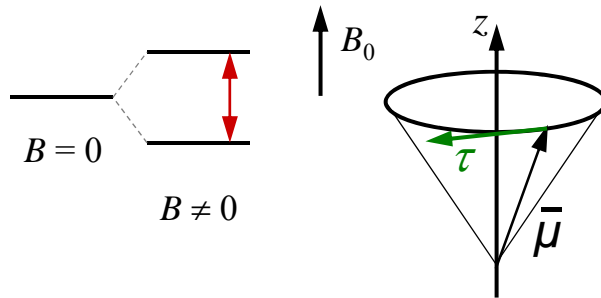


TFYA35 Molekylfysik  
Föreläsning 14  
Magnetresonans

Thomas Ederth  
Linköpings universitet  
IFM

# Larmorfrekvens

Spinn-tillstånd hos en kärna med  $I = 1/2$  :



Kärnans magnetiska moment kan inte ligga i fältriktningen, så ett kraftmoment verkar på  $\bar{\mu}$ :

$$\tau = \bar{\mu} \times \bar{B}$$

$\tau$  gör att det magnetiska momentet roterar (*precesserar*) kring  $z$ -riktningen.

Vid resonansfrekvensen  $\nu_L$  gäller att

$$h\nu_L = g_I \mu_N B_0 = \gamma \hbar B_0 = \frac{\gamma \hbar}{2\pi} B_0 \Rightarrow$$

$$\nu_L = \frac{\gamma B_0}{2\pi} \quad \text{eller} \quad \omega_L = \gamma B_0$$

Resonans sker vid  
*Larmorfrekvensen!*

Vid resonans varierar  $\tau$  med  $\nu_L$ , och momentet precesserar också vid Larmorfrekvensen.

**Karakteristisk för olika kärnor!**

# Magnetresonansspektroskopi

Två egenskaper hos kärnspinn gör dem spektroskopiskt intressanta:

- Fältet  $B_0$  i resonansvillkoret är inte det externa (pålagda) fältet, utan det *lokala* fält som en kärna upplever, och detta påverkas av elektronstrukturen kring kärnan, och ger upphov till *kemiska skift*.
- Magnetiska moment hos närliggande kärnor växelverkar med varandra, vilket påverkar de lokalafälten, och ger därmed upphov till variationer i resonansfrekvens som beror på närliggande kärnor, och kan alltså ge *strukturinformation* om molekylen.

# Skärmning

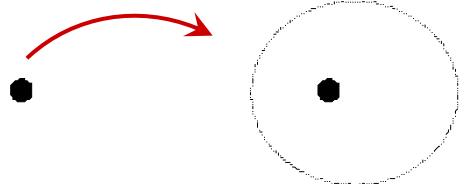
'Naken'  
kärna

Kärna med  
elektroner

$$B_{lok} = B_0$$

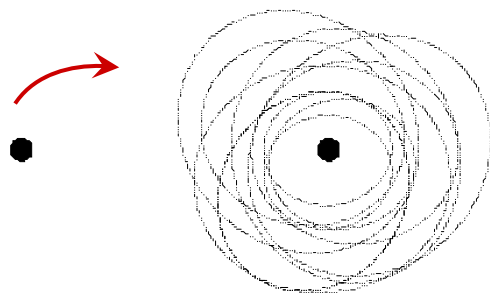
$$B_{lok} = B_0(1 - \sigma)$$

$^1\text{H}$



$\delta \lesssim 10 \text{ ppm}$

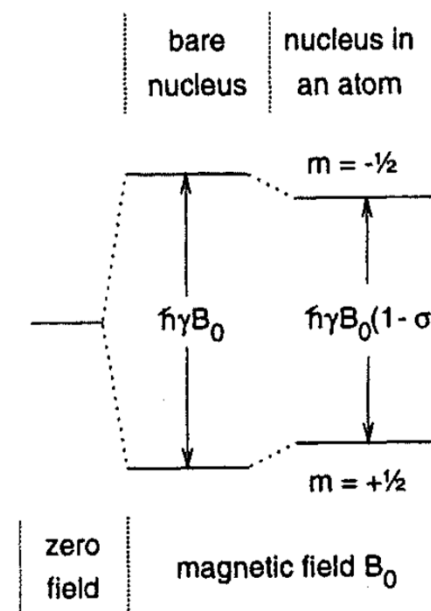
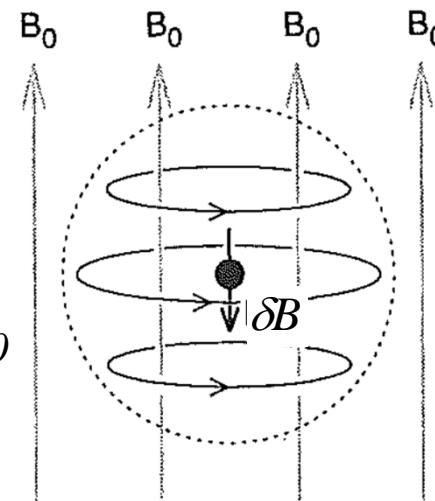
$^{13}\text{C}$



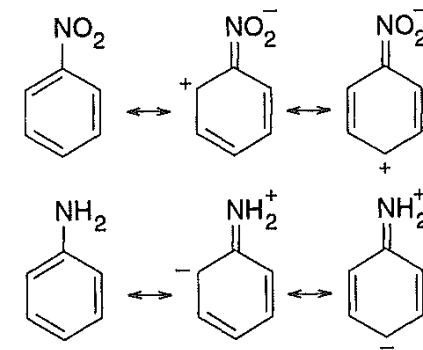
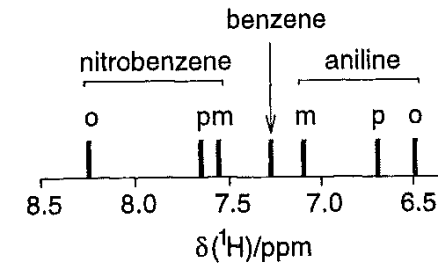
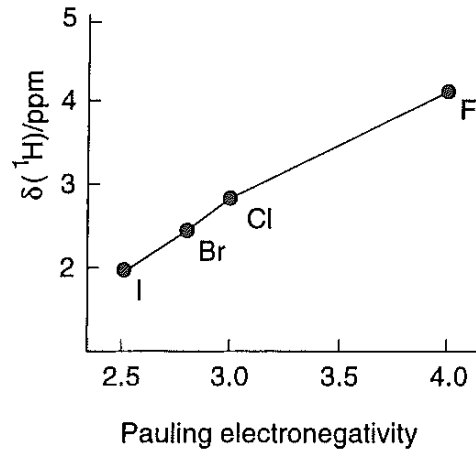
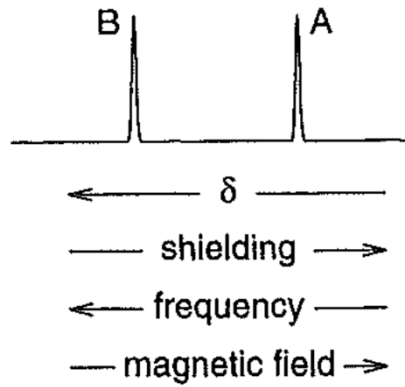
$\delta \lesssim 300 \text{ ppm}$

Fler elektroner ger bättre möjligheter att skärma kärnan (större  $\sigma$ ) och möjlighet till större kemiska skift,  $\delta$ .

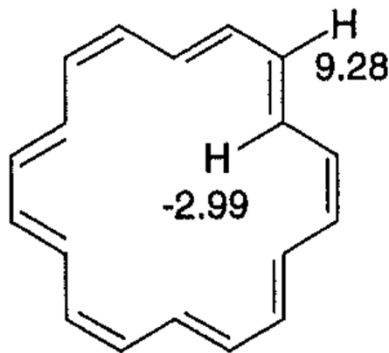
$$\delta B = -\sigma B_0$$



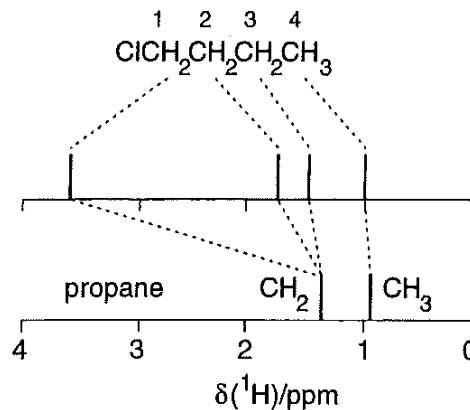
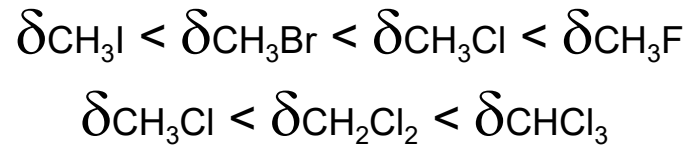
# Kemiska skift



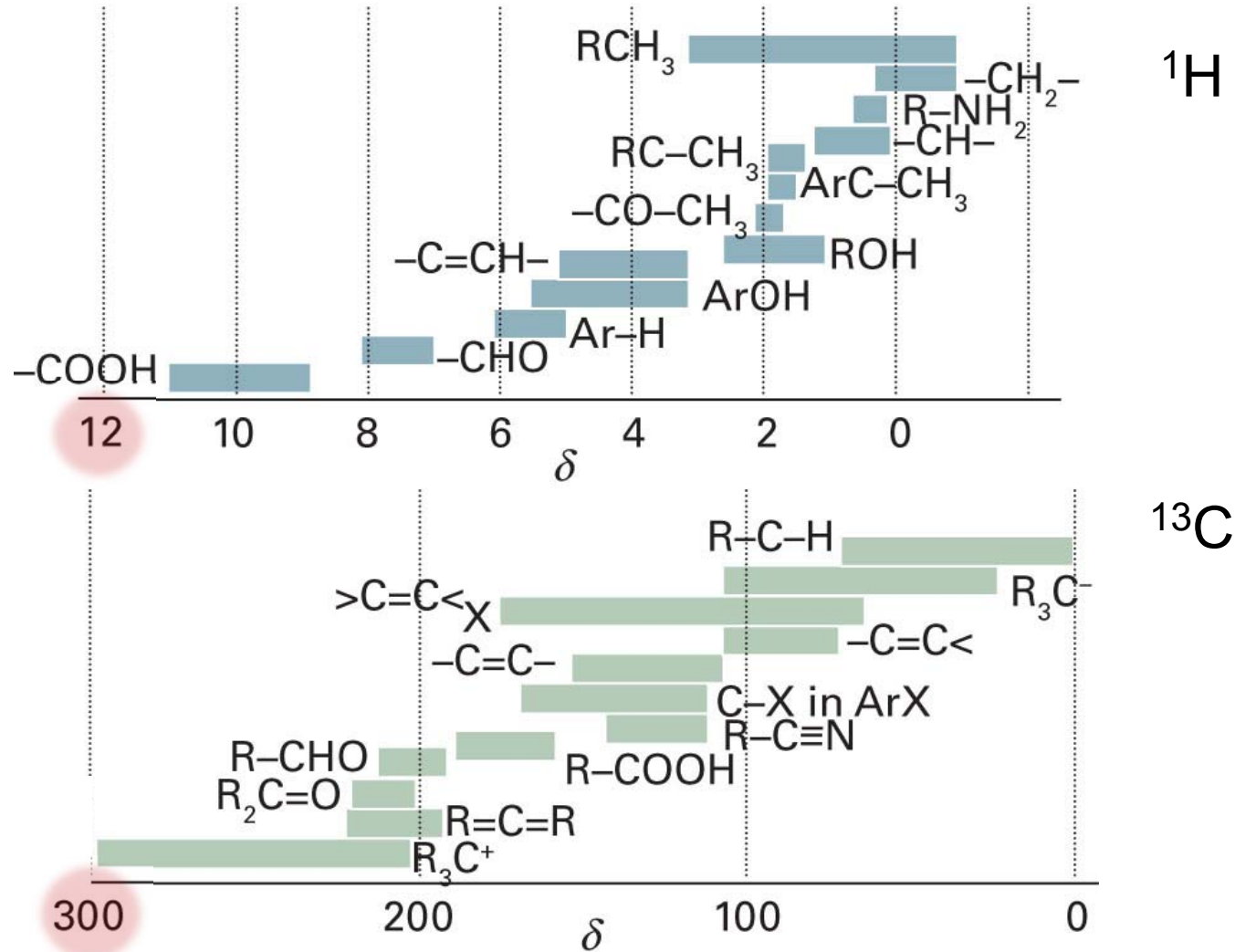
**Fig. 2.16** Chemical shifts of the *ortho*, *meta* and *para* protons of aniline and nitrobenzene, together with resonance structures which account for the larger shielding/deshielding of the *ortho* and *para* protons compared to the *meta* proton.



Ring current shifts.  $^1\text{H}$  chemical shifts in (c) [18]-annulene.

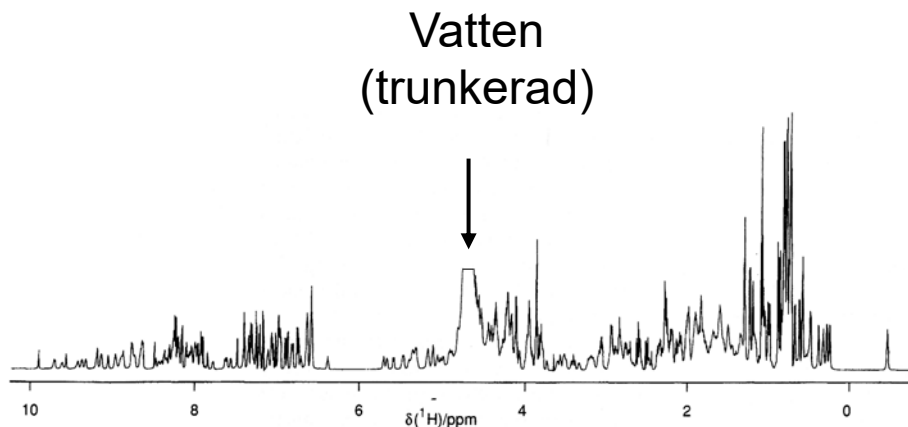


# Kemiska skift



(Figure 48.1)

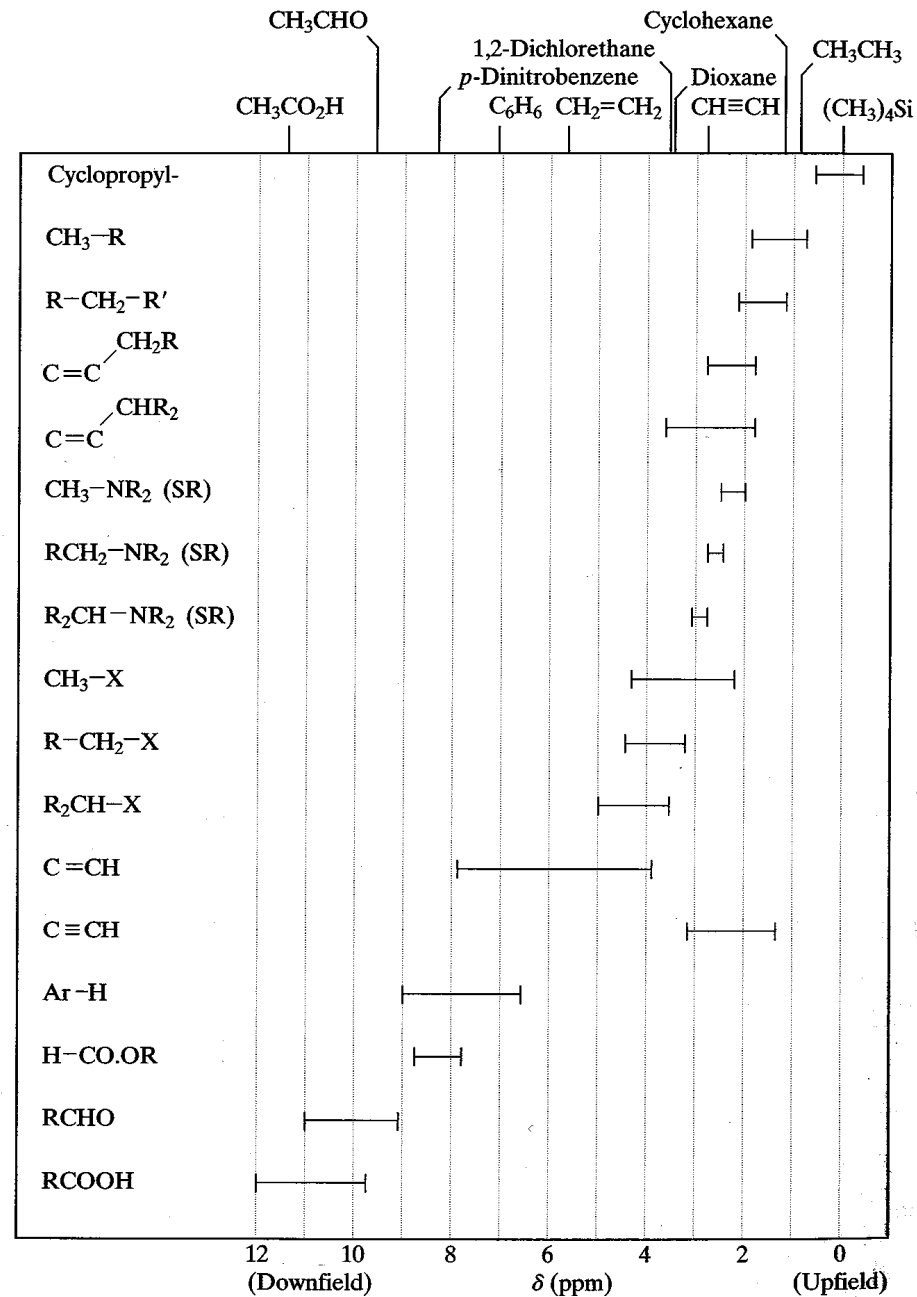
# Kemiska skift



750 MHz  $^1\text{H}$ -spektrum av tyrosinkinaset Fyn i  $\text{H}_2\text{O}$  (69 aminosyror, 7688 Da).

Olika kemiska skift för protoner i olika lokal omgivning ger stor spridning i  $\delta$ !

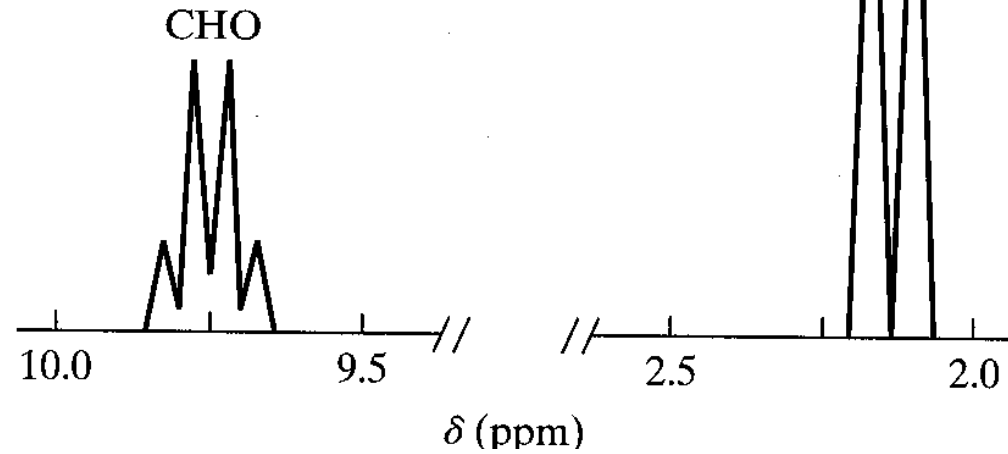
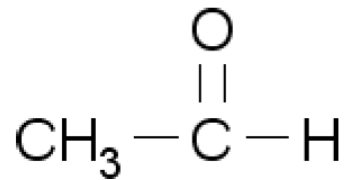
$\delta = 0$  vid tetrametylsilan (TMS),  $(\text{CH}_3)_4\text{Si}$



**Figure 12.2** The chemical shifts of  $^1\text{H}$  in some common functional groups. Halogen (X) alkyl (R); aromatic (Ar).

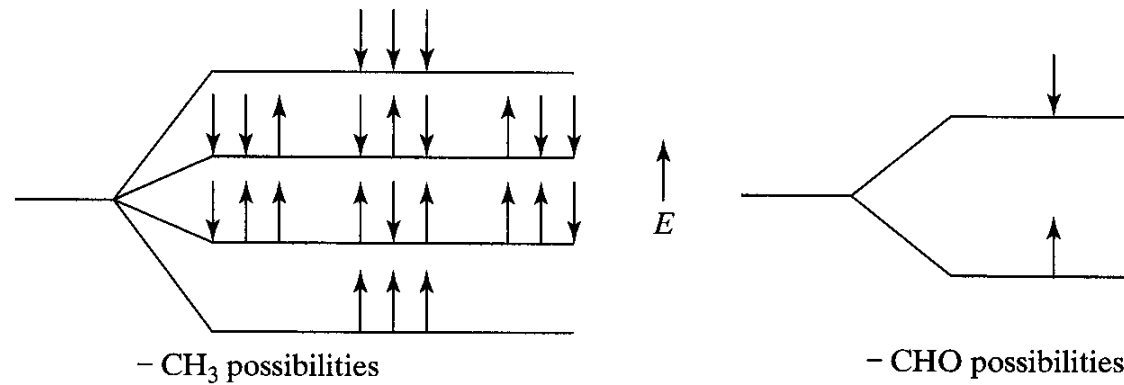
# Strukturinformation

## Ex: Acetaldehyd



- CHO resonances

- CH<sub>3</sub> resonances



- CH<sub>3</sub> possibilities

- CHO possibilities

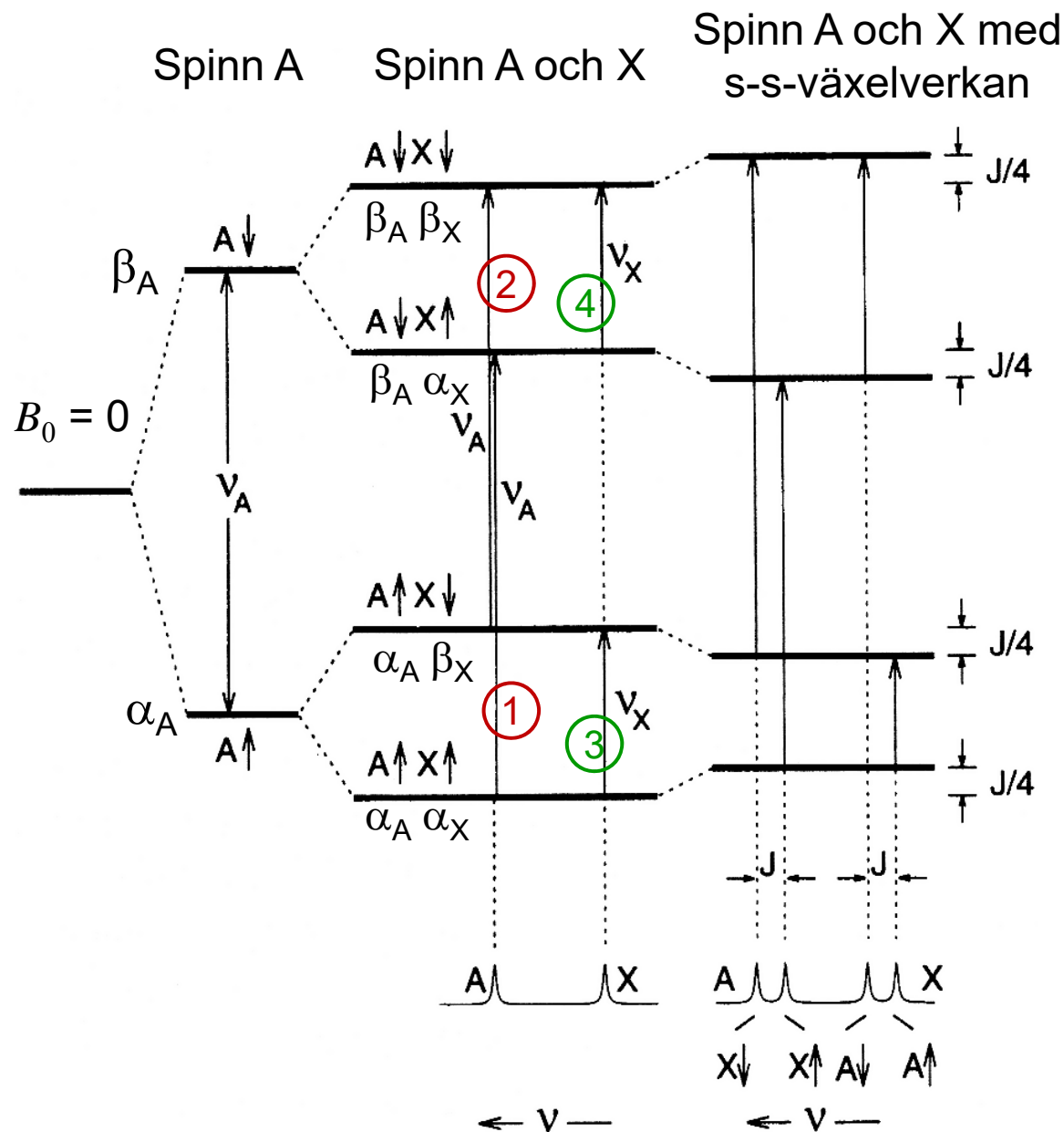


# Spinn-spinn-växelverkan

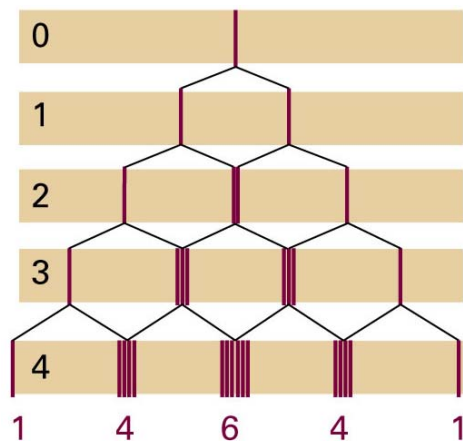
Betrakta ett 'AX'-system, med  $I_A = I_X = \frac{1}{2}$  finns fyra möjliga spintillstånd:

- $\alpha_A \alpha_X$
- $\alpha_A \beta_X$
- $\beta_A \alpha_X$
- $\beta_A \beta_X$

Urvalsregel:  
Endast *ett* spinn kan ändras vid en övergång.

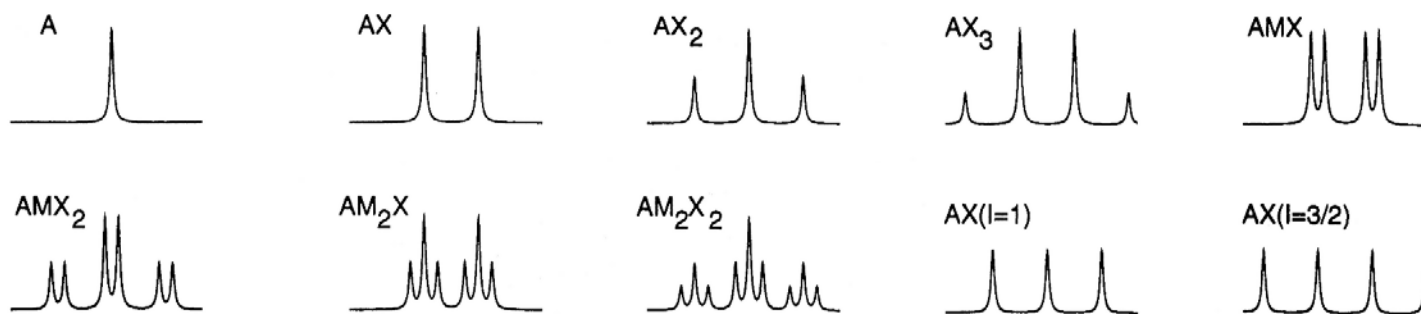


# Intensitetsfördelningar



**Fig. 15.17** The intensity distribution of the A resonance of an  $AX_n$  resonance can be constructed by considering the splitting caused by 1, 2, . . .  $n$  protons.

Four protons, in  $AX_4$ , split the A resonance into a 1:4:6:4:1 quintet.



Multiplet patterns for the A nucleus in various spin systems. M and X are spin- $\frac{1}{2}$  unless otherwise stated.

# Spinn-spinn-växlerverkan mellan magnetiskt ekvivalenta kärnor

$A_2$ -system med ekvivalenta spinn  $\frac{1}{2}$ -kärnor.

Parallella spinn

$I = 1$	$M_I = +1$	$\alpha\alpha$
	0	$(1/\sqrt{2})(\alpha\beta + \beta\alpha)$
	-1	$\beta\beta$

Parade spinn

$I = 0$	$M_I = 0$	$(1/\sqrt{2})(\alpha\beta - \beta\alpha)$
---------	-----------	-------------------------------------------

Alla tillåtna övergångar har samma energi, och ger ingen synlig splittring i spektrumet!

