

Spin a nukleární magnetická rezonance

Jan Řezáč

UOCHB AV ČR

13. prosince 2018

- 1 Spin
- 2 Vlastnosti jádra
- 3 Experimentální uspořádání
- 4 NMR a chemie
- 5 NMR spektra
- 6 Pokročilé techniky

Spin

Co je to spin?

Co je to spin?

- Základní kvantová vlastnost elementárních částic
- Nemá obdobu v klasické mechanice
- Vyplývá z kombinace kvantové mechaniky a teorie relativity

Co je to spin?

- Schrödingerova rovnice se spinem nepočítá zavedeno dodatečně jako 'two-valued quantum degree of freedom' (Pauli)

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi(r, t) = \left(\frac{-\hbar^2}{2\mu} \nabla^2 + \hat{V}(r, t) \right) \Psi(r, t)$$

- Jedna částice - přesný popis
- Jedna částice v elmag. poli - lze doplnit do Hamiltoniánu (Pauliho rovnice)
vlnová funkce se dvěma komponenty, RHF/UHF
- Více částic - spin-spin a spin-orbitální interakce
pouze nespárované částice, většinou zanedbáváme

Co je to spin?

- Plný popis - Dirakova rovnice

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\Psi(r, t) = \left(c\alpha\hat{p} + \beta mc^2 + \hat{V}(r, t)\right)\Psi(r, t)$$

- Vlnová funkce má 4 komponenty
- Spin je kvantové číslo v řešení
- Lze řešit numericky, nutné pro výpočet některých vlastností

Vlastnosti spinu

- Chová se jako vnitřní moment hybnosti částice (její vlastní rotace) tato rotace by ale byla rychlejší než rychlost světla
- Lze popsat jako trojrozměrný vektor - to je ale jen interpretace
- Jiné kvantové vlastosti než orbitální moment - kvantování po $1/2$
- Princip neurčitosti - známe současně velikost a projekci do jedné osy

Kvantování spinu

- Bosony vs. fermiony
- Složené částice - spin se sčítá / odčítá
- Spinové kvantové číslo s - velikost

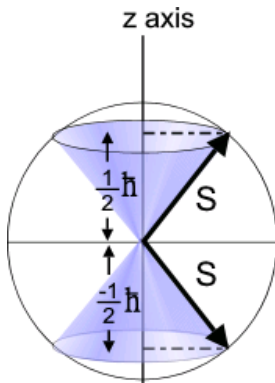
$$s = 0, \frac{1}{2}, 1, \frac{3}{2}, \dots$$

- Spinové magnetické kvantové číslo m_s - projekce do osy (tradičně z)

$$m_s = -s, -s + 1, \dots, s$$

Vektorový model

- Poloměr koule - velikost spinu $\hbar\sqrt{s(s+1)}$
- Projekce rotujícího vektoru do jedné osy $\hbar m_s$



Vlastnosti jádra

Spin jádra

- Protony a neutrony jsou fermiony, spin $1/2$ (neutron nemá náboj!)
- Spinové kvantové číslo I
- Celkový spin jádra kombinací:

protony	neutrony	I
sudý	sudý	0
lichý	lichý	1, 2, 3, ...
sudý	lichý	$\frac{1}{2}, \frac{3}{2}, \frac{5}{2}, \dots$
lichý	sudý	$\frac{1}{2}, \frac{3}{2}, \frac{5}{2}, \dots$

Spin jádra

- Protony a neutrony jsou fermiony, spin $1/2$ (neutron nemá náboj!)
- Spinové kvantové číslo I
- Celkový spin jádra kombinací:

protony	neutrony	I
sudý	sudý	0
lichý	lichý	1, 2, 3, ...
sudý	lichý	$\frac{1}{2}, \frac{3}{2}, \frac{5}{2}, \dots$
lichý	sudý	$\frac{1}{2}, \frac{3}{2}, \frac{5}{2}, \dots$

Jaké makroskopické vlastnosti látky jsou spojené s nenulovým spinem?

Spin jádra

- Vnitřní moment hybnosti jádra
- Spinové kvantové číslo I

$$\hbar\sqrt{I(I+1)}$$

- Projekce do jedné osy (princip neurčitosti):
 - magnetické kvantové číslo $m_I = I, I-1, \dots, -I$
 - složka momentu hybnosti $\hbar m_I$
 - \rightarrow magnetický moment, velikost I , orientace určena m_I

Jádro v magnetickém poli

- Energie

$$E = -\boldsymbol{\mu} \cdot \mathbf{B}$$

$$H = -\hat{\boldsymbol{\mu}} \cdot \mathbf{B}$$

- Magnetický moment úměrný momentu hybnosti I

$$\hat{\boldsymbol{\mu}} = \gamma \hat{I}$$

- γ je magnetogyrický poměr,

$$\gamma = \frac{g_I \mu_N}{\hbar}$$

- nukleární g-faktor g_I
- nukleární magneton (cca. 2000 krát menší než Bohrov magneton elektronu)

$$\mu_N = \frac{e\hbar}{2m_p} = 5.051 \times 10^{-27} \text{ JT}^{-1}$$

Jádro v magnetickém poli - osa z

- Mag. pole B_0 v ose z

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

$$E_{m_I} = -\gamma \hbar B_0 m_I$$

- Často se vyjadřuje jako frekvence - **Larmorova frekvence**

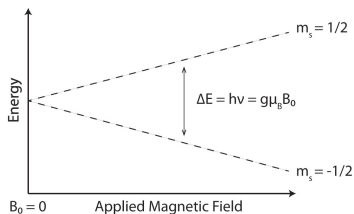
$$E = h\nu \rightarrow \nu_L = \frac{\gamma B_0}{2\pi}$$

- Vodík, pole 12 T: cca. 500 MHz

Dvoustavový systém

- Zeemanův jev - štěpení energetických hladin v mag. poli
- Spin $I = 1/2$: $\alpha = +1/2$ $\beta = -1/2$

$$\Delta E = E_{\alpha} - E_{\beta} = \gamma \hbar B_0 = h\nu_L$$

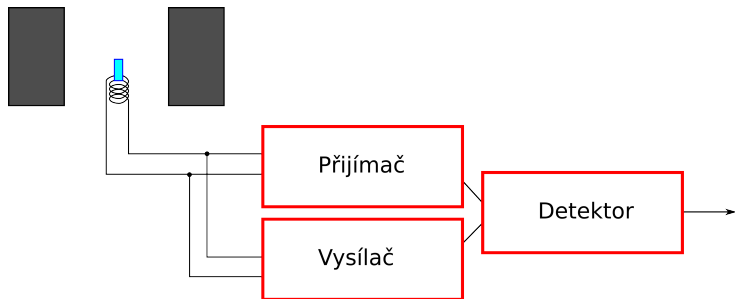


Experimentální uspořádání

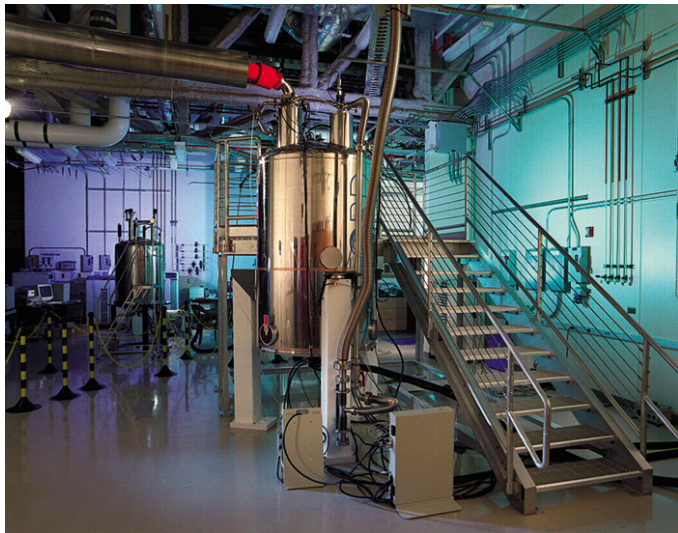
Rezonance

- Vzorek v mag. poli
→ vytvoření energetického rozdílu mezi hladinami
- Měří se rezonanční frekvence - neúčinnější absorpce elmag. vln
- Je potřeba co nejsilnější mag. pole:
→ větší rozdíl v populaci stavů (Boltzmannovo rozdělení)
absorpce a (stimulovaná) emise úměrná populaci stavů

NMR spektrometr



NMR spektrometr



NMR a chemie

Chemické vlastnosti jádra?

- Všechna jádra jsou stejná

Chemické vlastnosti jádra?

- Všechna jádra jsou stejná
- Lokální magnetické pole závisí na okolí
- Stínění indukovaným mag. polem elektronů

$$B_{ind} = -\sigma B_0$$

$$B_{loc} = (1 - \sigma)B_0$$

- Stínící konstanta σ , většinou kladná
- Závisí na elektronové struktuře, tj. chemii v okolí atomu

Chemický posuv

- Larmorova frekvence

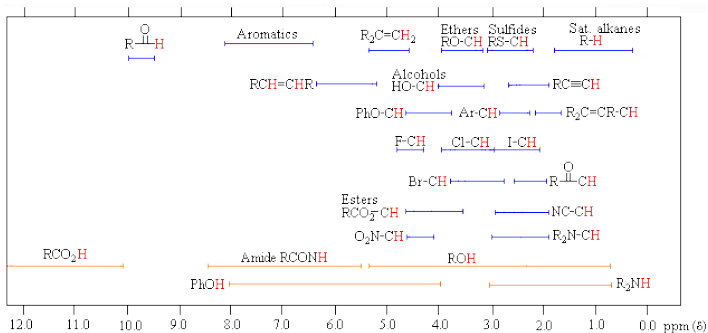
$$\nu = (1 - \sigma) \frac{\gamma B_0}{2\pi}$$

- závisí na
 - stínění jádra = chemickém okolí
 - intenzitě mag. pole
- Stupnice nezávislá na B: chemický posuv δ

$$\delta = \frac{\nu - \nu^0}{\nu^0} \times 10^6 \text{ppm}$$

- Standard: tetrametylsilan (TMS)

Chemický posuv



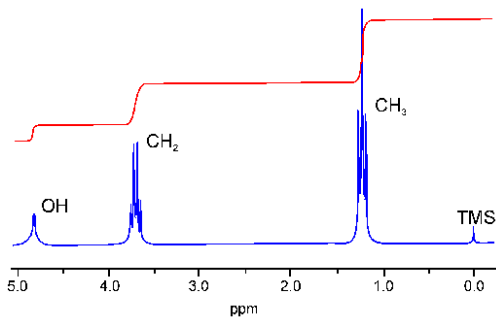
Měřená jádra a izotopy

- ^1H , spin $1/2$, nejčastěji používaný, dobrá citlivost
- ^2H , spin 1 , rozpouštědla pro ^1H měření, nebo jako cílená sonda
- ^{13}C , spin $1/2$, v přírodě 1% (nevýhoda: menší citlivost, výhoda: omezení spin-spin couplingu)
- ^{14}N , spin 1 , problémový kvadrupólový moment
- ^{15}N , spin $1/2$, nízká citlivost nebo označené látky, malé chem. posuny
- ^{19}F , spin $1/2$
- ^{31}P , spin $1/2$, biochemie

NMR spektra

Chemický posuv závislý na okolí

- Stínění jader je různé, lze tabelovat pro různé funkční skupiny
- Integrovaný signál odpovídá množství



Lokální stínění

- Stínění orbitaly na daném jádře
- Diamagnetické - působí proti vnějšímu poli
 - **dobře odpovídá lokální elektronové hustotě**
 - přispívají všechny orbitaly
- Paramagnetické - cirkulace elektronů v molekule
 - důležité u těžších atomů, ne H

Vliv sousedních atomů

- (kromě změn el. hustoty)
- mag. pole indukované na atomu indukuje další pole na sousedních atomech
- závisí na prostorové orientaci (anizotropie)

Vliv rozpouštědla

- Vlastní signál rozpouštědla
- Interakce s rozpouštědlem - např. vodíkové vazby
- Magnetické vlastnosti rozpouštědla (aromatické látky)
- Je třeba vybrat vhodné rozpouštědlo

Jemná struktura

- Interakce mezi spiny blízkých jader, zprostředkováno elektrony
- Skalární interakční konstanta J [Hz]
- Dvě jádra, A a B \rightarrow dva dublety:

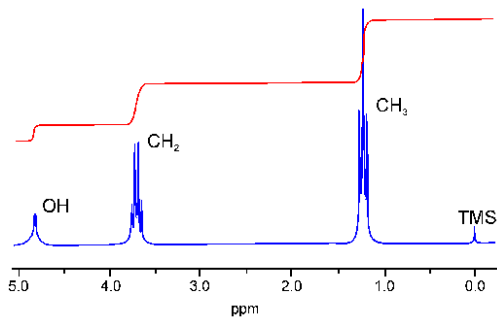
$$\Delta E = h\nu_A + \frac{1}{2}hJ_{AB}$$

Jemná struktura

- V molekulách - interakce přes jednu až tři vazby
- XH_2 skupina \rightarrow triplet 1:2:1 pro X
- XH_3 skupina \rightarrow kvartet 1:3:3:1 pro X
- ... (Pascalův trojúhelník)
- Umožňuje přímo identifikovat skupiny
- Vyšší řády J - přes více vazeb
- Chemicky ekvivalentní atomy neinteragují

Spektrum etanolu

- HO – CH₂ – CH₃
- Štěpení OH vodíkem není pozorovatelné - výměna H⁺



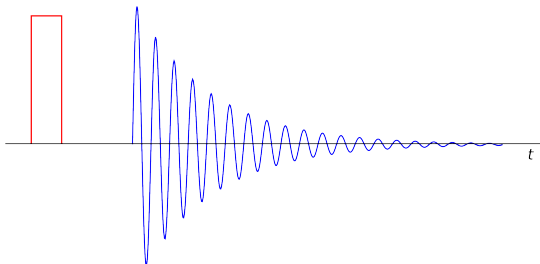
Jemná struktura - vyšší I

- Jiné poměry intenzity píků
- Příklad: ^{14}N - spin 1

Pokročilé techniky

Pulzní měření

- Excitace krátkým pulzem (pokryje rozsah frakvencí)
- Sleduje se odezva v čase
- Fourierovou transformací se převede na spektrum
- Lze použít sekvence pulzů, izolace vybraných jevů



Šířka spektrálních čar

- Excitace změní populace stavů, návrat do rovnováhy
- Ztráta koherence fází
- Konformační změny s vysokou frekvencí
- Chemická výměna - protony ve vodě

Nukleární Overhauserův efekt

- Spin-spin interakce umožňuje přenos energie (excit. populací) mezi jádry
- Nezávisí na chem. vazbách

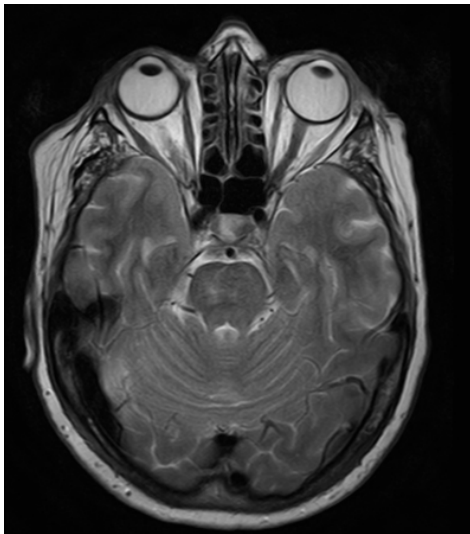
2D NMR spektra

- Komplikované pulzí sekvence
- 2D matice spin-spin interakcí (COSY) nebo NOE (NOESY)
- NOESY měří vzdálenosti - určování struktury biomolekul
- Lze i pro různá jádra

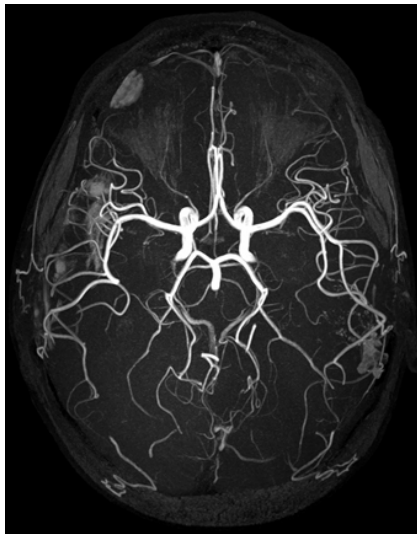
MRI

- 3D zobrazení objektů
- Běžně jen koncentrace H
- Používá se nehomogenní magnetické pole
- Rezonance při určité frekvenci je určena polohou
- V praxi se používá pulzní technika poskytující více informací
- Funkční MRI - průtok krve v mozku

MRI



MRI



Elektron v magnetickém poli

- Analogické metody pro systémy s nespárovanými elektrony
 - EPR - Elektronová paramagnetická rezonance
 - ESR - Elektronová spinová rezonance