

---

# NMR Spektroskopie

## Lekce 1: Základní princip NMR



**Martin Dračínský**

---

---

# Jaderný spin, jaderný magnetický moment

## Jaderný spin $I$ (spinové číslo)

Protonové číslo sudé, nukleonové číslo sudé: spin = 0 ( $^{12}\text{C}$ ,  $^{16}\text{O}$ )

Protonové číslo liché, nukleonové číslo sudé: spin celočíselný ( $^2\text{H}$ )

Nukleonové číslo liché: spin =  $1/2, 3/2, 5/2, \dots$  ( $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ )

## Magnetické kvantové číslo $m$

$$m = I, (I - 1), (I - 2), \dots, -I$$

Nejdůležitější jádra:  $I = 1/2$        $m = 1/2, -1/2$

## Jaderný magnetický moment

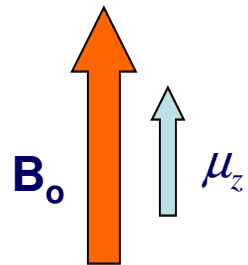
$$\boldsymbol{\mu} = \gamma \sqrt{I(I+1)} \hbar$$

$$\mu_z = \gamma m \hbar$$

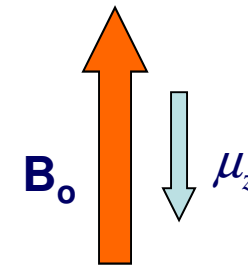
$\gamma$  – gyromagnetický poměr

---

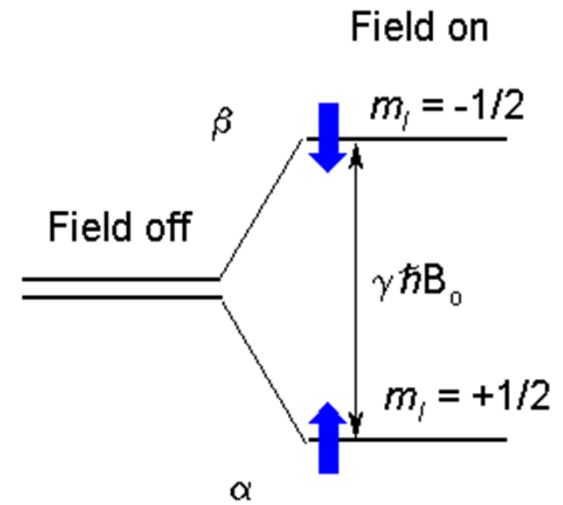
$$E = -\mu_z \cdot B_0$$



$E_\alpha = -\gamma h B_0 / 4\pi$



$E_\beta = \gamma h B_0 / 4\pi$



$$\Delta E = \gamma h B_0 / 2\pi$$

$$h\nu = \Delta E = \gamma h B_0 / 2\pi$$

$$\nu = \gamma B_0 / 2\pi$$

Atomová jádra s nenulovým spinem mají vlastní jaderný magnetický moment  $\mu$ . Pokud je jádro s nenulovým spinovým kvantovým číslem mimo magnetické pole, jaderný spin se nijak neprojevuje. V magnetickém poli o indukci  $B_0$  je výsledkem silového působení magnetického pole a magnetického momentu jádra precesní pohyb vektoru magnetického momentu jádra  $\mu$  kolem směru  $B_0$  s frekvencí

$$\nu = \gamma B_0 / 2\pi$$

označovanou jako **Larmorova precesní frekvence**, kde  $\gamma$  je **gyromagnetický poměr**, konstanta charakteristická pro jádro každého izotopu, a  $B_0$  je velikost indukce magnetického pole  $B_0$ . Z hlediska NMR spektroskopie je obzvlášť důležitý průmět jaderného magnetického momentu  $\mu$  do směru osy magnetického pole  $B_0$ . Tento průmět je kvantovaný a může zaujmout celkem  $2I + 1$  hodnot, jimž přísluší v magnetickém poli s velikostí indukce  $B_0$  hodnota energie

$$E = -\gamma m \hbar B_0$$

kde  $m$  je magnetické kvantové číslo, které může nabývat hodnot  $-I, -I + 1, \dots, I$ , a  $\hbar$  je redukovaná Planckova konstanta ( $\hbar = 1,0546 \cdot 10^{-34}$  J s). Soustředíme-li se na nejčastěji měřená jádra se spinovým kvantovým číslem  $I = 1/2$ , magnetické kvantové číslo může nabývat dvou hodnot,  $m = -1/2$  a  $m = 1/2$ . Jaderný magnetický moment může mít v magnetickém poli o velikosti indukce  $B_0$  dva stavy s energetickými hladinami označovanými  $\alpha$  a  $\beta$ :

$$E_\alpha = -0,5 \gamma \hbar B_0$$

$$E_\beta = 0,5 \gamma \hbar B_0$$

mezi nimiž je energetický rozdíl:

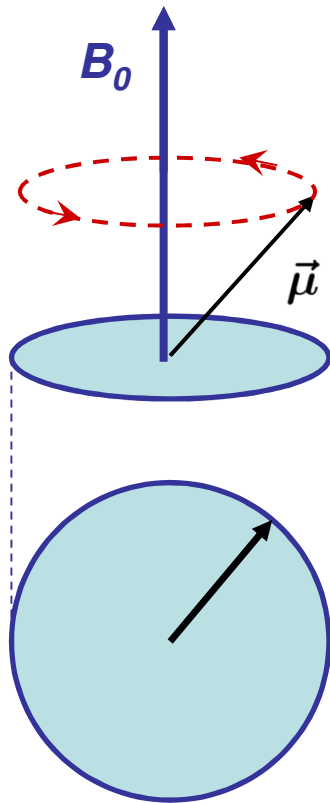
$$\Delta E = \gamma \hbar B_0$$

Tento energetický rozdíl odpovídá frekvenci přechodu  $\nu = \gamma B_0 / 2\pi$  (tento vztah se nazývá **rezonanční podmínka NMR**),

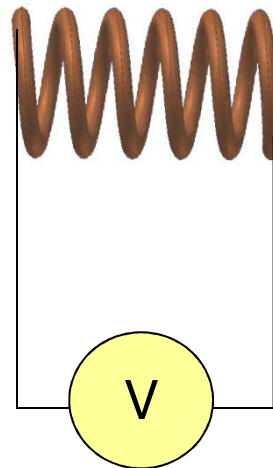
---

# Larmorova precese

P. Callaghan video: <http://www.youtube.com/watch?v=7aRKAXD4dAg>



*NMR měří frekvenci  
Larmorovy precese  
pro různá jádra  
(jejich mag. momenty)*



*Proměnný magnetický tok  
indukuje signál v cívice*

V

---

---

# Magnetizace

Boltzmannův zákon

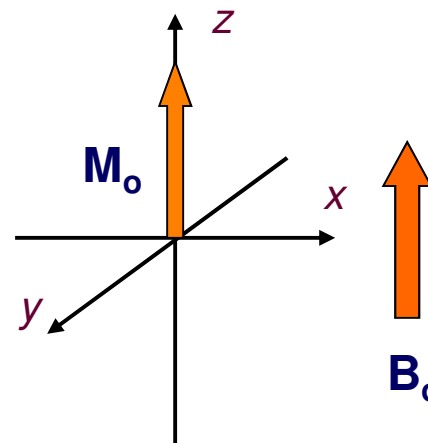
$$N_{\alpha} / N_{\beta} = e^{\Delta E / k_b T}$$

$$\Delta E = \gamma \hbar B_0 / 2\pi$$

Příklad:  $T = 300 \text{ K}$ ,  $B_0 = 7,05 \text{ T}$  (300 MHz)

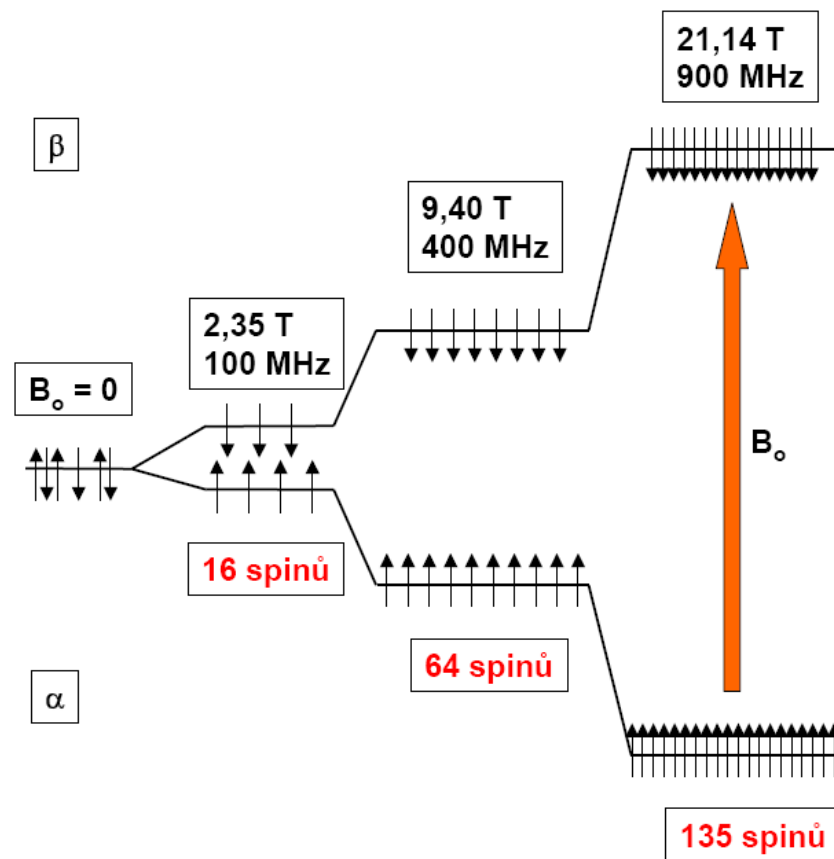
$$N_{\beta} = 0,99995 N_{\alpha}$$

**Magnetizace** – makroskopická veličina



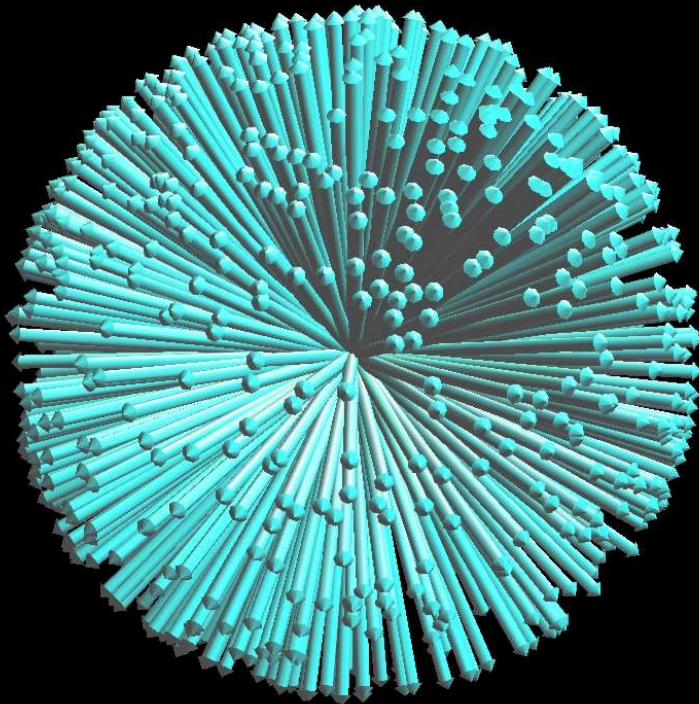
# Magnetizace

Je-li stav  $\beta$  obsazen  $10^6$  spinů, stav  $\alpha$  obsahuje  $10^6 + \text{přebytek}$ .



# Soubor spinů

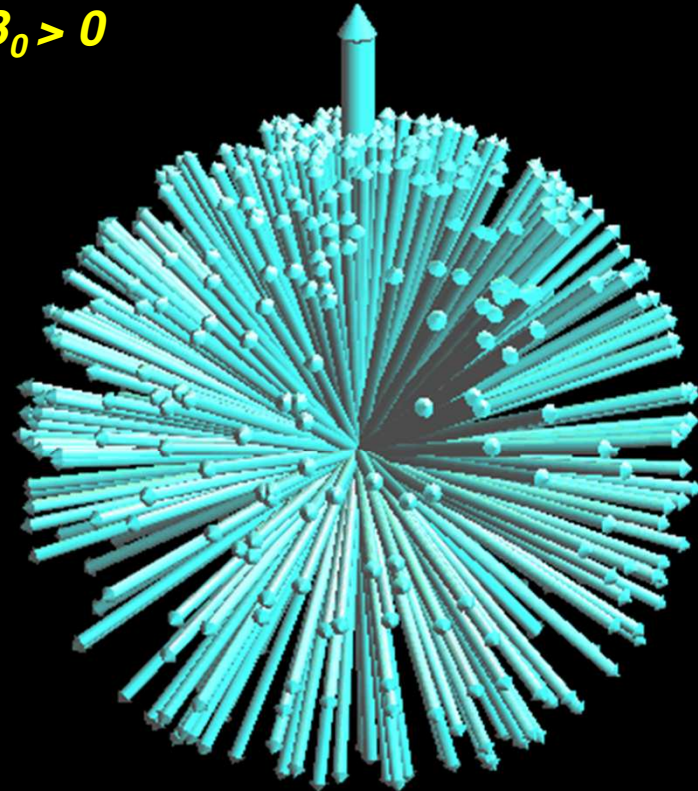
$B_0 = 0$



$$\vec{M} = 0$$

náhodné orientace

$B_0 > 0$



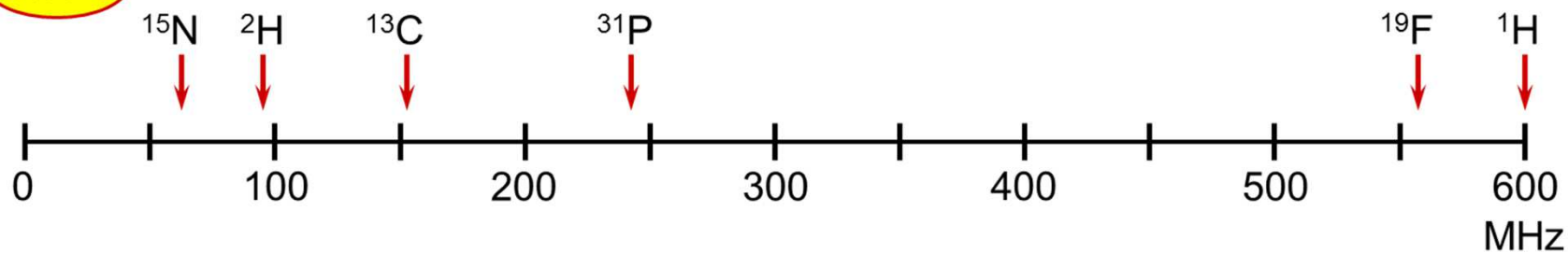
$$\vec{M} = (0, 0, M_0)$$

precese a polarizace  
*náhodná počáteční fáze*



| Jádro           | Spin          | Výskyt | $\gamma$<br>[ $10^7 \text{radT}^{-1}\text{s}^{-1}$ ] | NMR frek.<br>(11,74 T) | Citlivost |
|-----------------|---------------|--------|--|------------------------|-----------|
| $^1\text{H}$    | $\frac{1}{2}$ | 99,99  | 26,75  | 500,0                  | 100       |
| $^2\text{H}$    | 1             | 0,01   | 4,11   | 76,8                   | 0,0001    |
| $^{12}\text{C}$ | 0             | 98,93  | -  | -                      | -         |
| $^{13}\text{C}$ | $\frac{1}{2}$ | 1,07   | 6,73   | 125,7                  | 0,02      |
| $^{14}\text{N}$ | 1             | 99,63  | 1,93   | 36,1                   | 0,1       |
| $^{15}\text{N}$ | $\frac{1}{2}$ | 0,37   | -2,71  | 50,7                   | 0,0004    |
| $^{16}\text{O}$ | 0             | 99,96  | -  | -                      | -         |
| $^{19}\text{F}$ | $\frac{1}{2}$ | 100    | 25,18  | 470,4                  | 83        |
| $^{31}\text{P}$ | $\frac{1}{2}$ | 100    | 10,84  | 202,4                  | 6,6       |

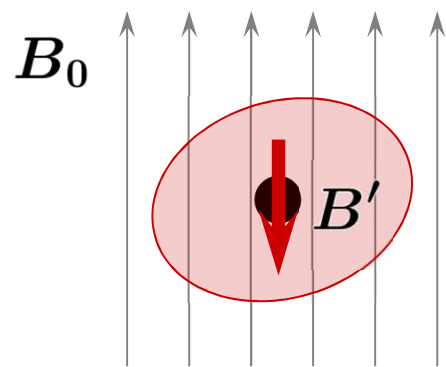
14.1 T



# Jádra a jejich spin

|           |           |           |           |           |           |           |           |           |           |           |           |           |           |           |           |           |           |  |  |           |
|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|--|--|-----------|
| <u>H</u>  |           |           |           |           |           |           |           |           |           |           |           |           |           |           |           |           |           |  |  | <u>He</u> |
| <u>Li</u> | <u>Be</u> |           |           |           |           |           |           |           |           |           |           | <u>B</u>  | <u>C</u>  | <u>N</u>  | <u>O</u>  | <u>F</u>  | <u>Ne</u> |  |  |           |
| <u>Na</u> | <u>Mg</u> |           |           |           |           |           |           |           |           |           |           | <u>Al</u> | <u>Si</u> | <u>P</u>  | <u>S</u>  | <u>Cl</u> | <u>Ar</u> |  |  |           |
| <u>K</u>  | <u>Ca</u> | <u>Sc</u> | <u>Ti</u> | <u>V</u>  | <u>Cr</u> | <u>Mn</u> | <u>Fe</u> | <u>Co</u> | <u>Ni</u> | <u>Cu</u> | <u>Zn</u> | <u>Ga</u> | <u>Ge</u> | <u>As</u> | <u>Se</u> | <u>Br</u> | <u>Kr</u> |  |  |           |
| <u>Rb</u> | <u>Sr</u> | <u>Y</u>  | <u>Zr</u> | <u>Nb</u> | <u>Mo</u> | <u>Tc</u> | <u>Ru</u> | <u>Rh</u> | <u>Pd</u> | <u>Ag</u> | <u>Cd</u> | <u>In</u> | <u>Sn</u> | <u>Sb</u> | <u>Te</u> | <u>I</u>  | <u>Xe</u> |  |  |           |
| <u>Cs</u> | <u>Ba</u> | <u>La</u> | <u>Hf</u> | <u>Ta</u> | <u>W</u>  | <u>Re</u> | <u>Os</u> | <u>Ir</u> | <u>Pt</u> | <u>Au</u> | <u>Hg</u> | <u>Tl</u> | <u>Pb</u> | <u>Bi</u> | <u>Po</u> | <u>At</u> | <u>Rn</u> |  |  |           |
| <u>Fr</u> | <u>Ra</u> | <u>Ac</u> | <u>Rf</u> | <u>Db</u> | <u>Sg</u> | <u>Bh</u> | <u>Hs</u> | <u>Mt</u> |           |           |           |           |           |           |           |           |           |  |  |           |
|           |           | <u>Ce</u> | <u>Pr</u> | <u>Nd</u> | <u>Pm</u> | <u>Sm</u> | <u>Eu</u> | <u>Gd</u> | <u>Tb</u> | <u>Dy</u> | <u>Ho</u> | <u>Er</u> | <u>Tm</u> | <u>Yb</u> | <u>Lu</u> |           |           |  |  |           |
|           |           | <u>Th</u> | <u>Pa</u> | <u>U</u>  | <u>Np</u> | <u>Pu</u> | <u>Am</u> | <u>Cm</u> | <u>Bk</u> | <u>Cf</u> | <u>Es</u> | <u>Fm</u> | <u>Md</u> | <u>No</u> | <u>Lr</u> |           |           |  |  |           |

# Stínění elektrony



Stínění jádra elektrony

lokální magnetické pole

$$B = B_0 - B' = B_0(1 - \sigma)$$



pozměněná frekvence precese

$$\delta = 10^6 \frac{\nu - \nu_{ref}}{\nu_{ref}}$$

ppm

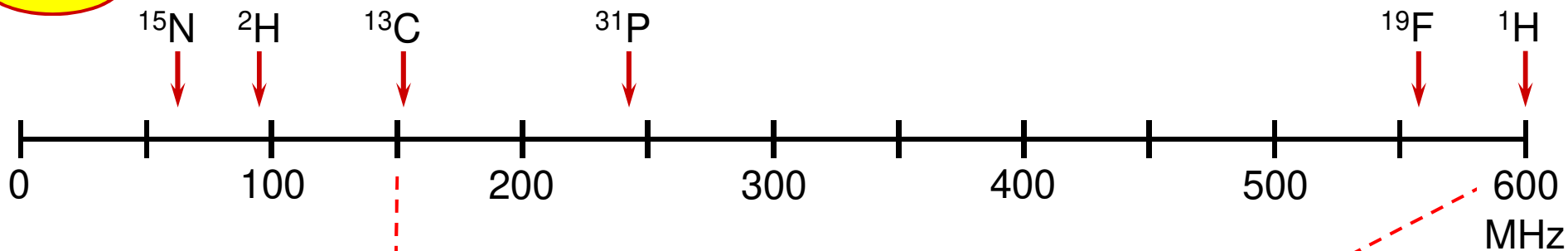
*parts per million*

Příklad pro  $^1\text{H}$

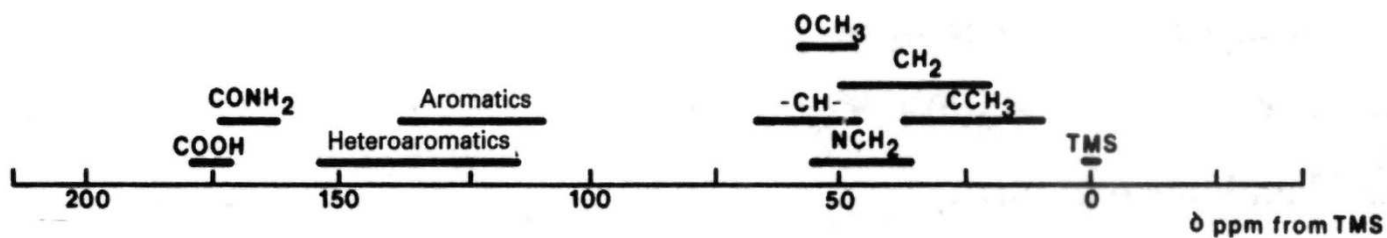
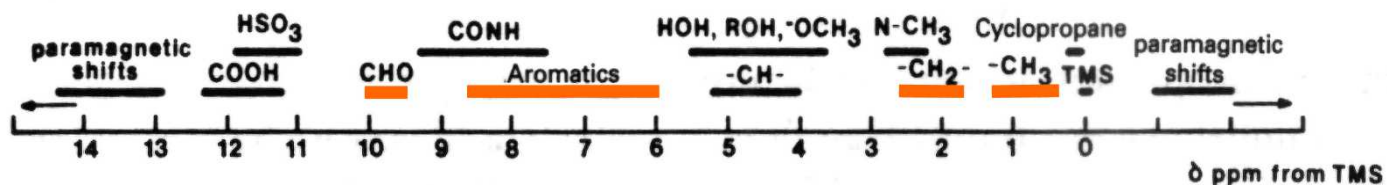
|        |                |          |
|--------|----------------|----------|
| TMS    | 500 000 000 Hz | 0 ppm    |
| MeOH   | 500 001 650 Hz | 3,3 ppm  |
| Benzen | 500 003 635 Hz | 7,27 ppm |

# Stínění elektrony

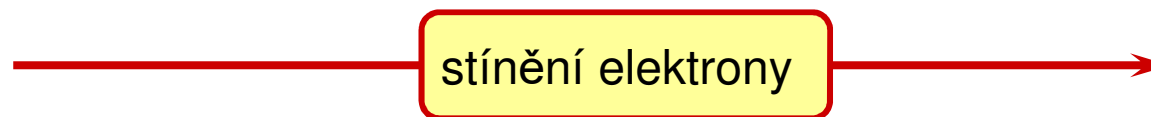
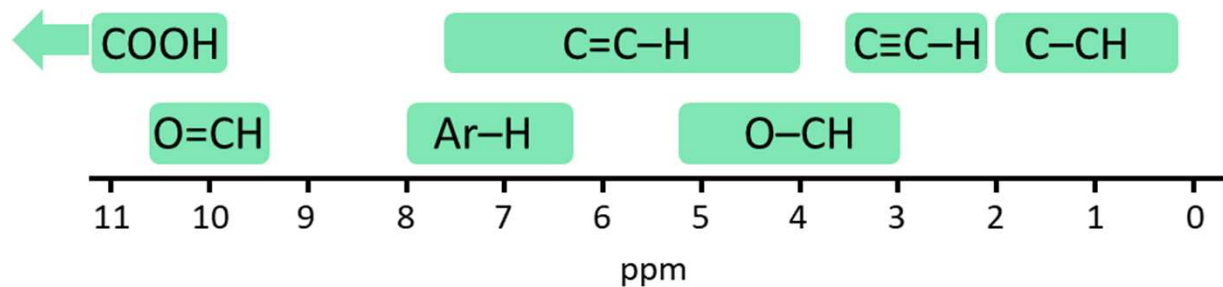
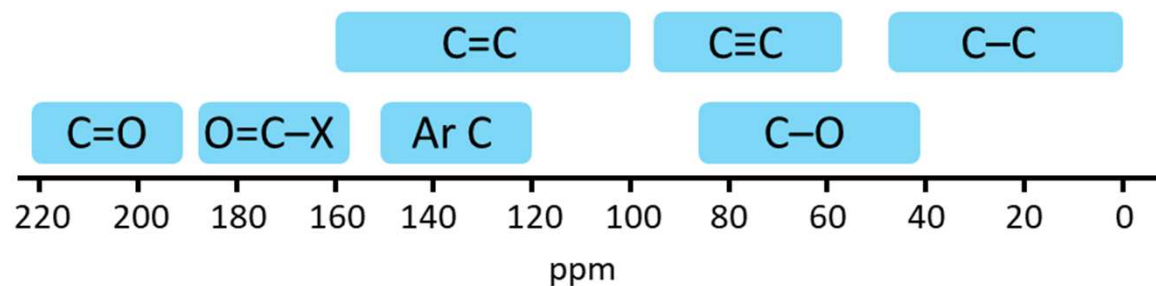
14.1 T



Chemický posun

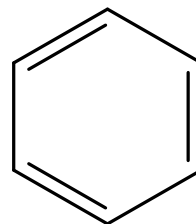
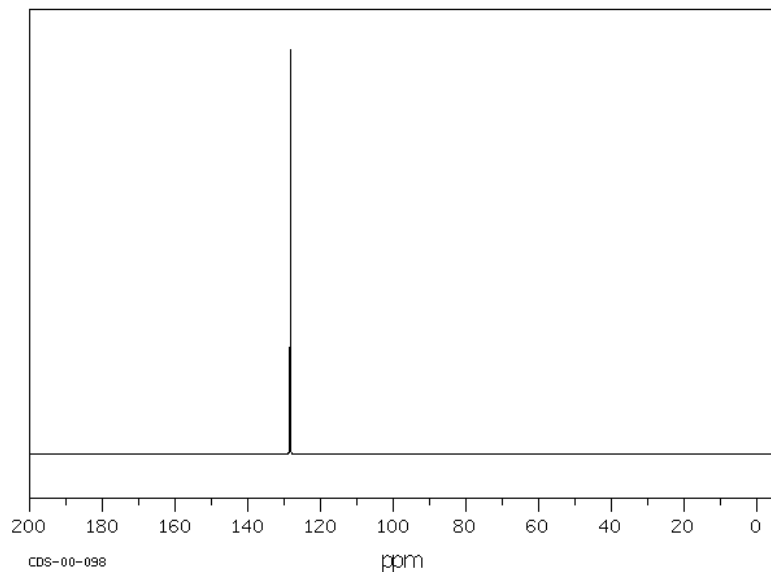


# Chemický posun



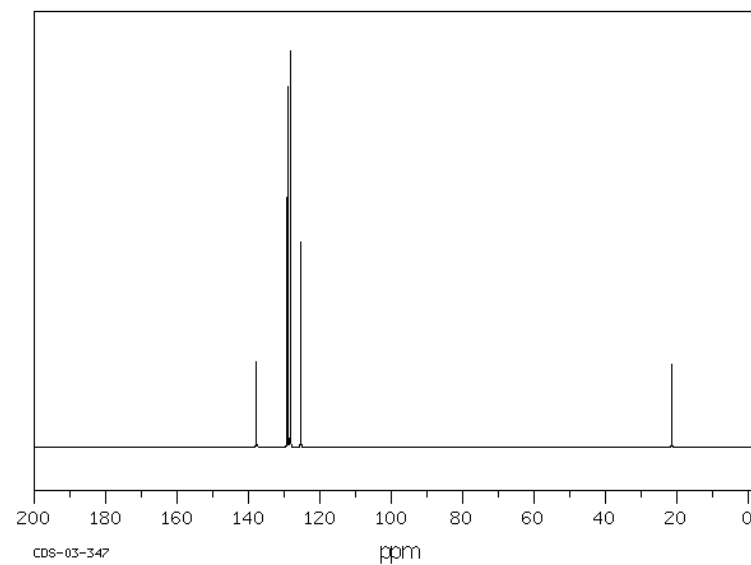
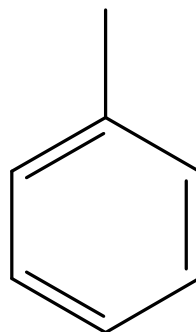
Obecný princip: *více elektronů kolem jádra = nižší  $\delta$*

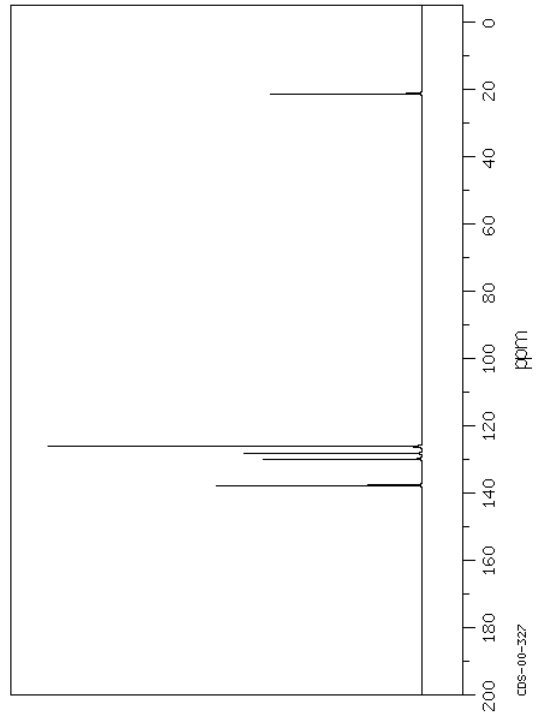
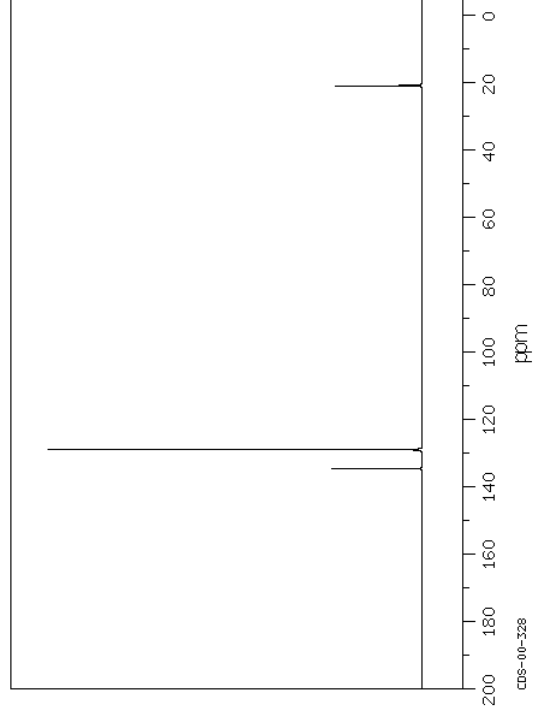
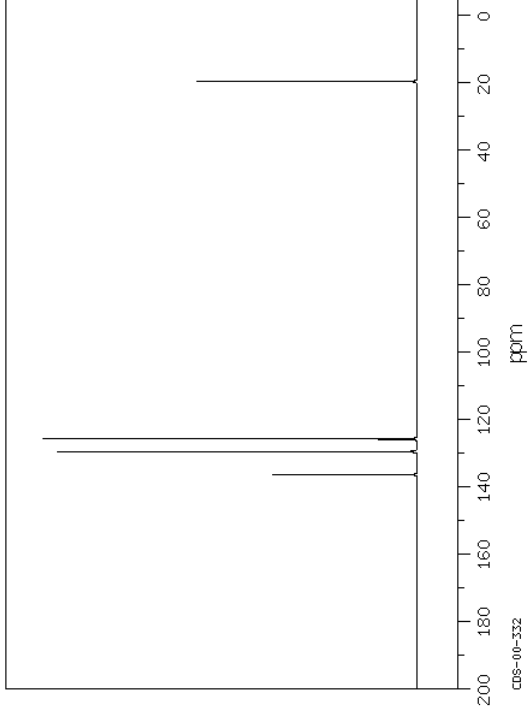
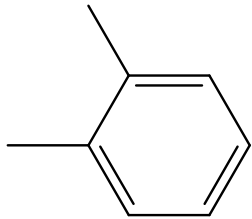
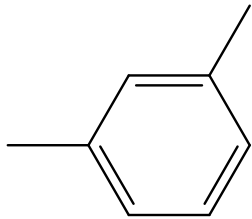
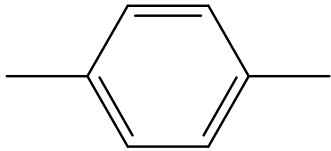
# Chemická ekvivalence

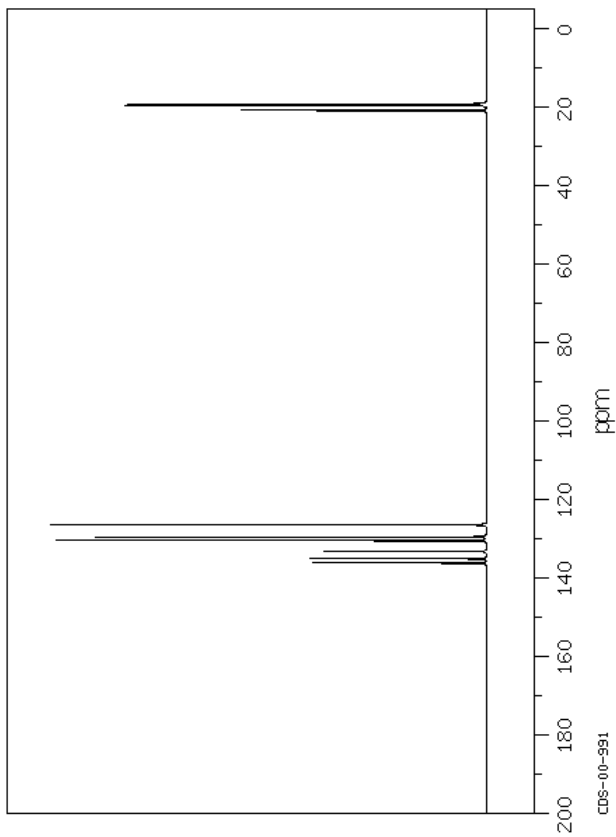
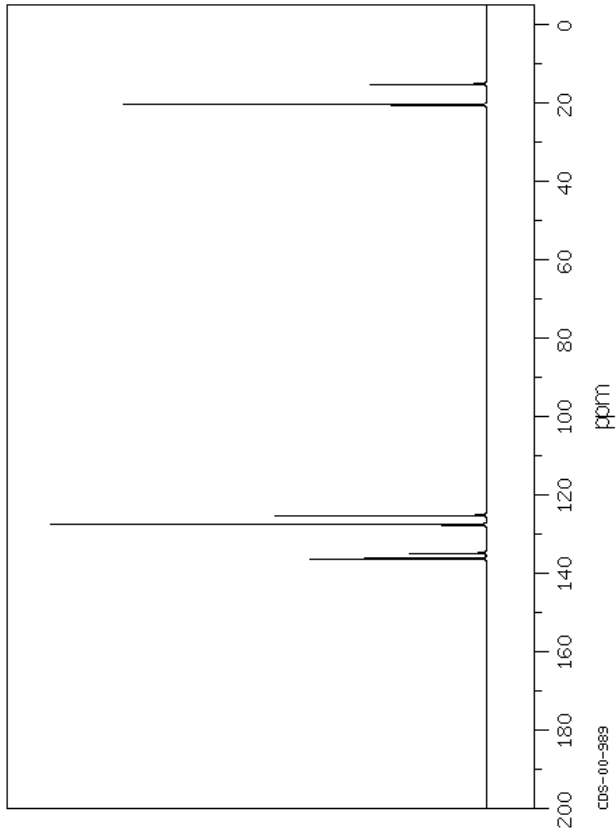
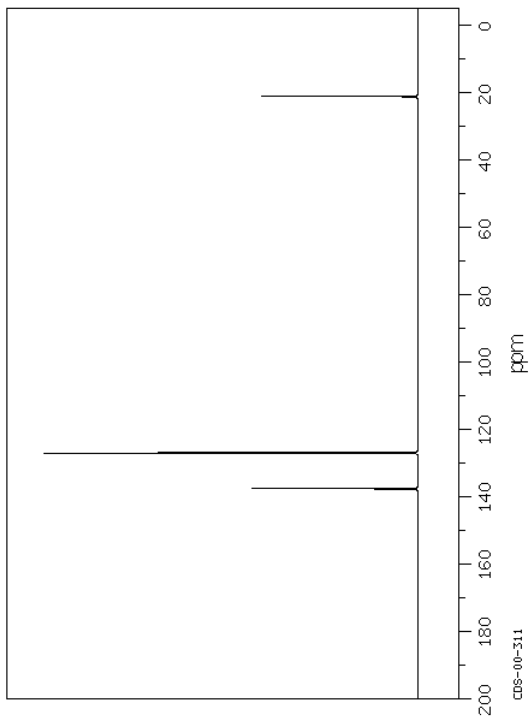
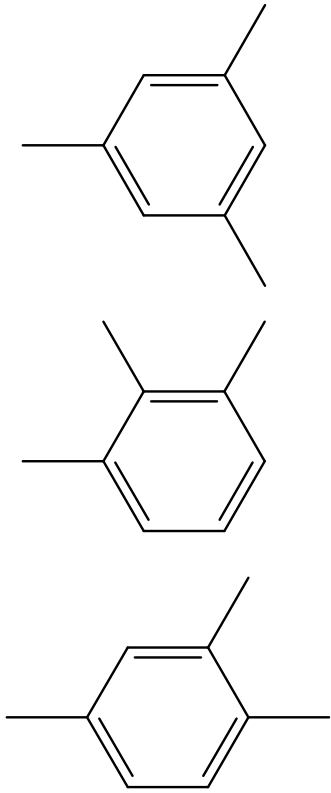


*stejně chemické okolí  
=  
stejně stínění elektrony*

*počet signálů  
=  
počet neekvivalentních jader*









4 izomery  $C_4H_{10}O$

