

# Rádióspektroszkópai módszerek

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

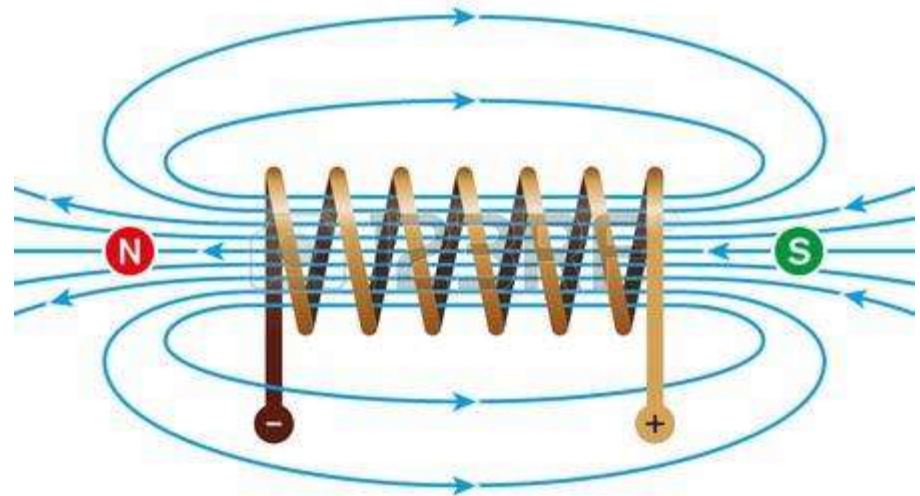
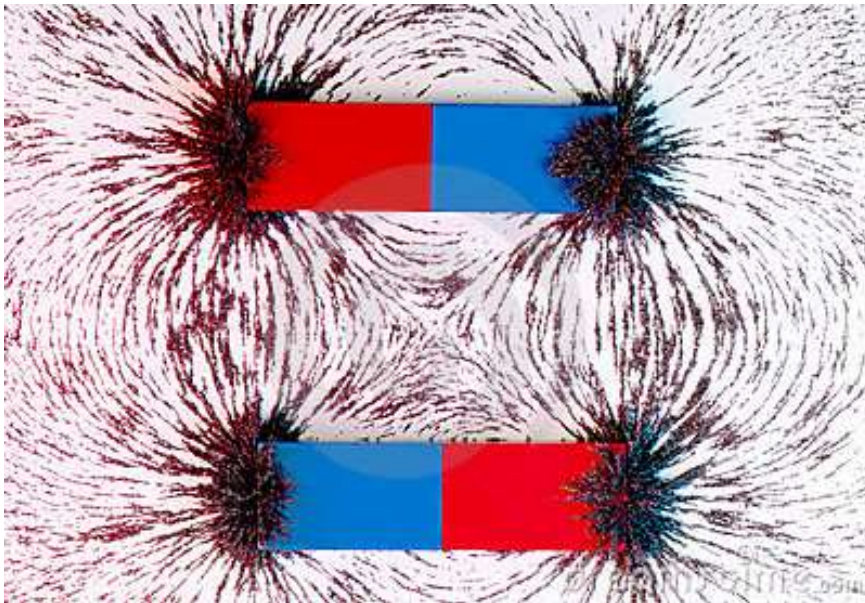
Rádióspektroszkópia: az EM hullámok „másik vége”. Ebben a tartományban is elég jól átlátszó az emberi test (mint a gamma-ban is).  
Itt viszont nagy a hullámhossz, tehát direkt képalkotásra (pl mint rtg) nem jó.

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

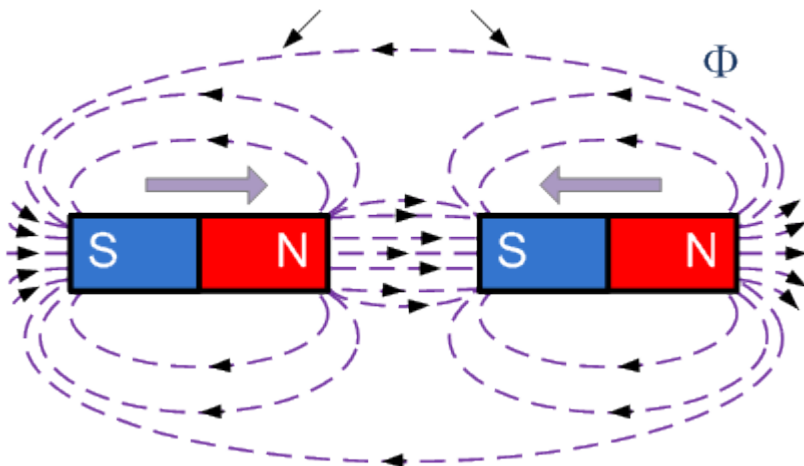
## Mágneses pólusok

n.B: mágneses monopólus nincs!

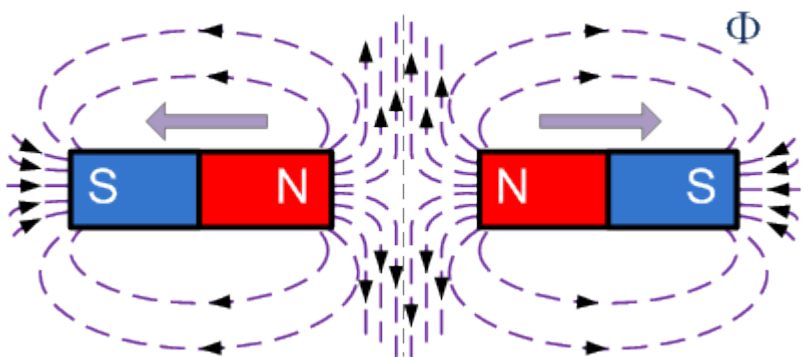
Egy mozgó töltés viszont mágneses teret kelt.



Mágneses erővonalkép (vagy fluxuskép)



ellentétes pólusok vonzzák egymást



Azonos pólusok taszítják egymást

N.B: mágneses fluxus( $\Phi$ ) az erővonalak területre vett összege (integrálja)

Mágneses momentum ( $\mu$ )

A nyomatékkal definiáljuk

:

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

Itt minden vektor,  $\times$  a vektoriális szorzat

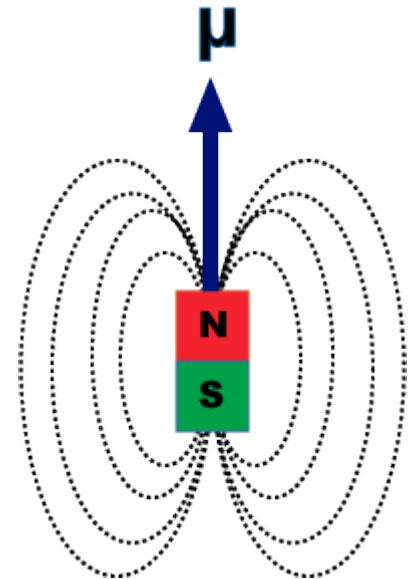
egység:  $\text{Nm/T} = \text{J/T}$

$$\mathbf{B} = \mu_0(\mathbf{H} + \mathbf{M})$$

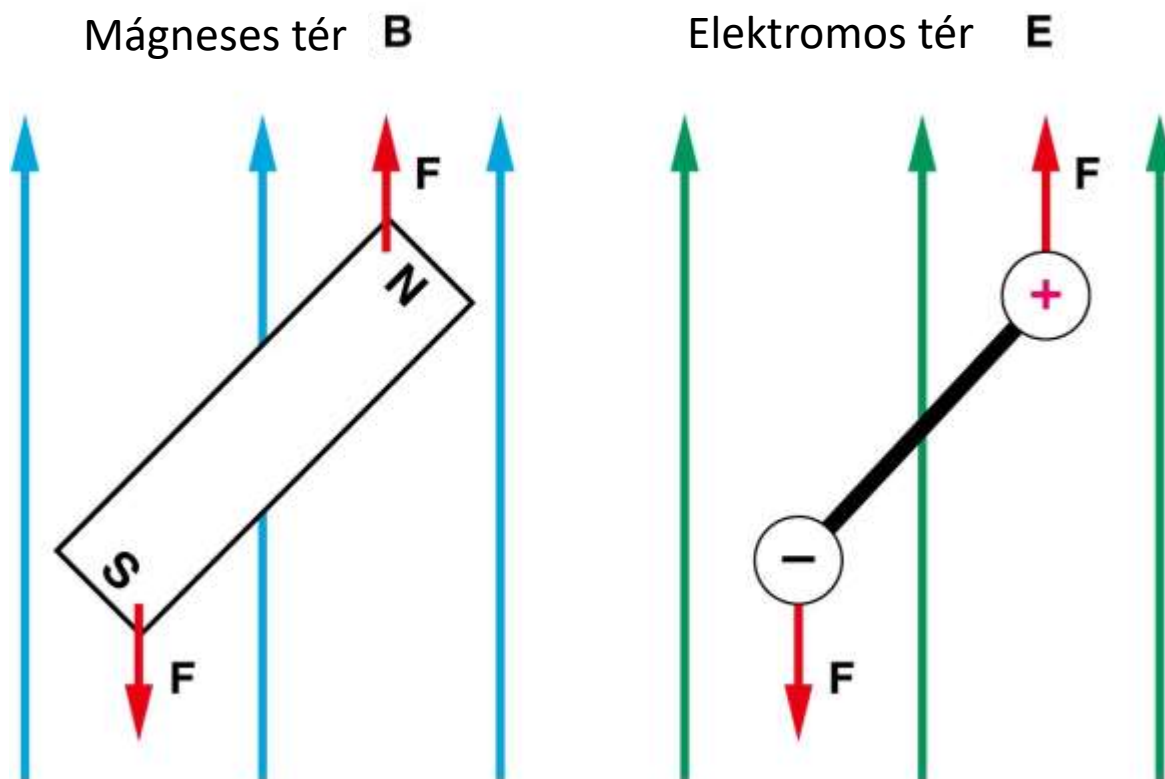
H: mágneses térerősség

B: mágneses indukció, avagy fluxussűrűség (az anyagban)

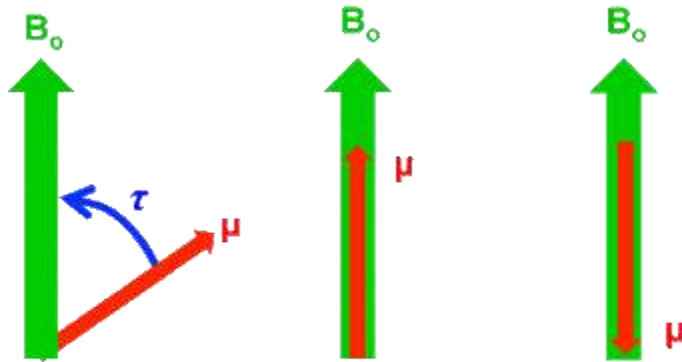
M: Mágnesezettség (az anyagra jellemző érték, függ B-től)



A mágneses dipólusra ható forgatónyomaték nagyon hasonló az elektromos esethez.



## Dipólus energiája külső térben



Forgatónyomaték ( $\tau$ )    parallel (min energia)    antiparallel (max energia)

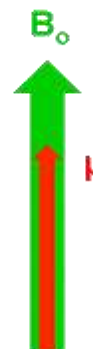
$$E_{\text{pot}} = -\boldsymbol{\mu} \cdot \mathbf{B}$$

A skalárszorzat két szélsőértéke parallel és antiparallel beállásnál van.

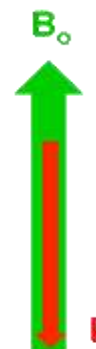


Az energiakülönbség  $\Delta E = E_{\max} - E_{\min}$  B-től függ

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



parallel (min energia)



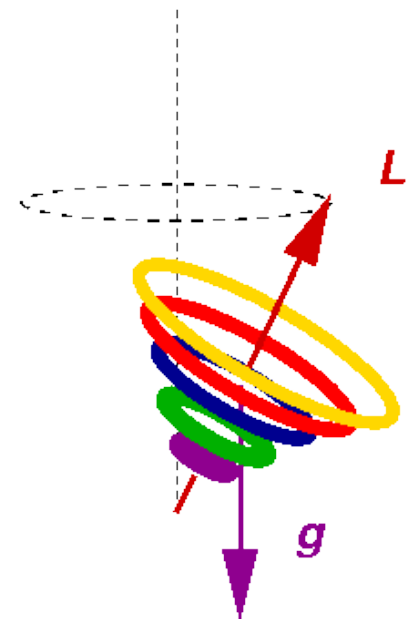
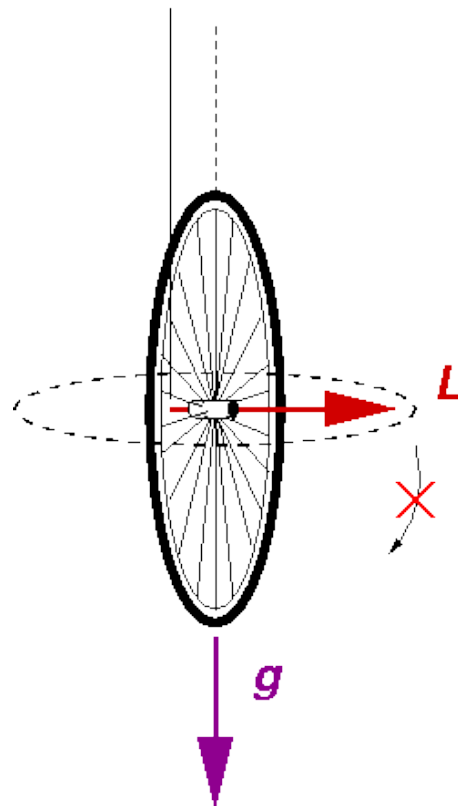
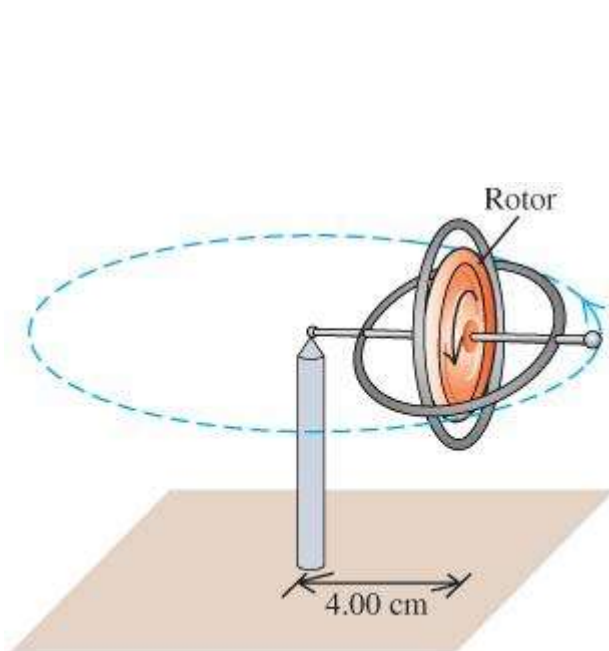
antiparallel (max energia)

## Mag és elektron spin



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

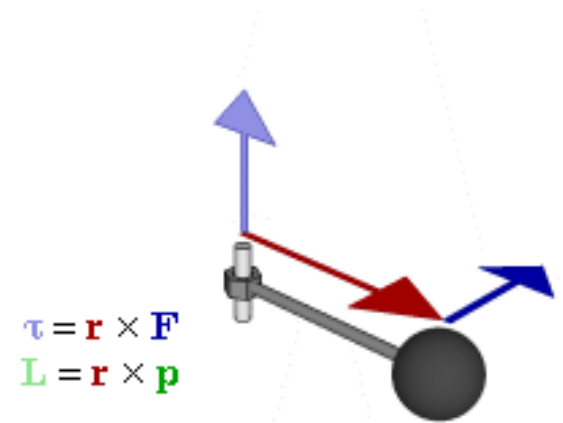
A pörgettyű perülete csak forgatónyomatékkal változtatható meg.  
Ebből fakadóan érdekes játszószer is: precesszáló körmozgást végezhet.



Perdületmegmaradás tétele: a perdület ( $L$ ) állandó ha a rendszerre nem hat forgatónyomaték ( $\tau$ ).

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

Vigyázat, minden vektor!



## Giroszkóp és precesszió

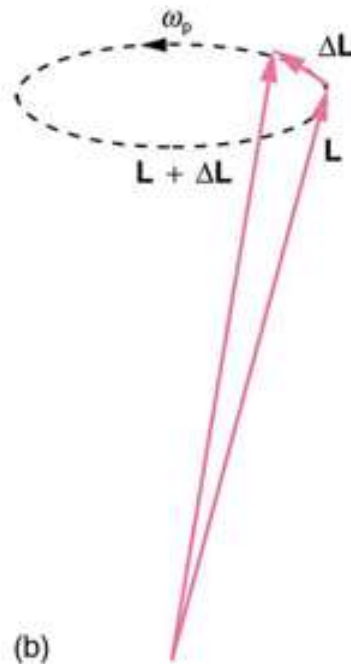
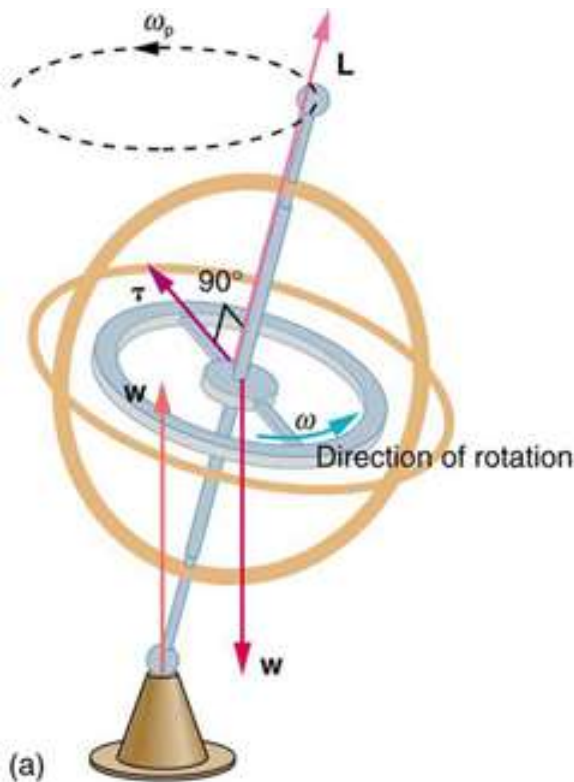


Giroszkóp:

A forgatónyomaték( $\tau$ ) a nehézségi erő ( $w$ ) miatt hat.

Mivel  $\tau$  merőleges  $L$ -re, így  $\Delta L$  is merőleges  $L$ -re, ami **precessziót** okoz:

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

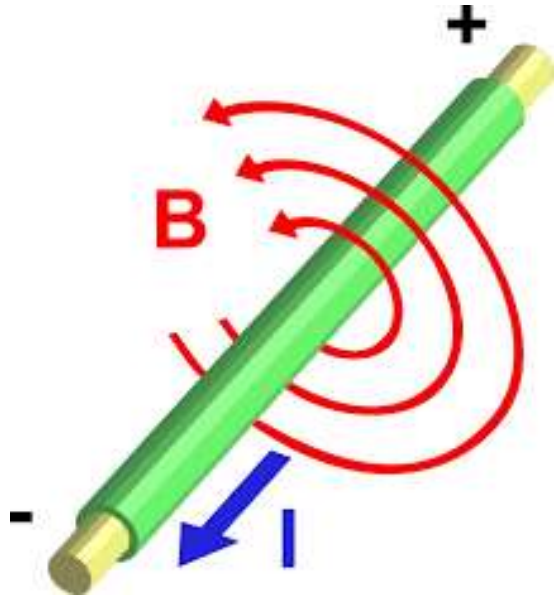


$\omega_p$  a Larmor frekvencia,  
Ami a precesszió körfrekvenciája.

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

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

# Elektromágnesség



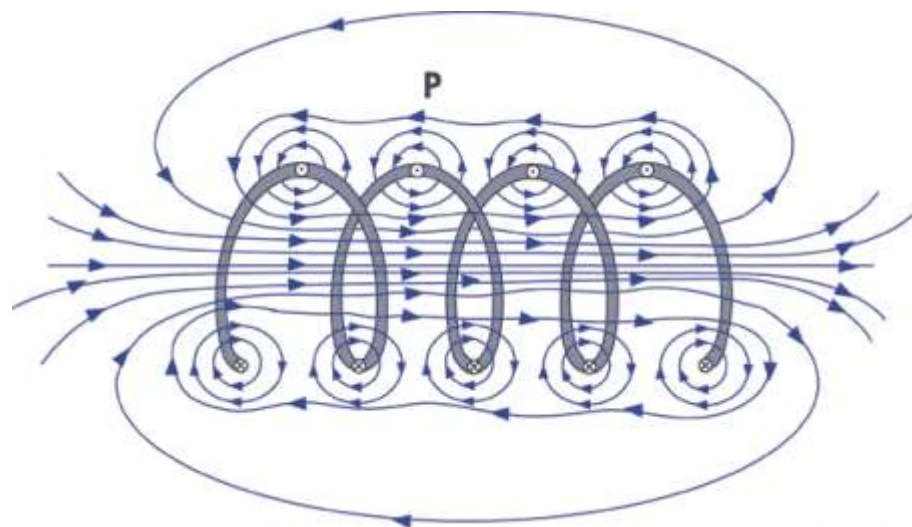
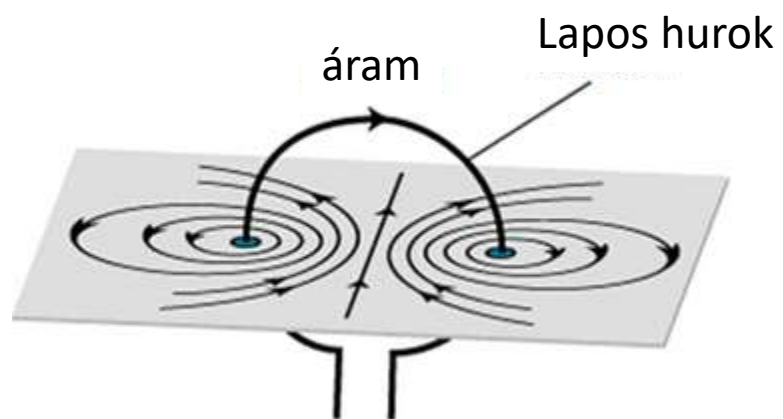
Egy áram járta vezetőknek mágneses tere van:

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

Ampère törvény

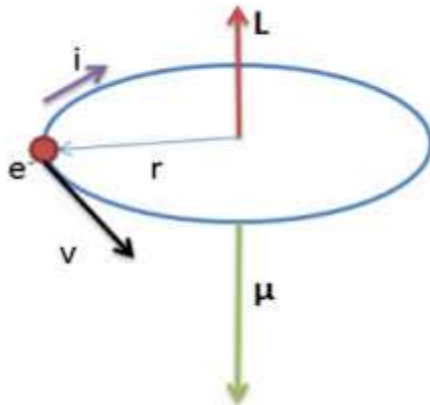
$\mu_0 = 4\pi \cdot 10^{-7} \text{ N/A}^2$  a vákuum permeabilitása

## Az elektromágnes egy feltekert drót





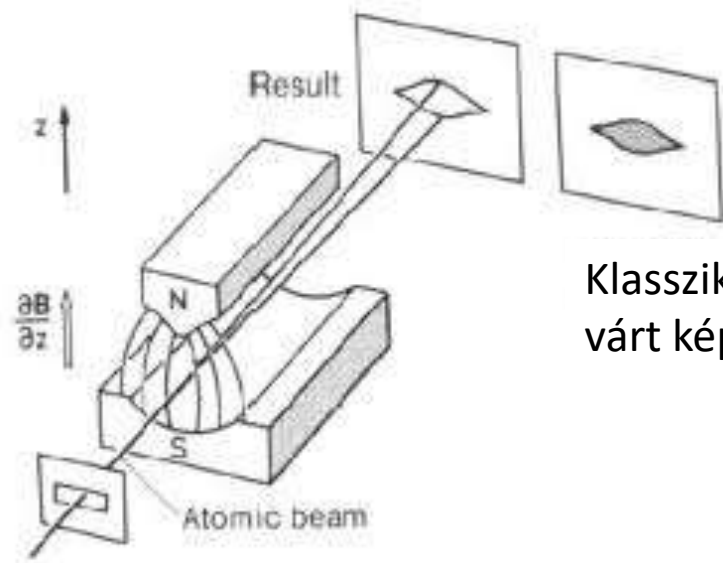
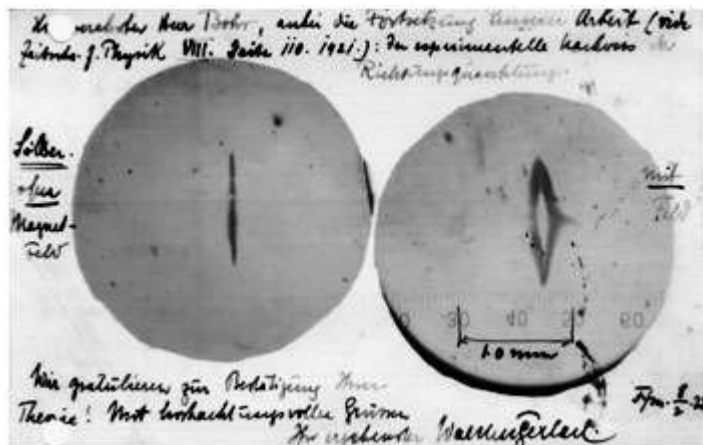
Egy áramjárta huroknak mágneses momentuma is van



Egyetlen elektronnak is van mágneses momentuma

( $i$  az áramerősség, itt 1 db elektron töltése mozog)

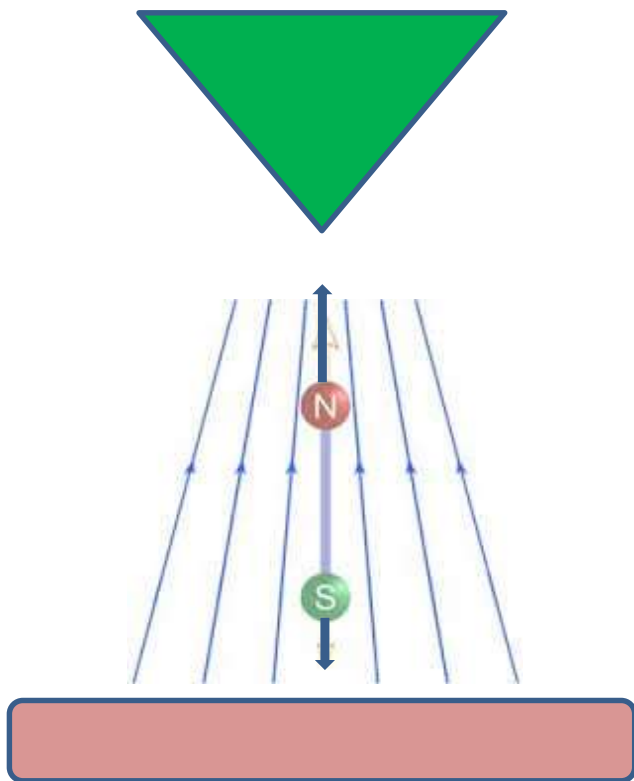
## Elektron és mag spin



Klasszikusan  
várt kép

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

Magyarázat: inhomogén térben nettó erő hat egy mágneses dipólra



KÉT nyalábút -> KÉTFÉLE dipólus orientáció

(random beállítás folytonos képet adna)



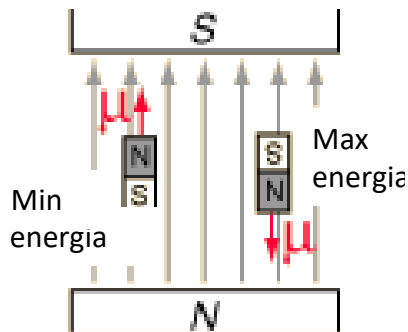
**Az elektronnak és a magnak saját  
belső mágneses momentuma van.  
Ennek iránya azonban kvantált.  
(csak adott lehetséges irányok  
léteznek)**

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

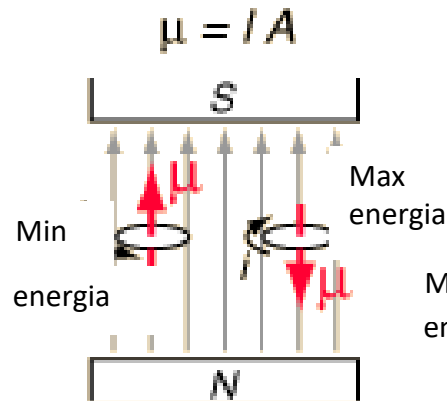
$$\mu = \hbar \cdot \gamma \cdot s$$

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

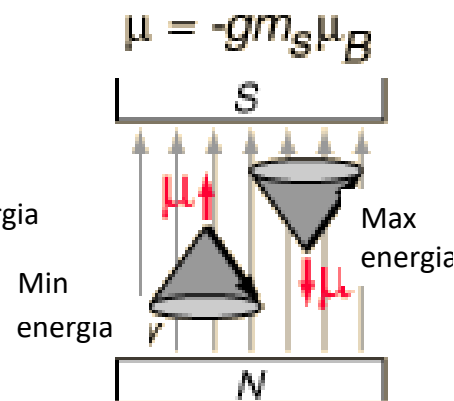
Giromágneses faktor



Állandó mágnes



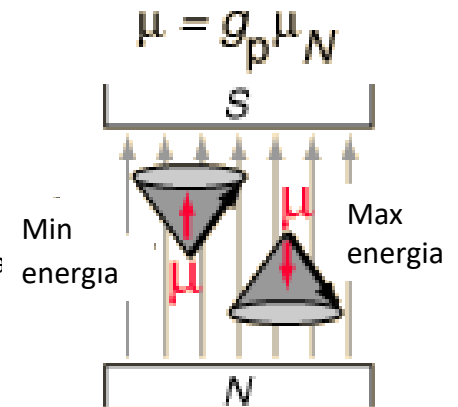
Áramhurok



Elektron spin

$$g = 2$$

$$\mu_B = 5.79 \times 10^{-5} \text{ eV/T}$$



Mag-spin

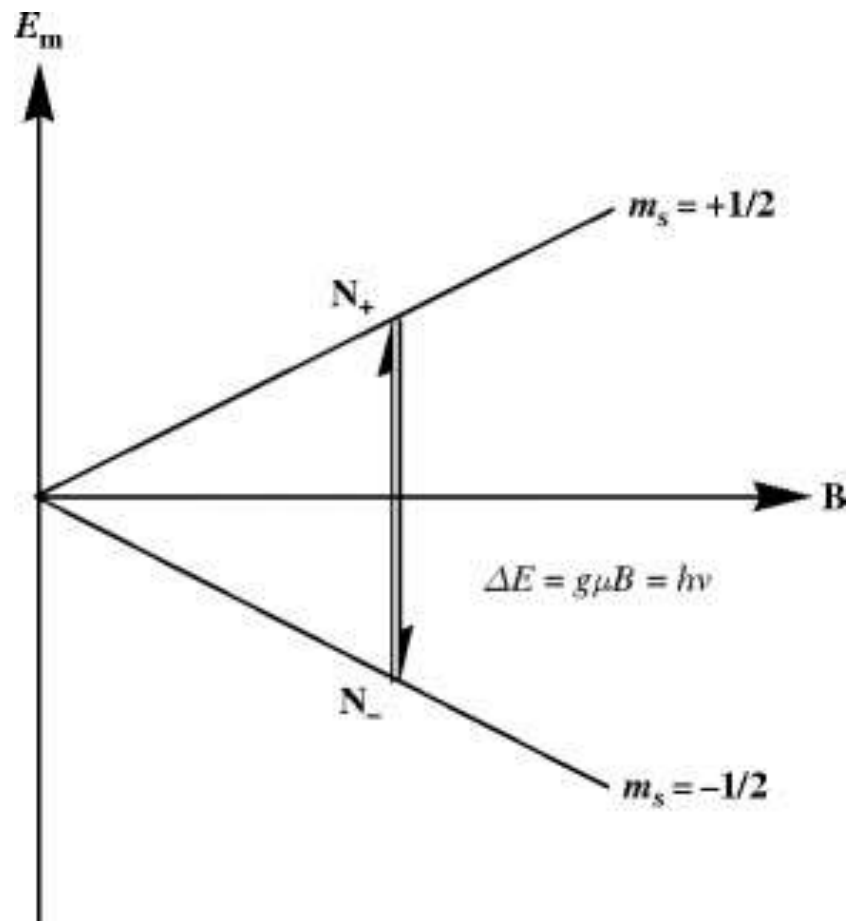
$$g = 2.79$$

$$\mu_N = 3.15 \times 10^{-8} \text{ eV/T}$$

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

töltés

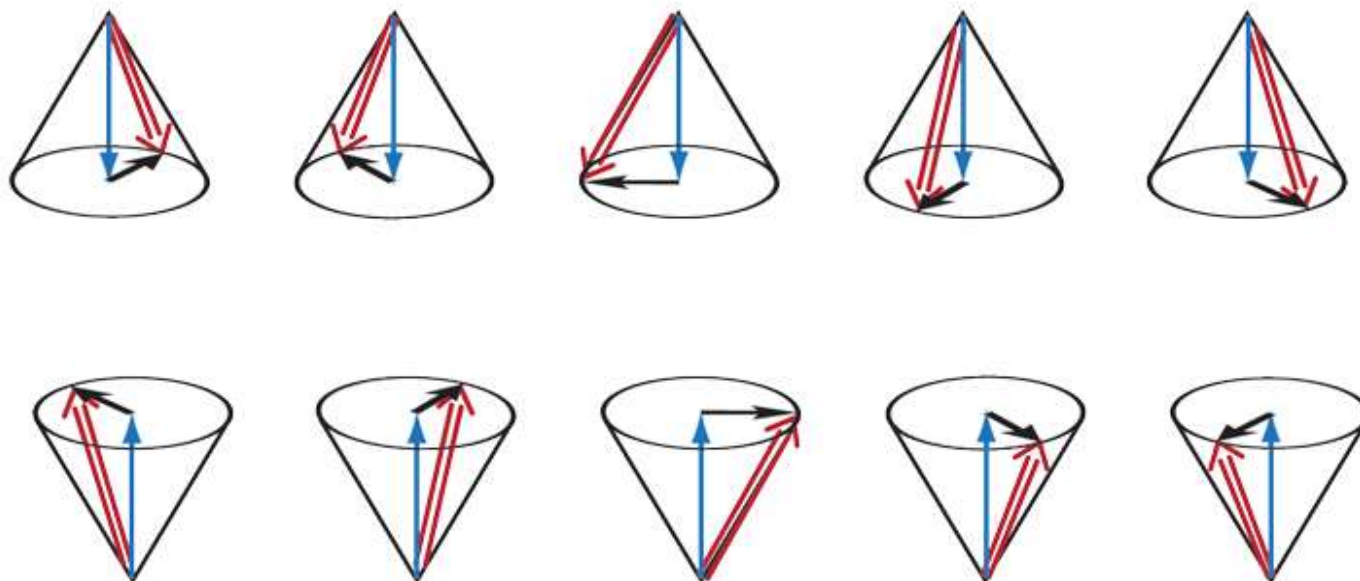
## Zeeman-felhasadás: az energiakülönbség B-től függ



Spin =  $\pm 1/2$

## Precesszió külső térben

**B**  
iránya



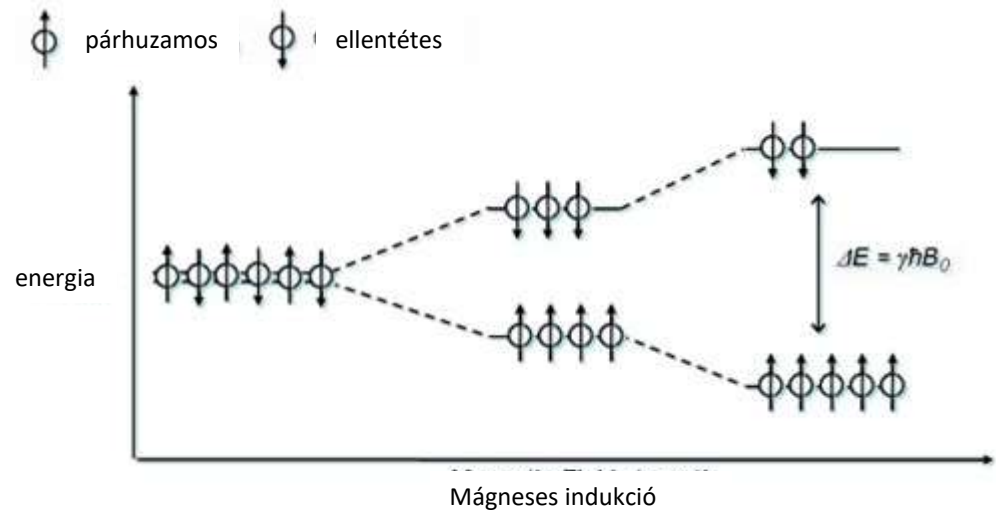
Energia

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

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

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

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



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

$\mu_N$ : Bohr magneton, itt  $q=e$ ,  $m=m_{\text{proton}}$

Egy példa:

$$\Delta E = g_P \cdot \mu_N \cdot H$$

ha  $H = 3T$  akkor:

- Mekkora az energiakülönbség
- A fotonenergia eV-ban
- A gerjesztési frekvencia
- A gerjesztett és alapállapotú magok aránya
- 5000000 protonból, mekkora az eltérés  $N_{\text{gerj}}$  és  $N_{\text{alap}}$  között ?

$$g_P = 5.59 ; \mu_N = 5.05 \cdot 10^{-27} \frac{J}{T}$$

$$\Delta E = 5.59 \cdot 5.05 \cdot 10^{-27} \frac{J}{T} \cdot 3T = 8.469 \cdot 10^{-26} J = 5.29 \cdot 10^{-7} eV$$

$$\text{n.B. : } kT \text{ } 25^\circ\text{C-on } 1.38 \cdot 10^{-23} J/K \cdot (273+25)K = 4.11 \cdot 10^{-21} J$$

$$\text{Azaz } \Delta E/kT = 2.06 \cdot 10^{-5} = 0.0000206$$

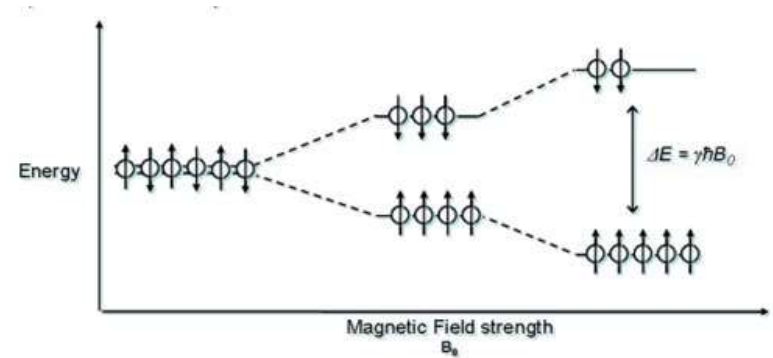
**Az energiakülönbség sokkal kisebb mint a termikus energia.**

$$f = \frac{\Delta E}{h} = \frac{8.469 \cdot 10^{-26} J}{6.63 \cdot 10^{-34} Js} = 1.27 \cdot 10^8 \frac{1}{s} = 127 MHz$$

**Ezek a fotonok rádiófrekvenciás tartományba esnek, azaz pont olyanok mint a kereskedelmi zene- stb. rádiók!**



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



**Szinte alig van eltérés még nagyon erős, több T-s térben is a két energianívó betöltöttsége között.** (A Föld tere a 20-70  $\mu\text{T}$  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. 127MHz) hatására ezek a spinek is átfordulnak antiparallel állásba.

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

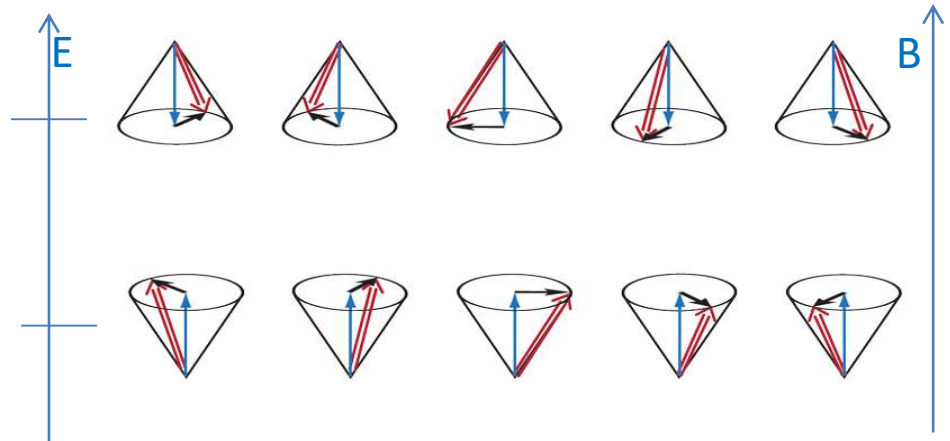
A gerjesztett állpotból (pl a fluoreszcenciához hasonlóan) az ismert exponenciális lecsengéssel kerülnek vissza a spinek az alapállapotba, miközben az energiájukat a környezetnek adják át, illetve RF jelként kisugározzák.

A spinek azonban precesszálnak is:

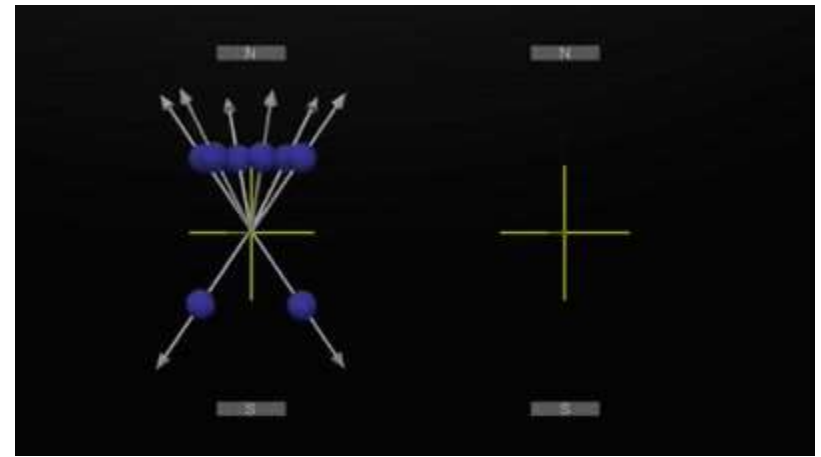
$$\omega_p = 2\pi f_{Larmor}$$

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

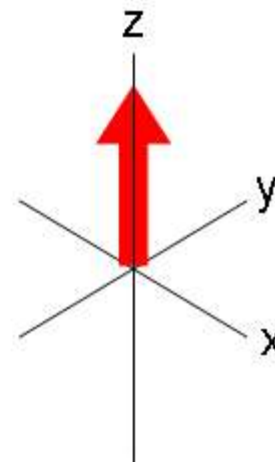
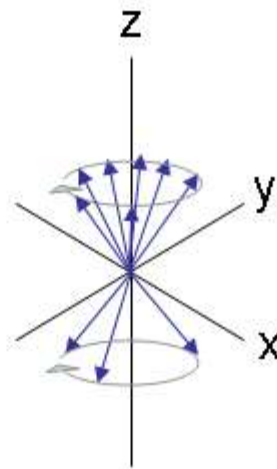
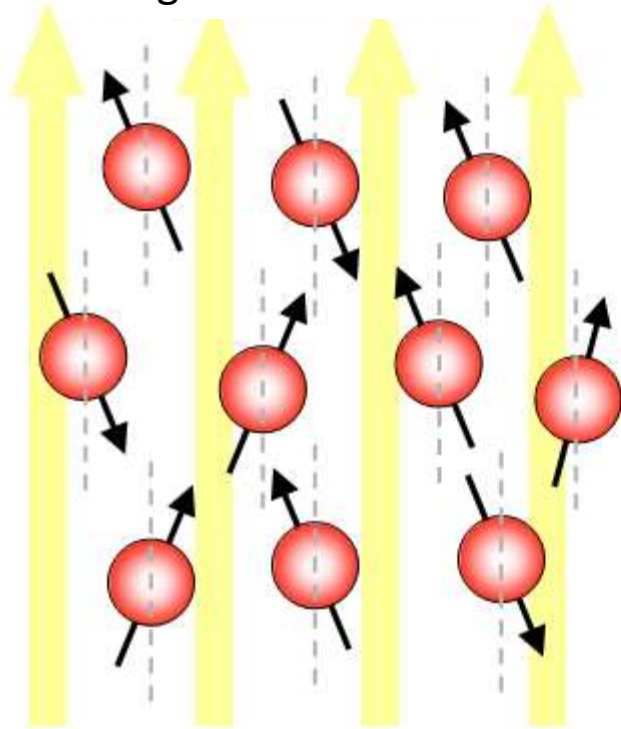
**Ennek a precesszióknak van frekvenciája és fázisa. Mindkettő függ a lokális mágneses térerősségtől**



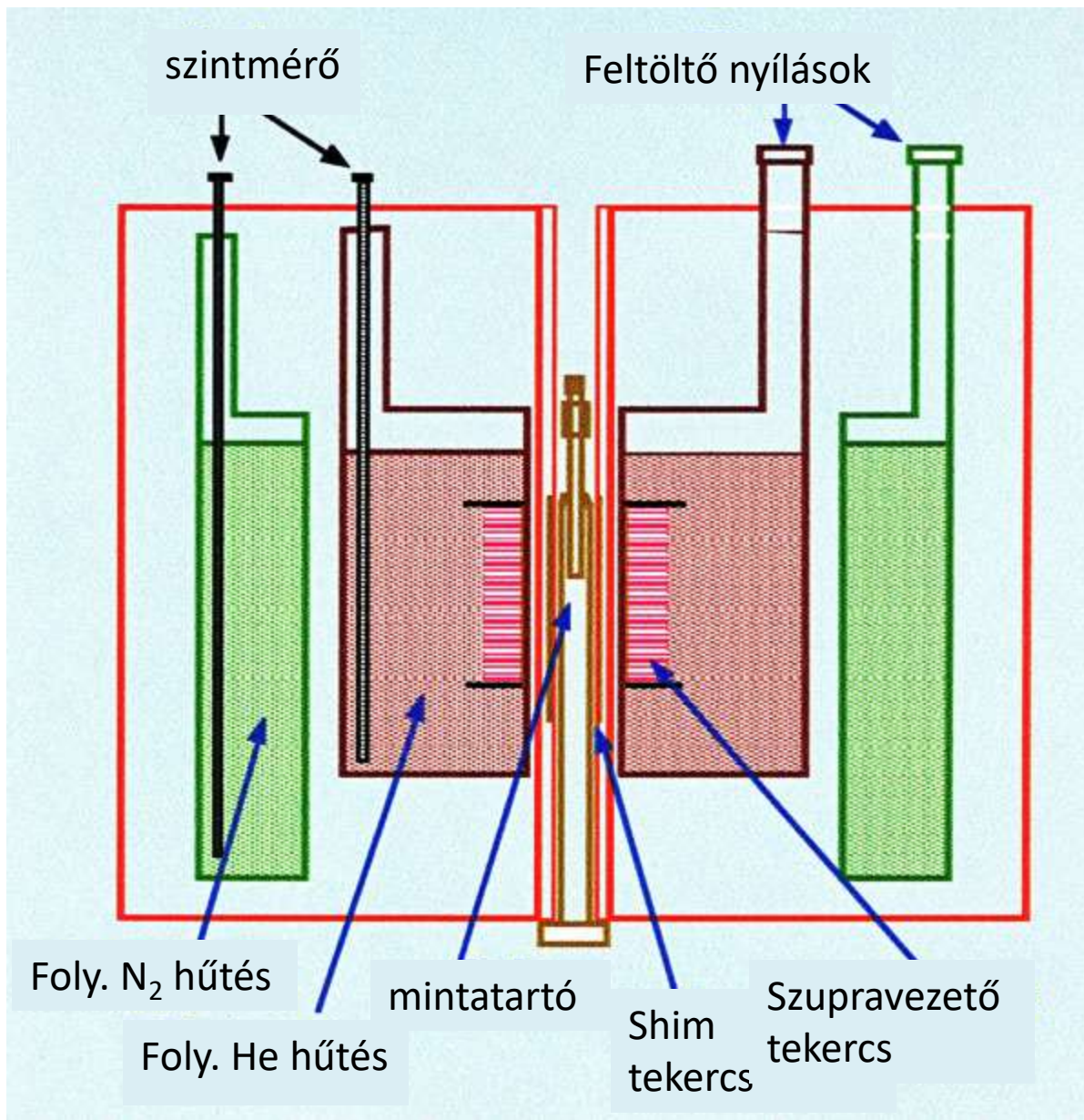
A mágnesezettség az egyes spinek  
mágneses teréből adódó összeg.



Mágneses tér



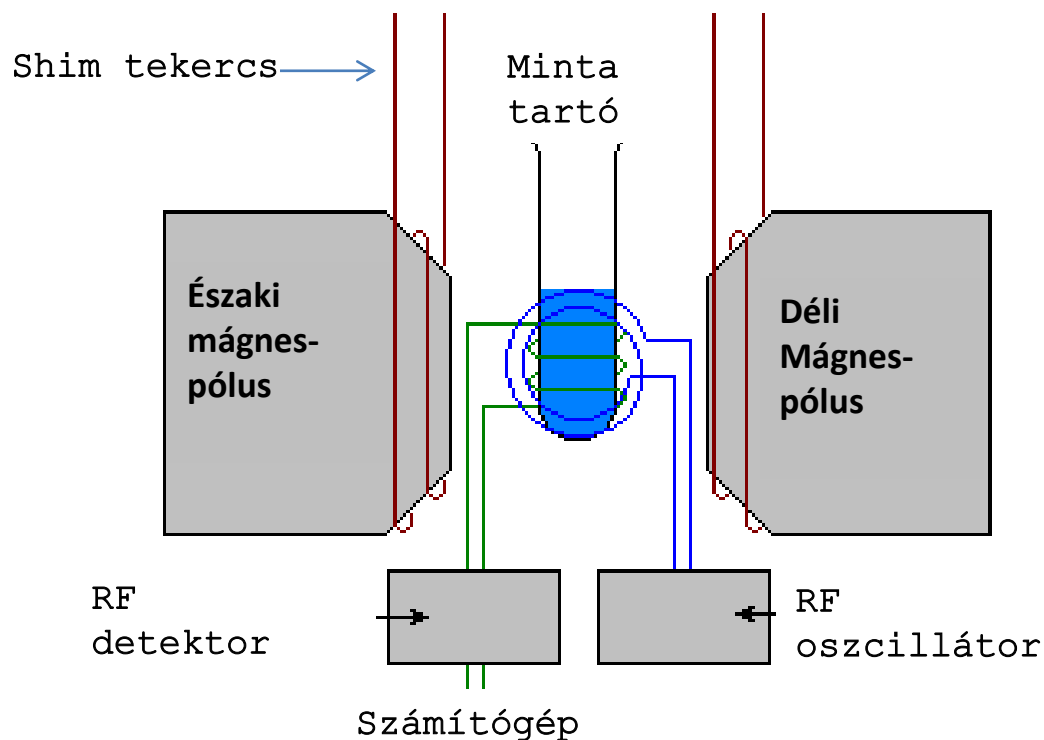
## NMR spektrométer felépítése



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

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

## NMR spektrométer felépítése

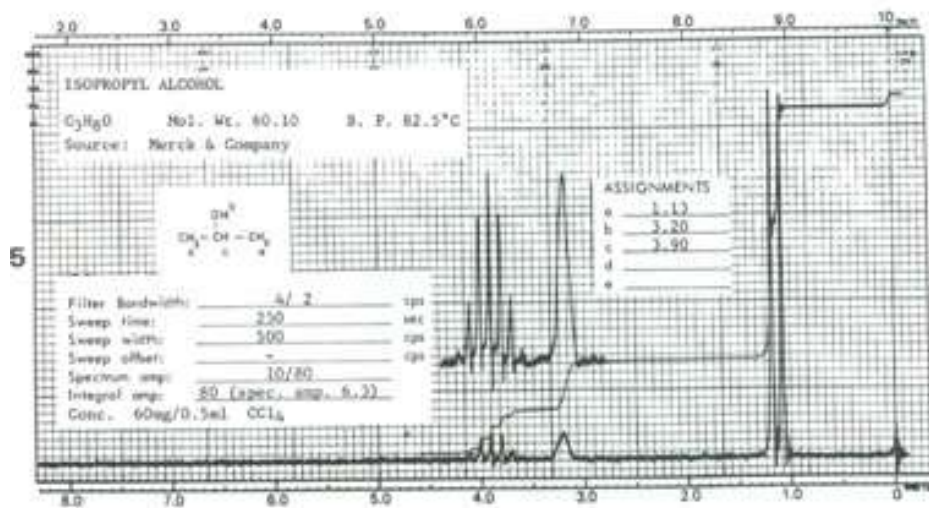


Hagyományos (cw, folytonos hullámú) NMR: adott frekvenciájú RF besugárzás mellett a mágneses térerősséget változtatjuk, miközben rögzítjük az abszorpciót.

Hátrány: nem túl érzékeny, és nem lesz a mágneses tér sem olyan jó.

Emissziós módszerek sokkal érzékenyebbek → FT-NMR

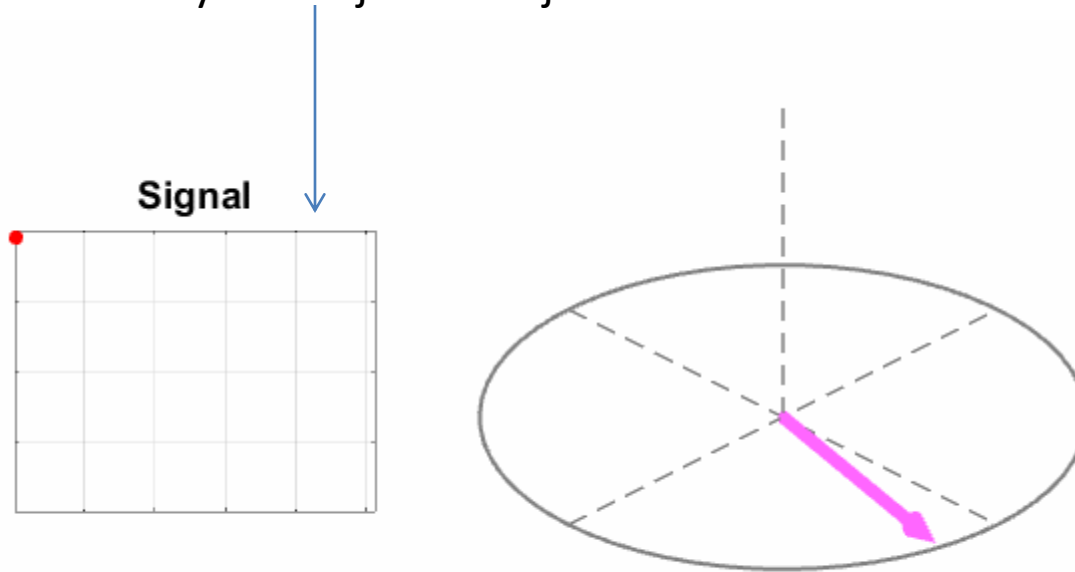
Egy RF impulzussal gerjesztünk, és a lecsengést vesszük fel.



# FT-NMR

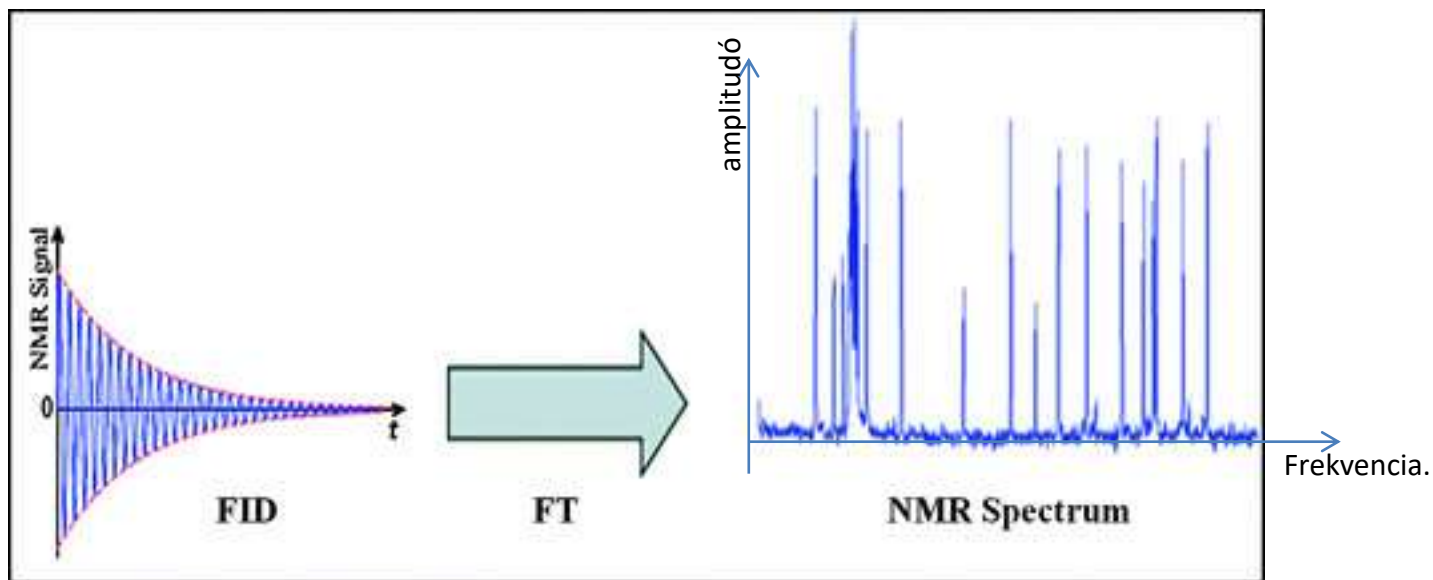
**RF impulzussal gerjesztünk, és a relaxációs jelet vesszük fel.**

Mivel a gerjesztés után is precesszálnak a spinek, így azok mágneses teret is keltenek. 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

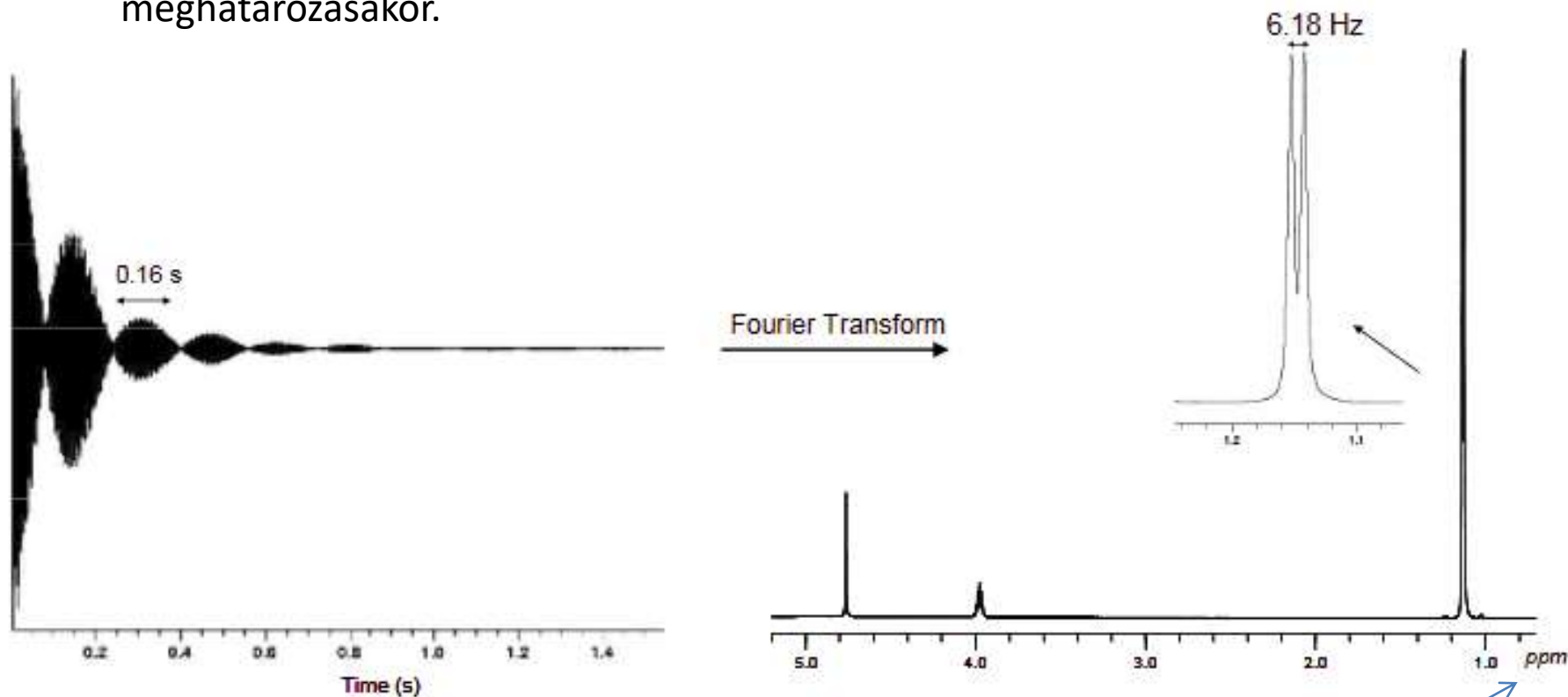


A spektrum jellemző az adott proton kémiai és geometriai környezetére.

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

A lokális H tehát kismértékben eltér a külső térerősségtől. 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.



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



Az FT-NMR alapját a **pulzus-szekvenciák** képezik.

Sokféle, egymás után következő RF impulzussal lehet manipulálni a spinek Larmor-frekvenciáját és fázisát, illetve gerjesztési állapotát.

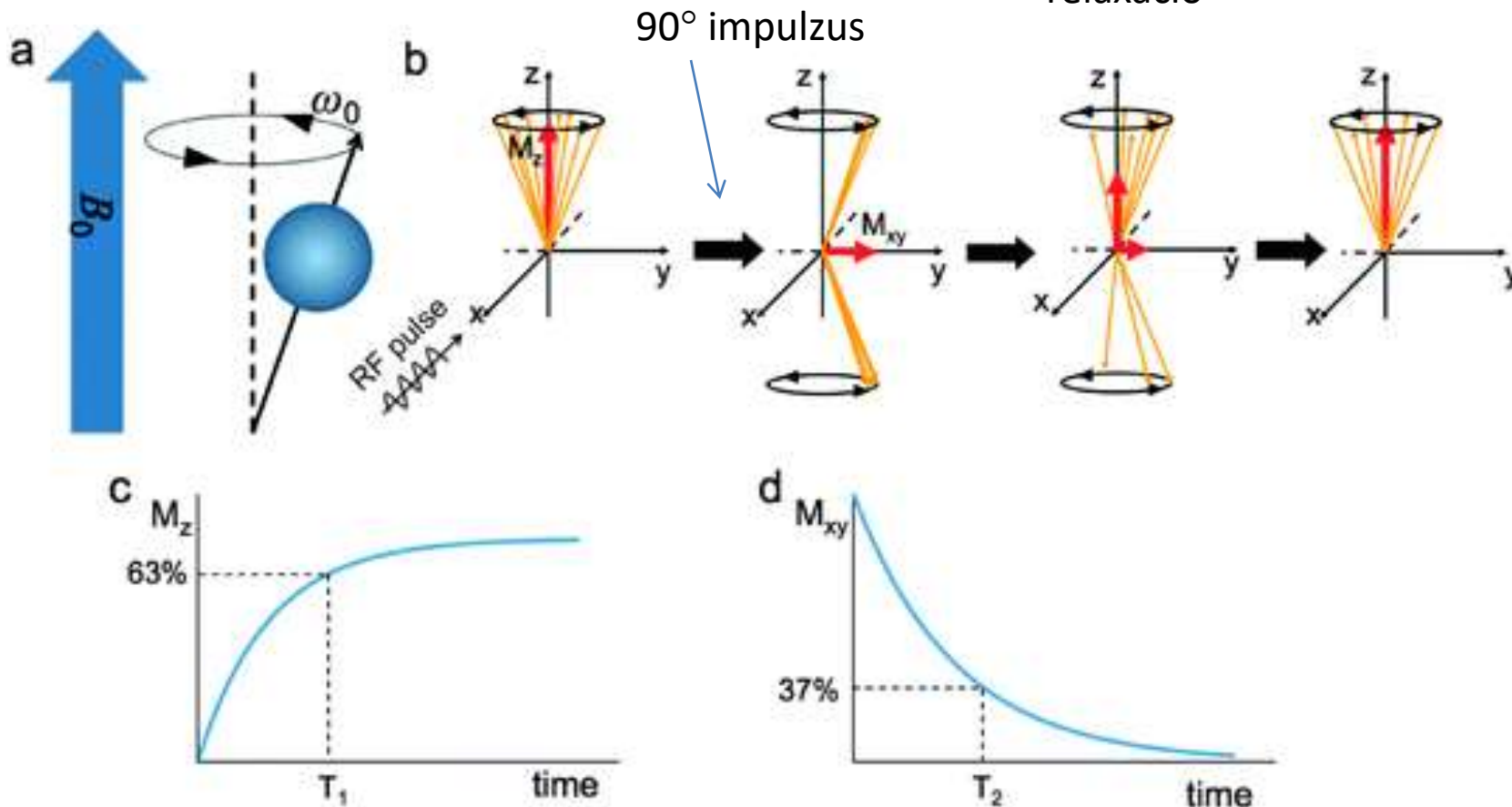
A pulzus-szekvencia egy időben sorban kisugárzott RF jel, melyet kombinálhatunk a mágneses tér idő- és helyfüggő változtatásával.

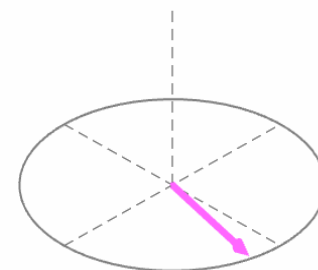
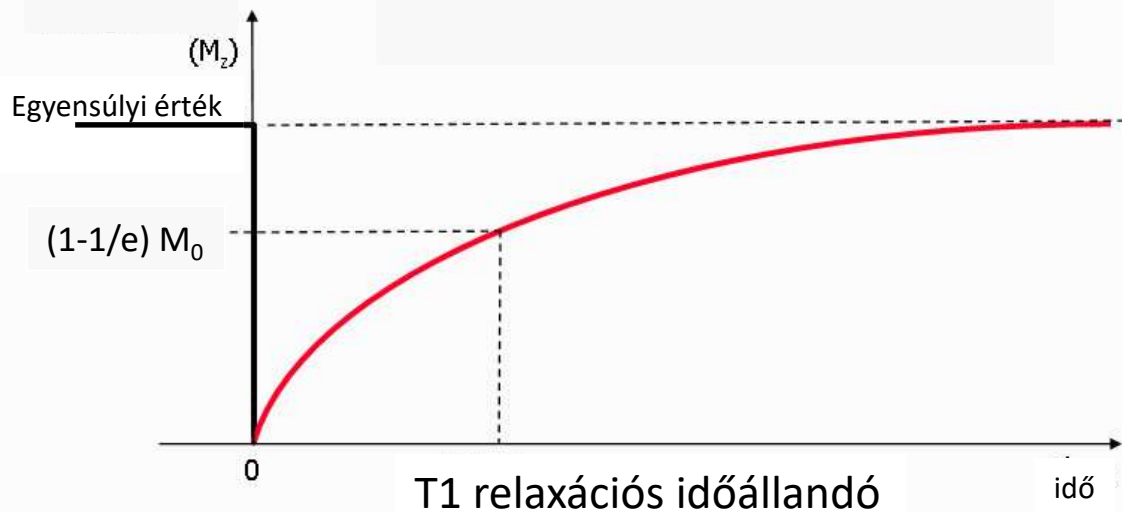
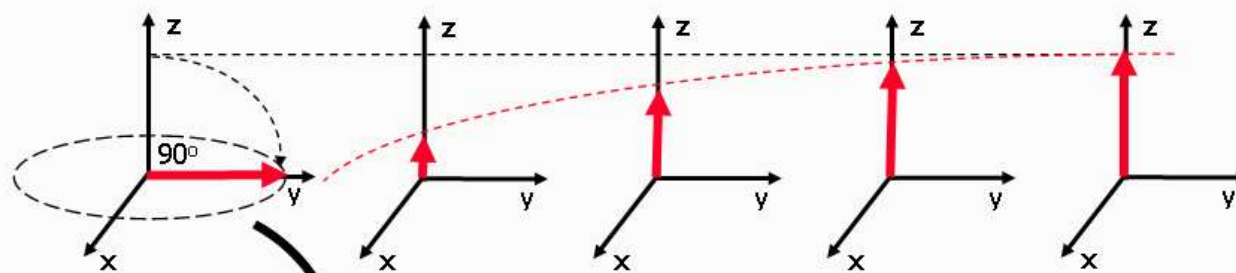
Ezekkel képalkotást is lehet csinálni, nem csak spektroszkópiát.

**90° impulzus: az RF jel intenzitása és időtartama éppen arra elég, hogy a párosítatlan spinek  $\frac{1}{2}$ -ér gerjessze.**

A 90° impulzus után a z-mágnesezettsége 0, az xy irányú maximális.

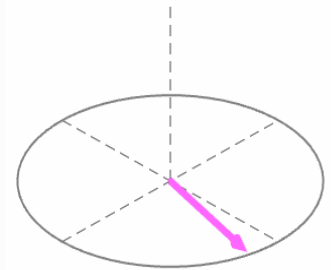
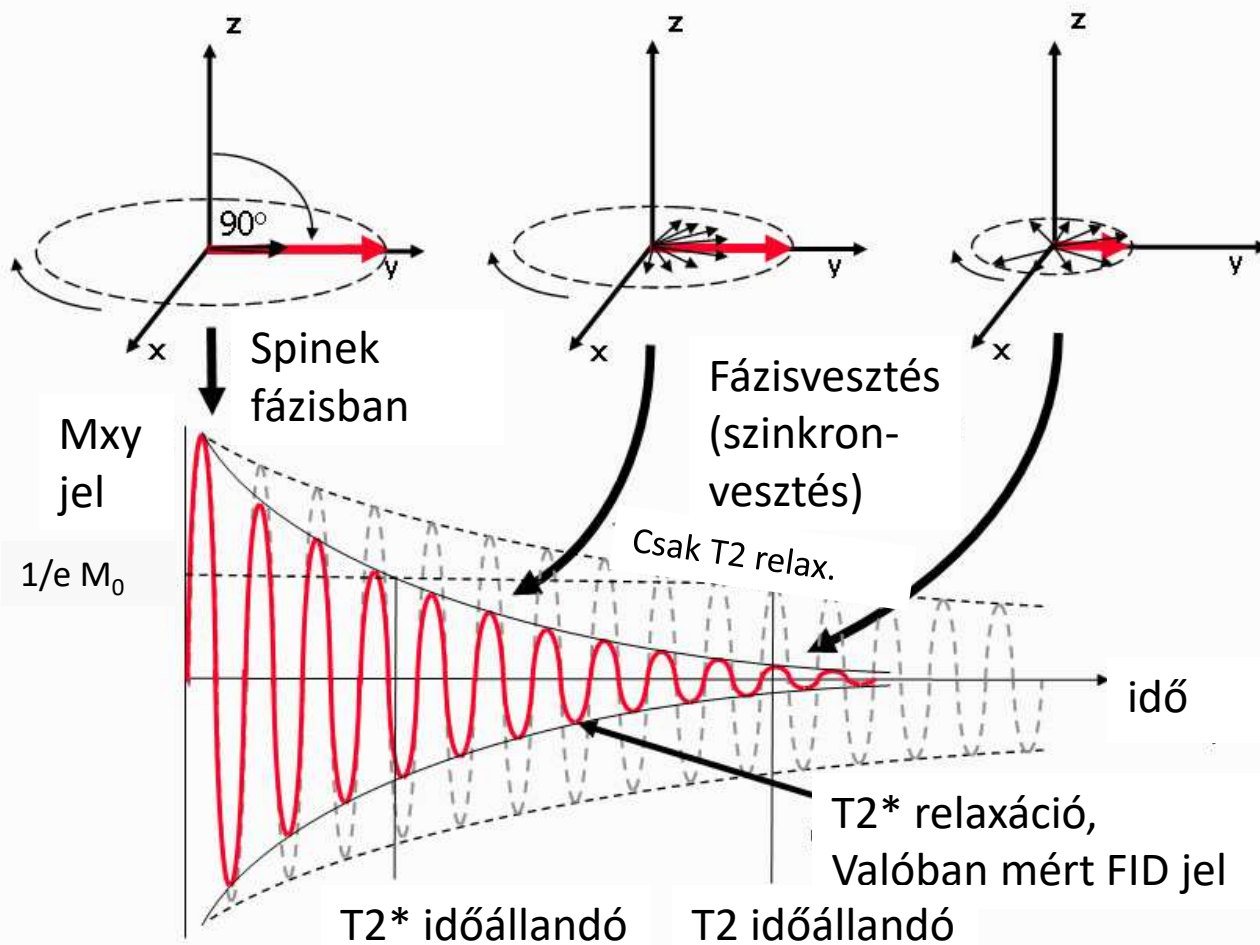
fázisvesztés  
+ relaxáció





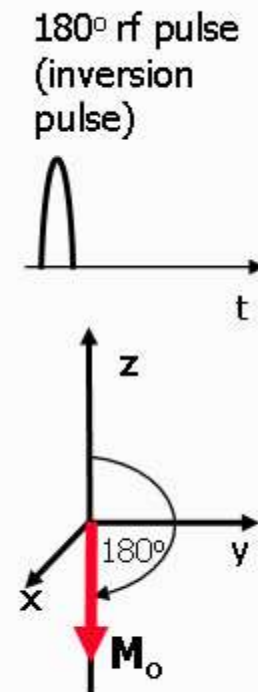
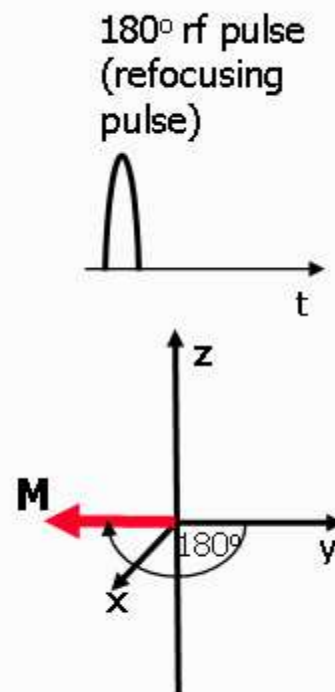
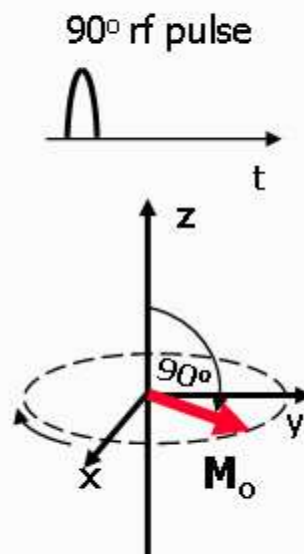
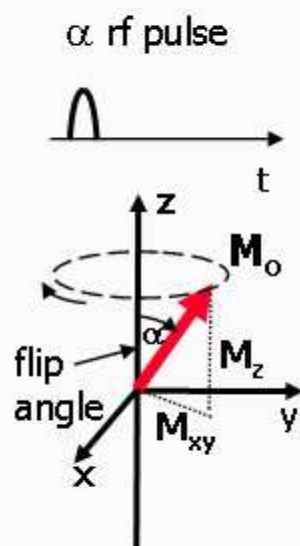
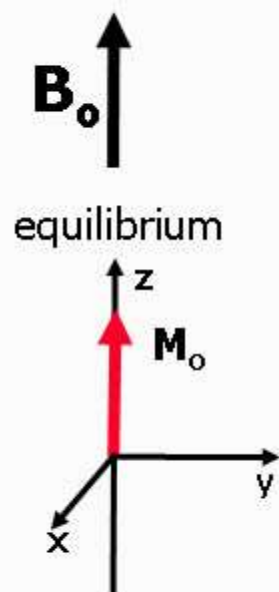
A gerjesztés után a spinek visszatérnek az alapállapotba exponenciális függvény szerint. Eközben a z-irányú mágnesezettség újra megnövekszik.

**spin-rács relaxációs idő: T1**



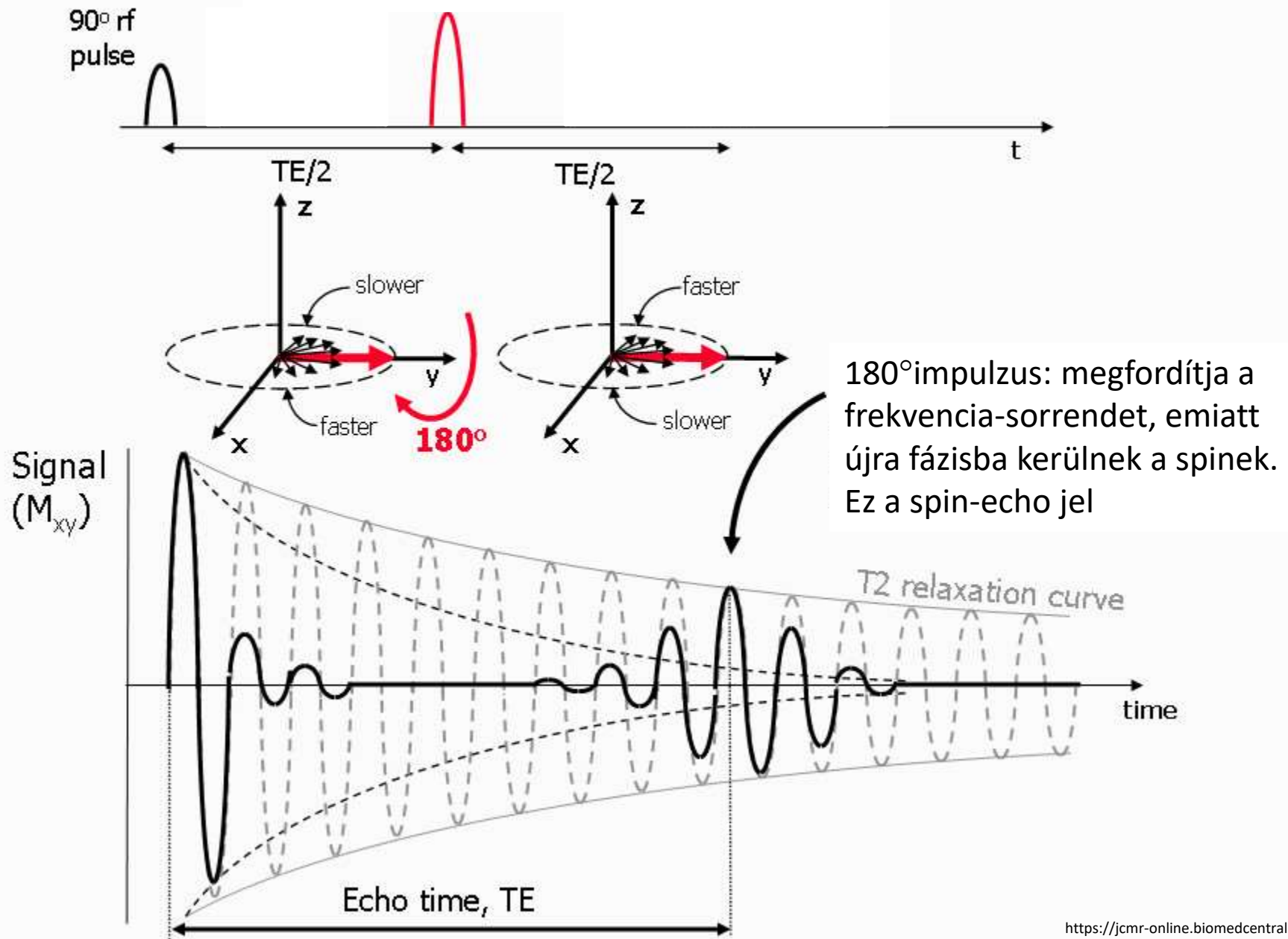
Az xy síkban minden spin számít, ezek mind szinkronizálódnak. A lokális inhomogenitások miatt azonban a Larmor-frekvenciáik egy kicsit eltérőek. Emiatt viszont idővel fáziseltérés alakul ki közöttük, mert ez egyik gyorsabban forog, a másik lassan. A sebességek eltérése miatt rövidebb T2\* időt mérünk, mint ami a spinek közötti kölcsönhatásból fakadó fázisvesztésből adódna (**T2, spin-spin relaxációs idő**).

## Egyéb pulzus formák

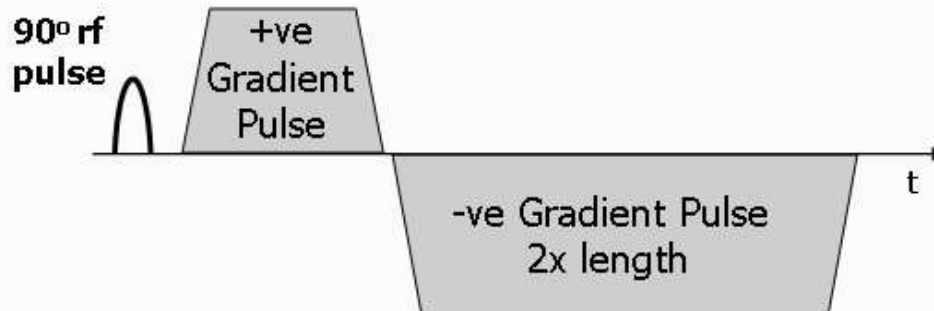


# A spin-echo szekvencia

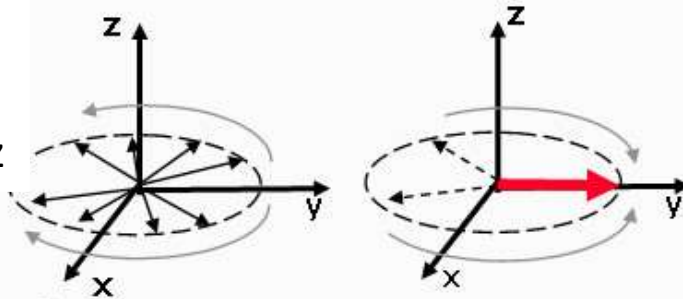
180°impulzus: újrafókuszál



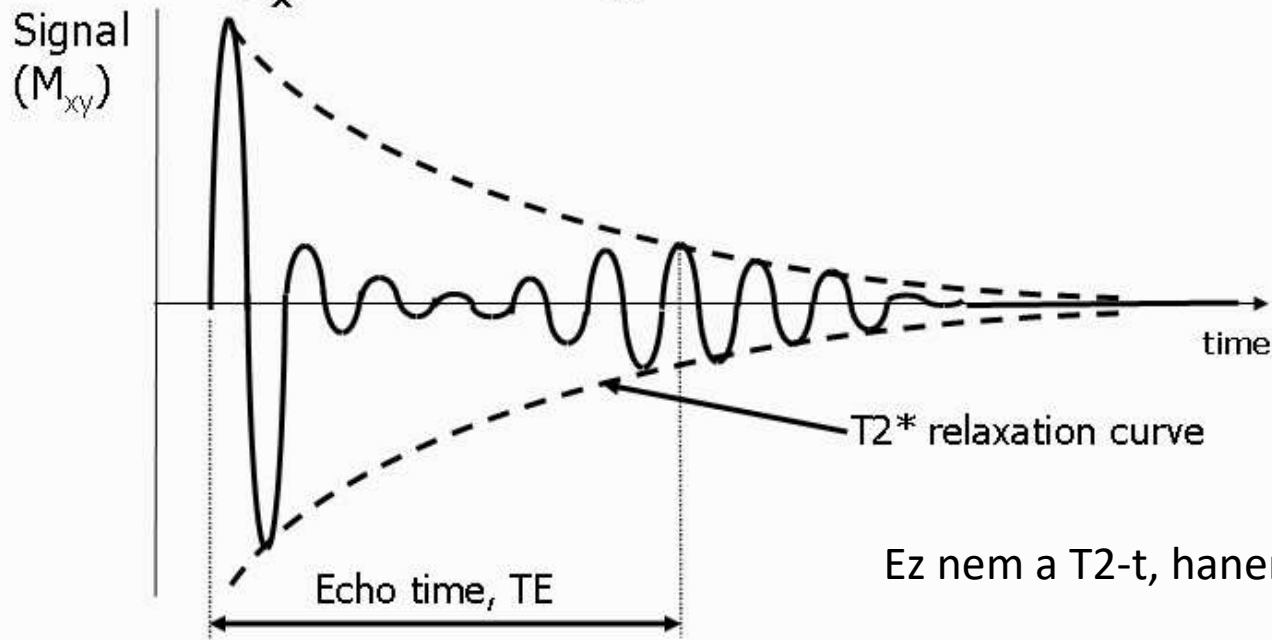
Mágneses tér gradienssel is lehet echo-t előidézni.



Az első gradiens impulzus gyors fázisvesztést okoz



Az második, ellentétes gradiens impulzus újra szinkronizálja a spineket.

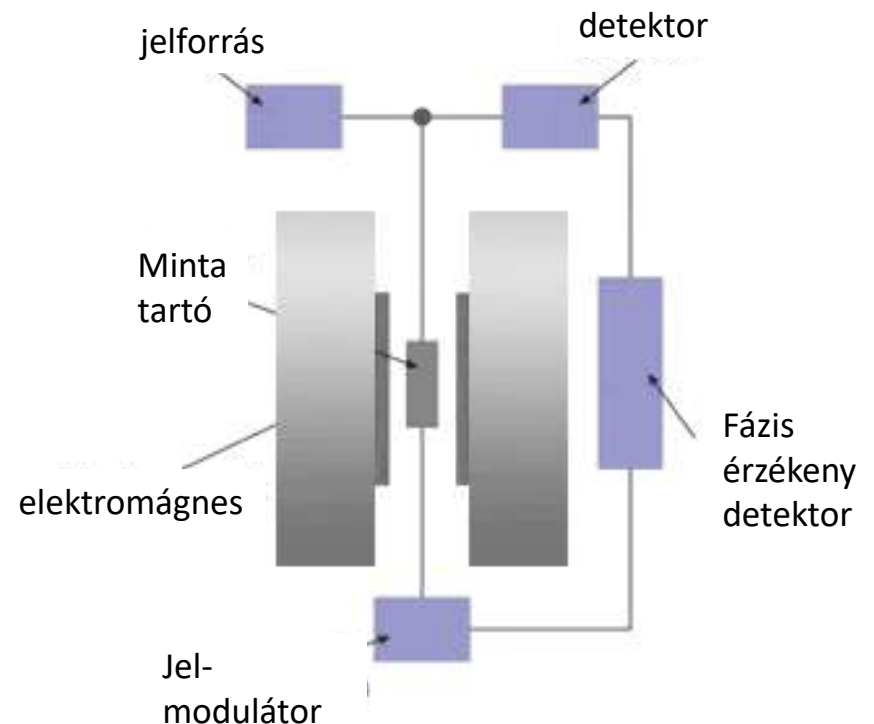


Ez nem a  $T_2$ -t, hanem a  $T_2^*$ -ot követi!

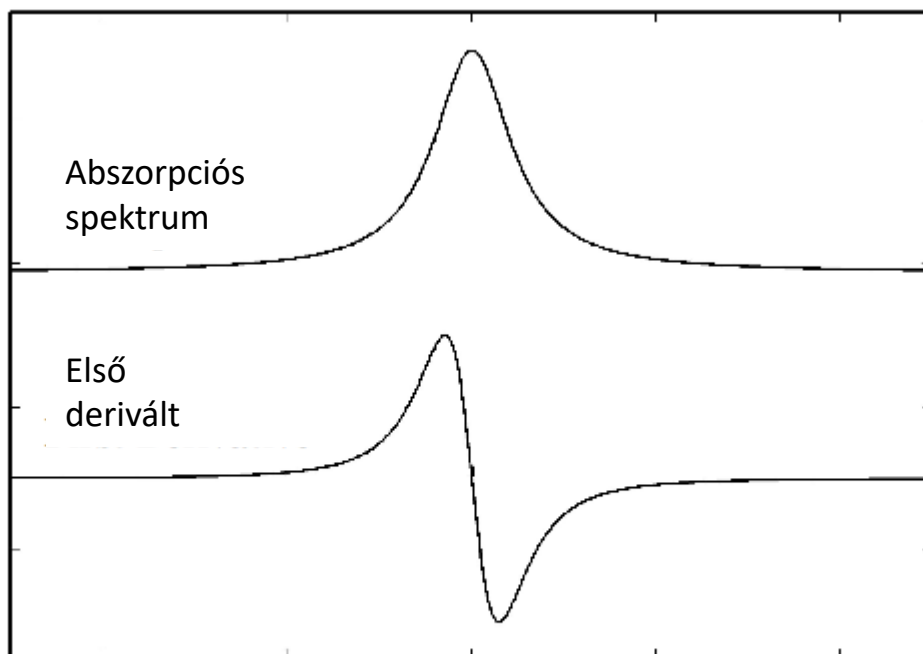
## EPR/ESR: Elektron paramágneses/spin rezonancia

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.

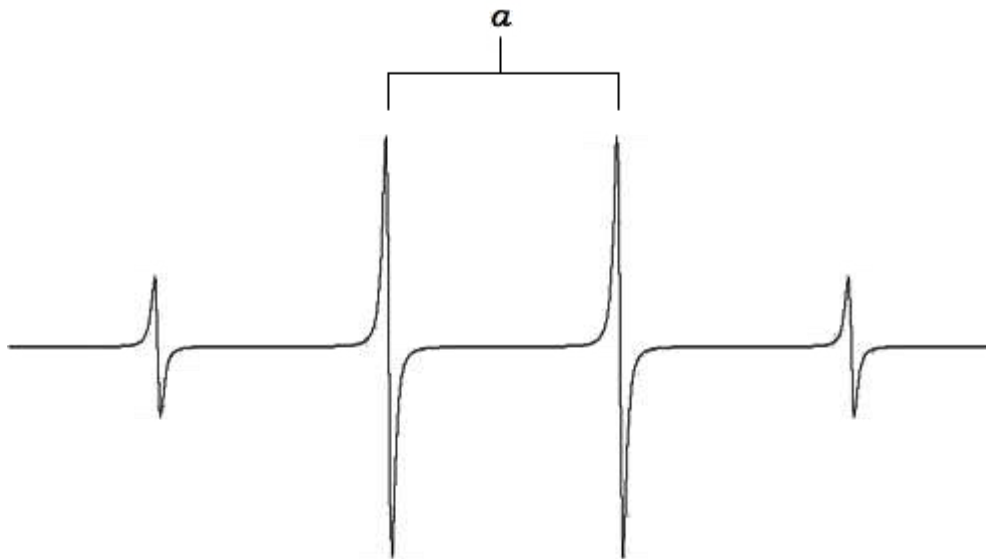




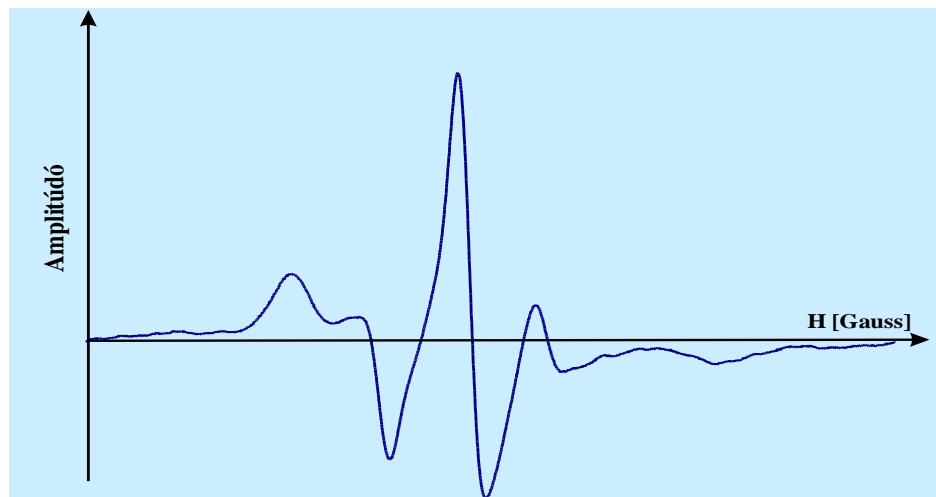


Mágneses térerősség

A spektrum felhasadását a hiperfinom kölcsönhatás okozza: Az elektron spinje kölcsönhat a saját atom magjának spinjével (annak mágneses terével). Az elektron spinje nem csak a saját atomját „látja”, hanem a környező magokat is: szuper-hiperfinom felhasadás.



A felhasadás érzékeny a kémiai környezetre!



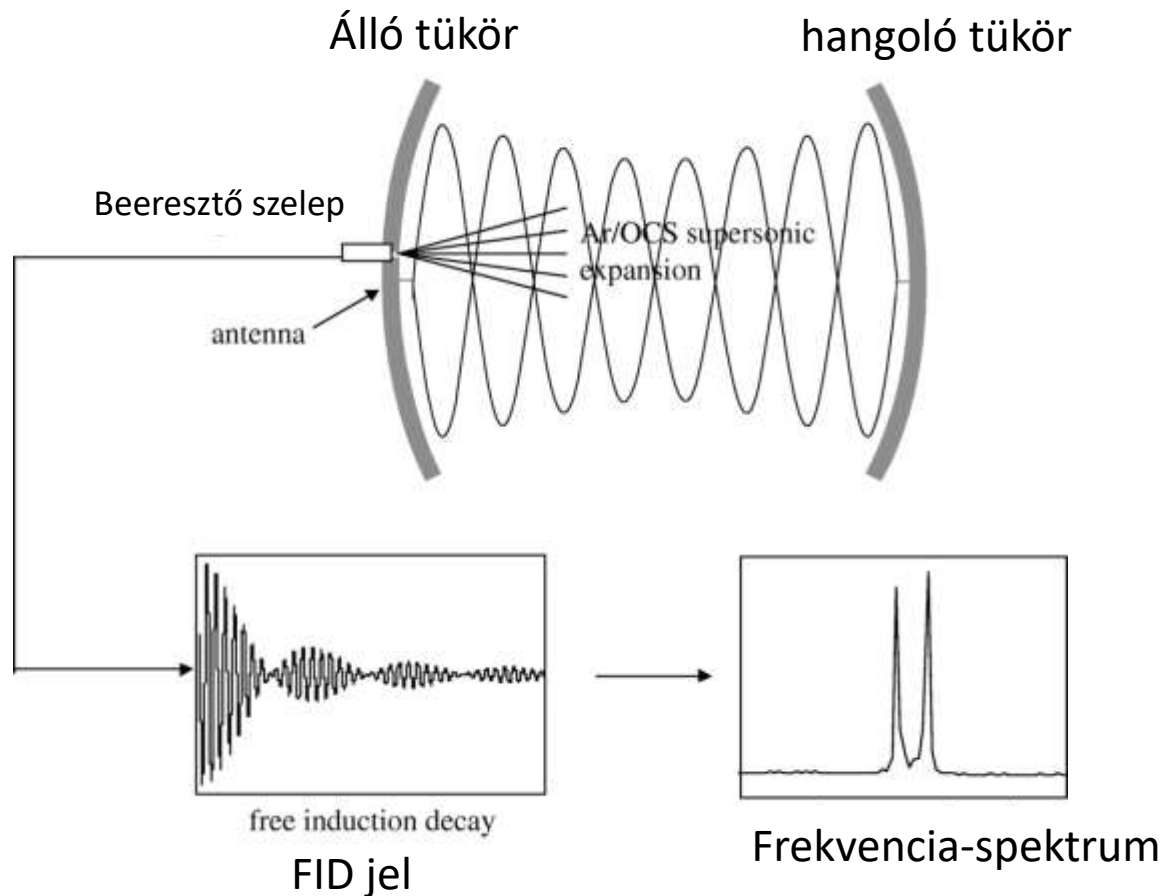
MLV



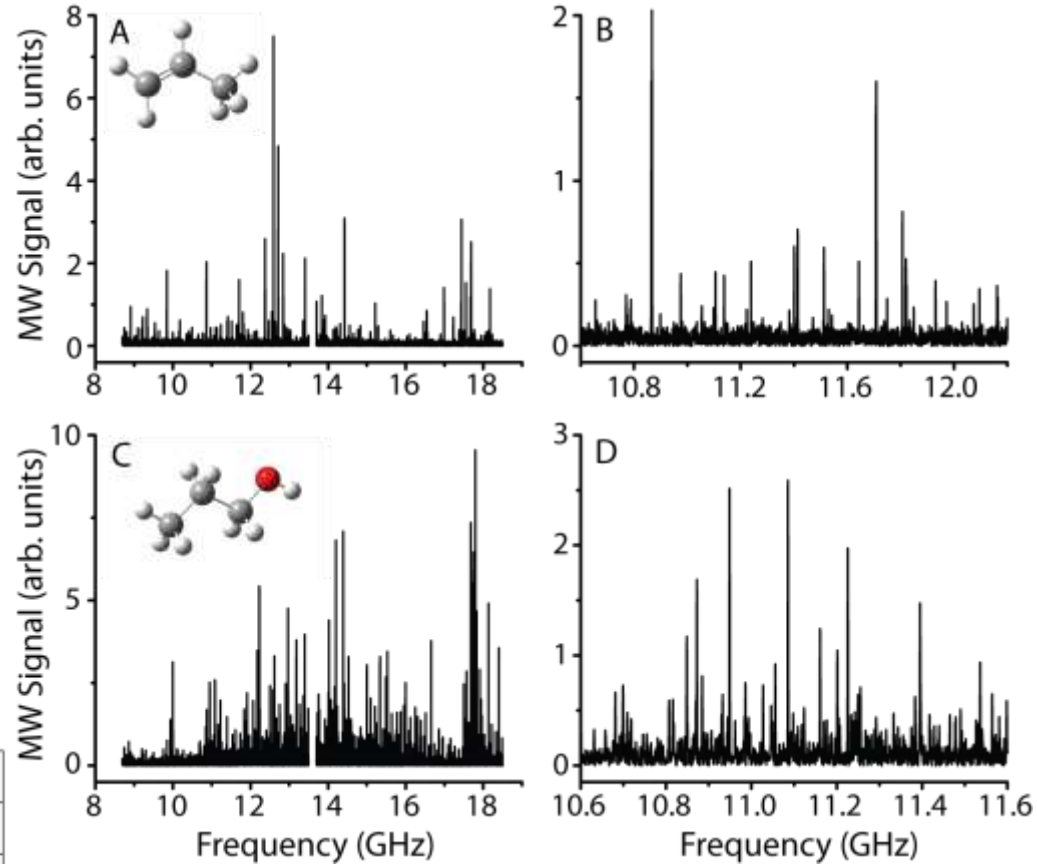
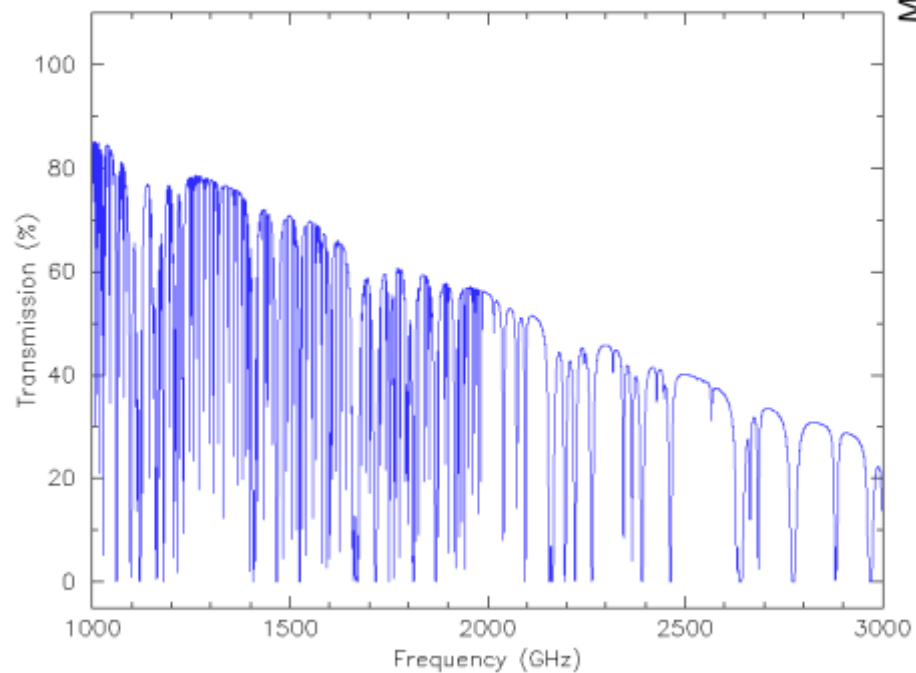
SO

Mikrohullámú spektroszkópia: rotációs gerjesztés.

Lehet abszorpciót mérni, vagy impulzus üzemben a FID jelet.



## Atmoszférikus transzmisszió Manua Kea



## Mikrohullámú spektrumok