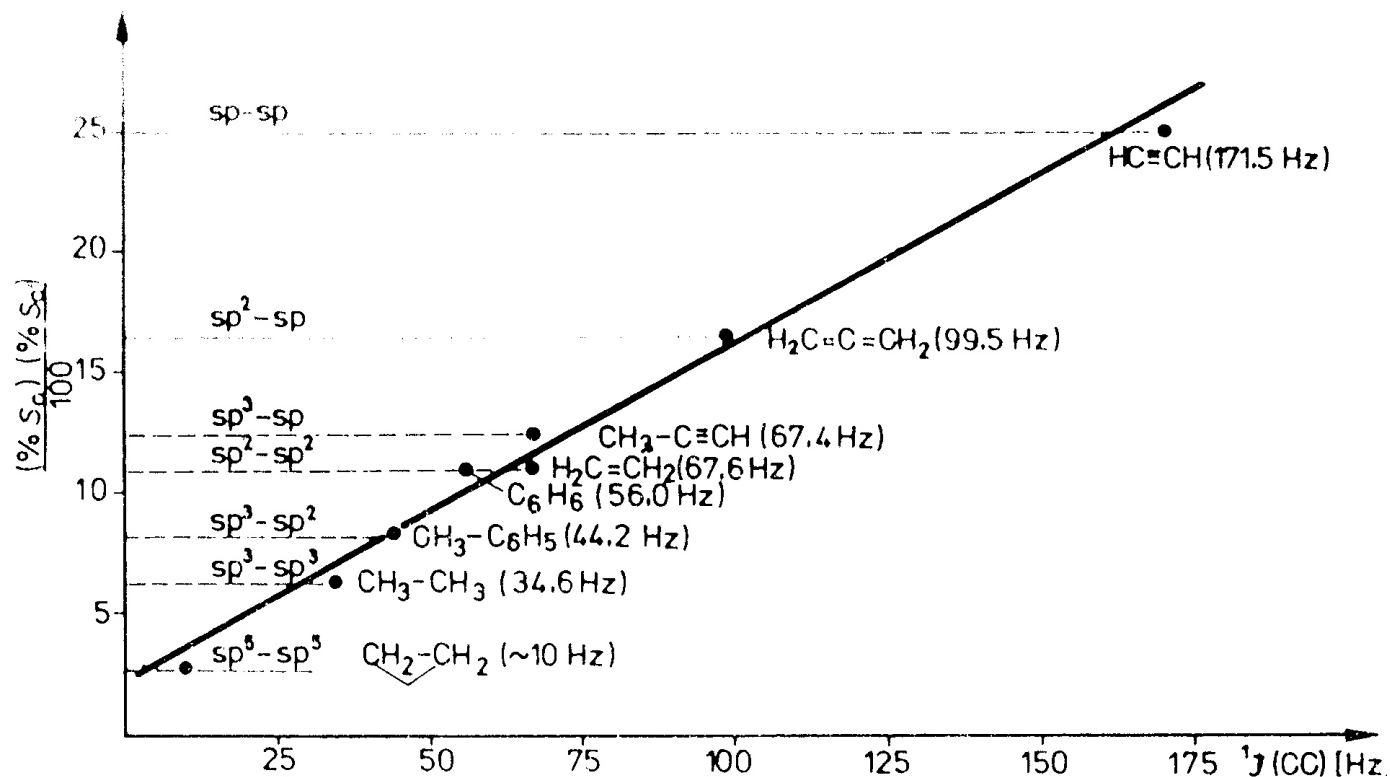
Az X-mag β -spinállapotában épp fordítva alakul.

Összességében energetikailag kedvezőbb, ha a két magspin parallel beállású.

↓
A J csatolási állandó negatív.

A csatolási állandó nem függ a mérési frekvenciától.

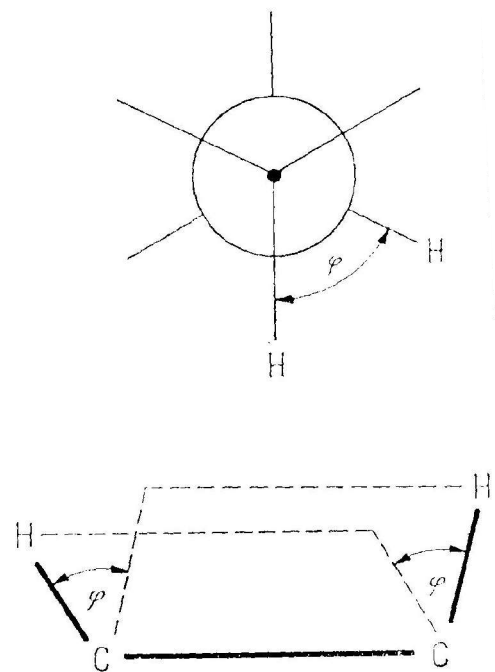
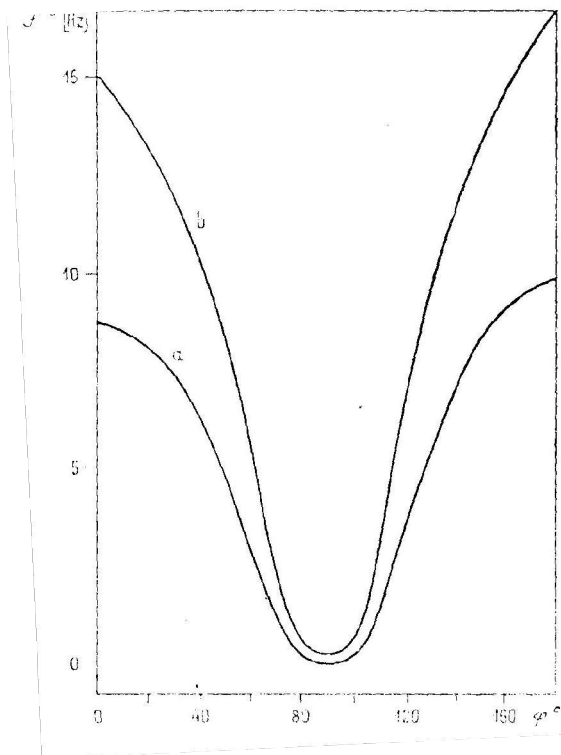
A Fermi-féle kontakt kölcsönhatás szerepét jelzi az alábbi korreláció



$$^1J(CC') = 7,3 \frac{(\%s)_C \cdot (\%s)_{C'}}{100} - 17$$

A szomszédos C-atomok közötti csatolás annál erősebb, minél nagyobb a C-C kötést alkotó hibridpályák s-jellege.

A csatolási állandó a csatoló atomok egymáshoz viszonyított térbeli elhelyezkedésétől is függ.



A szomszédos szénatomokhoz kapcsolódó protonok közötti, ún. vicinális csatolási állandó függ a diéderes szögtől — 90° esetén minimuma van. Ez az összefüggés igen hasznos különböző vegyületcsoportokban a konformáció meghatározásában.

Kémiai ekvivalencia, mágneses ekvivalencia

Ugyanazon két izotóp magja **kémiaileg ekvivalens**, ha a molekulának van C_n forgástengelye, amely körüli transzformációt: $\frac{2\pi}{n}$ elforgatást végrehajtva a két kiszemelt atom egymás között felcserélődik.

A kémiaileg ekvivalens magok kémiai eltolódása azonos (a magok izokrónok).

Kémiaileg ekvivalens magok egymással való csatolása nem jelentkezik a spektrumban. Gyakran ezért nem figyelhetők meg az ún. geminális csatolások, vagyis az azonos atomhoz kapcsolódó magok közötti kölcsönhatások az NMR spektrumokban.

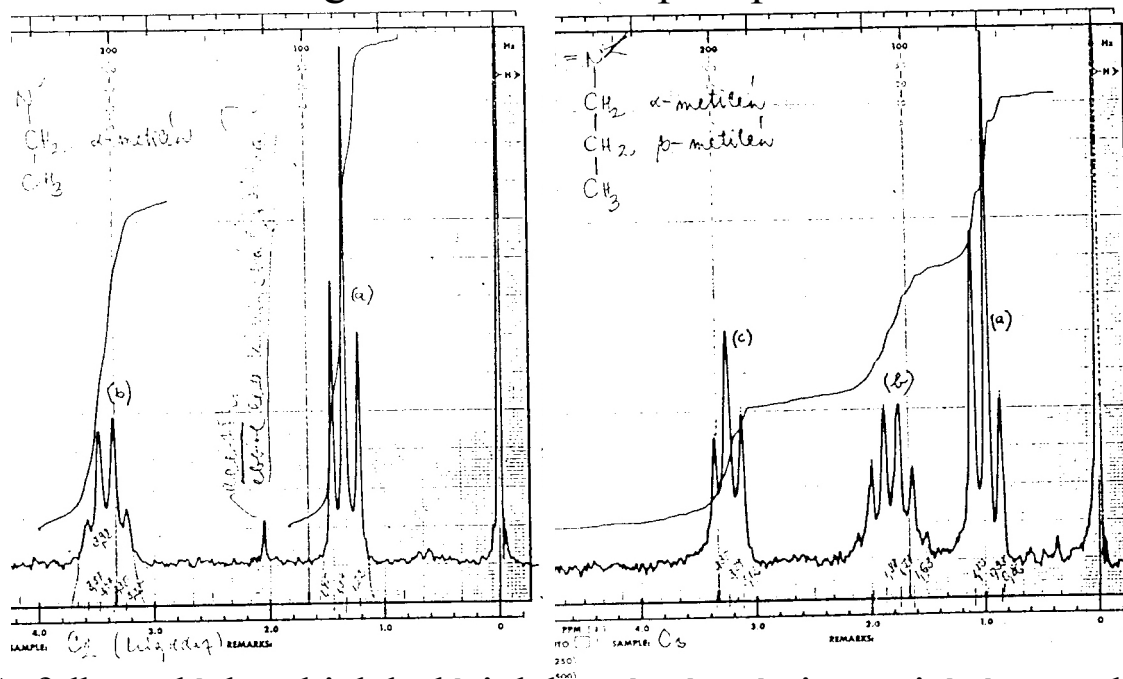
Mágneses ekvivalencia (másszóval izogámia): mágnesesen ekvivalens két vagy több mag, ha kémiaileg ekvivalensek, és minden más maggal létrejövő spin-spin csatolásuk azonos nagyságú és előjelű csatolási állandóval jellemezhető.

Elsőrendű spin-spin felhasadás

Akkor beszélünk elsőrendű spin-spin felhasadásról, ha a csatoló magok kémiai eltolódás**különbsége** (frekvencia egységben) jóval nagyobb, mint kölcsönhatásuk csatolási állandója

$$\Delta\nu = |\nu_2 - \nu_1| \gg J_{12}$$

A különböző árnyékoltságú magcsoportok jelei ilyenkor jól elkülönülnek, és felismerhetők a szomszédos magokkal kialakuló spin-spin fölhasadások.▲



E PMR spektrumokon az ún. vicinális csatolás (szomszédos atomokhoz kötődő) magok csatolása) jelenik meg.

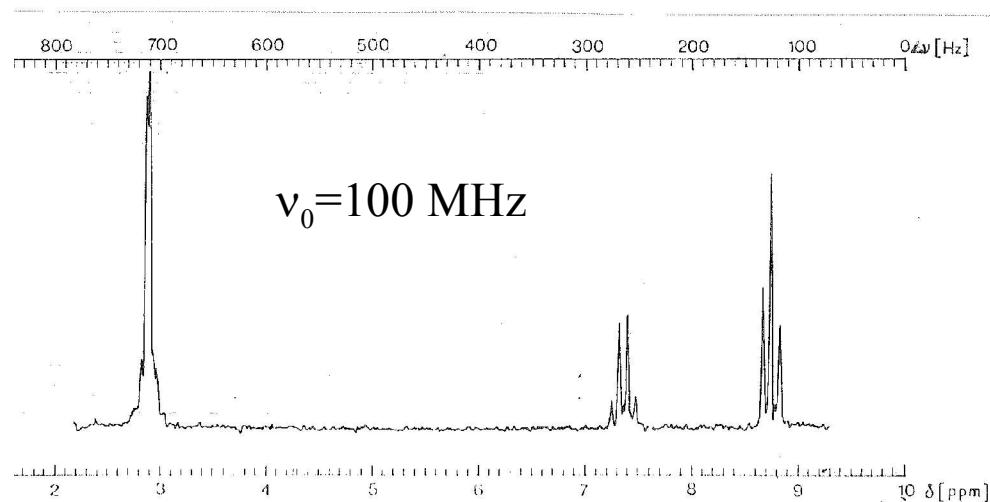
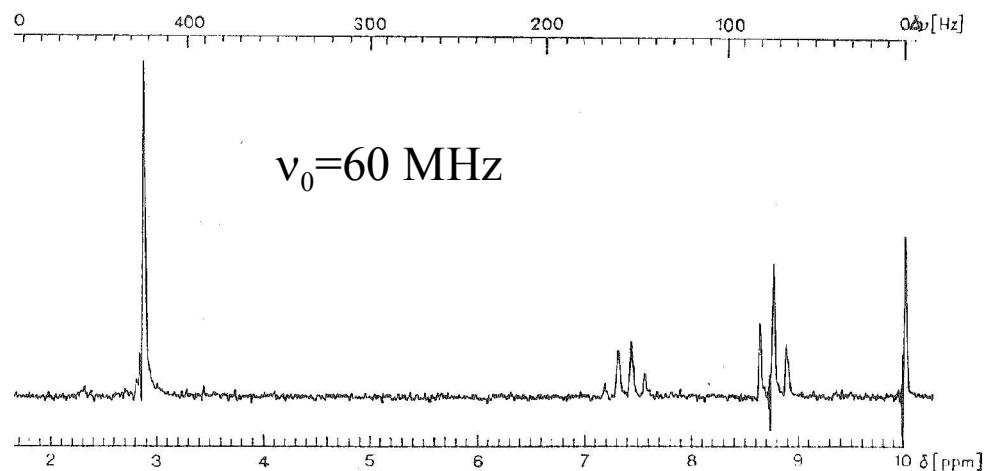
$I=1/2$ esetén

$2nI+1=n+1$, vagyis adott csoport jele eggyel több részjelre hasad föl, mint ahány proton van a szomszédos szénatomokon

A felhasadáskor kialakuló jelek számára és intenzitására azok a szabályok érvényesek, amelyeket az ESR-spektroszkópia tárgyalása során már megismertünk. Ne feledjük, hogy egy magcsoport jelének összintenzitása a benne lévő magok számával arányos.

Az elsőrendű felhasadás esetén a spektrum megjelenési formája nem függ a spektrométer mérési frekvenciájától.

Az etilbenzol protonrezonancia spektruma



Magasabb rendű spin-spin felhasadás

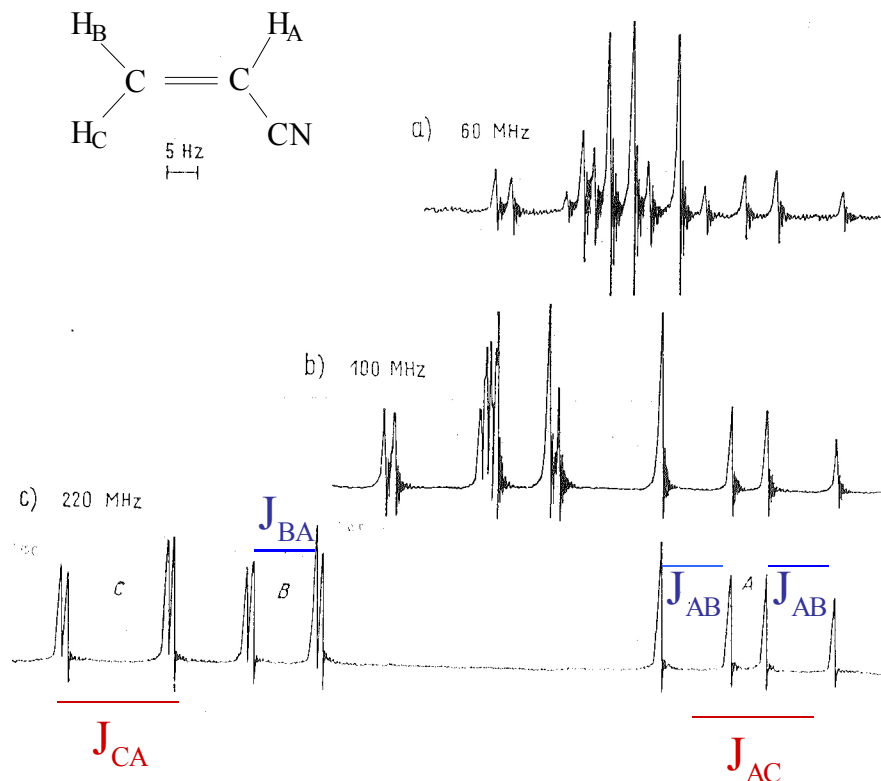
A csatoló magok közötti kémiai eltolódás-különbség összemérhető a csatolási állandóval

$$\Delta\nu = |\nu_2 - \nu_1| \approx J_{12}$$

A spektrum változik a spektrométer mérési frekvenciájától függően.

Az akrilnitril spektruma 220 MHz mérési frekvencián elsőrendűként értelmezhető:

Az akril-nitril protonrezonancia spektruma



Kellően nagy térerősségnél és mérési frekvencián ugyanis elérhető, hogy a kémiai eltolódáskülönbség jóval meghaladja a csatolási állandót, és a spektrum leegyszerűsödjék. A másik lehetőség a számítógépes spektrumértékelés a kvantummechanikai összefüggések fölhasználásával. **A csatolási állandó NEM függ a mérési frekvenciától.**

Relaxációs folyamatok: a termikus egyensúly visszaállítása irányába hatnak, foton kisugárzás nélkül. Ebben kulcsszerepe van a mag környezetében lévő részecskék forgása által keltett, állandóan változó helyi mágneses tereknek.

Spin-rács relaxáció

Mágneses tér hiányában a mágneses momentumok teljesen rendezetlenek, a mágneses tér bekapcsolásának pillanatában ezért egyforma arányban kerülnek a magasabb és az alacsonyabb energiaszintekre. Az eredő mágnesezettség zérus. Ez nem felel meg a termikus egyensúlynak, l. az (a) ábrán.

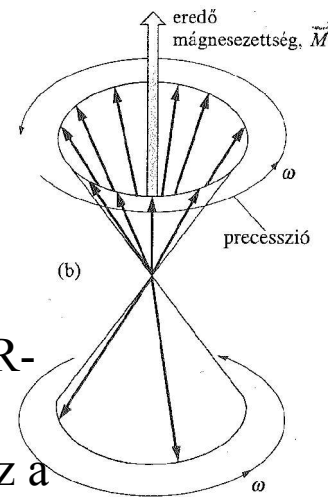
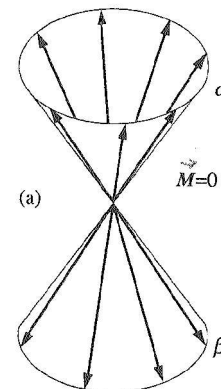
Termikus egyensúlyban az alacsonyabb energiaszinteken több mágneses momentum van, mint a magasabbakon, ezért az eredő mágnesezettség a tér irányába mutat, l. a (b) ábrán. A spin-rács relaxáció a rendszer a termikus egyensúly irányába változik, vagyis nő a z-irányú eredő mágnesezettség.

Az elektromágneses sugárzás elnyelődésekor csökken a mintában az eredő mágnesezettség, mert a mag mágneses momentumok a magasabb energiaszintekre lépnek. A spin-rács relaxáció ennek a folyamatnak az ellenében is elősegíti az eredő mágnesezettség z-komponensének növekedését.

A változó helyi mágneses terek között van olyan, amely megfelelő irányban a közelében lévő gerjesztett mag Larmor-frekvenciájával forog, és így olyan NMR-átmenetet idéz elő, amikor a mag a magasabbról az alacsonyabb energiaszintre kerül vissza, miközben a mágneses energiát a környezetnek (rácsnak) adja át. Ez a spin-rács relaxáció, amely az eredő mágnesezettséget növeli, tehát a termikus egyensúly visszaállítását segíti elő.

Az adott pillanatban érvényes, z-irányú mágnesezettségnek az egyensúlyi értéktől való eltérése az időben exponenciálisan csökken.: $M_z(t) - M_z(\text{egyensúlyi}) \propto e^{-t/T_1}$

A T_1 a spin-rács (longitudinális) relaxációs idő az az idő, amely alatt a z-irányú mágnesezettségnek az egyensúlyi értéktől való eltérése az e-ed részére csökken.



Spin-spin relaxáció

Termikus egyensúlyban a mágneses momentumok a képzeletbeli kúppalást mentén teljesen rendezetlenül helyezkednek el, l. (c) ábra, hiszen a mágneses momentum x- és y-komponense teljesen határozatlan. Az eredő mágnesezettség a tér irányába mutat, x- és y-komponense zérus, l. (c) ábra.

Az elektromágneses sugárzás részben rendezi a mágneses momentumokat, azok a sugárzás terének megfelelő irányban összesűrűsödnek, (b) ábra. Az eredő mágnesezettségnek lesz térre merőleges komponense.

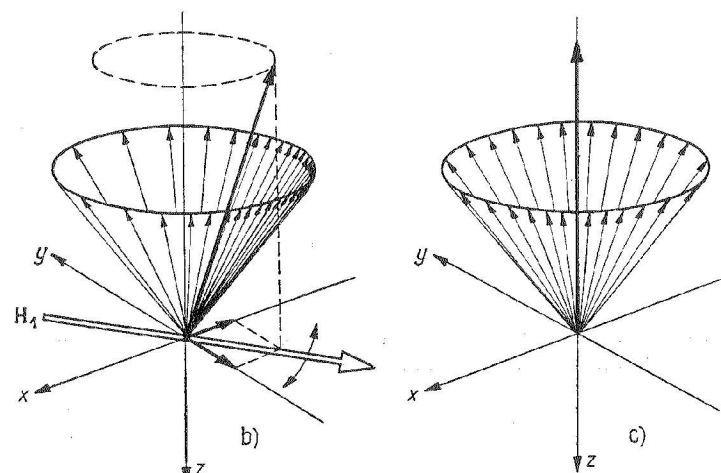
A spin-spin relaxáció az a folyamat, amelynek során az azonos fajta, azonos Larmor-frekvenciájú magok egymás helyén olyan irányú (és a Larmor-frekvenciával forgó) teret keltenek, amely előidézi a másik mag NMR-átmenetét, és viszont, a magok mintegy „energiát cserélnek”, miközben precessziójuk fázisa megváltozik.

E folyamat a részleges fáziskoherencia megszűnése, a mágneses momentumok nagyobb entrópiájú elrendeződése irányába hat, így az eredő mágnesezettség y-komponense csökken.

$M_y(t) \propto e^{-t/T_2}$ A T_2 a spin-spin (transzverzális) relaxációs idő az az idő, amely alatt az y-irányú mágnesezettség az e-ed részére csökken.

A változó helyi terek (pl. paramágneses szennyeződések) hozzáadódnak vagy levonódnak a műszer teréből, így a magok Larmor-frekvenciáját időlegesen megnövelik vagy csökkentik, amivel ellene hatnak a sugárzás rendező hatásának. A mágneses tér inhomogenitása is ilyen hatású. Mindez a tényleges T_2 -t csökkenti (T_2^*), emiatt megnöveli a vonalak szélességét (inhomogén kiszélesedés).

$M_y(t) \propto e^{-t/T_2^*}$ T_2^* az effektív transzverzális relaxációs idő



Cserefolyamatok

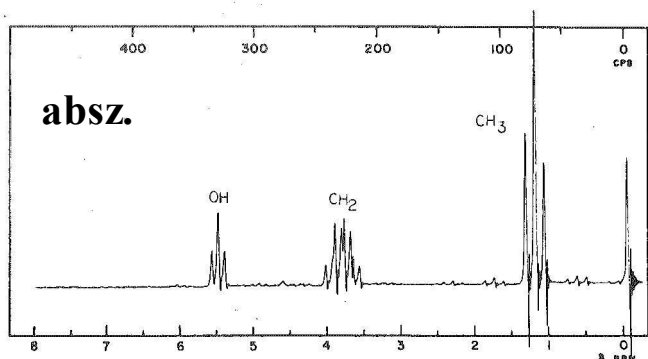
Kémiai csere

A vizsgált magok különböző környezetek között változtatják a helyzetüket. Ez kihat a vonalszélességre. A félérték-szélesség:

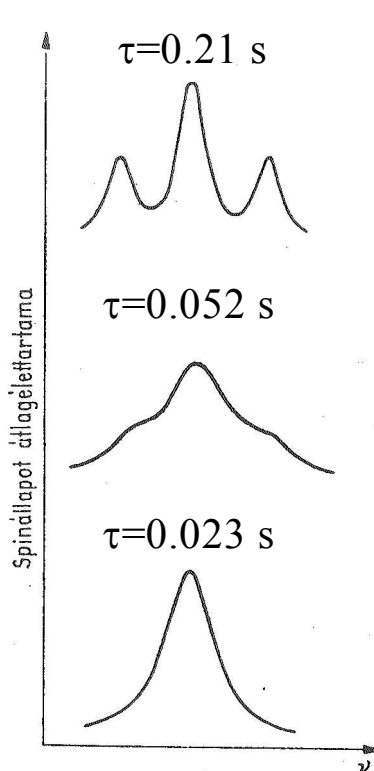
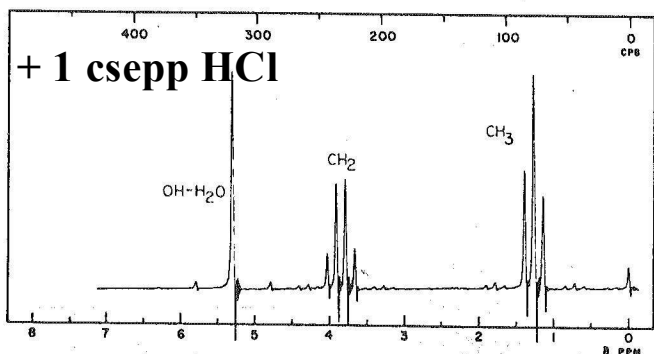
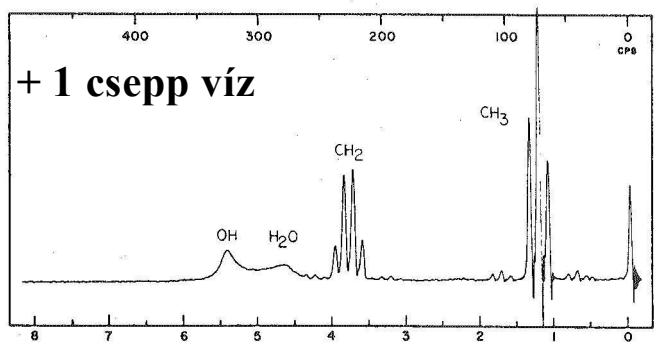
$$\delta\nu = \frac{1}{2\pi\tau}$$

τ az átlagos időtartam, amit a mag egy adott környezetben eltölt

Etanol protonrezonancia spektruma



Koaleszcencia: a vonalak $\delta\nu$ félérték-szélessége éppen megegyezik távolságukkal a frekvenciaskálán (azaz kémiai eltolódáskülönbségükkel vagy csatolási állandójukkal), és a vonalak összeolvadnak



$$\delta\nu = \Delta\nu = \frac{1}{2\pi\tau}$$

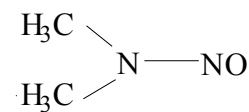
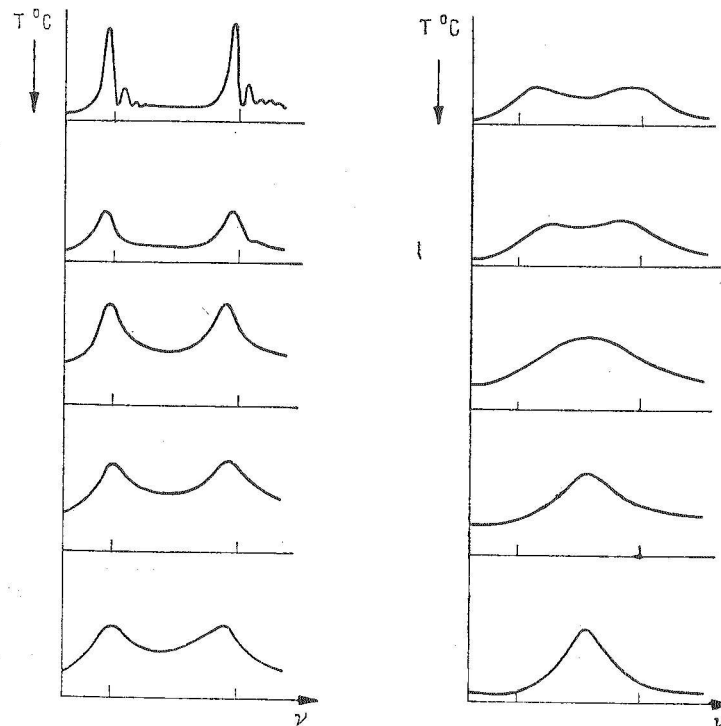
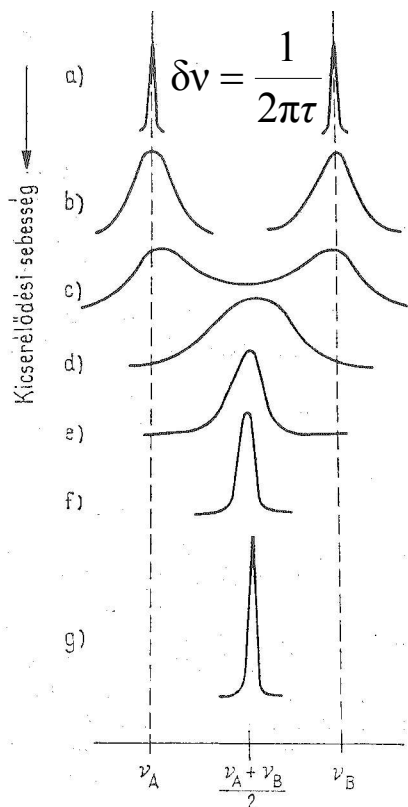
A kémiai cserefolyamatok sebessége függ a cserélődő magok koncentrációjától.

Nagyon gyors csere esetén az összeolvadt vonal szélessége ismét csökken, mert ekkor a mag a lassú NMR-átmenet során olyan gyorsan változtatja a helyzetét a környezetek között, hogy azok különbsége teljesen kiátlagolódik.

Csere különböző mágneses környezetek között

Elméleti összefüggés

N,N-dimetil-nitrózamin protonrezonancia spektruma a hőmérséklet függvényében



A metilprotonok
kémiai eltolódása eltér
(NO-csoport
árnyékolási kúpja!)

N-N kötés részleges
kettőskötés jellege
(konjugáció!)

gátolt rotáció



A hőmérséklet növelése során megindul és felgyorsul a rotáció a N-N kötés körül, ami a jelek kiszélesedéséhez, majd összeolvadásához vezet.

Konformációs egyensúlyok, különböző átrendeződési folyamatok tanulmányozhatók a jelalak analízisével. A hőmérsékletfüggő vizsgálatokkal a folyamatok aktiválási paraméterei is meghatározhatók (l. reakciókinetikai ismeretek).

A vonalak összeolvadását vagy szétválását kétféleképpen befolyásolhatjuk

- 1) Változtatjuk a mérési frekvenciát (és ezzel együtt a műszerben alkalmazott teret).
Nagyobb mérési frekvencián a rezonanciafrekvencia (kémiai eltolódás-) különbség megnő a magok között, ezért jelek szétválhatnak. A csatolási állandót azonban nem befolyásolja a műszer mérési frekvenciája!
- 2) A hőmérséklet változtatásával a csere (konformációváltozás, átrendeződés) sebességét befolyásolhatjuk. Alacsonyabb hőmérsékleten elérhetjük, hogy a jelszélesség kisebb legyen az állapotok hosszabb átlagélettartama miatt, így a jelek szétválhatnak.

NMR készülékek típusai

„Hagyományos” CW (Continuous Wave = **folytonos besugárzású**) **készülékek**

A polarizáló mágneses térbe helyezett mintát rádiófrekvenciás sugárzással folyamatosan besugározzák, és a minta ezt a sugárzást folyamatosan elnyeli, miközben megváltozik a mag mágneses momentumok térhez viszonyított iránya.

Probléma: 1) A **jel/zaj arány rossz** (kicsi)

Ok: az NMR szintek közötti különbség nagyon kicsi a termikus energiához képest (ami szobahőmérsékleten kb. 200 cm^{-1}), ezért az energiaszintek között kicsi a populáció különbség. Így kevés mag nyel el, nagyon kicsi jelet kapunk, alig nagyobb, mint az elektromos zaj a készülékben.

Megoldás: jel-átlagolással. Nem egyszer, hanem n -szer vesszük föl a spektrumot, és a kapott intenzitásokat az adott frekvenciáknál összeadjuk. Mivel a zaj hozzájárulása véletlenszerű, a zaj lassabban nő az összeg-spektrumban, mint a jel, ami n -szeresére nő. Kimutatható, hogy a zaj ekkor csak $\sqrt{n}$ -szeresére nő. Ezért a jel/zaj arány is $\sqrt{n}$ -szeresére nő. Másszóval, ha ezt az arányt kétszeresére akarjuk növelni, négyszer kell fölvenni és összeadni a spektrumot. Ez azonban újabb gondot okoz.

2) A spektrumfölvétel nagyon **lassú**. Különösen, ha jó feloldással szeretnénk végrehajtani.

Feloldás: az a különbség, ami a megkülönböztetni kívánt vonalak frekvenciája között van.

Pl. a protonrezonancia spektroszkópiában a csatolási állandók néhány Hz ($1 \text{ Hz} = 1 \text{ s}^{-1}$) nagyságúak. Ezért ésszerű 1 Hz felbontást választani, vagyis legyen a megkülönböztetni kívánt spektrumvonalak frekvenciakülönbsége, $\Delta\nu = 1 \text{ Hz}$.

Ez azzal egyenértékű, hogy $\Delta E = h \cdot \Delta\nu = h$ joule energiakülönbséget akarunk mérni.

Ahhoz, hogy ilyen pontossággal tudjunk mérni, a mérés időtartamának teljesítenie kell a Heisenberg-elvet, miszerint

$$\Delta E \cdot \Delta t \approx h$$

Vagyis, ha $\Delta E \approx h$, akkor $\Delta t \approx 1 \text{ s}$ kell legyen.

Tehát a spektrum minden 1 Hz-es tartományának mérésével 1 s-ot kell eltölteni.

Hány Hz széles egy spektrum? Pl. a protonrezonancia spektrumokban a $\Delta\delta$ kémiai eltolódás-tartomány kb. 10. Egy $\nu_0 = 100 \text{ MHz}$ mérési frekvenciájú készülékben a frekvencia-tartomány, a δ definíciójának megfelelően $\Delta\nu = \Delta\delta \cdot \nu_0 \cdot 10^{-6} = 10 \cdot 100 \cdot 10^6 \text{ Hz} \cdot 10^{-6} = 1000 \text{ Hz}$. Ez a spektrális szélesség.

Egy ilyen spektrum fölvétele tehát 1000 s, kb. 15 perc. Ha kétszeresére akarjuk növelni a jel/zaj arányt, ami a spektrum négyszeri fölvételét jelenti, kb. 1 órába kerül.

Ez a gyakorlatban nagy probléma, különösen ha még szélesebb tartományban kell mérni, vagy olyan izotóp NMR spektrumát vesszük föl, amelynek kicsi a természetes előfordulási gyakorisága..

„Pulzus” (impulzus üzemű) NMR készülékek

Ha a felbontást 1 Hz-en kívánjuk tartani, 1 s alá nem csökkenthetjük a mérési időt, de azt megtehetjük, hogy a teljes spektrális tartományban egyszerre minden rezonáló magot gerjesztünk, és az általuk adott jelet egyszerre detektáljuk a megkívánt ideig (itt 1 s).

Hogyan lehet ezt megvalósítani a rádiófrekvenciás sugárforrás monokromatikus fényével?

Heisenberg-elv

$$\Delta E \cdot \Delta t = h \cdot \Delta \nu \cdot \Delta t \approx h$$

$$\Delta \nu \cdot \Delta t \approx 1$$

Ha a mintát nem folytonos monokromatikus sugárzásnak tesszük ki, hanem rövid rádiófrekvenciás impulzusnak, akkor a monokromatikus sugárzás frekvencia-bizonytalansága a kívánt mértékben megnő, vagyis a kívánt frekvencia-intervallumban mindenféle frekvenciájú sugárzás jelen lesz, és a frekvencia-intervallum szélessége tetszőlegesen megválasztható az impulzus időtartamának alkalmas megválasztásával.

Az előző példában tehát, ha a kívánt spektrális szélesség 1000 Hz, az impulzus időtartama kb. 1 ms nagyságrendű érték.

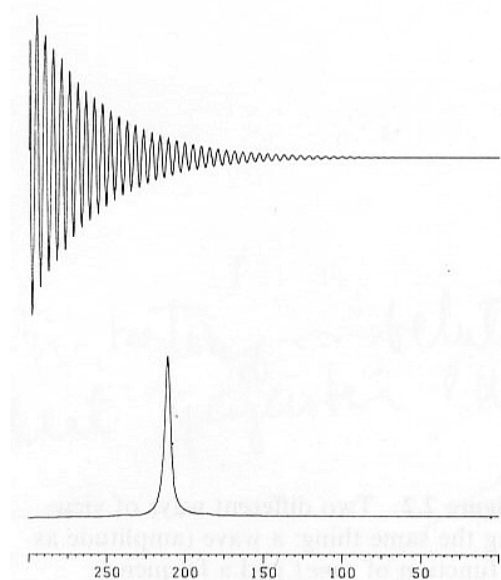
Egy ennyi ideig tartó nagy intenzitású besugárzással valamennyi magot gerjesztünk a mintában, majd a sugárzást megszüntetve, 1 s nagyságrendű ideig mérjük a jelet a detektorban.

Mindegyik gerjesztett mag a Larmor-frekvenciájával megegyező frekvenciával oszcilláló elektromos jelet kelt az xy síkban, tehát a polarizáló térre merőleges síkban elhelyezett detektorban; ennek intenzitása időben csillapodik a relaxációs folyamatok miatt.

Szabad indukciós jel (FID = Free Induction Decay)

A mágnesezettség y irányú komponensét mérik, amint az időben változik.

Természetesen mindegyik rezonáló magnak megvan a maga hozzájárulása, a neki megfelelő arányban, a detektorban bonyolult jel alakul ki. Ebben minden, a spektrumot meghatározó információ benne van, hiszen egy-egy mag rezonanciafrekvenciáját nemcsak a kémiai eltolódása szabja meg, hanem különbözőképpen befolyásolják a szomszédos magokkal való kölcsönhatásai, az azokra jellemző csatolási állandók is. Ebből az időbeli jelből Fourier-transzformációval lehet megkapni a spektrumot.



$$f(\omega) = \int_{-\infty}^{\infty} f(t) \cdot e^{i \cdot \omega \cdot t} dt$$

$$\text{Re}[f(\omega)] = \int_{-\infty}^{\infty} f(t) \cdot \cos \omega t dt$$

$$\text{Im}[f(\omega)] = \int_{-\infty}^{\infty} f(t) \cdot \sin \omega t dt$$

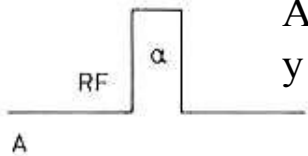
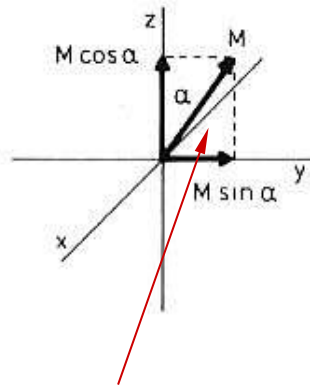
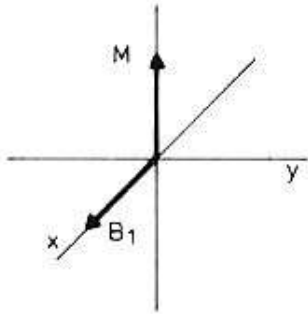
$$e^{i \cdot \omega \cdot t} = \cos \omega \cdot t + i \cdot \sin \omega \cdot t$$

Általában a valós részt szokták felrajzolni (abszorpciós módus), ami Lorentz-görbe, ha a FID exponenciálisan csillapodik.

A képzetes rész a diszperziós módus.

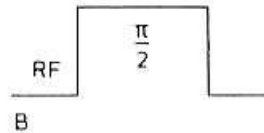
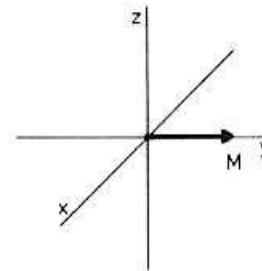
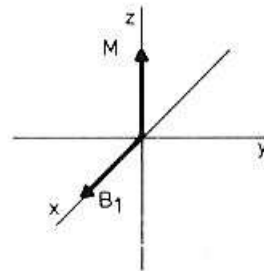
Különböző rf impulzusok

a makroszkópikus mágnesezettséggel írjuk le a hatásukat



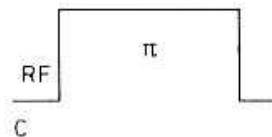
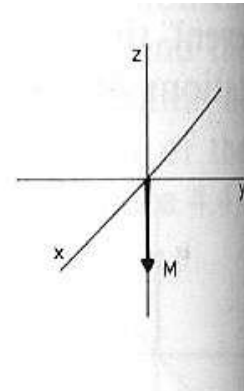
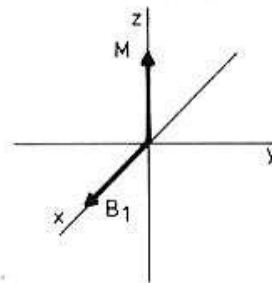
A mágnesezettségnek x és y komponense is kialakul

$\pi/2$ pulzus



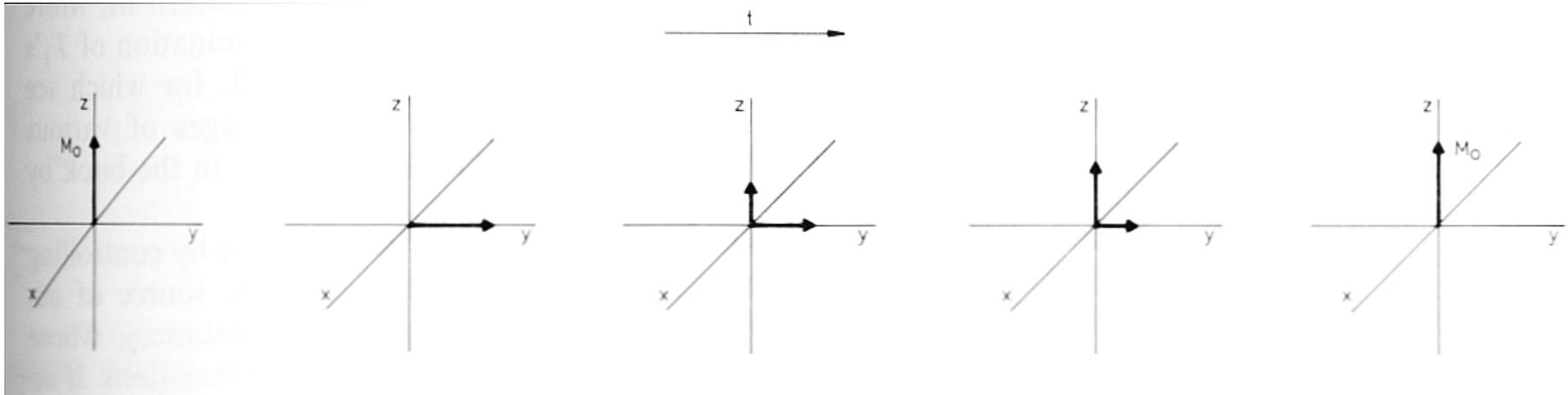
A mágnesezettség az y-tengely irányába fordul. Ott a detektorral mérhető a FID.

π pulzus



A mágnesezettség az -z-tengely irányába fordul. A detektoron nincs jel.

A mágnesezettség változása a $\pi/2$ pulzus után, a sugárzást kikapcsolva

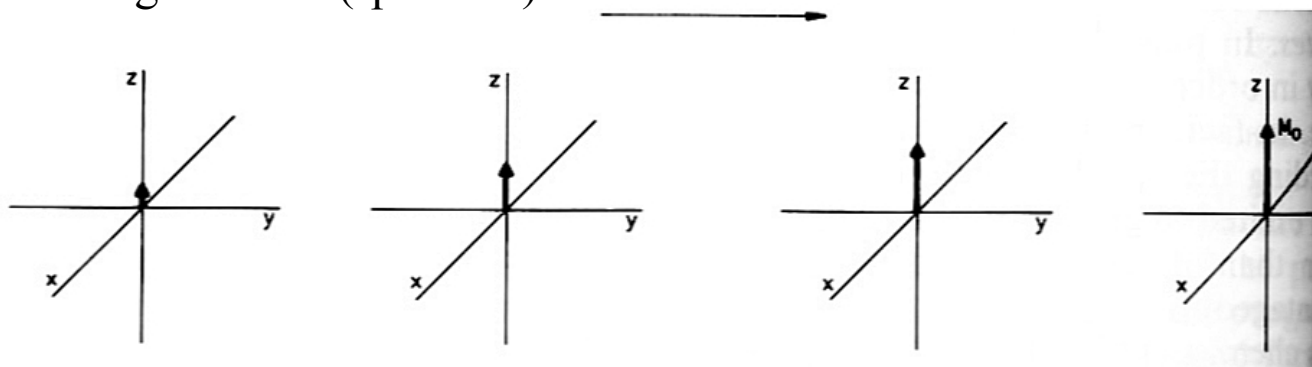


A rendszer a termikus egyensúly felé halad:

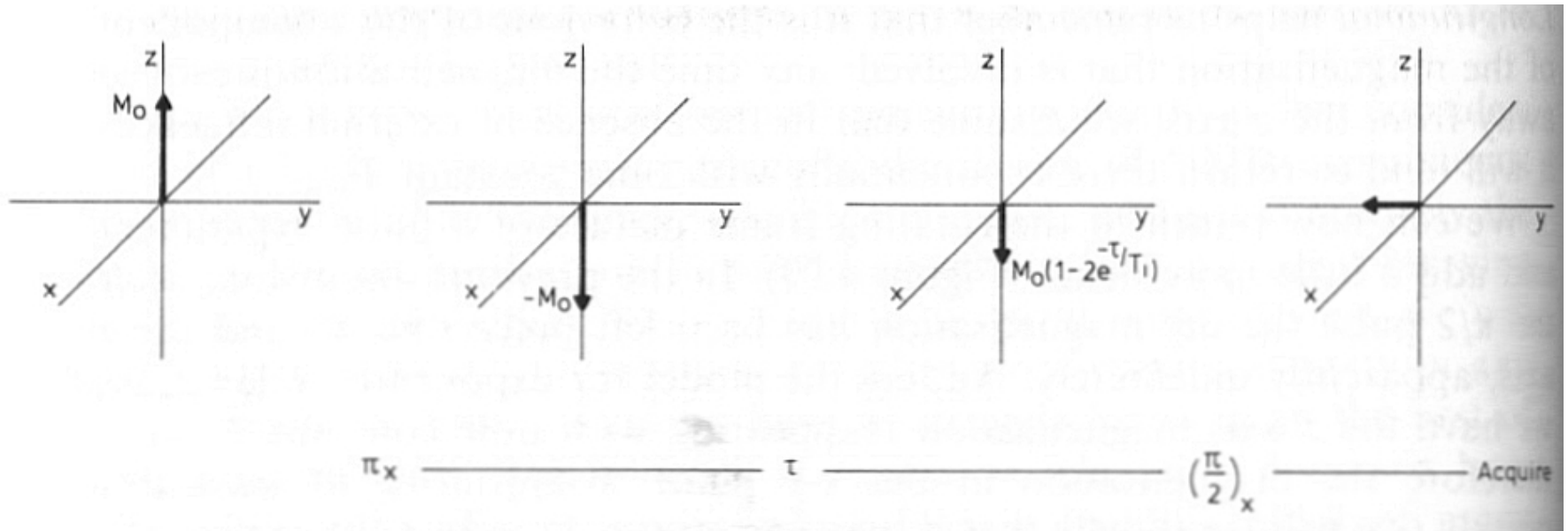
A mágnesezettség z-irányú komponense nő (spin-rács relaxáció)

A mágnesezettség y-komponense csökken (spin-spin relaxáció)

A longitudinális (spin-rács) relaxáció



A T_1 spin-rács relaxációs idő mérése

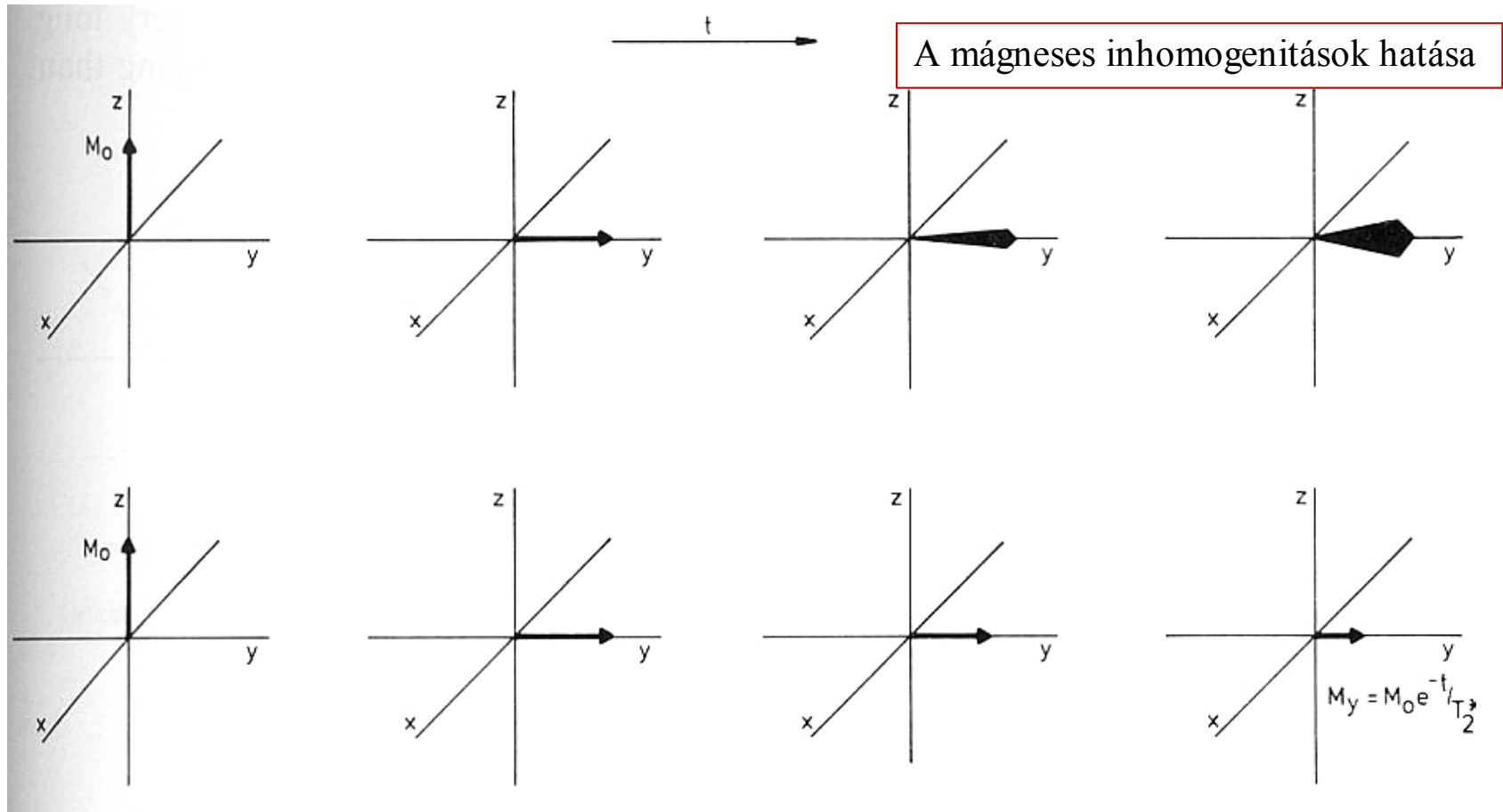


A π -pulzus során a mágnesezettség a $-z$ -tengely irányába fordul, a detektoron megszűnik a jel.

A relaxáció során csökken a $-z$ irányú mágnesezettség. Bizonyos idő elteltével egy $\pi/2$ pulzussal a $-y$ -irányba fordítják, amikor ismét jel mérhető, de kisebb amplitúdóval, mint korábban. Különböző τ időknél mérve, az amplitúdó időfüggéséből meghatározható a T_1 .

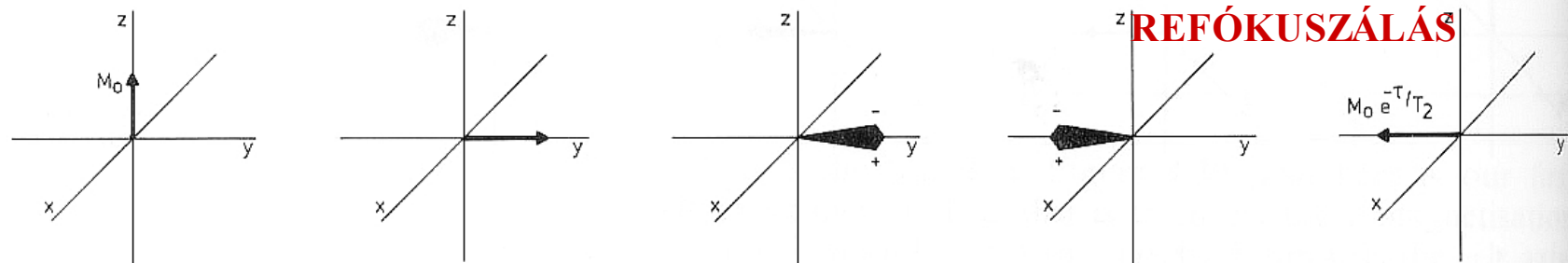
A transzverzális (spin-spin) relaxáció hatása

A mágnesezettség y-komponensét csökkenti.



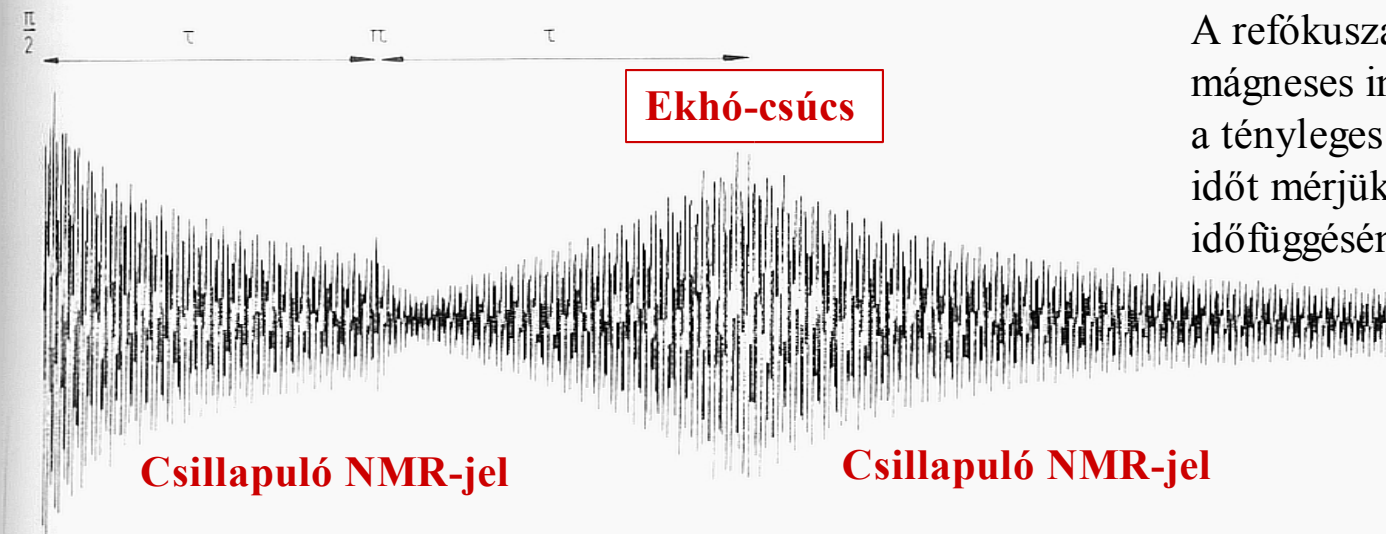
A *mágneses tér inhomogenitása* miatt bizonyos helyeken, ahol nagyobb a tér, a magok precessziója felgyorsul, másutt, kisebb tereknél viszont lelassul. A magok kiesnek a fázisból, így az y-irányú mágnesezettség még erősebben csökken.

A spin-ekhó kísérlet



$(\frac{\pi}{2})_x$ ————— $\frac{\tau}{2}$ ————— π_x ————— $\frac{\tau}{2}$ ————— Acquire

A π -pulzus hatására a korábban „előre siető” magok lemaradásba kerülnek, amit további gyorsabb precessziójukkal behoznak; míg a lassabban precesszáló magok előre kerülnek, de ezt az előnyt továbbra is lassú precessziójuk során elvesztik. A fáziskoherencia helyreáll, M_y nő, a jel a detektoron ismét felépül τ idő alatt. Amplitúdója azonban kisebb lesz. Ennek csökkenését az időben elemezve, T_2 megkapható.



A refókuszálással kiküszöböljük a mágneses inhomogenitások hatását, és a tényleges transzverzális relaxációs időt mérjük az ekhó-csúcs időfüggésének vizsgálatával.

Csillapuló NMR-jel

Csillapuló NMR-jel

A spin-spin relaxáció és a mágneses inhomogenitások szabják meg a csillapodás mértékét