

# NMR spektroskopie vysokého rozlišení v kapalně a pevné fázi – spinový hamiltonián, typy interakcí, projevy ve spektrech

## Spinový hamiltonián

Hamiltonián soustavy jader a elektronů v magnetickém poli lze zapsat ve tvaru

$$\hat{H} = \hat{H}_L(q) + \hat{H}_{L,\sigma}(q, \sigma), \quad (1)$$

kde  $\hat{H}_L(q)$  je člen nezávislý na spinových proměnných (především coulombická interakce) a  $\hat{H}_{L,\sigma}(q, \sigma)$  obsahuje členy popisující vzájemné interakce magnetických momentů (spinů) s externím magnetickým polem a eventuálně jadernou kvadrupólovou interakci.

Předpokládejme:

- $\hat{H}_{L,\sigma} \ll \hat{H}_L$
- $\hat{H}_{L,\sigma} = \sum_j \hat{A}_j(\sigma) \hat{Y}_j(q)$
- $|n\rangle \dots$  vlastní vektor  $\hat{H}_L(q)$  s vlastní hodnotou  $E_n^{(0)}(q)$
- degenerace vůči spinovým proměnným:  $|nm\rangle = |n\rangle|m\rangle$ ,  $|m\rangle \dots$  vlastní stavy  $\hat{H}_{L,\sigma}$

Pak v 1. řádu poruchového počtu máme:

$$E_{n,m}^{(1)} = \langle nm | \hat{H}_{L,\sigma} | nm \rangle = \sum_j \langle n | \hat{Y}_j | n \rangle \langle m | \hat{A}_j | m \rangle = \sum_j \Lambda_{j,n} \langle m | \hat{A}_j | m \rangle, \quad (2)$$

kde  $\Lambda_{j,n} \equiv \langle n | \hat{Y}_j | n \rangle$ .

Pro **efektivní spinový hamiltonián** v 1. řádu poruchového počtu pak dostáváme:

$$H_{S,n}^{(1)} = \sum_j \Lambda_{j,n} \hat{A}_j, \quad (3)$$

přičemž  $n$  obvykle značí základní stav.

Podobně v 2. řádu poruchového počtu máme:

$$H_{S,n}^{(2)} = H_{S,n}^{(1)} + \sum_{i,j} \Lambda_{ij,n} \hat{A}_i \hat{A}_j, \quad (4)$$

kde  $\Lambda_{ij,n} = \sum_{n'} \frac{\langle n | \hat{Y}_i | n' \rangle \langle n' | \hat{Y}_j | n \rangle}{E_n^{(0)} - E_{n'}^{(0)}}$ .

## Magnetická interakce jader a elektronů

Interakce spinu jádra s elektronovým spinem a orbitálním momentem elektronů popisuje hamiltonián:

$$\hat{H} = \frac{1}{2m_e} (\hat{\mathbf{p}} + e \hat{\mathbf{A}})^2 + V + H_{S-O}^{\wedge} + 2\mu_B \hat{\mathbf{s}} \cdot \text{rot } \hat{\mathbf{A}}, \quad (5)$$

kde  $V$  popisuje elektrostatickou interakci,  $H_{S-O}^{\wedge}$  spin-orbitální interakci,  $\hat{\mathbf{s}}$  je spin elektronu a  $\hat{\mathbf{A}}$  je vektorový potenciál magnetického pole vytvářeného jaderným magnetickým momentem.

Pro jádro v počátku souřadnic máme:

$$\hat{\mathbf{A}} = \frac{\mu_0}{4\pi} \frac{\boldsymbol{\mu} \times \mathbf{r}}{r^3}, \quad \text{div } \hat{\mathbf{A}} = 0, \quad (6)$$

kde  $\mathbf{r}$  je polohový vektor elektronu a  $\boldsymbol{\mu} = \gamma_I \hbar \hat{\mathbf{I}}$  je magnetický dipólový moment jádra.

Hamiltonián (5) lze rozepsat:

$$\hat{H} = \frac{\hat{\mathbf{p}}^2}{2m_e} + V + \frac{e}{2m_e} (\hat{\mathbf{p}} \cdot \hat{\mathbf{A}} + \hat{\mathbf{A}} \cdot \hat{\mathbf{p}}) + \frac{e^2 \hat{\mathbf{A}}^2}{2m_e} + H_{S-O}^{\wedge} + 2\mu_B \hat{\mathbf{s}} \cdot \text{rot } \hat{\mathbf{A}}. \quad (7)$$

Podívejme se nyní na člen  $\frac{e}{2m_e} (\hat{\mathbf{p}} \cdot \hat{\mathbf{A}} + \hat{\mathbf{A}} \cdot \hat{\mathbf{p}})$ :

$\hat{\mathbf{A}}$  a  $\hat{\mathbf{p}}$  obecně nekomutují, ale platí:  $\hat{\mathbf{p}} \cdot \hat{\mathbf{A}} + \hat{\mathbf{A}} \cdot \hat{\mathbf{p}} = 2 \hat{\mathbf{A}} \cdot \hat{\mathbf{p}} + \text{div } \hat{\mathbf{A}}$

neboť:  $\hat{\mathbf{p}} \cdot \hat{\mathbf{A}} \psi \equiv \hat{\mathbf{p}} \cdot (\hat{\mathbf{A}} \psi) \sim \text{div} (\hat{\mathbf{A}} \psi) = \hat{\mathbf{A}} \cdot \text{grad } \psi + \psi \text{div } \hat{\mathbf{A}}$ .

Dále:

$$\frac{2e}{2m_e} \hat{\mathbf{A}} \cdot \hat{\mathbf{p}} = \frac{e}{m_e} \frac{\mu_0}{4\pi} \frac{(\hat{\boldsymbol{\mu}} \times \mathbf{r}) \cdot \hat{\mathbf{p}}}{r^3} = \frac{e}{m_e} \frac{\mu_0}{4\pi} \frac{\hat{\boldsymbol{\mu}} \cdot (\mathbf{r} \times \hat{\mathbf{p}})}{r^3} = \frac{e}{m_e} \frac{\mu_0}{4\pi} \frac{\hat{\boldsymbol{\mu}} \cdot \hbar \hat{\mathbf{l}}}{r^3} = \frac{\mu_0 \mu_B}{2\pi} \frac{\hat{\boldsymbol{\mu}} \cdot \hat{\mathbf{l}}}{r^3} = \frac{\mu_0 \gamma_e \hbar}{2\pi} \frac{\hat{\boldsymbol{\mu}} \cdot \hat{\mathbf{l}}}{r^3}$$

$$\mu_B \equiv \frac{e \hbar}{2m_e}, \quad \gamma_e \equiv \frac{e}{2m_e}$$

Tedy dostáváme že výše uvažovaný člen popisuje interakci jaderného momentu a orbitálního momentu elektronu.

Odhadněme nyní působení elektronového orbitálního momentu: například pro fluor máme

$$\left( \frac{1}{r^3} \right)_{2p} = \frac{8,9}{a_0^3}, \quad \text{kde } a_0 \text{ je Bohrov poloměr. Magnetické pole vytvořené elektronem na jádře}$$

$$\frac{\mu_0 \mu_B}{2\pi} \frac{\mathbf{l}}{r^3} \text{ má velikost cca 60 T. Ale v typických experimentech v pevných látkách a}$$

molekulách se obvykle nepozorují tak velká pole daná elektronovými orbitálními momenty. Příčinou jsou uzavřené slupky a elektrony zúčastňující se vazeb – příspěvky se vzájemně kompenzují. Dále u paramagnetických iontů je příčinou tzv. zamrznání orbitálního momentu, tj. základní stav iontu v krystalovém poli (poli okolních nábojů) v prvním přiblížení již není vlastním stavem  $\hat{l}_z$ , ale jejich lineární kombinací, která má  $\langle \hat{l}_z \rangle = 0$  (toto však neplatí pro ionty vzácných zemin – částečně obsazená slupka 4f je odstíněná vnějšími elektrony – okolí ji ovlivní méně).

Dále se podívejme na člen  $2\mu_B \hat{\mathbf{s}} \cdot \text{rot } \hat{\mathbf{A}}$ :

Zdlouhavou úpravou při níž se použijí jednak identity pro pro diferenciální úpravy a jednak elektronové vlnové funkce atom  $\psi \sim r^l$  kolem 0:  $\Delta \left( \frac{1}{r} \right) = -4\pi \delta(0)$ , dostaneme spolu s

orbitálním členem hamiltonián hyperjemné interakce:

$$\hat{H}_{hf} = \frac{\mu_0}{2\pi} \gamma_e \gamma_I \hbar^2 \hat{\mathbf{I}} \cdot \left[ \frac{\mathbf{I}}{r^3} + \frac{1}{r^3} \left( \frac{3\mathbf{r}(\hat{\mathbf{s}} \cdot \mathbf{r})}{r^2} - \hat{\mathbf{s}} \right) + \frac{8}{3} \pi \hat{\mathbf{s}} \delta(r) \right]. \quad (8)$$

Význam jednotlivých členů je: Orbitální člen + Dipól-dipólová interakce magnetických momentů (spin elektronu - jaderný spin) + Fermiho kontaktní interakce (pro elektrony s nenulovou pravděpodobností výskytu v místě jádra).

Efektivní magnetické pole na jádře:

$$\hat{B}_{hf} = -\frac{\mu_0}{2\pi} \gamma_e \hbar \left[ \frac{\mathbf{I}}{r^3} + \frac{1}{r^3} \left( \frac{3\mathbf{r}(\hat{\mathbf{s}} \cdot \mathbf{r})}{r^2} - \hat{\mathbf{s}} \right) + \frac{8}{3} \pi \hat{\mathbf{s}} \delta(r) \right]. \quad (9)$$

Možná zobecnění:

- 1) více elektronů ... superpozice jednoelektronových příspěvků, vzájemná elektrostatická interakce
- 2) jiné než atomové vlnové funkce -  $\psi(\mathbf{r})$  pomocí rozvoje (kulové funkce centrované na daném jádře, oddělit nulový člen)

Je-li výsledný (elektronový) orbitální moment atomu  $L_z=0$ , resp.  $\langle L_z \rangle=0$ , pak

$$\hat{H}_{hf} = \hat{\mathbf{I}} A \hat{\mathbf{S}}, \quad (10)$$

kde  $\hat{\mathbf{S}}$  je spin atomu (elektronový) a  $A$  je tenzor hyperjemné interakce.

## **Soustava elektronů a jader ve vnějším poli**

Uvažujme soustavu jader a elektronů. **Jádra** označme indexem  $\mathbf{k}$  a **elektrony** indexem  $i$ .

Oproti předchozímu případu dostáváme následující změny:

- Zeemanovská interakce jaderných magnetických momentů v externím poli:

$$\hat{Z}_I = -\sum_k \gamma_k \hbar \hat{\mathbf{I}}_k \mathbf{B}_0 \equiv -\sum_k \hat{\boldsymbol{\mu}}_k \mathbf{B}_0 \quad (11)$$

- Vektorový potenciál pro  $i$ -tý elektron:

$$\mathbf{A}_i = \mathbf{A}_{i0} + \mathbf{A}_{ik}, \quad (12)$$

kde  $\mathbf{A}_{i0} = \mathbf{B}_0 \times \frac{\mathbf{r}^{(i)}}{2}$  je dán vnějším polem a představuje působení vnějšího pole na  $i$ -tý elektron. A

$\mathbf{A}_{ik} = \frac{\mu_0}{4\pi} \frac{\boldsymbol{\mu}_k \times \mathbf{r}^{(ik)}}{(r^{(ik)})^3}$  představuje působení mezi  $k$ -tým jaderným momentem a  $i$ -tým elektronem a  $\mathbf{r}^{(ik)}$  je poloha elektronu vůči jádru.

Hamiltonián je potom tedy roven:

$$\hat{H} = \frac{1}{2m_e} \sum_i (\hat{\mathbf{p}}_i + e \hat{\mathbf{A}}_i)^2 + V + H_{S-O} + 2\mu_B \sum_i \hat{\mathbf{s}}_i \cdot \text{rot } \hat{\mathbf{A}}_i - \sum_k \hat{\boldsymbol{\mu}}_k \cdot \hat{\mathbf{B}}_0 . \quad (13)$$

Sledujme nyní členy popisující magnetické interakce a obsahující operátory jaderných magnetických momentů (jaderných spinů):

- **Elektronové a jaderné magnetické momenty v externím poli – zeemanovské členy:**

$$\hat{Z}_I = - \sum_k \hat{\boldsymbol{\mu}}_k \cdot \mathbf{B}_0 \quad \dots \text{ jaderný magnetický moment v externím poli} \quad (14)$$

$$\hat{Z}_S = -2\mu_B \sum_i \hat{\mathbf{s}}_i \cdot \mathbf{B}_0 \quad \dots \text{ elektronový spin} \quad (15)$$

$$\hat{Z}_I = \frac{e}{m_e} \sum_i \hat{\mathbf{p}}_i \cdot \hat{\mathbf{A}}_{i0} = \mu_B \mathbf{B}_0 \sum_i \hat{\mathbf{l}}_{i0} \quad \dots \text{ elektronový orbitální moment} \quad (16)$$

V případě diamagnetických látek se členy  $\hat{Z}_S$  a  $\hat{Z}_I$  v 1. řádu poruchového počtu neuplatní – v základním stavu je výsledný elektronový spin i orbitální moment nulový. (Podobně i v případě „zamrzlého“ orbitálního momentu u paramagnetik se  $\hat{Z}_I$  v 1. řádu neuplatní.)

- **Příspěvek  $\frac{e^2}{2m_e} \hat{\mathbf{A}}_{i0}$ :**

Tento příspěvek je kvadratický v  $B_0$  a pro NMR je nevýznamný – nezávisí na spinových operátorech.

- **Magnetická interakce jader a elektronů – hyperjemná**

$$\hat{O}_1 = 2\mu_B \sum_k \sum_i \hat{\mathbf{p}}_i \cdot \hat{\mathbf{A}}_{ik} = \frac{2\mu_B \mu_0}{4\pi} \sum_k \sum_i \frac{\hat{\boldsymbol{\mu}}_k \cdot \hat{\mathbf{l}}_{ik}}{(r^{(ik)})^3}, \quad (17)$$

kde  $\hat{\mathbf{l}}_{ik} = \frac{1}{\hbar} \mathbf{r}^{(ik)} \times \hat{\mathbf{p}}_i$ .

$$\hat{S}_1 = \frac{2\mu_B \mu_0}{4\pi} \sum_k \sum_i \frac{1}{(r^{(ik)})^3} \left( \frac{3(\hat{\mathbf{s}}_i \cdot \mathbf{r}^{(ik)})(\hat{\boldsymbol{\mu}}_k \cdot \mathbf{r}^{(ik)})}{(r^{(ik0)})^2} - \hat{\mathbf{s}}_i \cdot \hat{\boldsymbol{\mu}}_k \right) \quad (18)$$

$$\hat{S}_1 = \frac{\mu_0}{4\pi} \frac{16\pi\mu_B}{3} \sum_k \sum_i \hat{\mathbf{s}}_i \cdot \hat{\boldsymbol{\mu}}_k \delta(r^{(ik)}) \quad (19)$$

$$(2\mu_B = \gamma_e \hbar, \hat{\boldsymbol{\mu}}_k = \gamma_k \hbar \hat{\mathbf{I}}_k).$$

Pro diamagnetické látky se tyto členy v 1. řádu poruchového počtu opět neuplatní.

- **Nové členy** (které se v 1. řádu uplatní):
  - interakce jaderného magnetického momentu a elektronových magnetických momentů vyvolaná působením externího magnetického pole a pole jiných magnetických momentů (např. ostatních jader) na elektronový systém (polarizace elektronového systému)

- dva bilineární členy:

- ◆ člen bilineární ve složkách  $\boldsymbol{\mu}_k, \hat{\mathbf{B}}_0$ , tj.  $\hat{\mathbf{I}}_k, \hat{\mathbf{B}}_0$ :

$$\hat{O}_2 = \frac{e^2}{m_e} \sum_k \sum_i \hat{\mathbf{A}}_{i0} \cdot \hat{\mathbf{A}}_{ik} = \frac{e^2}{m_e} \sum_k \sum_i \frac{\mathbf{B}_0 \times \mathbf{r}^{(i)}}{2} \frac{\mu_0}{4\pi} \frac{\hat{\boldsymbol{\mu}}_k \times \mathbf{r}^{(ik)}}{(r^{(ik)})^3}. \quad (20)$$

Tento člen představuje interakci mezi jadernými magnetickými momenty a magnetickým polem proudů (el.) vyvolaných Larmorovou precesí elektronů ve vnějším magnetickém poli. Dochází k posunu rezonanční frekvence z hodnoty  $\gamma_k B_0$  (**stínění, chemický posuv**).

- ◆ člen bilineární ve složkách  $\boldsymbol{\mu}_k, \boldsymbol{\mu}_{k'}$ , tj.  $\hat{\mathbf{I}}_k, \hat{\mathbf{I}}_{k'}$

$$\hat{O}_3 = \frac{e^2}{2m_e} \sum_i \sum_k \sum_{k'} \hat{\mathbf{A}}_{ik} \cdot \hat{\mathbf{A}}_{ik'} = \frac{e^2}{2m_e} \frac{\mu_0}{4\pi} \sum_i \sum_k \sum_{k'} \frac{\hat{\boldsymbol{\mu}}_k \times \mathbf{r}_{ik}}{r_{ik}^3} \frac{\hat{\boldsymbol{\mu}}_{k'} \times \mathbf{r}_{ik'}}{r_{ik'}^3}. \quad (21)$$

Tento člen představuje vazbu mezi dvěma jadernými magnetickými momenty  $\boldsymbol{\mu}_k, \boldsymbol{\mu}_{k'}$ , zprostředkovanou elektrony (nepřímá interakce mezi jadernými spiny), (**nepřímá dipól-dipólová interakce, J-vazba**).

## Chemický posun

$\hat{O}_2$  pro jedno jádro (tedy bez interakce přes k):

$$\begin{aligned} \hat{O}_2 &= \frac{\mu_0}{4\pi} \frac{e^2}{2m_e} \sum_i (\mathbf{B}_0 \times \mathbf{r}^{(i)}) \cdot (\hat{\boldsymbol{\mu}} \times \mathbf{r}^{(i)}) \frac{1}{(r^{(i)})^3} = \frac{\mu_0}{4\pi} \frac{e^2}{2m_e} \gamma \hbar \sum_i (\mathbf{B}_0 \times \mathbf{r}^{(i)}) \cdot (\hat{\mathbf{I}} \times \mathbf{r}^{(i)}) \frac{1}{(r^{(i)})^3} = \\ &= \frac{\mu_0}{4\pi} \frac{e^2}{2m_e} \gamma \hbar \sum_i \left( -(\mathbf{B}_0 \cdot \mathbf{r}^{(i)}) (\mathbf{r}^{(i)} \cdot \hat{\mathbf{I}}) + (\mathbf{B}_0 \cdot \hat{\mathbf{I}}) (\mathbf{r}^{(i)} \cdot \mathbf{r}^{(i)}) \right) \frac{1}{(r^{(i)})^3} \end{aligned} \quad (22)$$

Definujme tenzor  $\vec{\sigma}_d$ , tak aby

$$\langle \psi | \hat{O}_2 | \psi \rangle = \mathbf{B}_0 \cdot \vec{\sigma}_d \boldsymbol{\mu}, \quad (23)$$

kde  $\psi$  je elektronová vlnová funkce v základním stavu.

Tedy  $\vec{\sigma}_d$  je symetrický a má složky:

$$(\vec{\sigma}_d)_{jl} = \langle \psi | -\frac{\mu_0}{4\pi} \frac{e^2}{m_e} \sum_i \frac{1}{(r^{(i)})^3} (x_j^{(i)} x_l^{(i)} - (r^{(i)})^2 \delta_{jl}) | \psi \rangle. \quad (24)$$

Tenzor  $\vec{\sigma}_d$  nazýváme tenzorem diamagnetického stínění.

Sdružení s  $\hat{Z}_I$  dostaneme v hamiltoniánu

$$\hat{Z}_I \rightarrow -\gamma \hbar \hat{\mathbf{I}} (1 - \vec{\sigma}_d) \mathbf{B}_0. \quad (25)$$

V **kapalinách** se projeví rychlé izotropní rotace molekul. *Nediagonální* členy  $\vec{\sigma}_d$  jsou antisymetrické v souřadnicích a jejich časové středování dá 0. Dále při rotaci souřadného systému se obecně zachovává stopa, neboť stopa je invariant tenzoru a *diagonální* členy se tedy středují k  $1/3 \text{Tr } \vec{\sigma}_d$ .

Dosažením dostaneme:

$$\text{Tr } \vec{\sigma}_d = \frac{\mu_0}{4\pi} \frac{e^2}{m_e} \sum_i \frac{1}{r^{(i)}}. \quad (26)$$

Definujme skalární veličinu  $\sigma_d$ :

$$\sigma_d = \frac{1}{3} \text{Tr } \vec{\sigma}_d = \frac{\mu_0}{12\pi} \frac{e^2}{m_e} \sum_i \frac{1}{r^{(i)}}. \quad (27)$$

Sdružením s  $\hat{Z}_I$  pak máme

$$\hat{Z}_I \rightarrow -\gamma \hbar \hat{I} (1 - \sigma_d) \mathbf{B}_0. \quad (28)$$

Vidíme, že skutečně jde o efekt stínění vnějšího magnetického pole, neboť  $\sigma > 0$ , tedy  $(1 - \sigma_d) B_0 < B_0$ .

Vedle tohoto diamagnetického stínění (daného  $\hat{O}_2$ ) dostaneme bilineární formu v  $\boldsymbol{\mu}$ ,  $\mathbf{B}_0$  také v 2. řádu poruchové teorie. Odtud dostaneme tzv. paramagnetické stínění popsané tenzorem  $\vec{\sigma}_p$ , resp v kapalinách ,po časovém středování vlivem rychlých rotací molekul, skalární veličinou  $\sigma_p$

$$\sigma_p = \frac{1}{3} \text{Tr } \vec{\sigma}_p. \quad (29)$$

Součtem diamagnetického a paramagnetického příspěvků dostaneme *tenzor chemického posuvu (stínění)*

$$\vec{\sigma} = \vec{\sigma}_d + \vec{\sigma}_p. \quad (30)$$

A ve spinovém hamiltoniánu se objeví člen  $-\gamma \hbar \hat{I} (1 - \vec{\sigma}) \mathbf{B}_0$ .

Pro kapalinu dostaneme *chemický posuv (konstantu stínění)*:

$$\sigma = \sigma_d + \sigma_p. \quad (31)$$

A ve spinovém hamiltoniánu se objeví člen  $-\gamma \hbar \hat{I} (1 - \sigma) \mathbf{B}_0$ .

Rezonanční frekvence jsou posunuty. Speciálně v kapalinách na hodnotu  $\gamma(1 - \sigma) B_0$ . Frekvenční posuv je úměrný externímu poli  $B_0$ .

Hodnoty chemických posuvů jsou citlivé na chemické vazby v okolí atomu s rezonujícím jádrem, závisí na teplotě, pH, rozpouštědle.

### Chemický posuv v monokrystalech

Tenzor  $\vec{\sigma}$  je symetrický a tedy ho lze diagonalizovat. Hlavní osy tenzoru  $\mathbf{i}_\sigma$ ,  $\mathbf{j}_\sigma$ ,  $\mathbf{k}_\sigma$  jsou definované vzhledem ke krystalu. Hlavní hodnoty tenzoru označme  $\sigma_{xx}$ ,  $\sigma_{yy}$ ,  $\sigma_{zz}$ . Je třeba si uvědomit, že

pole  $\mathbf{B}_0$  nemusí ležet v hlavní ose tenzoru  $\vec{\sigma}$ . Proto vektorem  $\mathbf{k}$  označíme směr pole  $B_0$ :  $\mathbf{B}_0 = B_0 \mathbf{k}$ , dále zavedeme  $\varphi$ ,  $\theta$  jako souřadnice  $\mathbf{k}$  v systému hlavních os  $\vec{\sigma}$  a označíme:

$$\begin{aligned}\alpha_x &= \mathbf{k} \cdot \mathbf{i}_\sigma = \sin \theta \cos \varphi \\ \alpha_y &= \mathbf{k} \cdot \mathbf{j}_\sigma = \sin \theta \sin \varphi \\ \alpha_z &= \mathbf{k} \cdot \mathbf{k}_\sigma = \cos \theta\end{aligned}\quad (32)$$

Spinový hamiltonián:

$$\hat{H}_S = -\gamma \hbar B_0 \hat{I}_z + \gamma \hbar B_0 \mathbf{k} \vec{\sigma} \hat{I} \quad (33)$$

Platí, že Zeemanovská interakce  $\gg$  chemický posuv. Proto budeme postupovat poruchovým počtem s použitím aproximace energetických hladin v 1. řádu – uvážíme pouze část poruchy komutující s hamiltoniánem Zeemanovské interakce (pro 1. řád je důležitá jen komutující část):

$$\hat{H}_S = -\gamma \hbar B_0 \hat{I}_z + \gamma \hbar B_0 \hat{I}_z (\alpha_x^2 \sigma_{xx} + \alpha_y^2 \sigma_{yy} + \alpha_z^2 \sigma_{zz}) \quad (34)$$

$$\omega = \omega_0 + \omega_a \sin^2 \theta \cos^2 \varphi + \omega_b \sin^2 \theta \sin^2 \varphi + \omega_c \cos^2 \theta, \quad (35)$$

kde  $\omega_a = \gamma \hbar B_0 \sigma_{xx}$ , podobně  $\omega_b$ ,  $\omega_c$ .

Předpokládejme, že  $\sigma_{zz}$  je výrazně odlišný od  $\sigma_{xx} \approx \sigma_{yy}$ . Úpravou pomocí vztahů  $\cos^2 \varphi = \frac{1}{2}(1 + \cos 2\varphi)$ ,  $\sin^2 \varphi = \frac{1}{2}(1 - \cos 2\varphi)$  dostaneme:

$$\hat{H}_S = \gamma \hbar B_0 \hat{I}_z \left[ 1 - \frac{1}{3}(\sigma_{xx} + \sigma_{yy} + \sigma_{zz}) - \frac{1}{3}(2\sigma_{zz} - \sigma_{xx} - \sigma_{yy}) \frac{1}{2}(3 \cos^2 \theta - 1) - \frac{1}{2}(\sigma_{xx} - \sigma_{yy}) \sin^2 \theta \cos 2\varphi \right] \quad (36)$$

Označme:

$$\begin{aligned}\sigma_{L\text{ongitudal}} &\equiv \frac{1}{3}(2\sigma_{zz} - \sigma_{xx} - \sigma_{yy}) \\ \sigma_{T\text{ransversal}} &\equiv \frac{1}{2}(\sigma_{xx} - \sigma_{yy})\end{aligned}, \quad (37)$$

pak:

$$\hat{H}_S = -\gamma \hbar B_0 \hat{I}_z \left[ 1 - \frac{1}{3} \text{Tr} \vec{\sigma} + \sigma_{LO} \frac{1}{2}(3 \cos^2 \theta - 1) - \sigma_{TR} \sin^2 \theta \cos 2\varphi \right]. \quad (38)$$

### Chemický posuv v polykrystalech

Je potřeba provést superpozici všech možných orientací hlavních os  $\vec{\sigma}$  vzhledem k  $\mathbf{B}_0$  a uvážit relativní četnosti

$$\theta \quad 0 \dots \pi, \quad P(\theta) = \frac{1}{2} \sin \theta$$

$$\varphi \quad 0 \dots 2\pi, \quad P(\varphi) = \frac{1}{2\pi}.$$

### Chemický posuv v kapalinách

Rychlé rotace molekul. Izotropní geometrické členy u  $\sigma_{LO}$  i  $\sigma_{TR}$  se středují k 0, zůstává člen s  $\frac{1}{3} \text{Tr } \vec{\sigma} \equiv \sigma$ , a tedy

$$\hat{H}_S = -\gamma \hbar \hat{I}_z B_0 (1 - \sigma). \quad (39)$$

### Nepřímá interakce mezi jadernými magnetickými momenty

Podobně jako u chemického posuvu z  $\hat{O}_3$  pro dvojici jader  $k, k'$  dostaneme bilineární formu ve složkách  $\hat{I}_k, \hat{I}_{k'}$ . A spolu s opravami vyšších řádů lze dospět k tenzoru *nepřímé dipól-dipólové (spin-spinové) interakce*  $\frac{\hbar}{2} \vec{J}$  a ve spinovém hamiltoniánu dostat člen  $\hbar \hat{I}_k \vec{J} \hat{I}_{k'}$ , který je nezávislý na vnějším poli.

Z tenzoru je možno oddělit část s nulovou stopou:

$$\begin{aligned} \vec{J} &= \vec{J}' + \vec{J}'' \\ \vec{J}'' &= \frac{1}{3} \text{Tr } \vec{J} E, \\ \vec{J}' &= \vec{J} - \frac{1}{3} \text{Tr } \vec{J} E \end{aligned} \quad (40)$$

kde  $\vec{J}'$  je tzv. pseudodipólová interakce a  $\vec{J}''$  je tzv. pseudovýměnná interakce (skalární).

Speciálně v kapalinách díky rychlým molekulárním pohybům zbyde jen skalární interakce (**J-vazba**) a ve spinovém hamiltoniánu příspěvek  $\hbar \hat{I}_k J \hat{I}_{k'}$ .

### Spektroskopie NMR vysokého rozlišení v kapalinách

Pro NMR v kapalinách je důležitý rychlý, izotropní pohyb molekul, který vede k časovému středování interakcí. Po tomto středování zbyde jen stopa tenzoru popisujícího danou interakci. Ta je pro přímou dipól-dipólovou interakci nulová, pro chemický posuv označíme  $\sigma \equiv \frac{1}{3} \text{Tr } \vec{\sigma}$  a pro nepřímou dipól-dipólovou interakci (J-vazbu) zavedeme označení  $J \equiv \frac{1}{3} \text{Tr } \vec{J}$ .

Vlastní šířka jednoduché rezonanční křivky  $\frac{2}{T_2} \sim 10^{-1} s$ . Lze dosáhnout relativního rozlišení ve spektru až  $10^{-10}$  (nutná homogenita a stabilita pole téhož řádu).

Spinový hamiltonián

$$\hat{H}_{HR} = -\sum_k \gamma_k \hbar B_0 (1 - \sigma_k) \hat{I}_z^k + \sum_{k < k'} \hbar J_{k,k'} \hat{I}^k \hat{I}^{k'}, \quad (40)$$



zahrnuje Zeemanovskou interakci, chemický posuv a J-vazbu. indexy  $k$ ,  $k'$  značí jádra.

## Chemický posuv

- Závisí na rozložení elektronové hustoty kolem jádra.
- Pro jádra izotopů s větším počtem elektronů je větší interval možných chemických posunů.
- Udává se vzhledem ke zvolenému standardu pro daný izotop jako hodnota  $\delta$  (toto se dělá proto, že  $\sigma$  je malé oproti jedničce a neznáme dostatečně přesně hodnotu  $B_0$ ):

$$\delta = \frac{\omega - \omega_{\text{standardu}}}{\omega_{\text{standardu}}} \cdot 10^6 = \frac{\sigma_{\text{standardu}} - \sigma}{1 - \sigma_{\text{standardu}}} \cdot 10^6. \quad (41)$$

Protože  $1 \gg \sigma_{\text{standardu}}$  je

$$\delta = (\sigma_{\text{standardu}} - \sigma) \cdot 10^6. \quad (42)$$

$\delta$  se udává v bezrozměrných jednotkách ppm.

Standard:

- rozpustný v běžně používaných rozpouštědlech
- stálý
- nesmí interagovat
- malá závislost jeho chemického posuvu na teplotě, koncentraci, ...
- jeho čára ve spektru je singlet
- nepřekrývá rezonanční křivky měřených látek

Obvyklý standard je tetrametylsilan (TMS)  $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$ , je použitelný pro spektra jader  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{29}\text{Si}$ .

Používají se i jiné standardy. Orientačně lze využít například známé polohy čar rozpouštědla (pro  $^1\text{H}$  je rozpouštědlo často deuterované, ale bývá přítomný zbytkový signál  $^1\text{H}$ ), nebo lze škálu odvodit z rezonance  $^1\text{D}$  (lock) v závislosti na chemikálii obsahující tento izotop a rozpouštědlo.

Poznámka: Ve spektroskopii NMR vysokého rozlišení je zvykem frekvenční osu spekter škálovat buď v  $\delta$  (ppm), nebo ve frekvenčních rozdílech (Hz) mezi rezonancí studované čáry a standardu. V obojím případě bývá orientace této osy taková, že vynášené hodnoty rostou směrem doleva. To vzniklo zřejmě historicky, aby spektra nebyla na pohled pravolevě převrácena oproti spektrům v minulosti měřeným kontinuální metodou při pevné frekvenci a proměnném vnějším poli, kdy na vodorovné ose bylo vynášeno magnetické pole zleva doprava od menších hodnot k větším. Tedy více vpravo jsou rezonanční čáry více stíněných jader (dříve při pevné frekvenci bylo na jejich rezonanci potřeba větší pole, dnes při konstantním vnějším poli rezonují na menší frekvenci). V jiných oborech spektroskopie NMR, méně spjatých s chemií a biologií taková konvence není.

## Chemické posuvy – experimentální data

<sup>1</sup> H	δ ... 20 až -3 ppm	CH <sub>4</sub>	0,23
		CH <sub>3</sub> -X,	viz tabulka
		Y-CH <sub>2</sub> -X	
		etylen	
		CH <sub>2</sub> =CH <sub>2</sub>	5,28
		cyklické uhlovodíky	
		cyklopropan	0,22
		cyklobutan	1,96
		cyklopentan	1,51
		cyklohexan	1,43
		cykloheptan	1,53
		benzen	7,27

<sup>13</sup>C δ ... 250 až -10 ppm

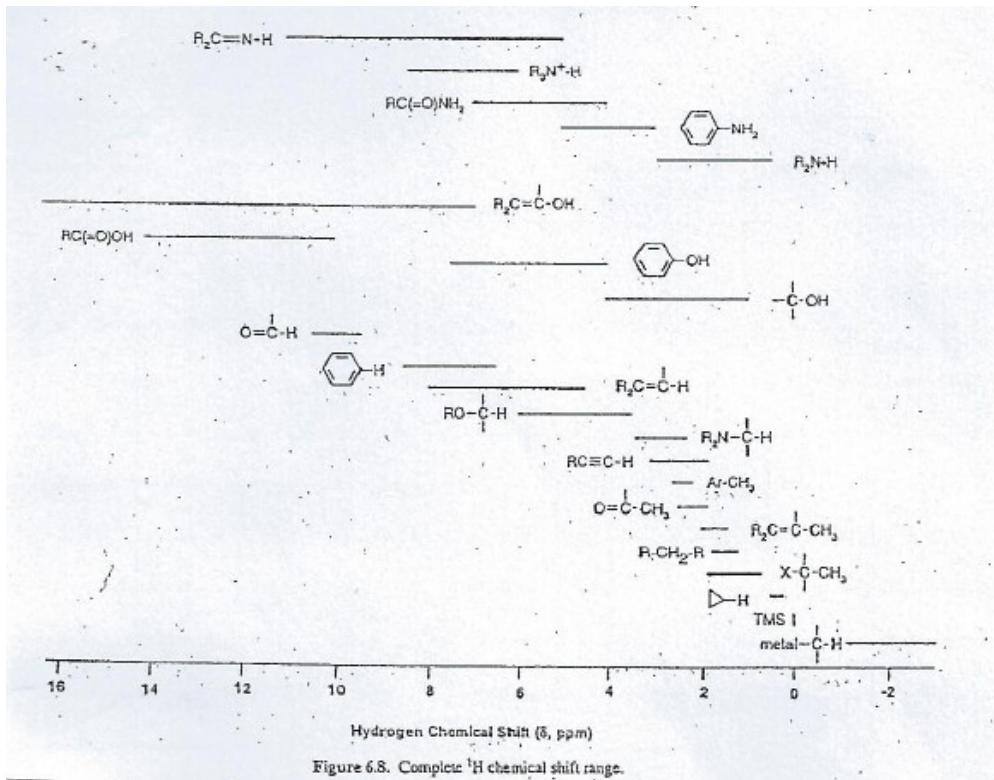
<sup>31</sup>P δ ... 600 až -300 ppm

<sup>14</sup>N δ ... 800 až -100 ppm

Tabulky uvedené v knize  
 Roger S. Macomber,  
 A Complete Introduction to Modern NMR  
 Spectroscopy, J. Wiley & Sons 1997

Table 1. 2. Chemical shift regions of <sup>1</sup>H and <sup>13</sup>C resonance lines for different groups in molecules.

<sup>1</sup> H resonance	δ, ppm	<sup>13</sup> C resonance	δ, ppm
CH <sub>3</sub> -	0.8 - 4.3	> C <	- 5 - + 55
- CH <sub>2</sub> -	1.1 - 4.7	= C <	100 - 150
- CH <	1.4 - 5.3	= C -	65 - 90
= CH <sub>2</sub>	4.0 - 6.5	Aromatic carbons	110 - 150
≡ CH <sub>3</sub>	2.3 - 2.9	Carbonyl carbons (aldehydes)	185 - 205
Aromatic protons	6.5 - 8.3	Carbonyl carbons (esters)	155 - 185
Aldehyde protons	9.0 - 10.5	Carbonyl carbons (ketons)	175 - 225
NH (amines)	1.0 - 2.4	> C <N<	30 - 70
NH (amides)	5.0 - 8.0	> C <O<	40 - 85
OH (alcohols)	0.5 - 4.5	> C <S<	10 - 70
OH (phenols)	4.5 - 9.0		
OH (acids)	9.0 - 20		



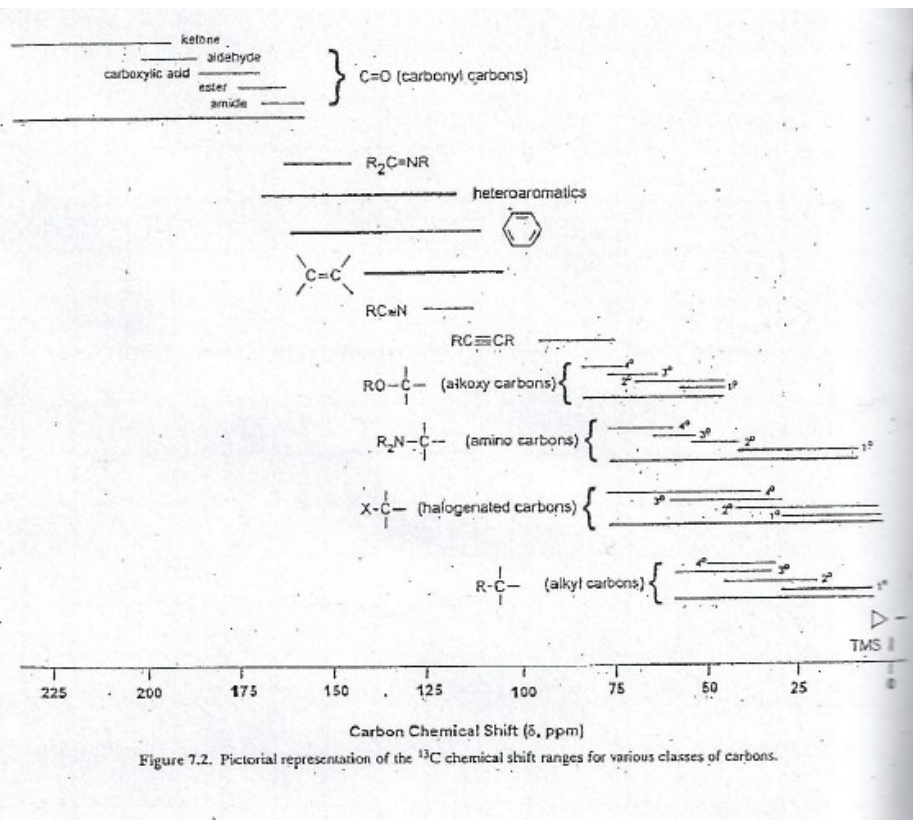


TABLE 6.5 Aromatic Substituent Parameters ( $\Delta\delta_{\text{X}}$ , ppm)<sup>a</sup>

	$H_{\text{ortho}}$	$H_{\text{meta}}$	$H_{\text{para}}$	X	$H_{\text{ortho}}$	$H_{\text{meta}}$	$H_{\text{para}}$
$\text{H}_3$	-0.17	-0.09	-0.18	-J	0.40	-0.26	-0.03
$\text{H}_2\text{CH}_3$	-0.15	-0.06	-0.18	-OH	-0.50	-0.14	-0.4
$\text{H}(\text{CH}_3)_2$	-0.14	-0.09	-0.18	-OR	-0.27	-0.08	-0.27
$(\text{CH}_3)_3$	0.01	-0.10	-0.24	$-\text{OC}(=\text{O})\text{R}$	-0.22	0	0
$\text{H}=\text{CH}_2$	0	0	0	$-\text{OSO}_2\text{Ar}$	-0.26	-0.05	0
$\equiv\text{CH}$	0.20	0	0	$-\text{C}(=\text{O})\text{H}$	0.58	0.21	0.27
$\text{I}$	0.18	0	0.08	$-\text{C}(=\text{O})\text{R}$	0.64	0.09	0.3
$\text{F}_3$	0.25	0.25	0.25	$-\text{C}(=\text{O})\text{OH}$	0.8	0.14	0.20
$\text{H}_2\text{Cl}$	0	0.01	0	$-\text{C}(=\text{O})\text{OR}$	0.74	0.07	0.20
$\text{HCl}_2$	0.10	0.06	0.10	$-\text{C}(=\text{O})\text{Cl}$	0.83	0.16	0.3
$\text{Cl}_3$	0.8	0.2	0.2	$-\text{C}\equiv\text{N}$	0.27	0.11	0.3
$\text{H}_2\text{OH}$	-0.10	-0.10	-0.10	$-\text{NH}_2$	-0.75	-0.24	-0.63
$\text{H}_2\text{OR}$	0	0	0	$-\text{NR}_2$	-0.60	-0.10	-0.62
$\text{H}_2\text{NH}_2$	0.0	0.0	0.0	$-\text{NHC}(=\text{O})\text{R}$	0.23		
$\text{t}$	-0.03	0	0	$-\text{N}^+\text{H}_3$	0.63	0.25	0.25
	-0.30	-0.02	-0.22	$-\text{NO}_2$	0.95	0.17	0.33
	0.02	-0.06	-0.04	$-\text{N}=\text{C}=\text{O}$	-0.20	-0.20	-0.20
	-0.22	-0.13	-0.03				

## J-vazba

- Konstanty  $J$  jsou nezávislé na vnějším poli.
- Uvádějí se v jednotkách frekvence (Hz).
- Dosah interakce i přes několik chemických vazeb.

Označení: indexy vlevo nahoře ... počet vazeb

indexy vlevo dole ... jádra mezi kterými daná interakce nastává

## J-vazba – experimentální data

$^1J_{CH} \dots ^{13}C-H$

$sp^3 \dots$	$\sim 125 \text{ Hz}$	vliv substituentů
$sp^2 \dots$	$\sim 170 \text{ Hz}$	
$sp \dots$	$\sim 250 \text{ Hz}$	

závislost na podílu s- orb.

$^2J_{HH} \dots H-C-H$  (geminální interakce)

$sp^3$ (metan) ...	12,4 Hz
$sp^2$ (etylen) ...	2,5 Hz

závisí:

- na podílu s- orb.,
- na úhlu vazby,
- na počtu přilehlých  $\pi$  vazeb,
- na orientaci p-orbitalu sousedního  $sp^2$  uhlíku vůči vodíkům  $CH_2$  skupiny

Pozn. Záměna sousedního H  $\rightarrow$  D ...  
 $J$  se změnil v poměru  $\gamma$  faktorů

$^2J_{CH} \dots ^{13}C-C-H$

$^2J_{CH} \sim 4,5 \text{ Hz}$

$^3J_{HH} \dots H-C-C-H$  (vicinální interakce)

- $CH_2-CH_2-$	$^3J_{HH} \dots$	6 - 8 Hz
cyklopropany cis		7 - 12,6 Hz
trans		4 - 9,6 Hz
cyklohexany a,a		8 - 14 Hz
a,e		2 - 7 Hz
e,e		3 - 4 Hz
-CH=CH-	cis	6 - 10 Hz
trans		12 - 18 Hz

- nepříliš závislá na hybridizaci uhlíků,  
závisí na diedrálním úhlu  $\phi$

Karplusova rovnice

$$J(\phi) = A + B \cos \phi + C \cos 2\phi$$

$A \sim 7, B \sim -1, C \sim 5 \text{ Hz}$

úhlech vazeb na uhlících  
délce vazby C-C  
substituentech

Využití pro konformační analýzu molekul.

4 a více vazeb

- interakce dalekého dosahu

substituované benzeny	$J_{HH}$ (Hz)	$J_{FH}$ (Hz)
orto	6-10	6-10
meta	1-3	4-8
para	0-1	0-3

12-20      0-3,5

HC-CH      HC=CH      HC≡CH      C=C(C)C

2-9      8-14      11-18      4-10

C=C(C)C      HC-C(=O)H      HC≡C-CH      HC-C≡C-H

10-13      3-7      1-3      2-3

c1ccccc1      C1CC2CC1CC2      C1CCC(CC1)C

$J_o = 7-10$        $J_{aa} = 10-13$   
 $J_m = 2-3$        $J_{ae} = 2-5$   
 $J_p = 0,1-1$        $J_{ee} = 2-5$

(Güthner, NMR Spectroscopy,  
J. Wiley and Sons, 1994)

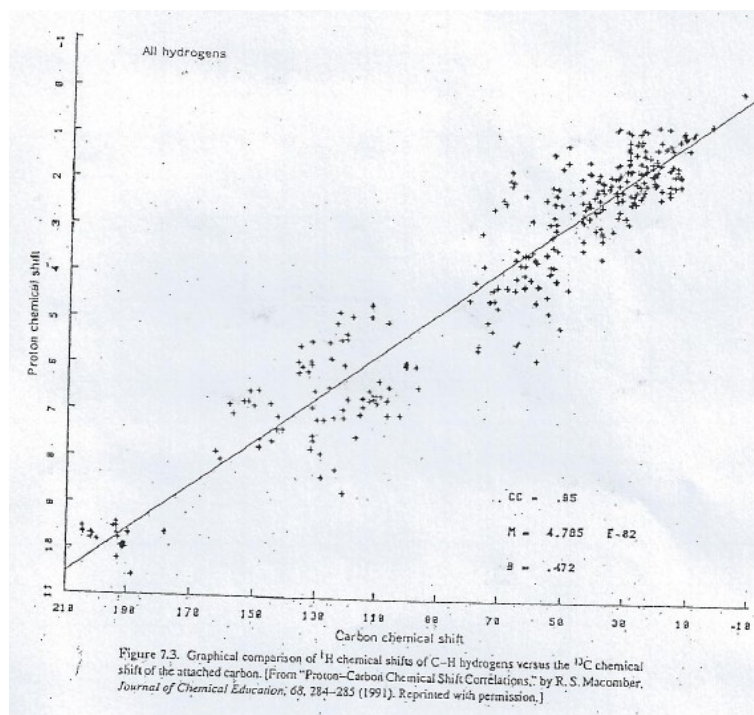


TABLE 6.2  $^1\text{H}$  Substituent Parameters ( $\Delta\delta_{\text{H-X}}$ , ppm) for Substituents on Tetrahedral Carbons\*

Group X <sup>b</sup>	$\Delta\delta_{\text{H-X}}$	$\Delta\delta_{\text{C-X}}$	Group X <sup>b</sup>	$\Delta\delta_{\text{H-X}}$	$\Delta\delta_{\text{C-X}}$
-R	0.62	0.01	-SF <sub>3</sub>	2.27	
-CF <sub>3</sub>	1.2		-S(=O) <sub>2</sub> R	2.37	
-CH=C(R/H) <sub>2</sub>	1.37	0.15	-Br	2.47	0.95
-C≡C(R/H)	1.50	0.35	-SC≡N	2.47	
-C(=O)OR	1.77	0.33	-N=CR <sub>2</sub>	2.67	
-C(=O)N(R/H) <sub>2</sub>	1.77	0.25	-N(R/H) <sub>3</sub>	2.72	0.55
-C(=O)OH	1.87	0.33	-NHC(=O)R	2.72	0.25
-S(R/H)	1.87	0.43	-SO <sub>2</sub> (R/H)	2.77	
-C(=O)R	1.87	0.20	-Cl	2.80	0.70
-C≡N	1.92	0.43	-O(R/H)	2.97	0.35
-I	1.94	0.90	-P <sup>+</sup> Cl <sub>3</sub>	3.07	
-C(=O)H	1.97	0.25	-N=C=S	3.17	
-NR <sub>2</sub>	2.00	0.20	-OC(=O)(R/H)	3.40	0.45
-Ph	2.00	0.33	-OSO <sub>2</sub> R	3.47	
-PR <sub>3</sub> -P(=O)R <sub>2</sub>	2.00		-OPh	3.60	0.45
-C(=O)Ph	2.17	0.33	-OC(=O)Ph	3.60	0.80
-SSR	2.17		-NO <sub>2</sub>	3.82	0.75
-NH <sub>2</sub>	2.27		-F	4.00	0.70

TABLE 6.4 Substituent Parameters ( $\Delta\delta_{\text{H}}$ , ppm) for Vinyl Hydrogen Chemical Shifts\*

-X			
	$\Delta\delta_{\text{gem}}$	$\Delta\delta_{\text{trans}}$	$\Delta\delta_{\text{gem}}$
-C≡N	0.23	0.78	0.58
-R (alkyl)	0.44	-0.26	-0.29
-C≡CR	0.50	0.35	0.10
-CH <sub>2</sub> SR	0.53	-0.15	-0.15
-CH <sub>2</sub> NR <sub>2</sub>	0.66	-0.05	-0.23
-CH <sub>2</sub> OR	0.67	-0.02	-0.07
-CH <sub>3</sub>	0.67	-0.02	-0.07
-NR <sub>2</sub>	0.69 (2.30)	-1.19 (-0.73)	-1.31 (-0.81)
-Cycloalkenyl <sup>b</sup>	0.71	-0.33	-0.30
-CH <sub>2</sub> Cl	0.72	0.12	0.07
-CH <sub>2</sub> Br	0.72	0.12	0.07
-C(=O)OR	0.84 (0.68)	1.15 (1.02)	0.56 (0.33)
-CH=CH <sub>2</sub>	0.98 (1.26)	-0.04 (0.08)	-0.21 (-0.01)
-C(=O)OH	1.00 (0.69)	1.35 (0.97)	0.74 (0.39)
-Cl	1.00	0.19	0.03
-SR	1.00	-0.24	-0.04
-C(=O)H	1.03	0.97	1.21
-Br	1.04	0.40	0.55
-C(=O)R	1.10 (1.06)	1.13 (1.01)	0.81 (0.95)
-C(=O)Cl	1.10	1.41	0.99
-OR	1.12 (1.14)	-1.06 (-0.65)	-1.28 (-1.05)
-Ph	1.35	0.37	-0.10
-C(=O)NR <sub>2</sub>	1.37	0.93	0.35
-SO <sub>2</sub> R	1.58	1.15	0.95
-OC(=O)R	2.09	-0.40	-0.67

Table 8.2  $^1\text{H}$  and  $^{13}\text{C}$  Data for Common NMR Solvents<sup>a</sup>

Compound	Structure	$^1\text{H}$ $\delta^b$	$^{13}\text{C}$ $\delta$	$^1\text{H}$ $\delta$ ( $\text{H}_2\text{O}^c$ )
Acetic acid- $\text{D}_2$	$\text{H}_3\text{CCO}_2\text{H}$	2.03 (s), 11.59	20.0 (7), 178.4	11.59 <sup>d</sup>
Acetone- $\text{D}_6$	$\text{D}_3\text{CC}(=\text{O})\text{CD}_3$	2.05 (s)	20.8 (7), 206.2	-2.85
Acetonitrile- $\text{D}_3$	$\text{D}_3\text{CCN}$	1.94 (s)	1.24 (7), 118.1	2.16
Benzene- $\text{D}_6$	Example 4.3 <sup>e</sup>	7.15	128.0 (3)	0.5
Carbon tetrachloride	$\text{CCl}_4$		97	
Chloroform- $\text{D}$	$\text{CDCl}_3$	7.24	77.0 (3)	1.54
Cyclohexane- $\text{D}_{12}$	Example 6.10 <sup>e</sup>	1.38	26.4 (5)	
Diethyl ether- $\text{D}_{10}$	$\text{C}_2\text{D}_5\text{-O-C}_2\text{D}_5$	1.07 (m), 3.34 (m)	13.4 (7), 64.3 (5)	
Dimethyl formamide- $\text{D}_7$	$\text{DC}(=\text{O})\text{N}(\text{CD}_3)_2$	2.74 (s), 2.91 (s), 8.02	30.1 (7), 35.2 (7), 162.7 (3)	3.48
Dimethyl sulfoxide- $\text{D}_6$	$\text{D}_2\text{CS}(=\text{O})\text{CD}_3$	2.50 (s)	39.4 (7)	3.32
Dioxane- $\text{D}_8$	Example 7.5 <sup>e</sup>	3.53 (m)	66.5 (5)	2.43
Ethanol- $\text{D}_4$	$\text{D}_2\text{CCD}_2\text{OD}$	1.1 (br), 3.55 (br), 5.26	17.2 (7), 56.8 (5)	5.26 <sup>d</sup>
Hexamethyl phosphoramide- $\text{D}_{18}$	$\text{O}=\text{P}(\text{N}(\text{CD}_3)_2)_3$	2.53 (2 x 5)	35.8 (7 x 2)	
Methanol- $\text{D}_4$	$\text{D}_2\text{COD}$	3.30 (s), 4.84	59.05 (7)	4.84 <sup>d</sup>
Methylene chloride- $\text{D}_2$	$\text{CD}_2\text{Cl}_2$	5.31 (3)	53.8 (5)	1.52
Nitromethane- $\text{D}_3$	$\text{D}_2\text{CNO}_2$	4.33 (s)	62.8 (7)	
Pyridine- $\text{D}_5$	Section 6.5 <sup>e</sup>	7.20, 7.57, 8.73	123.4 (3), 135.4 (3), 149.8 (3)	4.96
Tetrahydrofuran- $\text{D}_4$	Section 7.3 <sup>e</sup>	1.72 (br), 3.57 (br)	25.3 (5), 67.4 (5)	2.23
Toluene- $\text{D}_8$	Section 3.4 <sup>e</sup>	2.08 (s), 6.97 (m), 7.01 (m), 7.09 (m)	20.4 (7), 125.1 (3), 149.8 (3), 128.9 (3), 137.5	4.96
Trifluoroacetic acid- $\text{D}$	$\text{F}_3\text{CCO}_2\text{D}$	11.50	121 (4), 164	11.50 <sup>d</sup>
Water- $\text{D}_2$	$\text{D}_2\text{O}$	4.82	—	4.82 <sup>d</sup>

<sup>a</sup> Number in parentheses is multiplicity, if > 1; br = broad, m = unresolved multiplet.

<sup>b</sup> Residual mono-rotated compound (one D replaced by H).

<sup>c</sup> Signal for adventitious water.

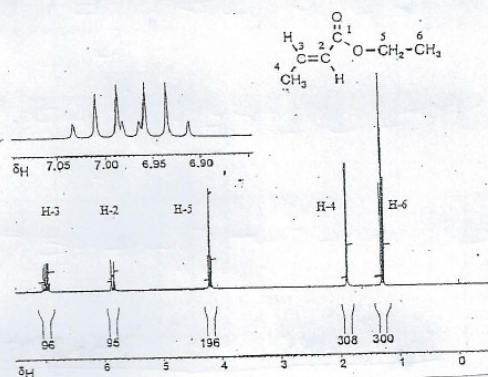
<sup>d</sup> Exchange with the OD of solvent.

<sup>e</sup> Refer to this section for the structure of the undeuterated compound.

(S. Braun et al., 150 and More Basic NMR Experiments, WILEY-VCH 1998)

Ethyl crotonate 5% v  $\text{CDCl}_3$ , spectrometr 300 MHz

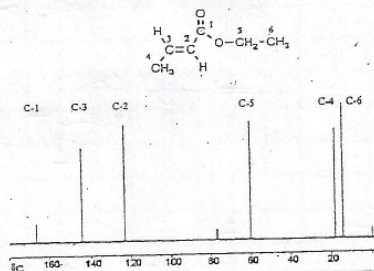
$^1\text{H}$  NMR spektrum



(S. Braun et al., 150 and More Basic NMR Experiments, WILEY-VCH 1998)

Ethyl crotonate 20% v  $\text{CDCl}_3$ , spectrometr 300 MHz

$^{13}\text{C}$  NMR spektrum, širokopásmový dekapling



Poznámky:

- Standardně měřené  $^1\text{H}$  spektrum = FID.
- Standardní  $^{13}\text{C}$  spektrum je tzv. dekaplované spektrum – viz otázka o dekaplingu. Díky tomuto postupu spektrum obsahuje jednoduché (nerozštěpené) čáry pro každou hodnotu chemického posuvu. Obecně ovšem jsou zakresleny intenzity čar, takže neodpovídají relativní četnosti jader.
- Spektra  $^{13}\text{C}$  měřená bez dekaplingu obsahují kromě jednoduchých čar (např. pro kvartérní uhličky) i čáry rozštěpené do multiplétů a mohou být proto napohled nepřehledná. Navíc mají vzhledem ke slabé intenzitě rezonance  $^{13}\text{C}$ , relativně dlouhým relaxačním dobám  $T_1$  a rozdělení intenzity čáry do multiplétů horší poměr signál / šum.

## Projevy chemického posuvu a J-vazby ve spektrech NMR kapalin

Spinový hamiltonián:

$$\hat{H}_{HR} = -\sum_k \gamma_k \hbar B_0 (1 - \sigma_k) \hat{I}_z^k + \sum_{k < k'} h J_{k,k'} \hat{I}^k \cdot \hat{I}^{k'} \quad (43)$$

Speciálně: 2 jádra, jaderné spiny  $I, S = \frac{1}{2}$  :

$$\hat{H}_{HR} = -\omega_I \hbar \hat{I}_z - \omega_S \hbar \hat{S}_z + h J \hat{I} \cdot \hat{S} = -\omega_I \hbar \hat{I}_z - \omega_S \hbar \hat{S}_z + h J \frac{1}{2} (\hat{I}^+ \hat{S}^- + \hat{I}^- \hat{S}^+ + 2 \hat{I}_z \hat{S}_z), \quad (44)$$

kde  $\omega_I = \gamma_I B_0 (1 - \sigma_I)$ ,  $\omega_S = \gamma_S B_0 (1 - \sigma_S)$  (tj. zahrnují Zeemanovskou interakci + chemický posuv).

### a) Stejná jádra, stejný chemický posuv (ekvivalentní jádra)

$$\omega_I = \omega_S = \omega_\sigma$$

Vlastní vektory  $\hat{H}_z (+ \hat{H}_\sigma)$

Vlastní hodnoty  $\hat{H}_z + \hat{H}_\sigma$

$$|1\rangle \equiv \left| \frac{1}{2}, \frac{1}{2} \right\rangle \equiv |++\rangle$$

$$-\hbar \omega_\sigma$$

$$|2\rangle \equiv \left| \frac{1}{2}, -\frac{1}{2} \right\rangle \equiv |+-\rangle$$

$$0$$

$$|3\rangle \equiv \left| -\frac{1}{2}, \frac{1}{2} \right\rangle \equiv |-+\rangle$$

$$0$$

$$|4\rangle \equiv \left| -\frac{1}{2}, -\frac{1}{2} \right\rangle \equiv |--\rangle$$

$$\hbar \omega_\sigma$$

Řešení – diagonalizací maticové reprezentace  $\hat{H}_{HR}$  v bázi vlastních vektorů  $\hat{H}_z$  :

Vlastní vektory  $\hat{H}_{HR}$

$$|1\rangle \equiv |++\rangle$$

$$|2'\rangle \equiv \frac{1}{2}(|+-\rangle + |-+\rangle)$$

$$|3'\rangle \equiv \frac{1}{2}(|+-\rangle - |-+\rangle)$$

$$|4\rangle \equiv |--\rangle$$

Vlastní hodnoty  $\hat{H}_{HR}$

$$-\hbar\omega_\sigma + \frac{1}{2}\pi\hbar J$$

$$0 + \frac{1}{2}\pi\hbar J$$

$$0 - \frac{3}{2}\pi\hbar J$$

$$\hbar\omega_\sigma + \frac{1}{2}\pi\hbar J$$

Pravděpodobnosti přechodů:

$$\langle i|\hat{I}_x + \hat{S}_x|j\rangle = \frac{1}{2}(\langle i|\hat{I}_+ + \hat{S}_+|j\rangle + \langle i|\hat{I}_- + \hat{S}_-|j\rangle). \quad (45)$$

Závěry:

- J-vazba způsobí stejný posuv energetických hladin u 1, 2', 4.
- Posuv hladiny 3' je sice jiný, ale pravděpodobnost přechodu z 3' nebo na 3' je nulová.

=> J-vazba mezi dvěma ekvivalentními jádry nevyvolá štěpení ve spektru (rezonanční frekvence zůstane  $\omega_\sigma$ ). To platí obecně i pro vyšší počet jader než dvě.

### b) případ $\omega_I \neq \omega_S$

Tento případ splňují například jádra dvou různých izotopů s nenulovým spinem, ale i stejný izotop, avšak různé chemické posuvy.

Předpokládejme  $\omega_I < \omega_S$ .

Vlastní vektory  $\hat{H}_z (+\hat{H}_\sigma)$

$$|1\rangle \equiv |++\rangle$$

$$|2\rangle \equiv |+-\rangle$$

$$|3\rangle \equiv |-+\rangle$$

$$|4\rangle \equiv |--\rangle$$

Vlastní hodnoty  $\hat{H}_z + \hat{H}_\sigma$

$$-\frac{\hbar}{2}(\omega_I + \omega_S)$$

$$-\frac{\hbar}{2}(\omega_I - \omega_S)$$

$$\frac{\hbar}{2}(\omega_I - \omega_S)$$

$$\frac{\hbar}{2}(\omega_I + \omega_S)$$

$\hat{H}_{HR}$  zapíšeme v maticové reprezentaci vlastních stavů  $\hat{H}_z$ :



$$\hat{H}_{HR} = \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} -(\omega_I + \omega_S) + \pi J & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -(\omega_I - \omega_S) - \pi J & 2\pi J & 0 \\ 0 & 2\pi J & (\omega_I - \omega_S) - \pi J & 0 \\ 0 & 0 & 0 & (\omega_I + \omega_S) + \pi J \end{pmatrix}. \quad (46)$$

Řešení: nalezení vlastních hodnot a vektorů:

- Vektory  $|1\rangle \equiv |++\rangle$  a  $|4\rangle \equiv |--\rangle$  zůstávají vlastními vektory i pro  $\hat{H}_{HR}$ , s vlastními hodnotami uvedenými na diagonále.
- Nutno diagonalizovat submatici  $2 \times 2$ . Tím dostaneme vlastní hodnoty a nové lineární kombinace z vektorů  $|2\rangle \equiv |+-\rangle$  a  $|3\rangle \equiv |-+\rangle$ .

Poznámka (trik): Normalizace a kolmost vlastních vektorů – pro výpočet je výhodné hledat nové vlastní vektory ve tvaru

$$\begin{aligned} |2'\rangle &= \cos \varphi |+-\rangle + \sin \varphi |-+\rangle \\ |3'\rangle &= -\sin \varphi |+-\rangle + \cos \varphi |-+\rangle \end{aligned} \quad (47)$$

kde  $\varphi$  je neznámá z intervalu  $(-90^\circ, 90^\circ)$ .

Výsledek:

Vlastní vektory  $\hat{H}_{HR}$

Vlastní hodnoty  $\hat{H}_{HR}$

$$|1\rangle \equiv |++\rangle$$

$$-\frac{\hbar}{2}(\omega_I + \omega_S) + \frac{\hbar}{2}\pi J$$

$$|2'\rangle = \cos \varphi |+-\rangle + \sin \varphi |-+\rangle$$

$$-\frac{\hbar}{2}\sqrt{(\omega_I - \omega_S)^2 + 4\pi^2 J^2} - \frac{\hbar}{2}\pi J$$

$$|3'\rangle = -\sin \varphi |+-\rangle + \cos \varphi |-+\rangle$$

$$\frac{\hbar}{2}\sqrt{(\omega_I - \omega_S)^2 + 4\pi^2 J^2} - \frac{\hbar}{2}\pi J$$

$$|4\rangle \equiv |--\rangle$$

$$\frac{\hbar}{2}(\omega_I + \omega_S) + \frac{\hbar}{2}\pi J$$

kde

$$\operatorname{tg} \varphi = -\frac{2\pi J}{\omega_I - \omega_S + \sqrt{(\omega_I - \omega_S)^2 + 4\pi^2 J^2}} = \frac{\omega_I - \omega_S - \sqrt{(\omega_I - \omega_S)^2 + 4\pi^2 J^2}}{2\pi J}. \quad (48)$$

Pravděpodobnosti přechodů indukovaných rf polem:

$$P_{12} = P_{24} \sim (\cos \varphi + \sin \varphi)^2, \quad (49)$$

$$P_{13} = P_{34} \sim (\cos \varphi - \sin \varphi)^2. \quad (50)$$

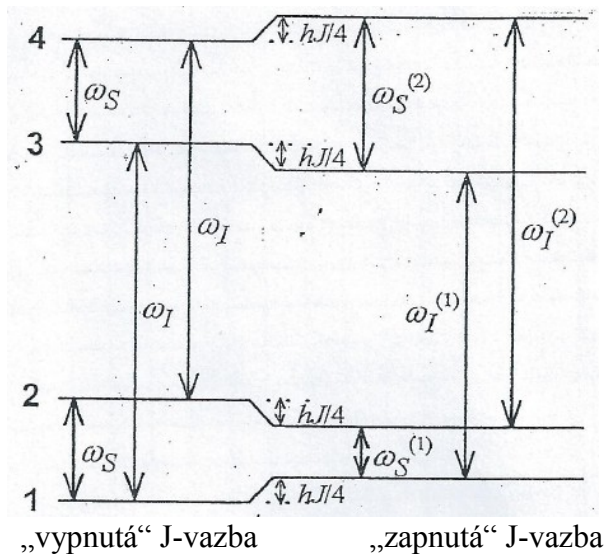
V dalším budeme diskutovat dva případy:

- A.  $|\omega_S - \omega_I| \gg |\pi J|$  (dominantní chemický posuv)
- B.  $|\omega_S - \omega_I| \sim |\pi J|$  (chemický posuv a J-vazba jsou srovnatelné)

**Ad. A:**

Schéma energetických hladin pro  $|\omega_S - \omega_I| \gg |\pi J|$  : (Předp.  $\omega_I > \omega_S, J > 0$ )

$\rightarrow \varphi = 0$

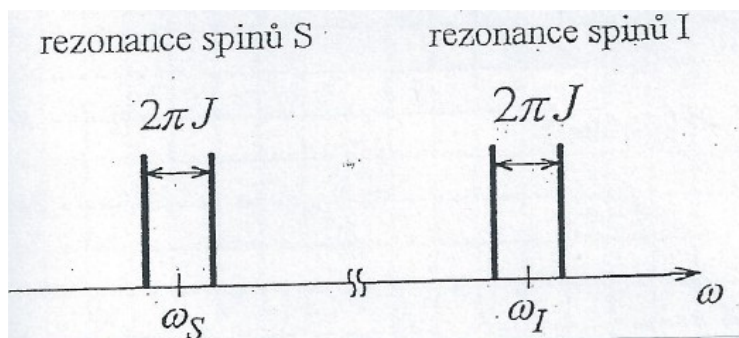


Frekvence přechodů:

$$\begin{aligned}
 \omega_{12} &\equiv \omega_S^{(1)} = \omega_S - \pi J \\
 \omega_{34} &\equiv \omega_S^{(2)} = \omega_S + \pi J \\
 \omega_{13} &\equiv \omega_I^{(1)} = \omega_I - \pi J \\
 \omega_{24} &\equiv \omega_I^{(2)} = \omega_I + \pi J
 \end{aligned}
 \tag{51}$$

Pravděpodobnosti přechodů jsou stejné.

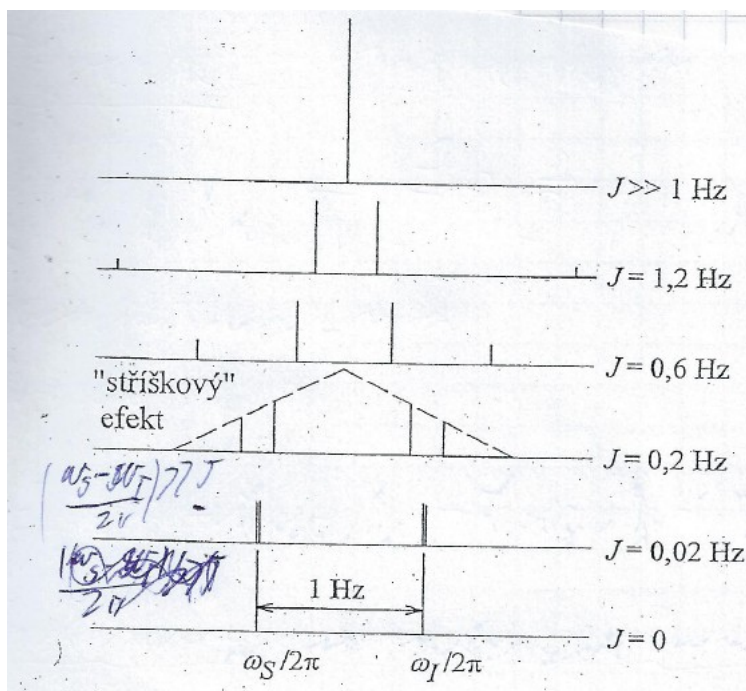
Spektrum:



Původní čáry jsou rozštěpeny na dublety.

### Ad. B:

Dostaneme štěpení čar ve spektru a intenzity v závislosti na  $J|\omega_S - \omega_I|$ . Zvolme pevně  $\frac{|\omega_S - \omega_I|}{2\pi} = 1 \text{ Hz}$ , pak spektrum vypadá následovně:



Štěpení (v Hz) je stále rovno  $J$ , jsou zde dvě různé pravděpodobnosti přechodů  $\Rightarrow$  intenzity čar.

### Případ více spinů

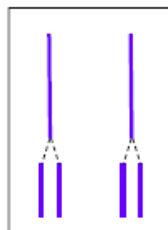
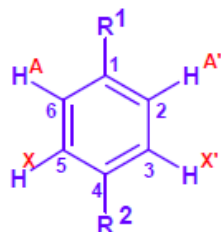
Dosud jsme řešili případ dvou spinů  $I, S = \frac{1}{2}$ . Bázi tvořili součiny jednočásticových vlastních vektorů. Dimenze báze byla 4. Diagonalizace maticové reprezentace vedla na 3 subdeterminanty:

■			
	■	■	
	■	■	
			■

Zobecnění pro  $N$  spinů  $I$ :

- $(2NI + 1)$  možností pro  $\sum m^{(k)} = M \rightarrow (2NI + 1)$  subdeterminantů.
- Řád subdeterminantu je dán počtem kombinací, jak složit dané  $M$  ... obecně může být vysoké číslo.
- Možno využít případnou symetrii molekuly – některé z hodnot  $\sigma_k, J_{k,k'}$  mohou být stejné – **ekvivalentní jádra**.
  - Rozlišujeme dva druhy ekvivalence dvou jader. Jednak ekvivalenci *chemickou*, kdy dvě jádra jsou chemicky ekvivalentní pokud je možné je zaměnit operací symetrie (tj. mají

stejně chemické okolí, stejnou rezonanční frekvenci). A jednak ekvivalenci **magnetickou**, přičemž magnetická ekvivalence představuje silnější požadavek než ekvivalence chemická: dvě jádra jsou magneticky ekvivalentní, jestliže jsou chemicky ekvivalentní a mají identické interakční konstanty se všemi dalšími jádry v molekule (nebo v molekule nejsou žádná další magneticky aktivní jádra). Mezi magneticky ekvivalentními jádry pak nedochází k štěpení vlivem J-vazby.



H-2, H-6  
chemicky ekvivalentní  
magneticky neekvivalentní  
 ${}^3J(2, 3) \neq {}^5J(6, 3)$   
 ${}^3J(6, 5) \neq {}^5J(2, 5)$

Hamiltonián:

$$\hat{H}_{HR} = -\sum_G \hbar \omega_G I_z^{(G)} + \sum_{G < G'} h J_{G, G'} \mathbf{I}^{(G)} \cdot \mathbf{I}^{(G')} \quad (52)$$

Kde indexy  $G, G'$  označují skupiny ekvivalentních jader (uvnitř skupiny jsou posuvy stejné, tudíž se můžeme zabývat jen interakcemi mezi jednotlivými skupinami). A

$$\mathbf{I}^{(G)} = \sum_k \mathbf{I}^{(k)} \quad (53)$$

je součet ve skupině ekvivalentních jader (vazba mezi ekvivalentními jádry nevyvolá štěpení čar).

Omezíme se na slabou J-vazbu (ve srovnání s chemickým posuvem, „spektra 1. řádu“).

Zavedeme následující značení: skupinu ekvivalentních jader označíme velkým písmenem a počet jader ve skupině označíme indexem:  $A_3, B_2, \dots$ . Rozdíl v chemických posuvech jednotlivých skupin vyjádříme vzdáleností písmen v abecedě  $A_3 X_2 \dots$ .

Př.: pro dvě skupiny ekvivalentních jader:

$A, B \dots$  stejný izotop, různé chemické posuvy

$A, X \dots$  buď různé izotopy, nebo stejný izotop, ale velmi různé chemické posuvy.

$$\hat{H}_{HR} = -\hbar \omega_A I_z^{(A)} - \hbar \omega_X I_z^{(X)} + h J_{AX} \mathbf{I}^{(A)} \cdot \mathbf{I}^{(X)} \quad (54)$$

Bez J-vazby ... degenerované hladiny

$$E_{M_A M_X}^{(0)} = -\hbar \omega_A M_A - \hbar \omega_X M_X \quad (55)$$

J-vazba ... oprava v 1. přiblížení

$$\langle M_A M_X | h J_{AX} \mathbf{I}^{(A)} \cdot \mathbf{I}^{(X)} | M_A M_X \rangle = M_A M_X h J_{AX} \quad (56)$$

nesnímá degeneraci.

Pro dané  $M_A, M_X$  :

$$E_{M_A M_X} = -\hbar \omega_A M_A - \hbar \omega_X M_X + M_A M_X h J_{AB} . \quad (57)$$

Přechody pro  $\Delta(M_A + M_X) = \pm 1$  .

**Spektrum X** (přechody se změnou  $M_X$  )

- Pro dané  $M_A$  a změna  $\Delta M_X = \pm 1$  .
- Frekvence přechodu:  $\omega_X + M_A 2 \pi J_{AX}$  .
- Multiplet ve spektru X, celkem  $2 I^{(k)} N_A + 1$  ekvidistantních čar vzdálených o  $2 \pi J_{AX}$  .

**Spektrum A** (přechody se změnou  $M_A$  )

- Pro dané  $M_X$  a změna  $\Delta M_A = \pm 1$  .
- Frekvence přechodu:  $\omega_A + M_X 2 \pi J_{AX}$  .
- Multiplet ve spektru X, celkem  $2 I^{(k)} N_X + 1$  ekvidistantních čar vzdálených o  $2 \pi J_{AX}$  .

Těžiště multipletu zůstává na místě daném chemickým posuvem, tj.  $\omega_A$  pro spektrum A,  $\omega_X$  pro spektrum X. Vzdálenost těžišť je tedy  $|\omega_A - \omega_X|$  .

Př.: Systém AX, oba spiny  $1/2$  :

- multiplet A ...  $2 \cdot \frac{1}{2} + 1 = 2$  čáry
- multiplet X ...  $2 \cdot \frac{1}{2} + 1 = 2$  čáry

tj. dublety.

Př.: Systém A<sub>2</sub>X<sub>3</sub>, oba spiny  $1/2$  :

- multiplet A ...  $2 \cdot \frac{1}{2} \cdot 3 + 1 = 4$  čáry ... kvartet
- multiplet X ...  $2 \cdot \frac{1}{2} \cdot 2 + 1 = 3$  čáry ... triplet

Intenzity čar v multipletu A, resp. X jsou úměrné počtu různých kombinací pro složení  $M_X$  , resp.  $M_A$  :

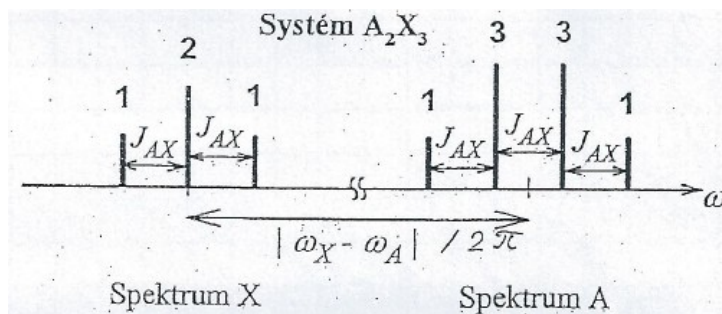
Spektrum A:

$M_X$	počet kombinací
3/2	1
1/2	3
-1/2	3
-3/2	1

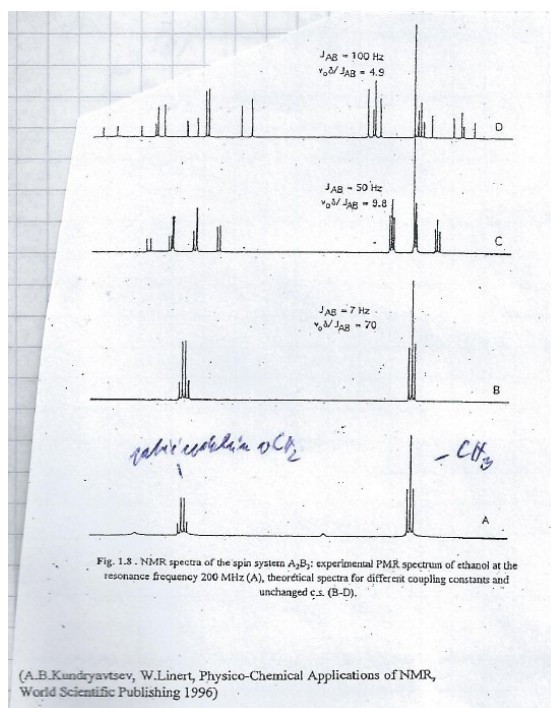
Spektrum X:

$M_X$	počet kombinací
1	1
0	2
-1	1

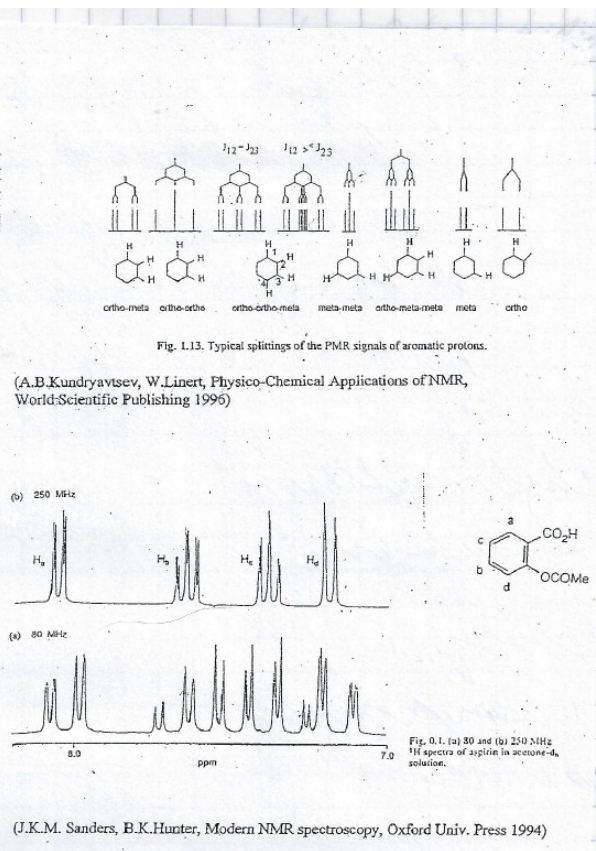
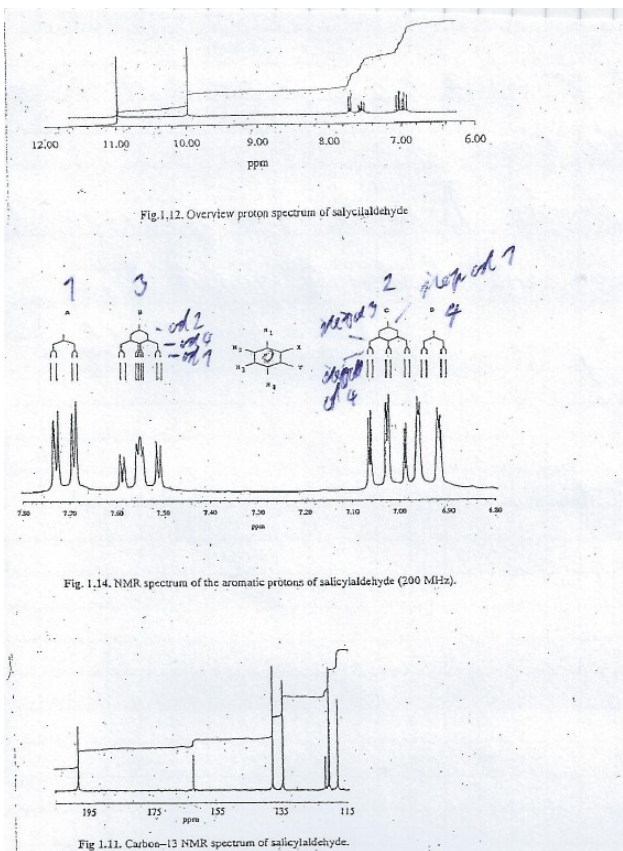
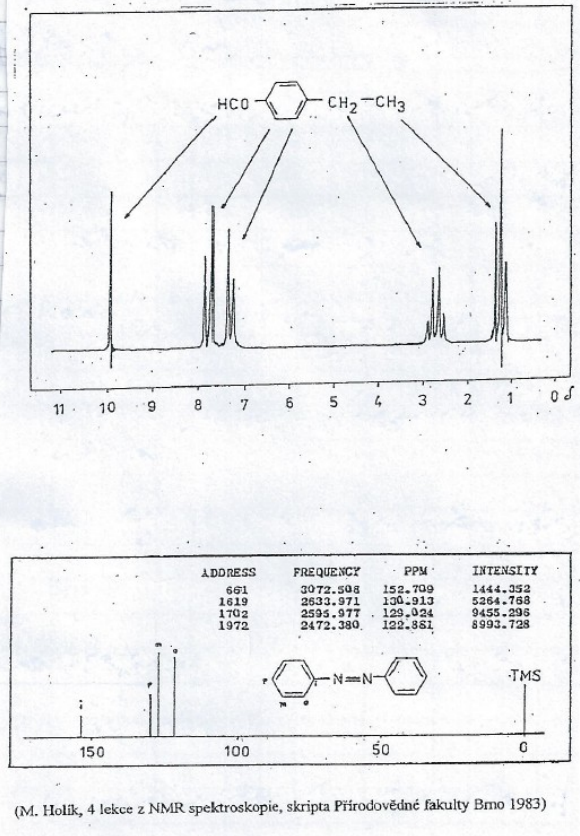
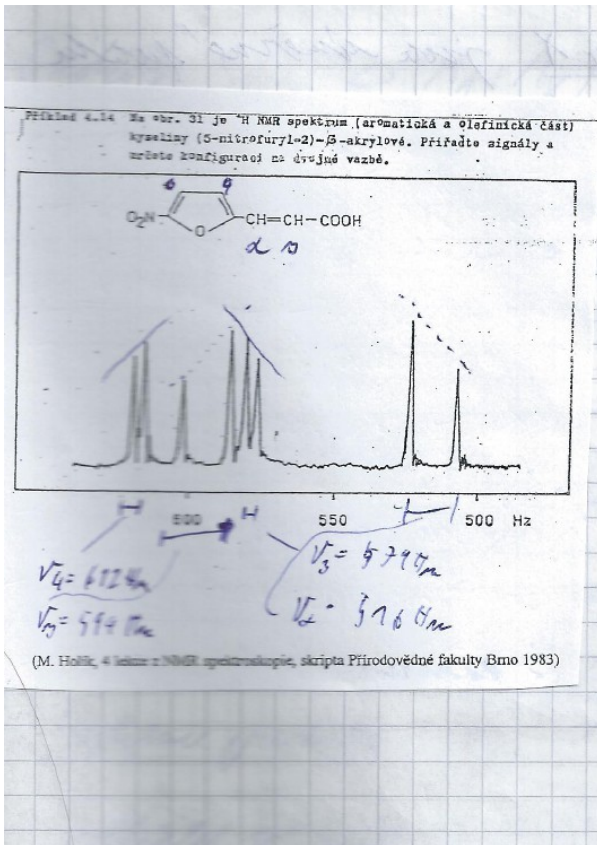
(Pascalův trojúhelník)



Pozn.: Pro spiny  $A > \frac{1}{2}$  máme větší počet různých  $M_A$  a tedy více čar ve spektru X, obecně větší počet kombinací pro stejné  $M_A$ .



Z obrázku výše je vidět výhoda velkých polí -  $J_{AB}$  nezávisí na  $B_{ext}$ , ale  $\frac{|\omega_I - \omega_S|}{2\pi} \sim B_{ext}$ .



A.B.Kundryavtsev, W.Linert, Physico-Chemical Applications of NMR, World Scientific Publishing 1996

## Složitější molekuly

- Více skupin vzájemně interagujících J-vazbou => složitá multipletní struktura, překryvy čar ve spektru.
- Jak zjednodušit spektra (zbavit se multipletní struktury)?
  - Izotopová záměna – selektivně.
  - Dekapling (viz. otázka věnovaná dekaplingu).