

NUCLEAR MAGNETIC RESONANCE

V. K. VORONOV

The essence of nuclear magnetic resonance based on Zeeman effect, signal detection, and peculiarities of this phenomenon for different nuclei are considered. The sources of information on space and electron structure of multielectron (molecular) systems are discussed.

Излагаются сущность ядерного магнитного резонанса, основанного на эффекте Зеемана, условия детектирования сигналов, особенности явления для различных ядер. Обсуждаются источники информации о пространственном и электронном строении многоэлектронных (молекулярных) систем.

ЯДЕРНЫЙ МАГНИТНЫЙ РЕЗОНАНС

В. К. ВОРОНОВ

Иркутский государственный технический университет

ВВЕДЕНИЕ

До недавнего времени основой наших представлений о структуре атомов и молекул служили исследования методами оптической спектроскопии. В связи с усовершенствованием спектральных методов, продвинувших область спектроскопических измерений в диапазон сверхвысоких (примерно $10^3 - 10^6$ МГц; микрорадиоволны) и высоких частот (примерно $10^{-2} - 10^2$ МГц; радиоволны), появились новые источники информации о структуре вещества. При поглощении и испускании излучения в этой области частот происходит тот же основной процесс, что и в других диапазонах электромагнитного спектра, а именно при переходе с одного энергетического уровня на другой система поглощает или испускает квант энергии.

Разность энергий уровней и энергия квантов, участвующих в этих процессах, составляют около 10^{-7} эВ для области радиочастот и около 10^{-4} эВ для сверхвысоких частот. В двух видах радиоспектроскопии, а именно в спектроскопии ядерного магнитного резонанса (ЯМР) и ядерного квадрупольного резонанса (ЯКР), разница энергий уровней связана с различной ориентацией соответственно магнитных дипольных моментов ядер в приложенном магнитном поле и электрических квадрупольных моментов ядер в молекулярных электрических полях, если последние не являются сферически симметричными.

Существование ядерных моментов впервые было обнаружено при изучении сверхтонкой структуры электронных спектров некоторых атомов с помощью оптических спектрометров с высокой разрешающей способностью.

Под влиянием внешнего магнитного поля магнитные моменты ядер ориентируются определенным образом и появляется возможность наблюдать переходы между ядерными энергетическими уровнями, связанными с этими разными ориентациями: переходы, происходящие под действием излучения определенной частоты. Квантование энергетических уровней ядра является прямым следствием квантовой природы углового момента ядра, принимающего $2I + 1$ значений. Спиновое квантовое число (спин) I может принимать любое значение, кратное $1/2$; наиболее высоким из известных значений I (≥ 7) обладает ${}_{71}^{176}\text{Lu}$. Наибольшее измеримое значение углового момента (наибольшее значение проекции

момента на выделенное направление) равно $i\hbar$, где $\hbar = h/2\pi$, а h – постоянная Планка.

Значения I для конкретных ядер предсказать нельзя, однако было замечено, что изотопы, у которых и массовое число, и атомный номер четные, имеют $I = 0$, а изотопы с нечетными массовыми числами имеют полуцелые значения спина. Такое положение, когда числа протонов и нейтронов в ядре четные и равны ($I = 0$), можно рассматривать как состояние с “полным спариванием”, аналогичным полному спариванию электронов в диамагнитной молекуле.

В конце 1945 года двумя группами американских физиков под руководством Ф. Блоха (Станфордский университет) и Э.М. Парселла (Гарвардский университет) впервые были получены сигналы ядерного магнитного резонанса. Блох наблюдал резонансное поглощение на протонах в воде, а Парселл добился успеха в обнаружении ядерного резонанса на протонах в парафине. За это открытие они в 1952 году были удостоены Нобелевской премии.

Ниже излагаются сущность явления ЯМР и его отличительные особенности.

СПЕКТРОСКОПИЯ ЯМР ВЫСОКОГО РАЗРЕШЕНИЯ

Сущность явления ЯМР

Сущность явления ЯМР можно проиллюстрировать следующим образом. Если ядро, обладающее магнитным моментом, помещено в однородное поле H_0 , направленное по оси z , то его энергия (по отношению к энергии при отсутствии поля) равна $-\mu_z H_0$, где μ_z – проекция ядерного магнитного момента на направление поля.

Как уже отмечалось, ядро может находиться в $2I + 1$ состояниях. При отсутствии внешнего поля H_0 все эти состояния имеют одинаковую энергию. Если обозначить наибольшее измеримое значение компоненты магнитного момента через μ , то все измеримые значения компоненты магнитного момента (в данном случае μ_z) выражаются в виде $m\mu$, где m – квантовое число, которое может принимать, как известно, значения

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

Так как расстояние между уровнями энергии, соответствующими каждому из $2I + 1$ состояний, равно mH_0/I , то ядро со спином I имеет дискретные уровни энергии

$$-\mu H_0, \quad -\frac{I-1}{I}\mu H_0, \quad \dots, \quad \frac{I-1}{I}\mu H_0, \quad \mu H_0.$$

Расщепление уровней энергии в магнитном поле можно назвать ядерным зеемановским расщеплением, так как оно аналогично расщеплению электронных уровней в магнитном поле (эффект Зеемана). Зеемановское расщепление проиллюстрировано на

рис. 1 для системы с $I = 1$ (с тремя уровнями энергии).

Явление ЯМР состоит в резонансном поглощении электромагнитной энергии, обусловленном магнетизмом ядер. Отсюда вытекает очевидное название явления: *ядерный* – речь идет о системе ядер,

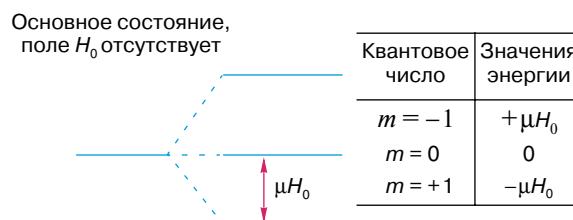


Рис. 1. Зеемановское расщепление уровней энергии ядра в магнитном поле.

магнитный – имеются в виду только их магнитные свойства, *резонанс* – само явление носит резонансный характер. Действительно, из правил частот Бора следует, что частота ν электромагнитного поля, вызывающего переходы между соседними уровнями, определяется формулой

$$h\nu = \frac{\mu H_0}{I} \quad \text{или} \quad \nu = \frac{\mu H_0}{Ih}. \quad (1)$$

Так как векторы момента количества движения (углового момента) и магнитного момента параллельны, то часто удобно характеризовать магнитные свойства ядер величиной γ , определяемой соотношением

$$\mu = \gamma(I\hbar), \quad (2)$$

где γ – гиромагнитное отношение, имеющее размерность радиан · эрстед⁻¹ · секунда⁻¹ (рад · Э⁻¹ · с⁻¹) или радиан/(эрстед · секунда) (рад/(Э · с)). С учетом этого найдем

$$\nu = \frac{\gamma H_0}{2\pi}. \quad (3)$$

Таким образом, частота пропорциональна приложенному полю.

Если в качестве типичного примера взять значение γ для протона, равное $2,6753 \cdot 10^4$ рад/(Э · с), и $H_0 = 10\,000$ Э, то резонансная частота

$$\nu = \frac{2,6753 \cdot 10^4 \text{ рад}/(\text{Э} \cdot \text{с}) \cdot 10\,000 \text{ Э}}{2 \cdot 3,14} = 42,577 \text{ МГц}.$$

Такая частота может быть генерирована обычными радиотехническими методами.

Спектроскопия ЯМР характеризуется рядом особенностей, выделяющих ее среди других аналитических методов. Около половины (~150) ядер известных изотопов имеют магнитные моменты,

однако только меньшая часть их систематически используется.

До появления спектрометров, работающих в импульсном режиме, большинство исследований выполнялось с использованием явления ЯМР на ядрах водорода (протонах) ^1H (протонный магнитный резонанс – ПМР) и фтора ^{19}F . Эти ядра обладают идеальными для спектроскопии ЯМР свойствами:

- высокое естественное содержание “магнитного” изотопа (^1H 99,98%, ^{19}F 100%); для сравнения можно упомянуть, что естественное содержание “магнитного” изотопа углерода ^{13}C составляет 1,1%;

- большой магнитный момент;
- спин $I = 1/2$.

Это обуславливает прежде всего высокую чувствительность метода при детектировании сигналов от указанных выше ядер. Кроме того, существует теоретически строго обоснованное правило, согласно которому только ядра со спином, равным или большим единицы, обладают электрическим квадрупольным моментом. Следовательно, эксперименты по ЯМР ^1H и ^{19}F не осложняются взаимодействием ядерного квадрупольного момента ядра с электрическим окружением. Большое количество работ было посвящено резонансу на других (помимо ^1H и ^{19}F) ядрах, таких, как ^{13}C , ^{31}P , ^{11}B , ^{17}O в жидкой фазе (так же, как и на ядрах ^1H и ^{19}F).

Внедрение импульсных спектрометров ЯМР в повседневную практику существенно расширило экспериментальные возможности этого вида спектроскопии. В частности, запись спектров ЯМР ^{13}C растворов – важнейшего для химии изотопа – теперь является фактически привычной процедурой. Обычным явлением стало также детектирование сигналов от ядер, интенсивность сигналов ЯМР которых во много раз меньше интенсивности для сигналов от ^1H , в том числе и в твердой фазе.

Спектры ЯМР высокого разрешения обычно состоят из узких, хорошо разрешенных линий (сигналов), соответствующих магнитным ядрам в различном химическом окружении. Интенсивности (площади) сигналов при записи спектров пропорциональны числу магнитных ядер в каждой группировке, что дает возможность проводить количественный анализ по спектрам ЯМР без предварительной калибровки.

Еще одна особенность ЯМР – влияние обменных процессов, в которых участвуют резонирующие ядра, на положение и ширину резонансных сигналов. Таким образом, по спектрам ЯМР можно изучать природу таких процессов. Линии ЯМР в спектрах жидкостей обычно имеют ширину 0,1 – 1 Гц (ЯМР высокого разрешения), в то время как те же самые ядра, исследуемые в твердой фазе, будут обуславливать появление линий шириной порядка $1 \cdot 10^4$ Гц (отсюда понятие ЯМР широких линий).

В спектроскопии ЯМР высокого разрешения имеются два главных источника информации о строении и динамике молекул:

- химический сдвиг;
- константы спин-спинового взаимодействия.

Химический сдвиг

В реальных условиях резонирующие ядра, сигналы ЯМР которых детектируются, являются составной частью атомов или молекул. При помещении исследуемых веществ в магнитное поле (H_0) возникает диамагнитный момент атомов (молекул), обусловленный орбитальным движением электронов. Это движение электронов образует эффективные токи и, следовательно, создает вторичное магнитное поле, пропорциональное в соответствии с законом Ленца полю H_0 и противоположно направленное. Данное вторичное поле действует на ядро. Таким образом, локальное поле в том месте, где находится резонирующее ядро,

$$H = H_0(1 - \sigma), \quad (4)$$

где σ – безразмерная постоянная, называемая постоянной экранирования и не зависящая от H_0 , но сильно зависящая от химического (электронного) окружения; она характеризует уменьшение $H_{\text{лок}}$ по сравнению с H_0 .

Величина σ меняется от значения порядка 10^{-5} для протона до значений порядка 10^{-2} для тяжелых ядер. С учетом выражения для $H_{\text{лок}}$ имеем

$$\nu = \frac{\gamma H_0(1 - \sigma)}{2\pi}. \quad (5)$$

Эффект экранирования заключается в уменьшении расстояния между уровнями ядерной магнитной энергии или, другими словами, приводит к сближению зеемановских уровней (рис. 2). При этом кванты энергии, вызывающие переходы между уровнями, становятся меньше и, следовательно, резонанс наступает при меньших частотах (см. выражение (5)). Если проводить эксперимент, изменяя поле H_0 до тех пор, пока не наступит резонанс, то напряженность приложенного поля должна иметь большую величину по сравнению со случаем, когда ядро не экранировано.

В подавляющем большинстве спектрометров ЯМР запись спектров осуществляется при изменении

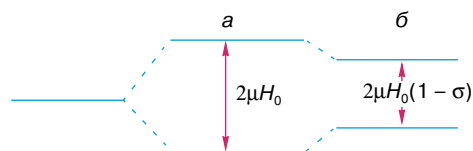


Рис. 2. Влияние электронного экранирования на зеемановские уровни ядра: а – неэкранированного, б – экранированного.

поля слева направо, поэтому сигналы (пики) наиболее экранированных ядер должны находиться в правой части спектра.

Смещение сигнала в зависимости от химического окружения, обусловленное различием в константах экранирования, называется *химическим сдвигом*.

Впервые сообщения об открытии химического сдвига появились в нескольких публикациях 1950 – 1951 годов. Среди них необходимо выделить работу Арнольда с соавторами (1951 год), получивших первый спектр с отдельными линиями, соответствующими химически различным положениям одинаковых ядер ^1H в одной молекуле. Речь идет об этиловом спирте $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$, типичный спектр ЯМР ^1H которого при низком разрешении показан на рис. 3.

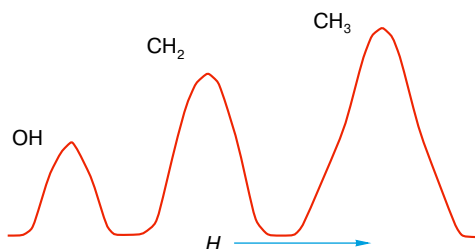


Рис. 3. Спектр протонного резонанса жидкого этилового спирта, снятый при низком разрешении.

В этой молекуле три типа протонов: три протона метильной группы CH_3 –, два протона метиленовой группы $-\text{CH}_2-$ и один протон гидроксильной группы $-\text{OH}$. Видно, что три отдельных сигнала соответствуют трем типам протонов. Так как интенсивность сигналов находится в соотношении 3 : 2 : 1, то расшифровка спектра (отнесение сигналов) не представляет труда.

Поскольку химические сдвиги нельзя измерять в абсолютной шкале, то есть относительно ядра, лишённого всех его электронов, то в качестве условного нуля используется сигнал эталонного соединения. Обычно значения химического сдвига для любых ядер приводятся в виде безразмерного параметра δ , определяемого следующим образом:

$$\delta = \frac{H - H_{\text{эт}}}{H_{\text{эт}}} \cdot 10^6, \quad (6)$$

где $H - H_{\text{эт}}$ есть разность химических сдвигов для исследуемого образца и эталона, $H_{\text{эт}}$ – абсолютное положение сигнала эталона при приложенном поле H_0 .

В реальных условиях эксперимента более точно можно измерить частоту, а не поле, поэтому δ обычно находят из выражения

$$\delta = \frac{\nu - \nu_{\text{эт}}}{\nu_0} \cdot 10^6, \quad (7)$$

где $\nu - \nu_{\text{эт}}$ есть разность химических сдвигов для образца и эталона, выраженная в единицах частоты (Гц); в этих единицах обычно производится калибровка спектров ЯМР.

Строго говоря, следовало бы пользоваться не ν_0 – рабочей частотой спектрометра (она обычно фиксирована), а частотой $\nu_{\text{эт}}$, то есть абсолютной частотой, на которой наблюдается резонансный сигнал эталона. Однако вносимая при такой замене ошибка очень мала, так как ν_0 и $\nu_{\text{эт}}$ почти равны (отличие составляет 10^{-5} , то есть на величину σ для протона). Поскольку разные спектрометры ЯМР работают на разных частотах ν_0 (и, следовательно, при различных полях H_0), очевидна необходимость выражения δ в безразмерных единицах.

За единицу химического сдвига принимается одна миллионная доля напряженности поля или резонансной частоты (м.д.). В зарубежной литературе этому сокращению соответствует ppm (parts per million). Для большинства ядер, входящих в состав диамагнитных соединений, диапазон химических сдвигов их сигналов составляет сотни и тысячи м.д., достигая 20000 м.д. в случае ЯМР ^{59}Co (кобальта). В спектрах ^1H сигналы протонов подавляющего числа соединений лежат в интервале 0 – 10 м.д.

Спин-спиновое взаимодействие

В 1951 – 1953 годах при записи спектров ЯМР ряда жидкостей обнаружилось, что в спектрах некоторых веществ больше линий, чем это следует из простой оценки числа неэквивалентных ядер. Один из первых примеров – это резонанс на фторе в молекуле POCl_2F . Спектр ^{19}F состоит из двух линий равной интенсивности, хотя в молекуле есть только один атом фтора (рис. 4). Молекулы других соединений давали симметричные мультиплетные сигналы (триплеты, квартеты и т.д.).

Другим важным фактором, обнаруженным в таких спектрах, было то, что расстояние между линиями, измеренное в частотной шкале, не зависит от приложенного поля H_0 , вместо того чтобы быть ему пропорциональным, как должно быть в случае, если бы мультиплетность возникала из-за различия в константах экранирования.

Рэмзи и Парселл в 1952 году первыми объяснили это взаимодействие, показав, что оно обусловлено

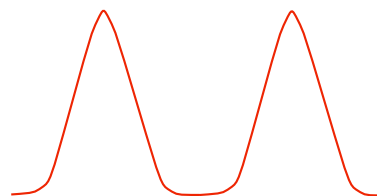


Рис. 4. Дублет в спектре резонанса на ядрах фтора в молекуле POCl_2F .

механизмом косвенной связи через электронное окружение. Ядерный спин стремится ориентировать спины электронов, окружающих данное ядро. Те, в свою очередь, ориентируют спины других электронов и через них — спины других ядер. Энергия спин-спинового взаимодействия обычно выражается в герцах (то есть постоянную Планка принимают за единицу энергии, исходя из того, что $E = h\nu$). Ясно, что нет необходимости (в отличие от химического сдвига) выражать ее в относительных единицах, так как обсуждаемое взаимодействие, как отмечалось выше, не зависит от напряженности внешнего поля. Величину взаимодействия можно определить измеряя расстояния между компонентами соответствующего мультиплета.

Простейшим примером расщепления из-за спин-спиновой связи, с которым можно встретиться, является резонансный спектр молекулы, содержащей два сорта магнитных ядер А и Х. Ядра А и Х могут представлять собой как различные ядра, так и ядра одного изотопа (например, ^1H) в том случае, когда химические сдвиги между их резонансными сигналами велики.

На рис. 5 показано, как выглядит спектр ЯМР, если оба ядра, то есть А и Х, имеют спин, равный $1/2$. Расстояние между компонентами в каждом дублете называют константой спин-спинового взаимодействия и обычно обозначают как J (Гц); в данном случае это константа $J_{\text{АХ}}$.

Возникновение дублетов обусловлено тем, что каждое ядро расщепляет резонансные линии соседнего ядра на $2I + 1$ компонент. Разности энергий между различными спиновыми состояниями так малы, что при тепловом равновесии вероятности этих состояний в соответствии с больцмановским распределением оказываются почти равными. Следовательно, интенсивности всех линий мультиплета, получающегося от взаимодействия с одним ядром, будут равны. В случае, когда имеется n эквивалентных ядер (то есть одинаково экранированных, поэтому их сигналы имеют одинаковый химический сдвиг), резонансный сигнал соседнего ядра расщепляется на $2nI + 1$ линий.

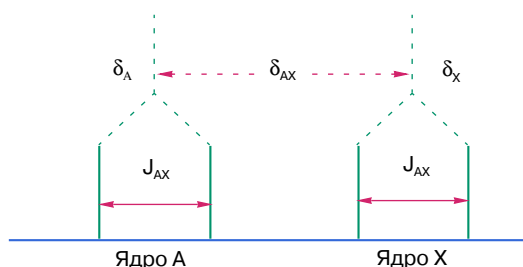


Рис. 5. Вид спектра ЯМР системы, состоящей из магнитных ядер А и Х со спином $I = 1/2$ при выполнении условия $\delta_{\text{АХ}} \gg J_{\text{АХ}}$.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Вскоре после открытия явления ЯМР в конденсированных средах стало ясно, что ЯМР будет основой мощного метода исследования строения вещества и его свойств. Действительно, исследуя спектры ЯМР, мы используем в качестве резонирующей систему ядер, чрезвычайно чувствительных к магнитному окружению. Локальные же магнитные поля вблизи резонирующего ядра зависят от внутри- и межмолекулярных эффектов, что и определяет ценность этого вида спектроскопии для исследования строения и поведения многоэлектронных (молекулярных) систем.

В настоящее время трудно указать такую область естественных наук, где бы в той или иной степени не использовался ЯМР. Методы спектроскопии ЯМР широко применяются в химии, молекулярной физике, биологии, агрономии, медицине, при изучении природных образований (сланец, янтаря, полудрагоценных камней, горючих минералов и другого минерального сырья), то есть в таких научных направлениях, в которых исследуются строение вещества, его молекулярная структура, характер химических связей, межмолекулярные взаимодействия и различные формы внутреннего движения.

Методы ЯМР находят все более широкое применение для изучения технологических процессов в заводских лабораториях, а также для контроля и регулирования хода этих процессов в различных технологических коммуникациях непосредственно на производстве. Исследования последних пятидесяти лет показали, что магнитно-резонансные методы позволяют обнаруживать нарушения протекания биологических процессов на самой ранней стадии. Разработаны и выпускаются установки для исследования всего тела человека методами магнитного резонанса (методами ЯМР-томографии).

Что касается стран СНГ, и прежде всего России, то методы магнитного резонанса (особенно ЯМР) к настоящему времени заняли прочное место в научно-исследовательских лабораториях этих государств. В различных городах (Москве, Новосибирске, Казани, Таллине, Санкт-Петербурге, Иркутске, Ростове-на-Дону и др.) возникли научные школы по использованию указанных методов со своими оригинальными задачами и подходами к их решению.

РЕКОМЕНДУЕМАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Попп Дж., Шнейдер В., Бернштейн Г. Спектры ядерного магнитного резонанса высокого разрешения. М.: ИЛ, 1962. 292 с.
2. Керрингтон А., Мак-Лечлан Э. Магнитный резонанс и его применение в химии. М.: Мир, 1970. 447 с.
3. Бови Ф.А. ЯМР высокого разрешения макромолекул. М.: Химия, 1977. 455 с.

4. Хеберлен У., Меринг М. ЯМР высокого разрешения в твердых телах. М.: Мир, 1980. 504 с.

5. Сликтер Ч. Основы теории магнитного резонанса. М.: Мир, 1981. 448 с.

6. Ионин Б.И., Ершов Б.А., Кольцов А.И. ЯМР-спектроскопия в органической химии. Л.: Химия, 1983. 269 с.

7. Воронов В.К. Методы парамагнитных добавок в спектроскопии ЯМР. Новосибирск: Наука, 1989. 168 с.

8. Эрнст Р., Боденхаузен Дж., Вокаун А. ЯМР в одном и двух измерениях. М.: Мир, 1990. 709 с.

9. Дероум Э. Современные методы ЯМР для химических исследований. М.: Мир, 1992. 401 с.

10. Воронов В.К., Сагдеев Р.З. Основы магнитного резонанса. Иркутск: Вост.-Сиб. кн. изд-во, 1995. 352 с.

* * *

Владимир Кириллович Воронов, доктор химических наук, профессор, зав. кафедрой физики Иркутского государственного технического университета. Область научных интересов: спектроскопия магнитного резонанса и квантовая химия. Автор более 150 научных работ.