

Rádióspektroszkópai módszerek

Schay G.

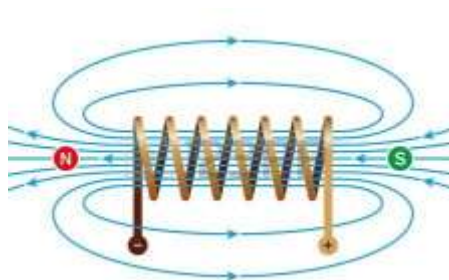
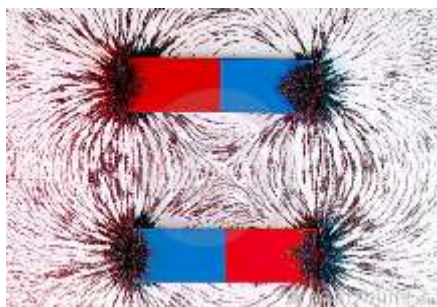
NMR : Nuclear magnetic resonance : mágneses rezonancia
ESR : electron spin resonance: elektronspin-rezonancia
Mikrohullámú spektroszkópia

Rádióspektroszkópia: az EM hullámok „másik vége”. Ebben a tartományban is elég jól átlátszó az emberi test (mint a gamma-ban is). Itt viszont nagy a hullámhossz, tehát direkt képalkotásra (pl mint röntgen) nem jó.

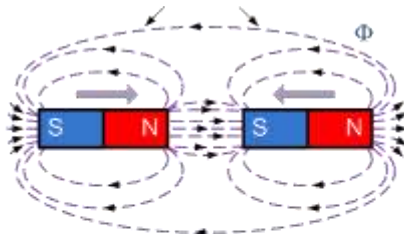
NMR (MRI) és ESR **mágnességen** alapul

Mágneses pólusok

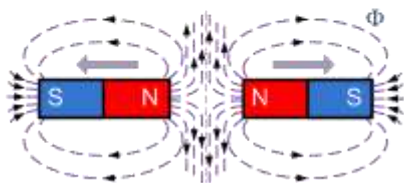
n.B: mágneses monopólus nincs!
Egy mozgó töltés viszont mágneses teret kelt.



Mágneses erővonalkép (vagy fluxuskép)



ellentétes pólusok vonzzák egymást



Azonos pólusok taszítják egymást

N.B: mágneses fluxus(Φ) az erővonalak területre vett összege (integrálja)

Mágneses momentum (μ)

A nyomatékkal definiáljuk:

$$\tau = \mu \times B$$

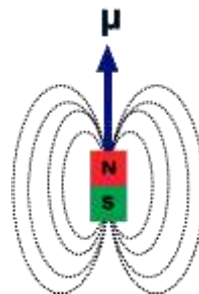
Itt minden vektor, \times a vektoriális szorzat
egység: Nm/T = J/T

$$\mathbf{B} = \mu_0[\mathbf{H} + \mathbf{M}]$$

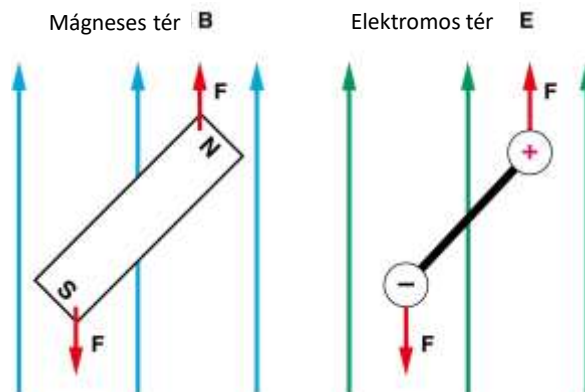
H: mágneses térerősség

B: mágneses indukció, avagy fluxussűrűség (az anyagban)

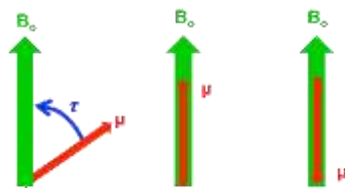
M: Mágnesezettség (az anyagra jellemző érték, függ B-től)



A mágneses dipólusra ható forgatónyomaték nagyon hasonló az elektromos esethez.



Dipólus energiája külső térben



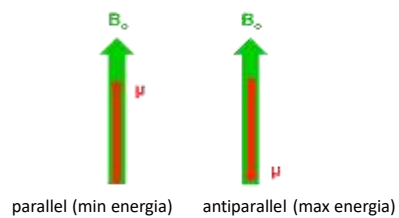
Forgatónyomaték (τ) parallel (min energia) antiparallel (max energia)

$$E_{\text{pot}} = -\boldsymbol{\mu} \cdot \mathbf{B}$$

A skalárszorzat két szélsőértéke parallel és antiparallel beállásnál van.

Az energiakülönbség $\Delta E = E_{\max} - E_{\min}$ B-től függ

$$\Delta E = 2 \cdot \mu \cdot B_0$$

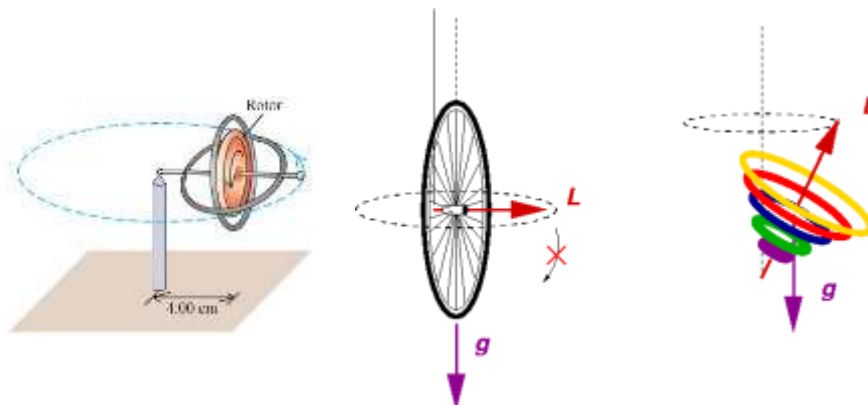


Mag és elektron spin



Maga a „spin” szó a régóta ismert pörgettyűt jelenti angolul

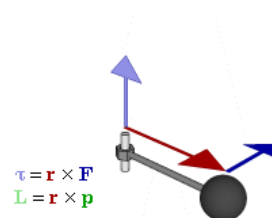
A pörgettyű perülete csak forgatónyomatékkal változtatható meg.
Ebből fakadóan érdekes játszószer is: precesszálo körmozgást
végezhet.



Perdületmegmaradás tétele: a perdület (L) állandó ha a rendszerre nem hat
forgatónyomaték (τ).

$$\frac{\Delta L}{\Delta t} = \tau$$

Vigyázat, minden vektor!



Giroszkóp és precesszió

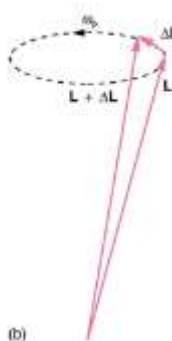
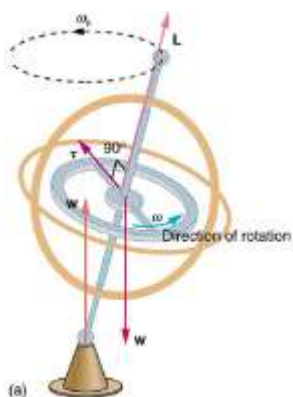


Giroszkóp:

A forgatónyomaték(τ) a nehézségi erő (w) miatt hat.

Mivel τ merőleges L -re, így ΔL is merőleges L -re, ami **precessziót** okoz:

L -nek nem a nagysága változik meg, csak az iránya

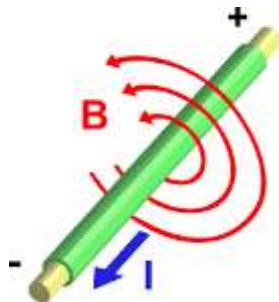


ω_p a Larmor frekvencia,
Ami a precesszió körfrekvenciája.

$$\omega_p = \frac{x \cdot mg}{I \cdot \omega}$$

x a rúd hossza,
 $mg = w$ a nehézségi erő, és I a
forgó korong tehetetlenségi
nyomatéka. (alakfüggő)

Elektromágnesség



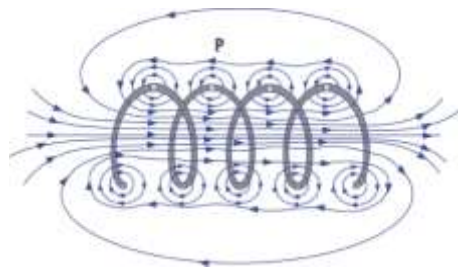
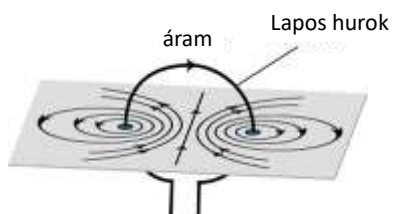
Egy áram járta vezetőknek mágneses tere van:

$$\int_{\text{zárt hurokra}} \mathbf{B} \cdot d\mathbf{l} = \mu_0 I$$

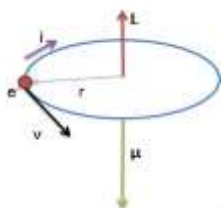
Ampère törvény

$\mu_0 = 4\pi \cdot 10^{-7} \text{ N/A}^2$ a vákuum permeabilitása

Az elektromágnes egy feltekert drót

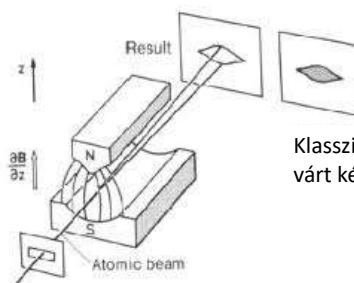
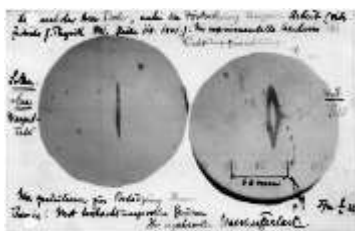


Egy áramjárta huroknak mágneses momentuma is van



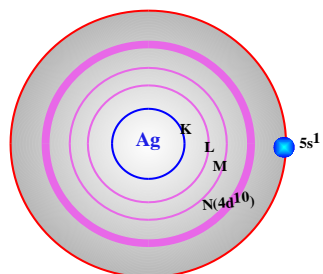
Egyetlen elektronnak is van mágneses momentuma
(i az áramerősség, itt 1 db elektron töltése mozog)

Elektron és mag spin

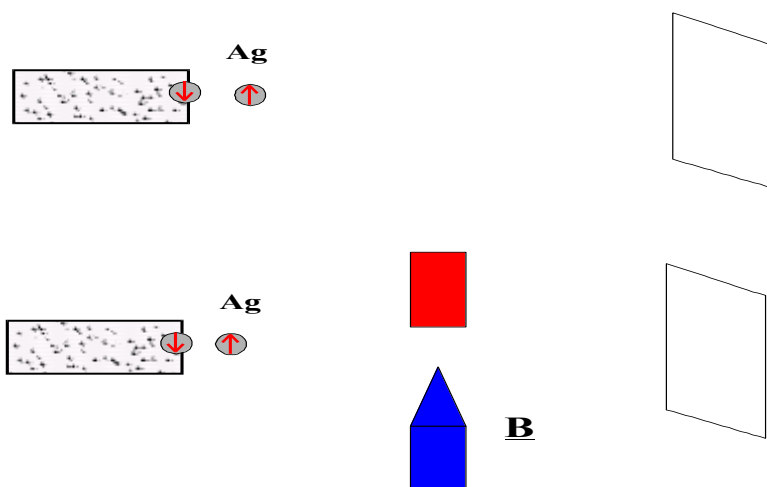


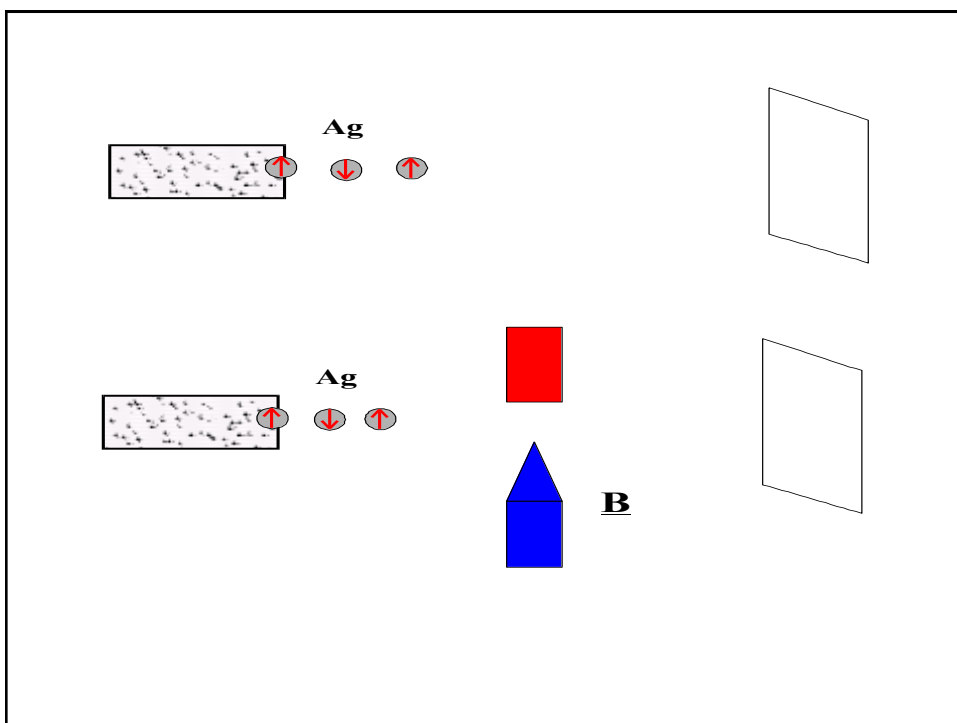
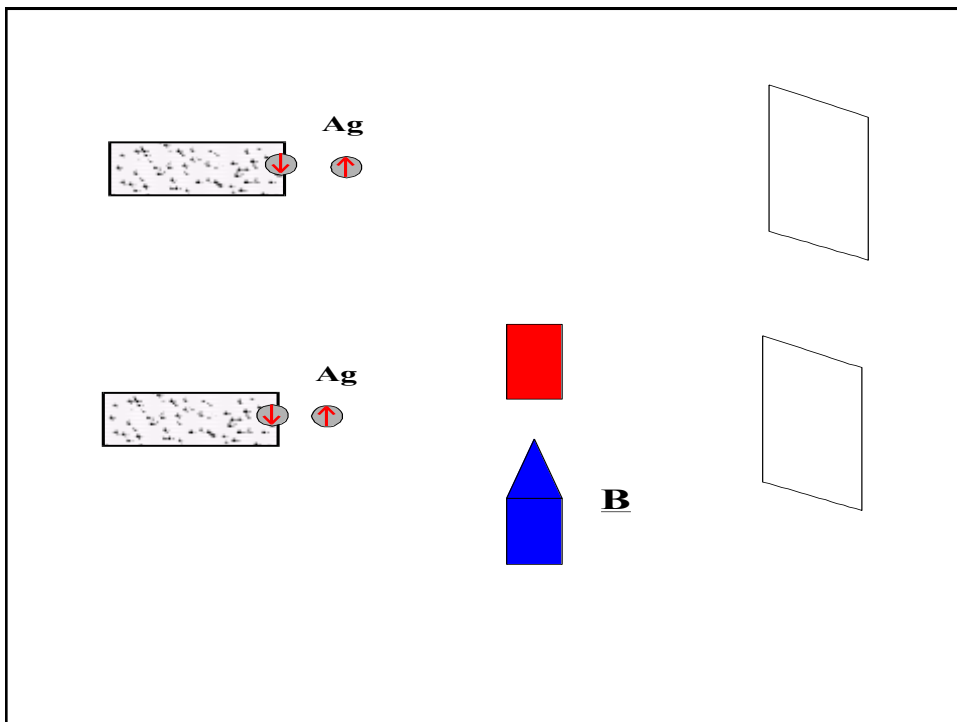
Klasszikusan várt kép

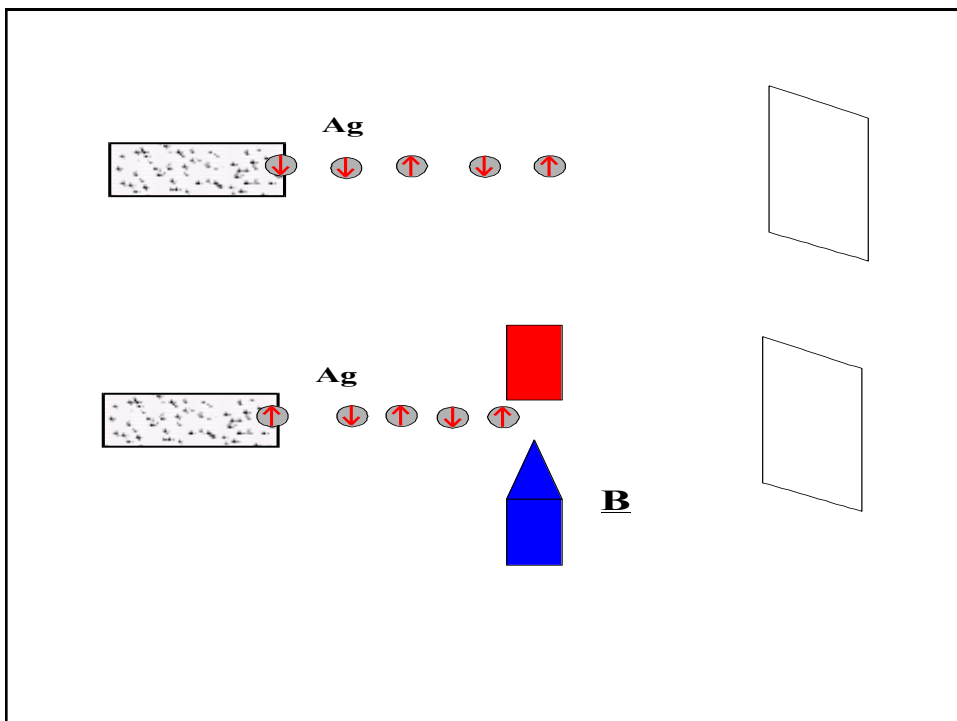
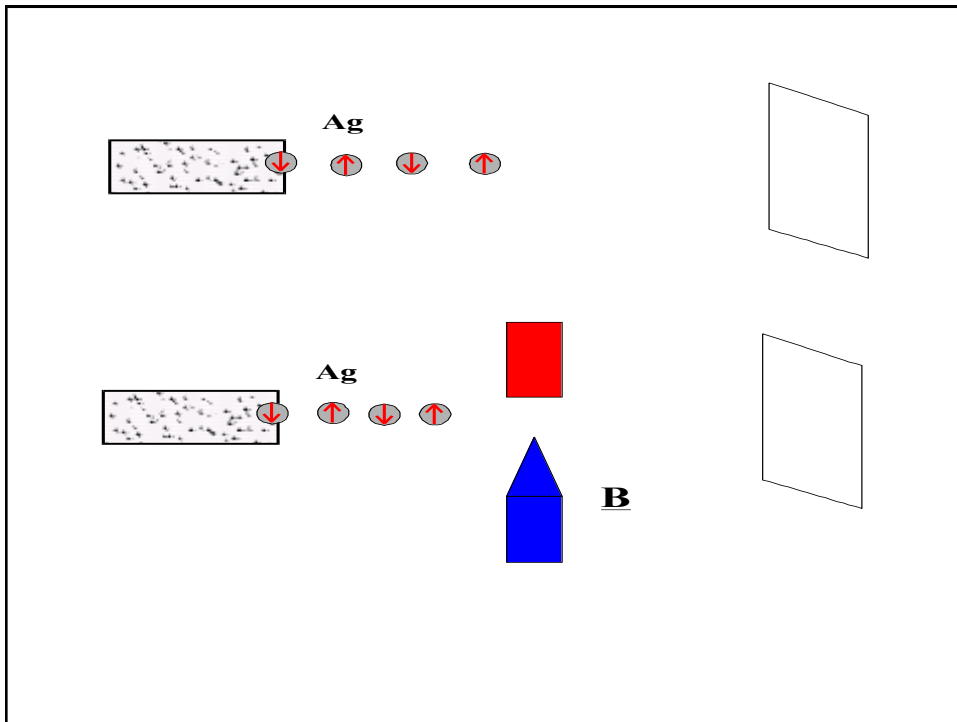
A Stern-Gerlach kísérlet:
Inhomogén térben az atomnyaláb két részre bomlik.

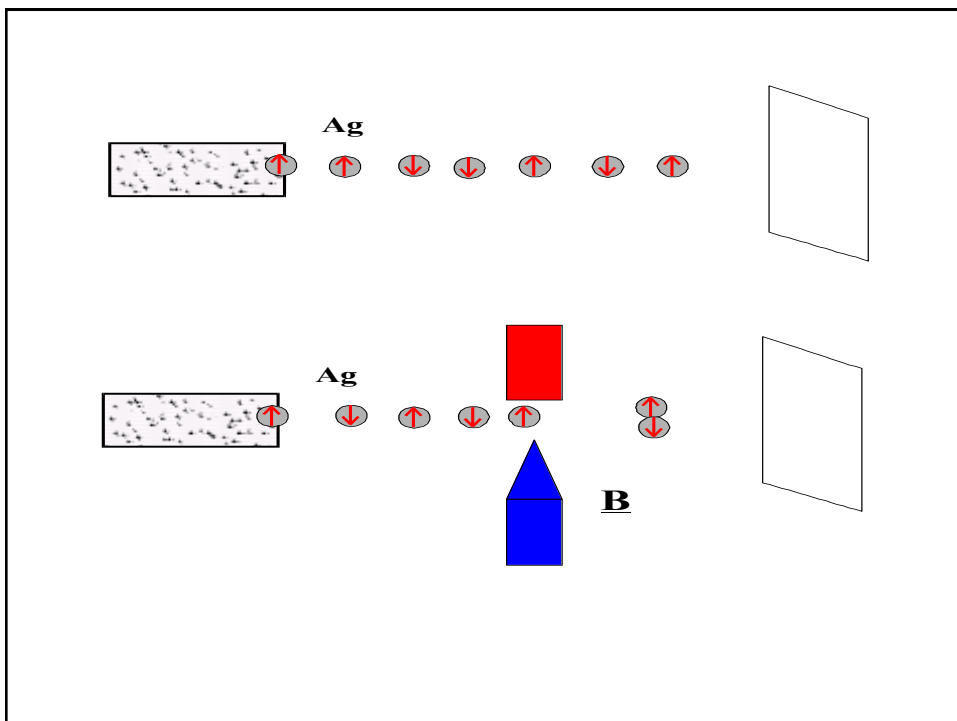
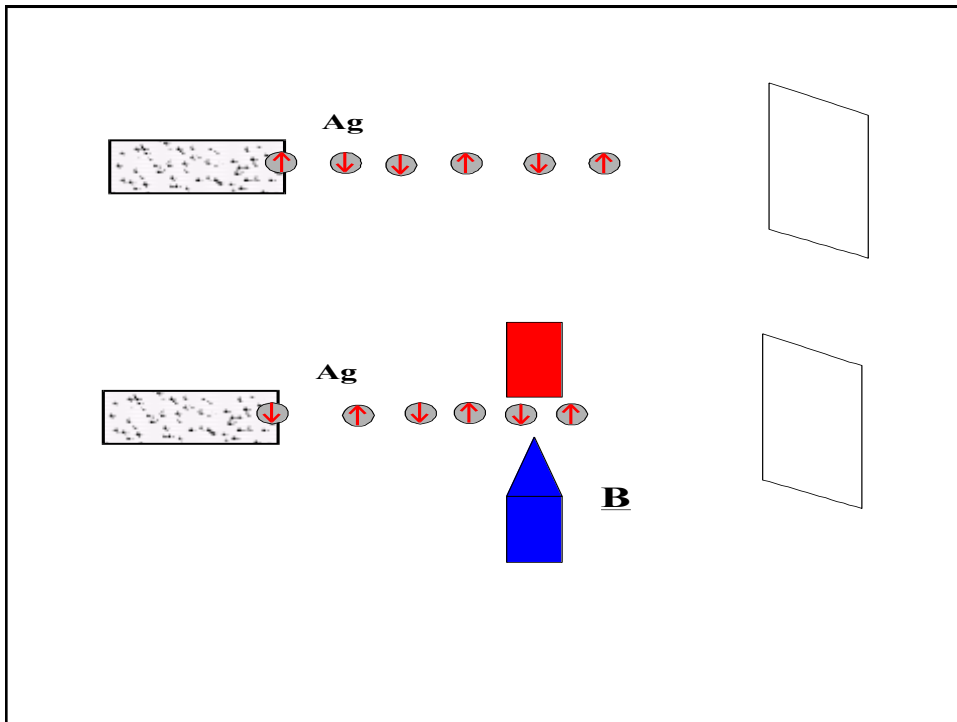


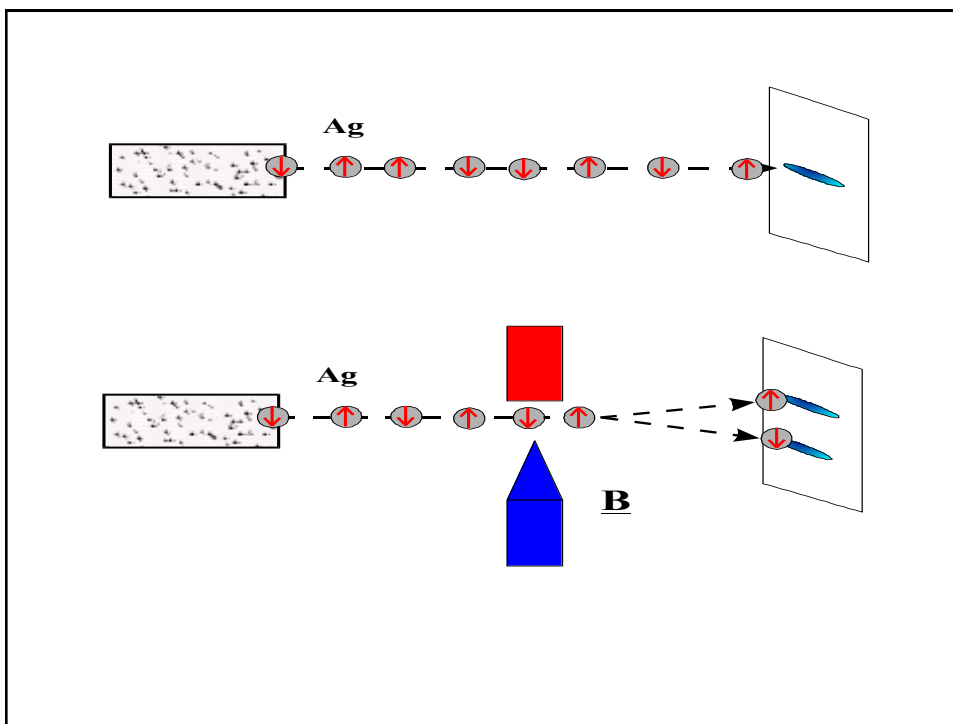
Az ezüst atomnak nem kellene hogy legyen nettó mágneses momentuma...
(a zárt héj világos hogy nulla összegű, az utolsó pálya pedig gömbszimmetrikus)



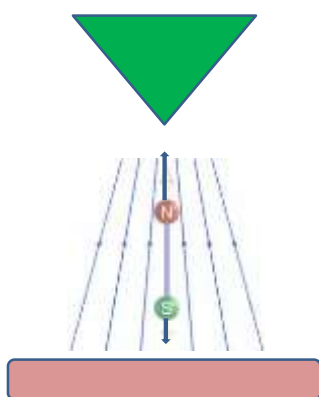








Magyarázat: inhomogén térben nettó erő hat egy mágneses dipólra



KÉT nyalábút -> KÉTFÉLE dipólus orientáció

(random beállítás folytonos képet adna)



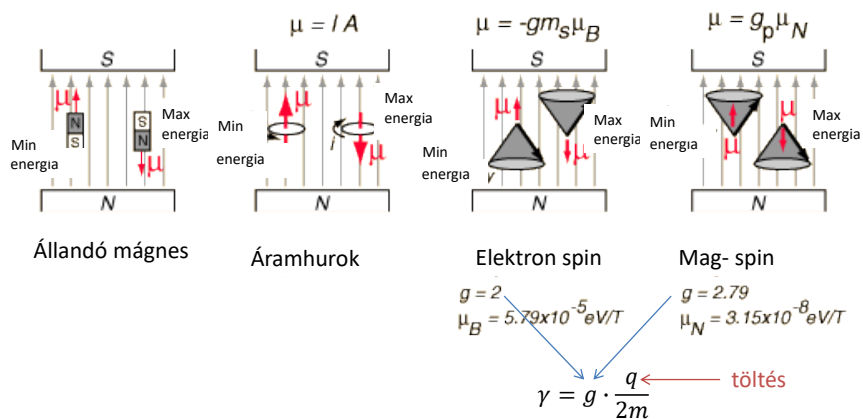
Az elektronnak és a mágnek saját
belső mágneses momentuma van.
Ennek iránya azonban kvantált.
(csak adott lehetséges irányok
léteznek)

A saját mágneses momentum a spin következménye.
(mintha tényleg egy pörgettyű lenne)

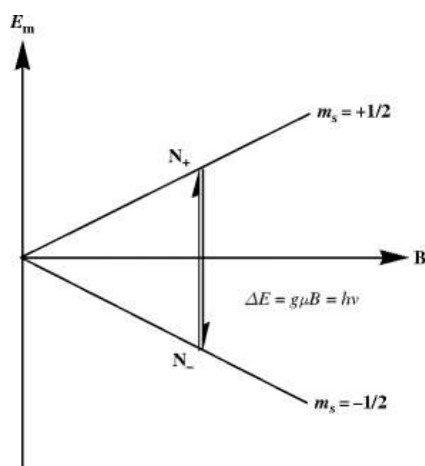
$$\mu = \hbar \cdot \gamma \cdot s$$

$$\hbar = \frac{h}{2\pi}$$

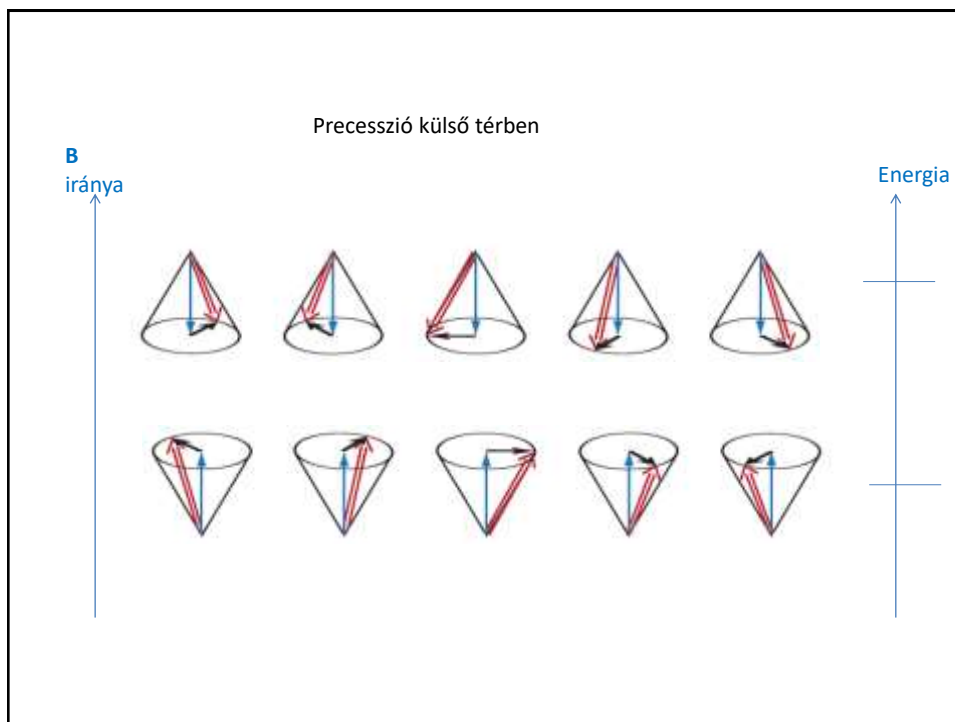
Giromágneses faktor



Zeeman-felhasadás: az energiakülönbség B -től függ



Spin = $\pm \frac{1}{2}$

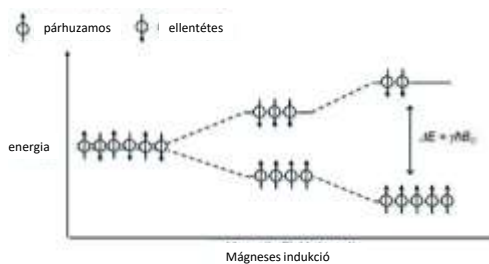


Proton (és elektron) spin: a spinkvantumszám $m_s = \frac{1}{2}$
 ezek a szokásos **két-energiaszintű rendszer** eloszlását mutatják.

$$\Delta E = 2\mu B_0 = \gamma \cdot \hbar \cdot B_0$$

$$\mu = \hbar \cdot \gamma \cdot \left(\pm \frac{1}{2} \right)$$

$$\gamma = g \cdot \frac{q}{2m}$$

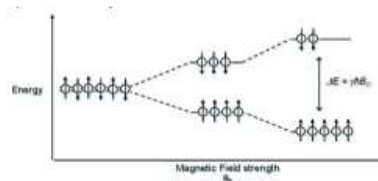


$$\Delta E = 2 \cdot \left(\hbar \cdot g \cdot \frac{q}{2m} \cdot \frac{1}{2} \right) \cdot B_0 = g \cdot \frac{q \cdot \hbar}{4\pi \cdot m} \cdot B_0 = g \cdot \mu_N \cdot B_0 = g_e \cdot \mu_N \cdot H$$

μ_N : Bohr magneton, itt $q=e$, $m=m_{\text{elektron}}$

Pl protonokra 3T térben

$$\frac{N_{gerj}}{N_{alap}} = e^{-\frac{\Delta E}{kT}} = e^{-2.06 \cdot 10^{-5}} = 0.9999794002$$



Szinte alig van eltérés még nagyon erős, több T-s térben is a két energianívó betöltöttsége között. (A Föld tere a 20-70 μT tartományban van)

$$N_{alap} - N_{gerj} = 102$$

NMR-ben és ESR-ben a spinek mágneses terét mérjük. A párban levő spinek ($\uparrow\downarrow$) tere kioltja egymást, így a spinek nagy része helyett csak a párosítatlanok jönnek szóba. (pl ez a 102 db az 5millió helyett)

Csak a párosítatlan („maradék”) spinek a lényegesek. Ezek gerjesztés nélkül a mágneses térrel párhuzamosak. RF gerjesztés (pl. Néhány GHz) hatására ezek a spinek is átfordulnak antiparallel állásba.

Egy rádiófrekvenciás (RF) foton egy spint tud gerjeszteni. Az RF jel intenzitásának (azaz fotonszám/s m^2) megfelelően vagy az összes ilyen spin átfordul, vagy csak egy részük.

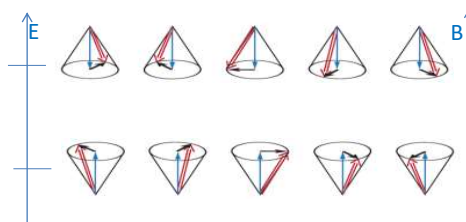
A gerjesztett állapotból (pl a fluoreszcenciához hasonlóan) az ismert exponenciális lecsengéssel kerülnek vissza a spinek az alapállapotba, miközben az energiájukat a környezetnek adják át, illetve RF jelként kisugározzák.

A spinek azonban precesszálnak is:

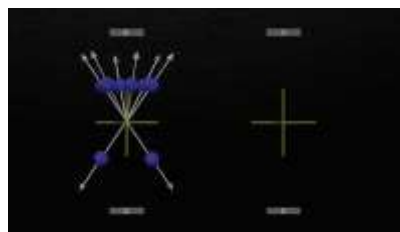
$$\omega_p = 2\pi f_{Larmor}$$

$$\hbar \cdot f_{Larmor} = \Delta E$$

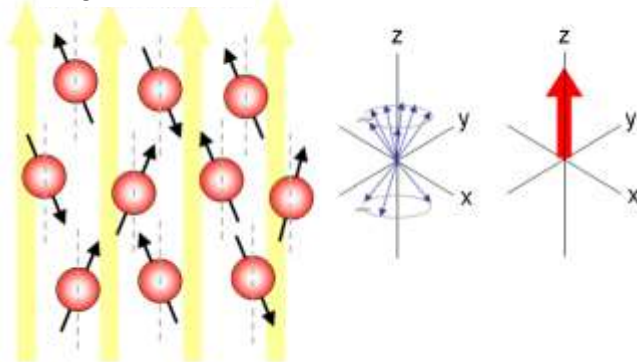
Ennek a precesszióknak van frekvenciája és fázisa. Mindkettő függ a lokális mágneses térerősségtől



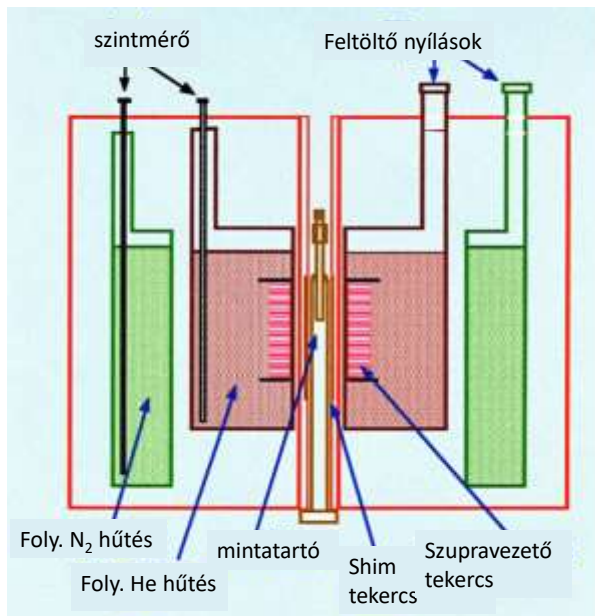
A mágnesezettség az egyes spinek mágneses teréből adódó összeg.



Mágneses tér

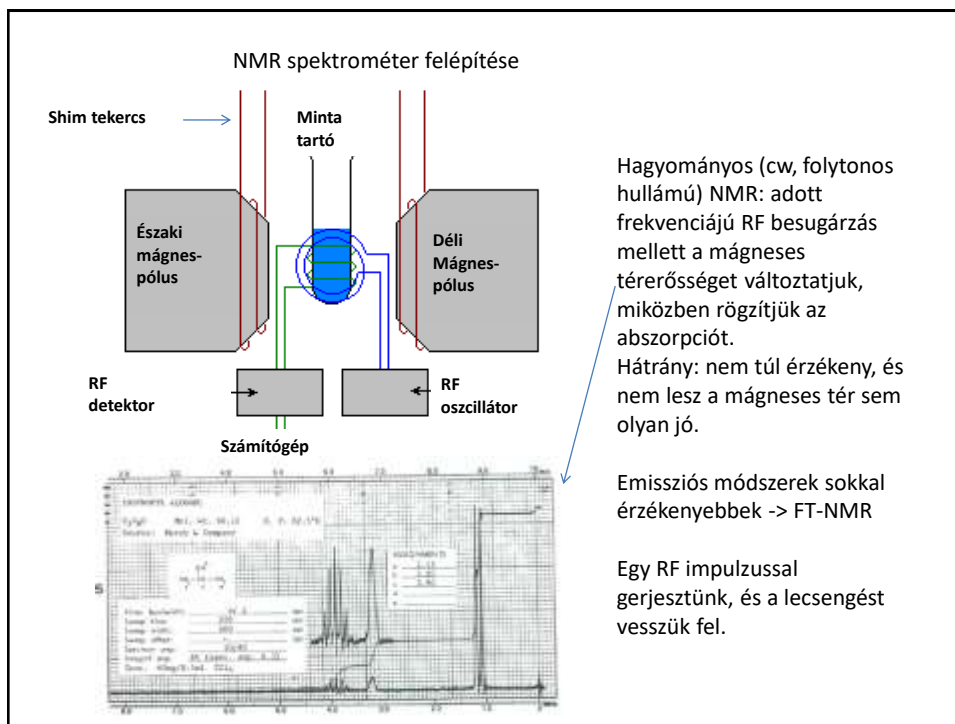


NMR spektrométer felépítése



A nagy térerősségű mágnezt csak szupravezető tekercsből lehet megcsinálni, ezt folyékony He-al kell hűteni.

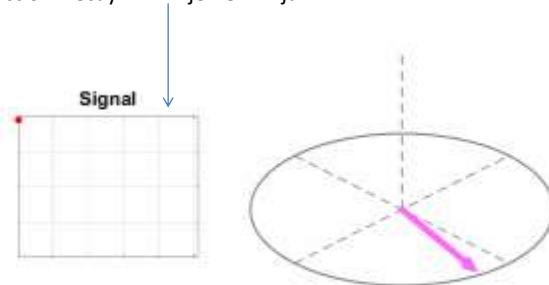
A *shim*-tekercs arra szolgál, hogy tökéletesen homogénné tegye a teret.



FT-NMR

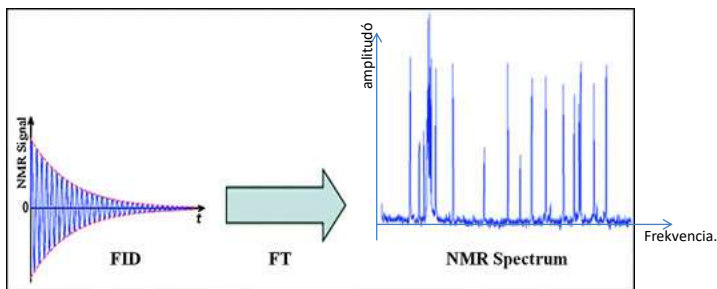
RF impulzussal gerjesztünk, és a relaxációs jelet vesszük fel.

Mivel a gerjesztés után is precesszálnak a spinek, így azok mágneses teret is keltene. Ezt egy antennával (RF tekercs) rögzítjük. A lecsengési jelet „Free Induction Decay” = FID jelnek hívják.



A lecsengés jelét a mágneses tér irányában (longitudinális, vagy z-irányú mágneses jel) és arra merőlegesen is (xy irány) elhelyezett antennákkal mérhetjük.

A FID jel Fourier-transzformáltja lesz az NMR spektrum.



A frekvencia skála helyett szokásosabb a ppm skála használata.

Ez a $\Delta f/f_0$ -t adja meg 10^{-6} os skálán.

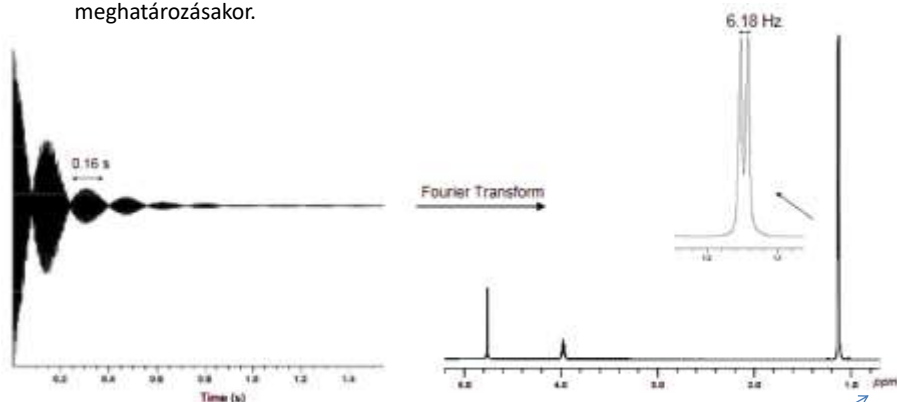
f_0 egy referencia vegyület adott protonjának Larmor frekvenciája

A spektrum jellemző az adott proton kémiai és geometriai környezetére.

Az ok: az elektronok árnyékolják a külső teret, ezért $H=H_0(1-\sigma)$.

A lokális H tehát kissé eltér a külső télerősségtől. Ez eltérő Larmor-frekvenciát eredményez.

Ebbe minden atom beleszámít az adott proton környékén. Nagyon sokféle csatolás alakul így ki, ezeket mind ki is lehet használni a molekulák térszerkezetének meghatározásakor.

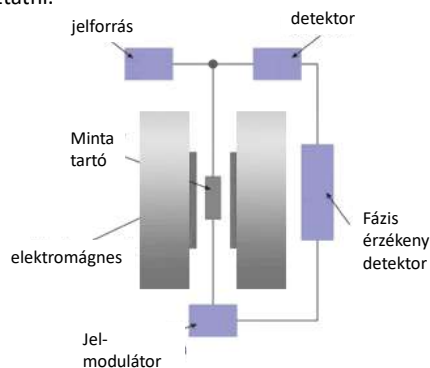


$$\delta = \frac{f - f_0}{f_0} \cdot 10^6 \text{ (ppm)}$$

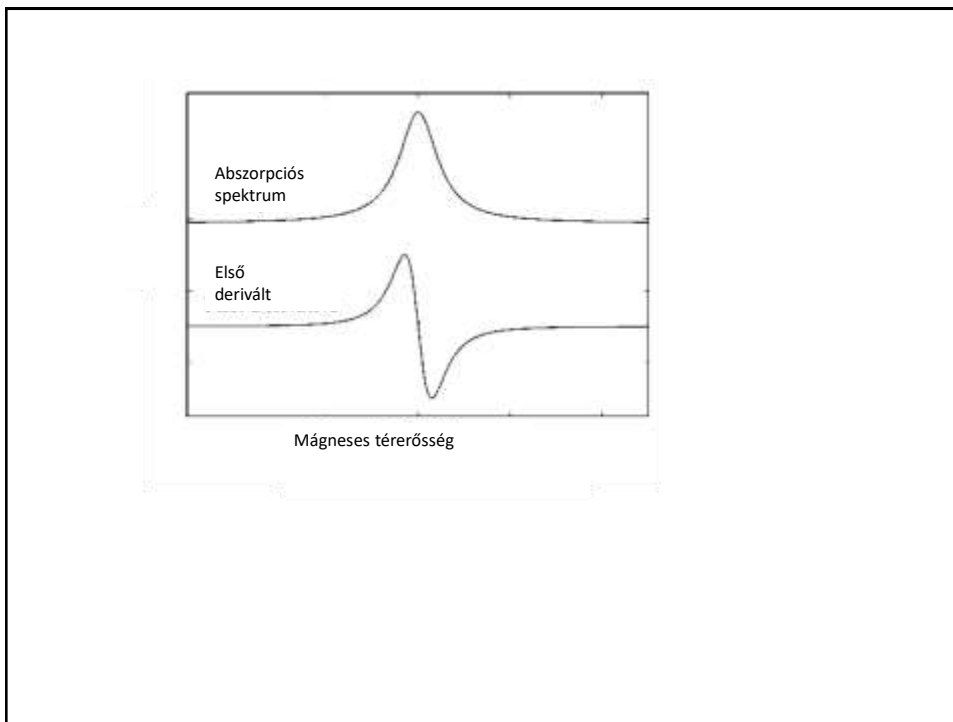
EPR/ESR: Elektron paramágneses/spin rezonancia

Az elektronnak is van spinje, sőt a pálya-momentumhoz kapcsolt mágneses momentuma is. **Ez összességében nagyobb mint a magoké** → GHz frekvenciájú fotonok kellenek a gerjesztéshez.

Technikailag a GHz-es tartományban jobb fix frekvenciájú jelforrást építeni, és a mágneses teret változtatni.



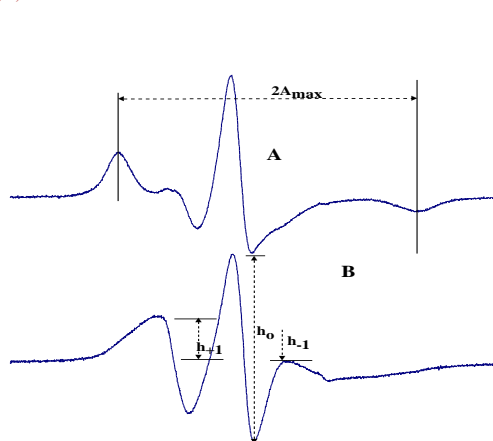
Atom	Párosítatlan proton	Párosítatlan neutron	Eredő spin	(MHz/T)
^1H	1	0	1/2	42,58
^2H	1	1	1	6,54
^{31}P	0	1	1/2	17,25
^{14}N	1	1	1	3,08
^{13}C	0	1	1/2	10,71
^{19}F	0	1	1/2	40,08
<i>Elektron</i>			<i>1/2</i>	<i>28,03 GHz/T</i>



Legfontosabb paraméterek:

A_{\max} : Csatolási állandó

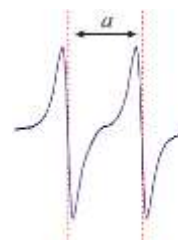
$h_{0,-1,+1}$: amplitúdók



Valódi spektrum: bonyolult!

$$E = g\mu_B B_0 M_S + a M_S m_I$$

Csatolás
(a pályamomentummal)

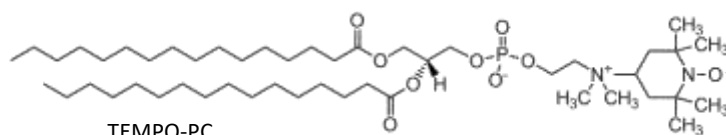
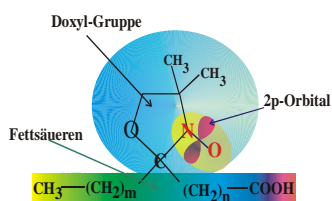
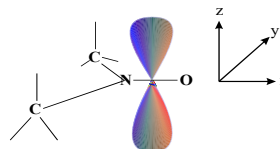


Egyszerű (felhasadás)

Sajnos párosítatlan elektronja csak a gyököknek van ☹

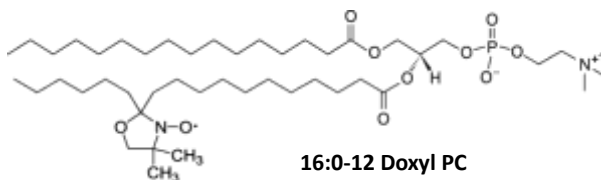
A szabad-gyökök így persze jól mérhetőek...

De: kellenek STABIL gyökök is.



TEMPO-PC

2,2,6,6-tetramethyl-1-piperidinyloxy



16:0-12 Doxyl PC

1-palmitoyl-2-stearoyl-(12-doxyl)-sn-glycero-3-phosphocholine

