

1. Część teoretyczna

1.1. Spektroskopia NMR

Spektroskopia NMR oparta jest na badaniu oddziaływania jąder atomowych z polem magnetycznym. Podzielić ją można ze względu na rodzaj jądra poddanego analizie za pomocą jądrowego rezonansu magnetycznego. Zaznaczyć należy, że nie wszystkie jądra są przedmiotem badań NMR. Nuklidy o zerowym momencie magnetycznym nie są wykorzystywane w spektroskopii NMR. W Tab 1.1 podano wartości parametrów charakteryzujących nuklidy wykorzystywane powszechnie w spektroskopii NMR, tj.: wartości współczynników magnetogirycznych g_j , wartości spinu I oraz wartości magnetycznego momentu dipolowego μ^{mgt} . W Tab 1.1 podano również informację o naturalnej zawartości procentowej ($Z\%$) wybranych nuklidów.

Tab. 1.1: Charakterystyka jąder atomowych wykorzystywanych w spektroskopii NMR [4]. Objaśnienia w tekście

Nuklid	$Z\%$	I	g_j [$T^{-1}s^{-1}$]	μ^{mgt*}
1H	99.99	$\frac{1}{2}$	26.75	2.79628
2H	0.01	1	4.11	0.85739
^{13}C	1.07	$\frac{1}{2}$	6.73	0.70220
^{14}N	99.63	1	1.93	0.40358
^{15}N	0.37	$\frac{1}{2}$	-2.71	-0.28304
^{19}F	100	$\frac{1}{2}$	25.18	2.6273
^{31}P	100	$\frac{1}{2}$	10.84	1.1205
* w jednostkach magnetonu jądrowego				

Trudności w precyzyjnym pomiarze częstości wiązki promieniowania radiowego, jak i wysokich indukcji pola, przyczyniły się do wprowadzenia jednostek względnych. Podstawą ich jest porównanie położenia sygnału badanej próbki i wzorca. W praktyce stosuje się trzy skale: skalę

δ , skalę Δ oraz skalę τ . Powszechnie stosowana jest skala δ , w której położenie sygnału, czyli przesunięcie chemiczne, zdefiniowane jest jako

$$\delta = \frac{B_{\text{wz}} - B_{\text{pr}}}{B_{\text{wz}}} \cdot 10^6 \quad [\text{ppm}], \quad (1.1)$$

gdzie B_{wz} oznacza indukcję zewnętrznego pola magnetycznego wzorca, a B_{pr} indukcję zewnętrznego pola magnetycznego próbki. W przypadku, gdy indukcja zewnętrznego pola magnetycznego przyjmuje wartość stałą, a częstość promieniowania ν jest zmienna, przesunięcie chemiczne można obliczyć jako

$$\delta = \frac{\nu_{\text{pr}} - \nu_{\text{wz}}}{\nu_{\text{wz}}} \cdot 10^6 \quad [\text{ppm}]. \quad (1.2)$$

Położenie sygnału w skali Δ zdefiniowane jest przez różnicę

$$\Delta = \nu_{\text{pr}} - \nu_{\text{wz}} \quad [\text{Hz}]. \quad (1.3)$$

Wartość Δ zależy od indukcji zastosowanego pola, czyli od warunków prowadzenia pomiaru. Położenie sygnału w skali τ stosowanej powszechnie w spektroskopii ^1H i ^{13}C NMR wyrażone jest jako

$$\tau = 10 - \delta \quad [\text{ppm}], \quad (1.4)$$

gdzie δ jest przesunięciem chemicznym względem TMS.

W spektroskopii NMR stosowane są różne substancje odniesienia. Tab 1.2 prezentuje przykładowe wzorce wykorzystywane w danym typie spektroskopii NMR. Substancja będąca wzorcem powinna spełniać pewne warunki, tj. powinna charakteryzować się następującymi właściwościami:

- biernością chemiczną w stosunku do badanych substancji,
- rozpuszczalnością w analizowanej substancji,
- silnym, pojedynczym sygnałem NMR,
- stałym, niezależnym od otoczenia położeniem sygnału,
- izotropowością magnetyczną.

1.1.1. Podstawy teoretyczne

Spektroskopia NMR, jak już wcześniej wspomniano, bada układy poddane działaniu zewnętrznego jednorodnego pola magnetycznego. Oddziaływania cząsteczki z zewnętrznym polem magnetycznym, jak i magnetyczne oddziaływania wewnątrzcząsteczkowe są możliwe na skutek właściwości magnetycznych związanych ze spinem [5]. Jądra atomowe posiadają spin, czyli

Tab. 1.2: Wzorce stosowane w spektroskopii NMR

Spektroskopia	Wzorec
^1H NMR	tetrametylosilan (TMS) $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$
^{13}C NMR	tetrametylosilan (TMS) $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$
^{15}N NMR	nitrometan CH_3NO_2
^{31}P NMR	kwas fosforowy (V) H_3PO_4
^{19}F NMR	trichlorofluorometan CFCl_3
^{11}B NMR	trifluorek boru BF_3

wewnętrzny moment pędu, I . Jest on równy sumie momentów pędu wszystkich nukleonów i wyraża się zależnością

$$|I| = \sqrt{I(I+1)}\hbar, \quad I_z = M_I\hbar, \quad (1.5)$$

gdzie I jest liczbą kwantową, określającą długość wektora spinu. Jej wartość zależy od rozpatrywanego jądra i może być połówkowa lub całkowita. Ze spinem jądrowym związany jest jądrowy moment magnetyczny, który dany jest jako

$$\mu^{\text{mgt}} = g_j\gamma_p I = g_j \frac{\mu_N}{\hbar} I, \quad (1.6)$$

gdzie g_j oznacza jądrowy współczynnik magnetogiryczny, a $\gamma_p = e/2m_p$, natomiast $\mu_N = \gamma_p\hbar$ jest magnetonem jądrowym. Stosunkiem magnetogirycznym jądra nazywa się iloczyn $g_j\gamma_p$. Wyznaczenie współczynników g_j zajmuje się fizyka jądrowa. Wartości te są różne dla różnych jąder, mogą być dodatnie jak i ujemne (patrz Tab. 1.1). Wartość i składową z jądrowego dipolowego momentu magnetycznego wyrazić można jako

$$|\mu^{\text{mgt}}| = |g_j| \left| \frac{\mu_N}{\hbar} \right| |I| = |g_j| \sqrt{I(I+1)} \mu_N, \quad \mu_z^{(\text{mgt})} = g_j M_I \mu_N. \quad (1.7)$$

Energia oddziaływania dipola magnetycznego z zewnętrznym polem magnetycznym wyrażona jest przez

$$U^{\text{oddz}} = -\mu^{\text{mgt}} \cdot B = -\mu_z^{\text{mgt}} B_z = -M_I g_j \mu_N B_z, \quad (1.8)$$

gdzie B oznacza indukcję pola magnetycznego. Różnym wartościom M_I , określającym stany dipola magnetycznego, odpowiadają różne wartości energii oddziaływania z zewnętrznym polem magnetycznym. Spinowe stany jądrowe w polu magnetycznym ulegają rozszczepieniu proporcjonalnie do indukcji B_z działającego pola. Różnica energii stanów spinowych jąder wywołana obecnością zewnętrznego pola magnetycznego wynosi

$$\Delta E = E_w - E_n = |g_j| \mu_N B_z. \quad (1.9)$$

Jeśli następuje absorpcja promieniowania elektromagnetycznego o częstotliwości ν , układ może przejść z niższego poziomu E_n na wyższy E_w . Konieczne jest spełnienie warunku rezonansu, tj.

$$h\nu = |g_j| \mu_N B_z, \quad (1.10)$$