

RÁDIÓ SPEKTROSKÓPIAI MÓDSZEREK

Az elektron spin rezonancia (ESR) és a mag mágneses rezonancia (NMR) technikák rádiófrekvenciás elektromágneses sugárzás abszorpcióját mérik mágneses térbe helyezett mintában. Az NMR és ESR módszerek működési elve hasonló. Mindkét módszernek sok orvosbiológiai alkalmazása van, de az NMR egészen kiemelkedő szerepet játszik a gyógyszeripari alkalmazások és az orvosi képalkotás terén.

Spin

A spin a részecskék saját belső impulzusmomentuma. A spin a részecske egyik alapvető fizikai tulajdonsága, hasonlóan más olyan tulajdonságokhoz, mint a tömeg vagy töltés. A spint leíró spin kvantumszám lehetséges értékei $S = n/2$ alakúak, ahol n nem negatív egész szám. Nullától különböző spinű töltött részecskéknek saját mágneses momentuma is van. A proton mágneses momentuma (M_N) a következő módon számolható ki:

$$M_N = g_N \cdot \mu_N \cdot \sqrt{S \cdot (S + 1)},$$

ahol μ_N a mag-magneton, amelynek értéke:

$$\mu_N = \frac{e \cdot h}{4 \cdot \pi \cdot m_p}.$$

A fenti két képletben g_N egy dimenzió nélküli mennyiség, a giromágneses arány, $S = 1/2$ a proton spinje, e az elemi töltés nagysága, h a Planck állandó, m_p a proton tömege.

Zeeman felhasadás, Larmor precesszió

Külső mágneses tér jelenlétében a proton mágneses momentuma kölcsönhat a mágneses térrel, ami a részecske energiaszintjének két szintre történő felhasadását eredményezi. Az egyik a részecske alapállapota, a másik egy magasabb energiájú gerjesztett állapot. A részecske energiaszintjeinek ilyen felhasadását mágneses térben Zeeman effektusnak nevezik. A két energiaállapot a proton spinjének a külső mágneses térhez viszonyított két lehetséges orientációjának felel meg. Az alacsonyabb energiájú állapot a proton mágneses térrel párhuzamos (α), a magasabb energiájú állapot pedig az antipárhuzamos (β) elhelyezkedésének felel meg. A két állapot közötti energiakülönbség arányos az alkalmazott külső mágneses tér H_0 erősségével:

$$\Delta E = g_N \cdot \mu_N \cdot H_0$$

Termikus egyensúlyban a két energianívó betöltöttségének arányát a Boltzmann eloszlás adja:

$$\frac{N_\beta}{N_\alpha} = e^{-\frac{\Delta E}{k \cdot T}}.$$

Itt N_α , és N_β a párhuzamos és antipárhuzamos állapotok betöltöttségét jelöli; k a Boltzmann állandó, T az abszolút hőmérséklet.

Annak feltétele, hogy egy foton elnyelődjön két energiaszint közötti átmenethez kapcsolódóan:

$$\Delta E = h \cdot f,$$

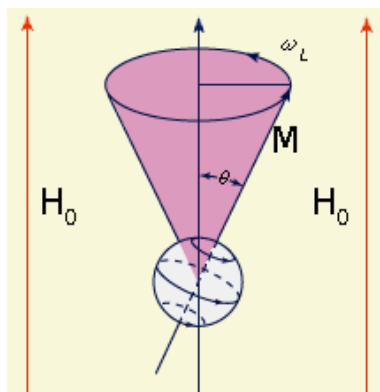
ahol h a Planck állandó, f pedig az elektromágneses hullám frekvenciája.

A Larmor precesszió a részecskék mágneses momentumának külső mágneses térben bekövetkező ingadozó (precessáló) mozgását jelenti. A precessáló mozgás a külső mágneses tér iránya körül történik f_L Larmor frekvenciával.

A Zeeman felhasadás f rezonancia frekvenciája megegyezik a Larmor precesszió f_L frekvenciájával.

NMR Spektrum

Az NMR-spektrum a mágneses térbe helyezett minta rádiófrekvenciás tartományba eső abszorpcióját ábrázolja az elektromágneses hullám frekvenciájának függvényében.



A protont körülvevő elektron felhő kis mértékben árnyékolja a H_0 külső mágneses teret. A protonok a külső H_0 tértől kissé eltérő lokális mágneses teret fognak érzékelni. Az eltérést az árnyékolási tényezővel lehet figyelembe venni (σ):

$$H_{\text{lokális}} = H_0 \cdot (1 + \delta).$$

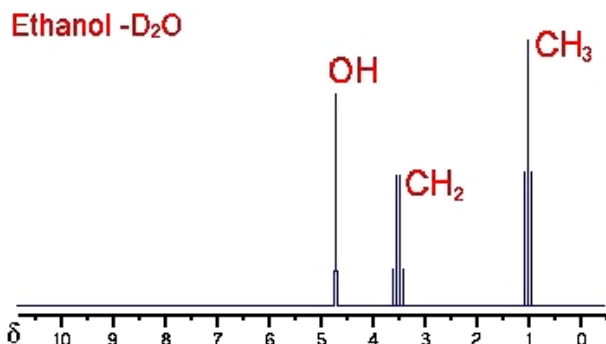
Az elektronok árnyékoló hatása miatt a proton tényleges rezonancia frekvenciája a szabad protonéhoz képest kicsit el fog tolnódni.

A frekvencia (spektrum vonal) eltolódása függ a proton kémiai környezetétől. Az NMR vonalak kémiai eltolódását általában egy referencia vegyület (például tetrametil-szilán) jeléhez képest mérjük és ppm egységben fejezzük ki:

$$\delta = \frac{f - f_0}{f_0} \cdot 10^6 \text{ (ppm)},$$

ahol f és f_0 a minta és a referencia vegyület rezonancia frekvenciái.

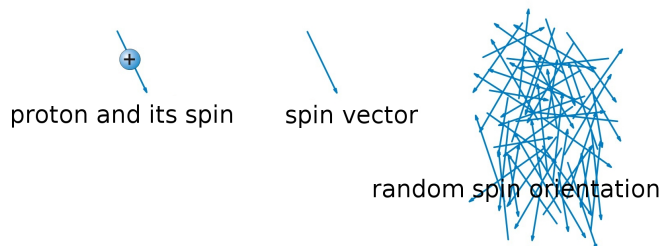
Elemezve a kémiai eltolódásokat és a spektrumvonalak alakját lehetővé teszi a minta kémiai azonosítását.



Az NMR spektrum mérése

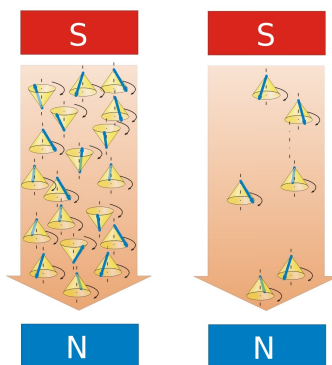
A minta mágneses térbe helyezése előtt a mintában lévő protonok spinjének iránya véletlenszerű.

No magnetic field



Mágneses tér jelenlétében a protonok spinje parallel és antiparallel irányban helyezkedhet el a külső mágneses térhez képest (alábbi ábra első része). Több proton lesz parallel, mint antiparallel állapotban. A második ábra alább csak ezeket a többlet protonokat mutatja.

Az alábbi ábra az NMR mérés lépéseit ábrázolja. A minta makroszkopikus mágnesezettség vektora párhuzamos a külső mágneses térrel, mivel ezen irány körül véletlenszerű eloszlásban precesszálnak



a protonok. Ha a mintát olyan rádióhullámmal gerjesztjük amelynek frekvenciája megegyezik a rezonancia frekvenciával, a minta mágneszettség vektora a gerjesztő rádiófrekvenciás tér mágneses komponense körüli forgást fog végezni. Ha olyan hosszúságú rádióimpulzust használunk ami épp 90° -al forgatja el a minta makroszkopikus mágneszettség vektorát, akkor a mágneszettség vektor merőleges lesz a H_0 mágneses térre. Az impulzus kikapcsolása után a mágneszettség vektor amelyet beforgattunk az x-y síkba egy változó elektromos feszültséget indukál a detektor tekercsben. A jel lassan egyre kisebb és kisebb lesz amint a rendszer visszatér a termodinamikai egyensúlyba. Az így mért jel az ú.n. “free induction decay” (FID). A mért FID jelből az NMR spektrumot Fourier transzformáció segítségével lehet kiszámítani. A számolás eredményeként megkapjuk a jelben lévő szinuszos komponensek frekvenciáját és azok amplitúdóját.

