

**ЎЗБЕКИСТОН РЕСПУБЛИКАСИ ОЛИЙ ВА ЎРТА МАХСУС
ТАЪЛИМ ВАЗИРЛИГИ**

ТОШКЕНТ КИМЁ – ТЕХНОЛОГИЯ ИНСТИТУТИ

«ФИЗИКА ВА ЭЛЕКТРОТЕХНИКА» КАФЕДРАСИ

**«ФИЗИК – КИМЁВИЙ ТАХЛИЛНИНГ ЗАМОНАВИЙ
УСУЛЛАРИ» ФАНИДАН**

РЕФЕРАТ

МАВЗУ: *ЯМР техникаси ва ЭПР спектрометри.*

ТОПШИРДИ:

ҒОФУРОВ Б.Б. М5 - 10

КАБУЛ КИЛДИ:

КОСИМЖОНОВ М.А.

ТОШКЕНТ 2010

МАВЗУ: *ЯМР ТЕХНИКАСИ ВА ЭПР СПЕКТРОМЕТРИ.*

РЕЖА:

1. *ЯМР техникаси.*
2. *ЭПР спектрометри.*

ЯМР техникаси.

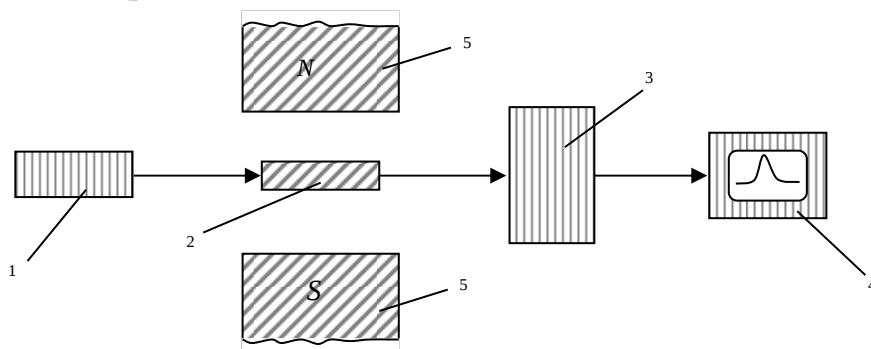
Электромагнит тўлқин энергиясини фақат пастки энергетик ҳолатда турган заррачалар ютиши мумкин, ютилиш даражаси эса пастки ва юқори ҳолатлардаги заррачалар сонлари фарқига боғлиқ, лекин бу фарқ жуда кам.

Магнит майдон $H = 10000$ эрстед бўлганда протонлар учун $\frac{n_1}{n_2} = 1 + 8 \cdot 10^{-6}$ га

тенг, демак, протонларнинг юз мингдан бири ютишда қатнашади.

1936 йилда Гортер литий ядроларида парамагнит резонансни топишга ҳаракат қилди, лекин уриниш фойда бермади. 1944 йилда Е.К. Завойский $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ тузларида юқори частотали электромагнит майдоннинг ютилишини топди. Ана шундан кейин ЯМР ва ЭПР лар бўйича ишлар қизишиб кетди. ЯМР бўйича биринчи муваффақиятли экспериментларни 1945 йилда Персел, Тори ва Паундлар каттиқ парафинда ўтказдилар. Блох, Хансен ва Паккард биринчи бўлиб сув протонларида резонансни топдилар. 1945 йилдан бошлаб ЯМР техникаси жадал суръатлар билан ривожланиб кетди ва шу асосда физхимиянинг катта бир бўлаги – радиоспектроскопия пайдо бўлди. Радиоспектроскопия радиотўлқинларнинг модда билан таъсирлашувини текширса, спектроскопия эса ёруғлик тўлқинларининг модда билан таъсирлашувини текширади. Демак, радиоспектроскопияни ундан кенгроқ бўлган йўналишнинг – спектроскопиянинг бир бўлаги дейиш мумкин.

Парамагнит ютилишни ўлчайдиган приборларга магнит радиоспектрометрлари деб аталади. Албатта, ЯМР ва ЭПР ни кузатишга мўлжалланган приборларнинг тузилиш принциплари деярли бирхил бўлиши керак. Уларда керакли кучланишга эга бўлган магнит майдонини ҳосил қилувчи электромагнит, керакли частотали электромагнит тўлқинни генерация қилувчи манба ва текширилувчи модда қўйиладиган ячейка бўлиши шарт. Ячейкага электромагнит тўлқин йўналтирилади ва у ютилади. Демак, яна бу ютилишни ўлчайдиган қурилма керак. Радиоспектрометрнинг схемаси расм 1 да келтирилган.



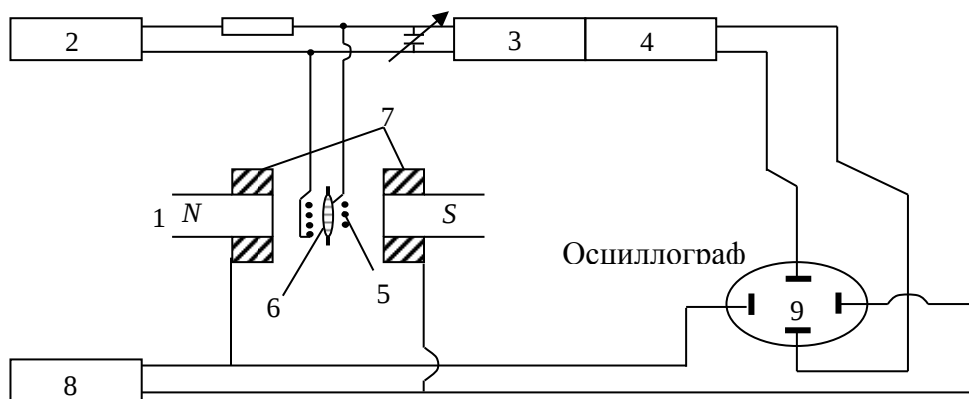
Расм 1. Магнит резонанси радиоспектрометрининг блок схемаси.

1-электромагнит тўлқин манбаси; 2-ютувчи ячейка; 3-приёмник; 4-регистрация қилувчи қурилма; 5-магнит.

Ана энди ЯМР спектрометрини яқиндан ўрганиб чиқамиз. ЯМР шarti $h\nu_0 = \frac{\mu H_0}{I}$ частота билан ўзгармас магнит майдон кучланганлиги H_0 ни ўзаро боғлайди. Ҳисоблашлар бўйича протонлар учун бу боғланиш куйидагича бўлади:

$$\nu_0 = 4,257 \cdot 10^{+3} H_0$$

Агар радиотехникада кенг қўлланиладиган 30 МГц ($\lambda=10$ м) частотали тўлқинни олсак магнит майдон кучланганлиги $H_0=7047$ эрстед бўлишлигини кўрсатишимиз мумкин. Бундай магнит майдонини ҳосил қилиш, умуман олганда, қийин эмас. Шунинг учун ЯМР қурилмаси радиотехника приборларидан ясалади (расм 2 га қаранг).



Расм 2. ЯМР спектрометри схемаси. 1-доимий магнит, 2-юкори частотали генератор, 3-юкори частотали кучайтиргич, 4-кичик частотали кучайтиргич, 5-индуктивлик ғалтаги, 6-модда солинган ампула, 7-модуляцион катушка, 8-кичик частота генератори, 9-осциллограф.

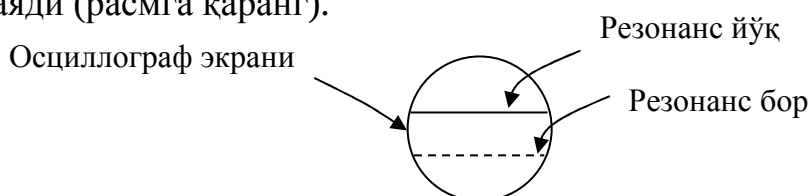
Индуктивлик ғалтаги (5) резонанс частотасига созланган тебраниш контури таркибига киради, қуввати катта генератор 2 ғалтакда электромагнит тебранишларни келтириб чиқаради, натижада ғалтакнинг ўқиға параллел йўналган магнит майдони ҳосил бўлади. Ғалтак шундай жойлашадики, унинг ўқи ўзгармас майдон H_0 га перпендикуляр бўлади. Ўзгармас магнит майдон ўрамларидан ўзгармас ток оқаётган электромагнит ёрдамида ҳосил қилинади. Ток кучини ўзгартирилса, H_0 ҳам ўзгаради.

Ядро резонанси қандай юз бериши ва радиоспектрометр қандай ишлашини билиш учун икки ҳолни кўриб чиқамиз.

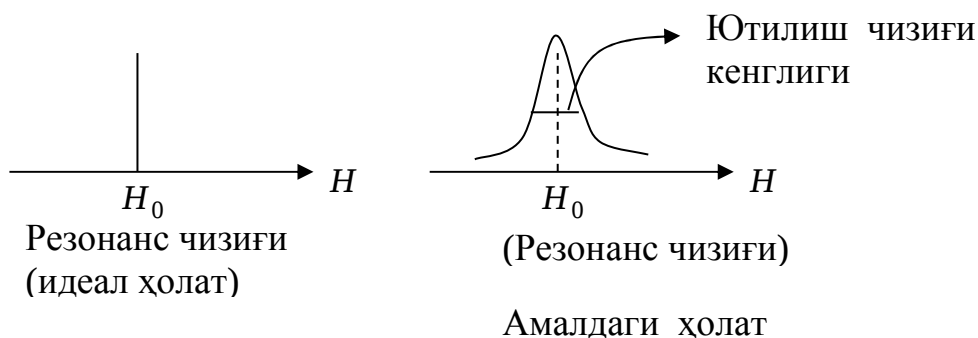
1 – ҳол. H_0 ва ν_0 шундай қийматга эгаки, резонанс кузатилмайди, бошқача айтганда $h\nu_0 \neq \frac{\mu H_0}{I}$. Демак, электромагнит энергияни ампуладаги модда ютмайди, генератор 2 дан чиқаётган энергиянинг ҳаммаси

кучайтиргич 3 га келади ва 4 кичик частотали кучайтиргич орқали осциллографда регистрация қилинади, бунда сигнал катта бўлади.

2 – ҳол. ν_0 ва H_0 ларнинг қиймати шундайки, улар резонанс шартини қаноатлантиради: $h\nu_0 = \frac{\mu H_0}{I}$. Бу ҳолда ядролар электромагнит тўлқин энергиясини ютабошлайдилар (протонлар пастки ҳолатдан юқори ҳолатга ўтабошлайдилар). Демак, юқори частотали кучайтиргичга келаётган тўлқин энергияси камаёди, натижада сигнал пасаяди. Осциллографдаги кўрсаткич ҳам пасаяди (расмга қаранг).



Иккинчи ҳол кенглиги чексиз кичик бўлган резонанс чизигига тегишлидир, бошқача айтганда резонанс частотанинг фақат битта ν_0 қийматида юз беради. Лекин амалда ундай эмас, ютилиш частотанинг ν_0 га тенг бўлмаган қийматларида ҳам бўлади, фақат камроқ, бошқача айтганда, ютилиш чизиги маълум кенгликка эга (расмга қаранг).

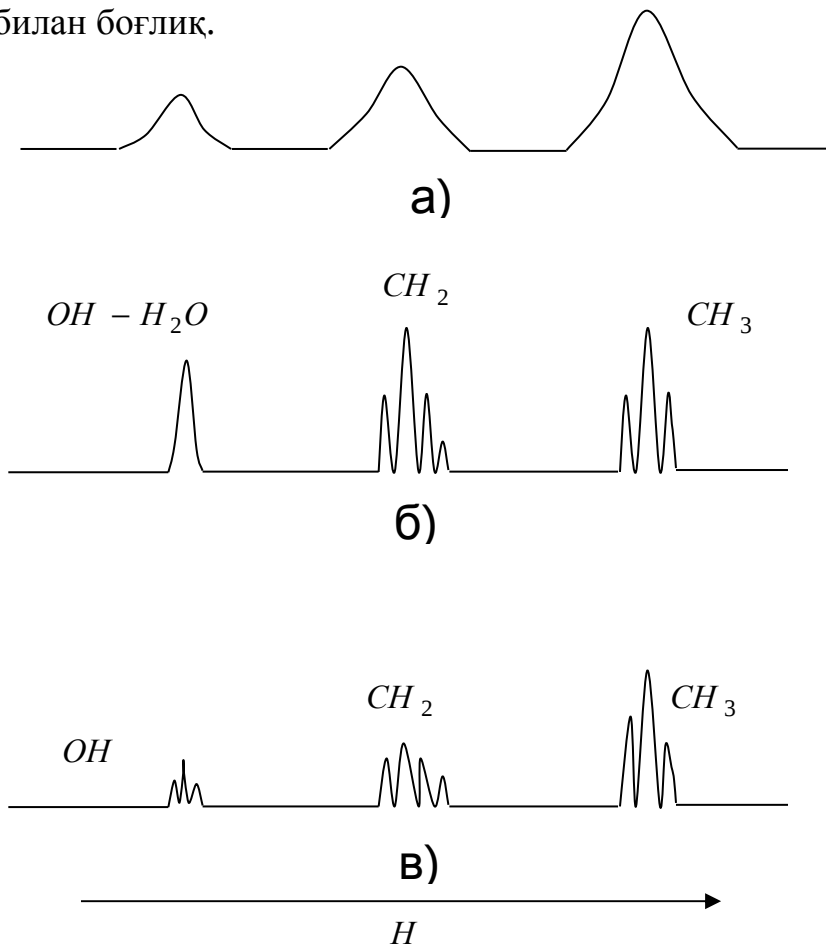


H_0 ва ν_0 ларнинг ҳархил қийматларида ютилишни ўлчаш учун (ютилиш чизигини ёзиш учун) ёки магнит майдони H_0 ни, ёки частотаси ν_0 ни ўзгартириш керак. Амалда магнит майдонини ўзгартириш қулайроқ бўлади. Бунинг учун магнит қутбларига қўшимча ғалтак кийдирилади ва унинг ўрамларидан ўзгарувчан ток ўтказилади. Бу ғалтак одатда модуляцион ғалтак деб аталади, чунки ундан оқаётган кичик частотали ток ўзгарувчан магнит майдонини ҳосил қилади ва бу майдон ўзгармас майдон H_0 ни ўзгартиради ёки модуляция қилади.

Расмда кўришиб турибдики, битта давр ичида H икки марта H_0 га тенглашади (бир марта ундан ортиб кейин тенглашади, кейин камайиб яна тенглашади). Демак, битта давр ичида парамагнит ютилиши икки марта юз беради, бошқача айтганда осциллографга модуляция частотасидан икки марта катта частота билан ютилиш ҳақидаги сигнал боради ва экранда расмдаги манзара ҳосил бўлади:

Албатта, сигнални осциллографдан ташқари бошқа асбобларда ҳам ёзиб олиш мумкин: ўзиёзар потенциометр, компьютер ва ҳ.к.

Протон жуда кўп бирикмалар таркибига кирганлиги учун ^1H нинг ЯМР-и энг яхши ўрганилган. Баъзан буни протон магнит резонанси (ПМР) деб ҳам аташади. Мисол учун этанол $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ нинг ПМР спектрини кўриб чиқамиз (расм 56 га қаранг). Юқорида келтирилган назарий информацияга кўра спектрда битта ютилиш чизиғи пайдо бўлади деб ўйлаш мумкин. Амалда эса учта чизиқ кузатилади. Уларнинг интенсивлиги 1:2:3 каби бир – бири билан боғланган, демак улар $-\text{OH}$, $-\text{CH}_2$ ва $-\text{CH}_3$ группаларидаги протонлар билан боғлиқ.



Расм 3. а - этанолнинг паст ажратиш қобилиятли ЯМР спектри. б – юқори даражада ажратилган ЯМР спектри. в – ўта тоза этанолнинг ЯМР спектри.

Спектрда учта алоҳида чизиқнинг пайдо бўлиши шуни билдирадики, демак протонларга таъсир қилаётган магнит майдон ташқи магнит майдондан (H_0 дан) фарқ қилади. Бу майдонни қуйидагича ёзиш мумкин:

$$H = H_0(1 - \sigma) \quad (1)$$

бу ерда σ экранилаш конистантаси деб аталади ва у одатда кичик бўлади.

Масалан, у протон учун тахминан 10^{-2} га тенг. У берилган ядронинг атрофидаги электрон структурасига боғлиқ.

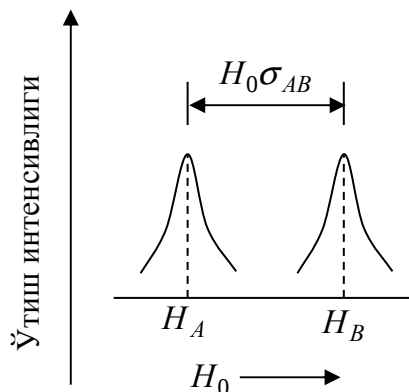
Икки ҳил, А ва В, протонларнинг икки чизиқдан иборат спектрини кўриб чиқамиз (расм 4 да). Иккала протонга таъсир қилаётган магнит майдон кучланганликлари қуйидагига тенг:

$$H_A = H_0(1 - \sigma_A), \quad H_B = H_0(1 - \sigma_B).$$

σ_A ва σ_B лар А ва В ядроларининг экранировка константаси. Бу икки чизиқнинг ўртасидаги масофа тенг:

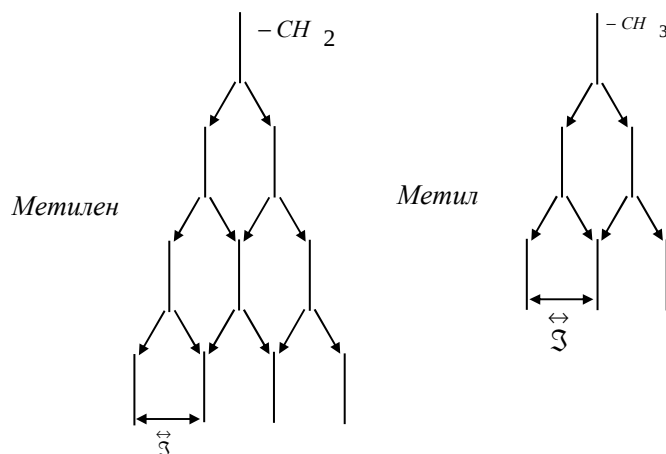
$$H_B - H_A = H_0(\sigma_A - \sigma_B) = H_0\sigma_{AB} \quad (2)$$

σ_{AB} - кимёвий силжиш деб аталади, (А нинг В га нисбатан ёки В нинг а га нисбатан кимёвий силжиши). А ва В чизиқлари орасидаги масофа H_0 га пропорционал.



Расм 5. А ва В ядролар ўртасидаги нисбий кимёвий силжиш.

Юқори ажратиш шароитида этанолнинг ПМР спектри расм 56 да кўрсатилгандек бўлади. $-CH_2$ ва $-CH_3$ чизиқлари ҳақиқатда 4 ва 3 та чизиқлардан иборат, интенсивликлари эса 1:3:3:1 ва 1:2:1 муносабатда. Ҳар бир гурппадаги чизиқлар орасидаги масофа спектрометрнинг ишчи частотасига боғлиқ эмас, демак у кимёвий силжиш билан боғланмаган. Буни қандай тушунтирилади? Ҳар бир гурппанинг ичидаги протонлар ташқи магнит майдон билан таъсирлашадилар ва бундан ташқари уларнинг ҳар бирига локал майдон таъсир қилади. Бу майдонни қўшни гурппадаги протонлар ҳосил қилади. Ҳарбир ядро спини икки хил ориентация қилиши мумкин бўлгани учун метил гурппанинг сигнали метилен гурппанинг биринчи протони таъсирида икки чизиққа ажралади. Сўнгра бу икки чизиқнинг ҳар бири метилен гурппанинг иккинчи протони таъсирида яна икки чизиққа ажралади, демак ҳаммаси бўлиб 4 та чизиқ кузатилиши керак. Лекин фақат учта чизиқ кузатилади, чунки тўрт чизиқдан икkitаси бир – бирининг устига тушади (улар битта жойда жойлашган). Худи шундай услубда $-CH_2$ нинг тўртта чизиғи ҳосил қилинади (расм 6 га қаранг).



Расм 6.

Ҳарбир гурппадаги чизиклар орасидаги масофадан спин – спин ўзаро таъсирининг константаси $\mathcal{J}$ келиб чиқади, унинг сон қиймати магнитавий таъсирнинг эффективлигини беради.

ЯМР методи бирикмаларни идентификация қилишда жуда катта рол ўйнайди. Кимёвий силжишни ва спин – спин ўзаро таъсири константаси $\mathcal{J}$ ни ўлчаш бирикмага кирган протонларнинг типини аниқлашга, молекулалар ичида атомлар қандай жойлашганини билишга имкон беради. ПМР жуда кўп қўлланадиган методга айланди. Охирги пайтларда эса углерод изотопи ^{13}C нинг ЯМР спектроскопияси ҳам муҳим аҳамиятга эга бўлиб қолди. Бу метод айниқса биология нуқтаи назардан муҳим бўлган молекулаларни текширишда кўл келяпти. Изотоп ^{13}C табиий углеродда жуда кам учрайдиган бўлганлиги учун ва унинг ядросининг магнит моменти кичик бўлганлиги учун кўпинча бу изотопнинг ЯМР спектрини ўлчаш жуда қийин. Лекин Фурье – спектроскопиянинг ривожланиши ЯМР спектроскопиясининг имконларини янада оширди.

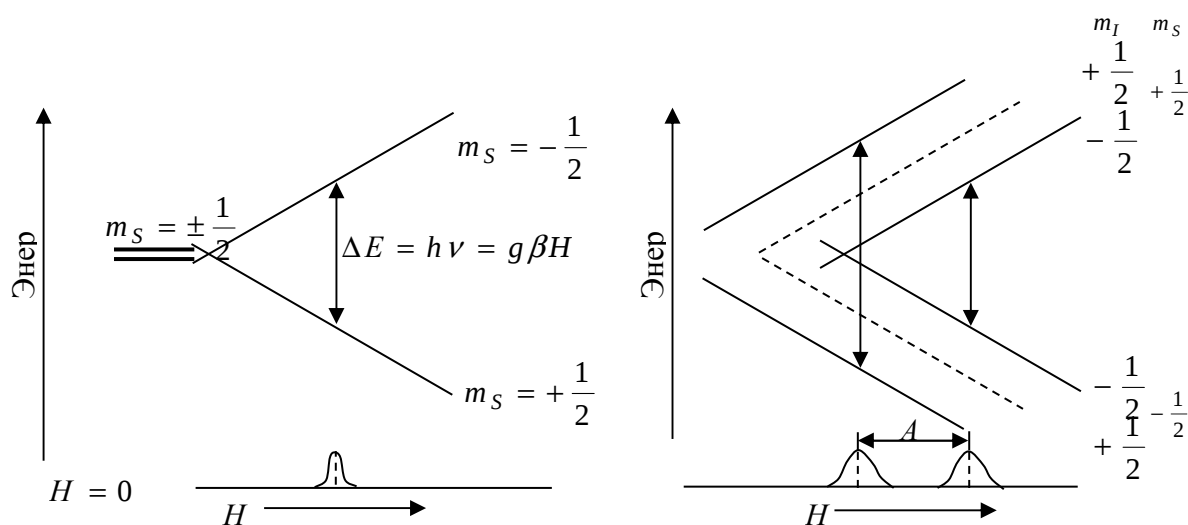
ЭПР спектрометри. ЭПР ва ЯМР спектрометрларининг ўртасидаги фарқ электрон билан ядро магнит моментлари қийматлари ўртасидаги фарқ билан белгиланади. Электроннинг магнит моменти протоннинг магнит моментида тахминан 600 марта катта бўлганлиги учун бир хил магнит майдонда ЭПР ЯМР га нисбатан анча катта частотада кузатилади. Масалан, магнит майдон кучланганлиги $H_0 = 7077$ эрстед бўлганда ЯМР 30 МГц да кузатилган эди. Худди шу майдонда ЭПР $19740 \text{ МГц} = 19,74 \text{ ГГц}$ да кузатилади. Худди шундай частотага тўлқин узунлиги $\lambda = 1,6 \text{ см}$ бўлган электромагнит тўлқини тўғри келади. Демак, бирхил магнит майдон ишлатилса ЯМР метрли тўлқинларда, ЭПР эса сантиметрли тўлқинларда кузатилади. Шунинг учун ҳам ЭПР техникаси ЯМР техникасидан фарқ қилади. ЭПР спектрометрида кўпроқ радиолокация техникаси ишлатилади – клистронлар, тўғри бурчакли металл волноводлар ва ҳ.к. Лекин техникада катта фарқ бўлса ҳам, приборларнинг ишлаш принципи бир хиллигича қолаверади. Техникадаги фарқ шунга олиб келдики, ЭПР да ютилиш чизиги эмас, унинг биринчи тартибли ҳосиласи регистрация қилинади.

Кўпчилик молекулада электронлар, Паули принципига асосан, спинлари қарама – қарши йўналган жуфтликларни ҳосил қилади. Бундай молекулаларда ЭПР ни кузатиб бўлмайди. Фақат O_2 , NO , NO_2 , Cl_2 га ўхшаш молекулалар битта ёки бирнечта жуфтланмаган электронга эга бўладилар ва уларда ЭПР ни кузатиш мумкин. F^{2+} , Mn^{2+} , Cu^{2+} га ўхшаш кўпгина ионларда жуфтланмаган d - электронлар бўлади, улар яхши ЭПР берадилар. Бу фақат биохимияда катта роль ўйнайди, чунки бу парамагнит ионлар кўпгина оксил ва ферментларнинг таркибида бўлади.

Битта электрон битта ютиш чизигини бериши керак, лекин водород атомининг ЭПР спектри икки чизикдан иборат (расм 60 га қаранг).

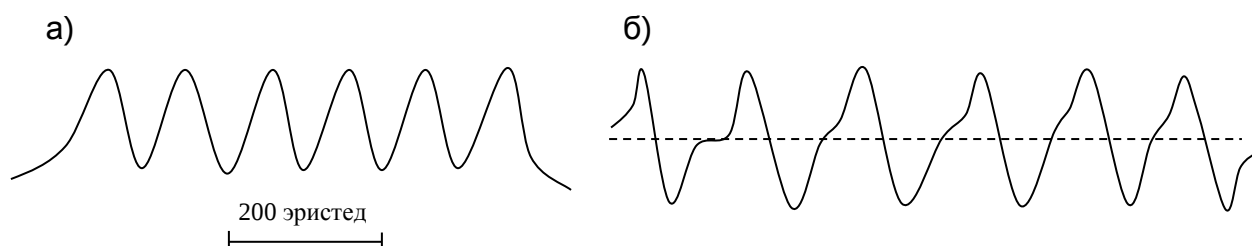
Бундай ўтанозик бўлиниш жуфтланмаган электрон ва ядро ўртасидаги ўзаро таъсирдан пайдо бўлади (худи ЯМР даги спин – спин ўзаро таъсирига

ўхшаб). Лекин $\Delta m_I = 0$ ва $\Delta m_S = \pm 1$ танлаш қоидаларига биноан фақат икки ўтишга рухсат берилади. Ана шу жараёни батафсилроқ кўриб чиқамиз. ЭПР даги асосий жараёнлардан бири – бу резонанс чизиғининг ўтанозик бўлинишидир, бу бўлиниш жуфтланмаган электроннинг ядронинг магнит моменти билан ўзаро таъсири натижасида пайдо бўлади. Парамагнит тузларнинг ва стабил радикалларнинг берадиган сигналлари (каттик ҳолатда) одатда жуда кучли, сабаби – бундай системаларда жуфтланмаган электронлар жуда кўп бўлади. Бу моддалар эритилса сигнал пасаяди, яна кўпроқ суялтирилса баъзибир тузларнинг ва радикалларнинг ЭПР чизиқлари алоҳида – алоҳида компонентларга бўлиниб кетади.



Расм 7. а - битта электрон учун резонанс шarti. б - водород атомидаги электрон учун резонанс шarti.

Расм 8 да Mn^{++} марганец ионинг сувдаги эритмасидаги ЭПР спектри кўрсатилган; марганец ядросининг спини $\frac{5}{2}$ га тенг.



Расм 8. Mn^{++} ионлари сувдаги эритмасининг ЭПР спектри.

а – ютилиш чизиқлари.

б – ютилиш чизиқларининг биринчи ҳосиласи.

Кўриниб турибдики, ўтанозик структура 6 чизиқдан иборат, бу куйидаги қоидага тўғри келади: агар электрон спини I га тенг ядро билан таъсирлашса, унинг бита ЭПР чизиғи $(2I + 1)$ та компонентларга бўлиниб кетади.

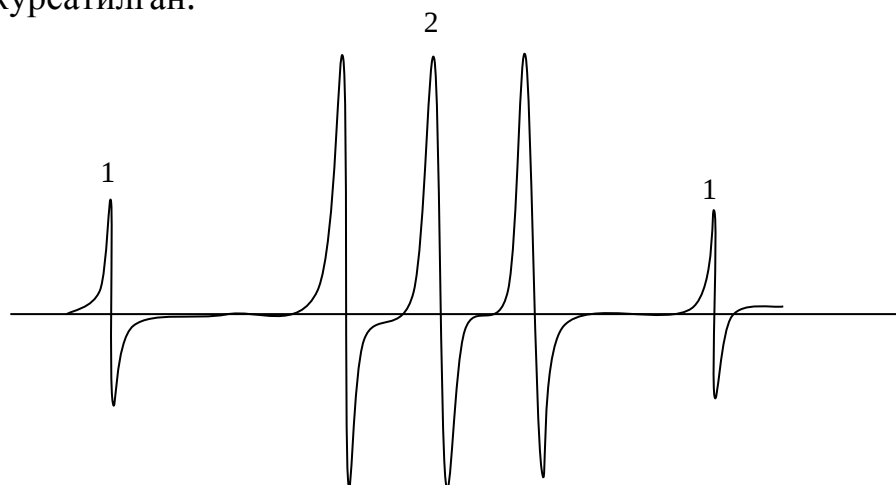
Ўтанозик структуранинг (ЎНС) ҳосил бўлишини водород атоми мисолида кўриб чиқиш қулай. Водороддаги электрон жуфтлашмаган ва у

спини $I = \frac{1}{2}$ бўлган водород ядроси (протон) билан таъсирлашади. Водород атомининг спектри 2 чизикдан иборат. Бундай спектр дублет деб аталади. Протоннинг спини ҳам магнит майдонда икки хил йўналади – майдонга параллел, майдонга қарши. Электроннинг энергияси эса (магнит майдонда) протон спинининг ориентациясига боғлиқ. Шунинг учун спиннинг $+\frac{1}{2}$ қийматига тўғри келувчи энергетик ҳолат 2 га ажралади, уларнинг ҳар бири протоннинг $+\frac{1}{2}$ ва $-\frac{1}{2}$ спинига тўғри келади. Худди шундай воқеа электроннинг $-\frac{1}{2}$ қийматли спинига тўғри келувчи энергетик ҳолати билан ҳам юз беради.

Шундай қилиб икки жуфт энергетик ҳолатлар пайдо бўлади, улар ўртасидаги ўтиш дублет чизигини беради. Расм 62 да водород атомининг магнит майдонидаги энергетик ҳолатлари келтирилган. Стрелкалар билан рухсат берилган ўтишлар кўрсатилган. Кўриниб турибдики, ўтишларда $\Delta m_I = 0$ шарти бажариляпти. Бу шуни билдирадики, электрон ўтиш пайтида протон спинининг йўналиши ўзгармайди.

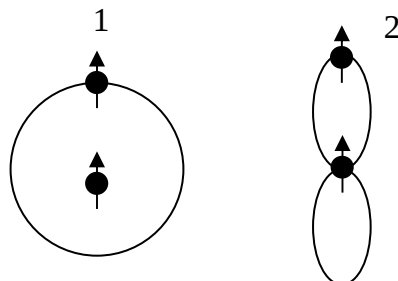
Водород атоми ЭПР спектридаги дублет чизиклари орасидаги масофа 507 эрстедга тенг, бу қиймат текшириляётган моддада водород атомининг борлигини билдирадиган аломатдир.

Ўтанозик бўлиниш (ажралиш) катта – кичиклиги ядронинг магнит моменти ва спинига боғлиқ. Бу факторларнинг таъсирини водород ва дейтерий атомлари мисолида яққол кўриш мумкин. Дейтерий атомининг ЭПР спектри учта чизикдан иборат; дейтерий ядроси спини 1 га тенг. Ажралиш қиймати водород атоми спектридаги ажралишдан 7 марта кичик. Дейтерий ядросининг магнит моменти протоннинг магнит моментида 3,5 марта кичик. Шундай қилиб ядро спинининг ошиши ва магнит моментининг камайиши ўтанозик ажралишининг (бўлинишининг) даражасини камайишига олиб келар экан. Расм 9 да водород атомининг дублет ва дейтерий атомининг триплети кўрсатилган.



Расм 9. Водород спектрининг (1) ва дейтерий спектрининг (2) чизиклари.

ЭПРнинг ўтанолик бўлиниши ион, атом ва радикалларнинг электрон ҳолатларини аниқлашга ёрдам беради. Маълум бўлдики, ҳарқандай жуфтланмаган электрон ҳам ўтанолик бўлинишини беравермас экан; унинг юз бериши жуфтланмаган электрон қандай орбитада турганига боғлиқ. Агар орбита сферик симметрияга эга бўлса (S - орбита бўлса) жуфтланмаган электрон ядронинг магнит моменти билан таъсирлашиши мумкин экан.



Расм 9. Жуфтланмаган электроннинг водород атомидаги (1) ва азот атомидаги (2) орбиталари.

Демак, ионнинг ЭПР спектрида ўтанолик бўлиниш кузатилса электрон S - орбитада айланаётган бўлади.

Жуфтланмаган электроннинг қандай ҳолатда туриши электрон ва ядроларнинг ўзаро таъсирига таъсир кўрсатишини водород ва азот атомлари мисолида кўришимиз мумкин.

Расм 64 да H ва N атомларидаги жуфтланмаган электронларнинг орбиталари келтирилган. Азотнинг эркин атомидаги электроннинг ядро билан таъсирлашуви ҳисобига ЭПР чизикларининг бўлиниши (ажралиши) 8 эрстедга тенг, бу эса водород атомидаги ажралишдан 62 марта кичик. Ваҳоланки, азот ядросининг магнит моменти водородникидан 7 марта кичик, азот ядросининг спини 1 га тенг.

Электрон ва ядронинг магнит таъсири энергиясининг абсолют қиймати қанчалик муҳим? Албатта, электрон ва ядро ўзаро электростатик таъсирлашади (уларнинг плюс ва минус зарядари бор, улар Кулон кучини беради) ва бу таъсирлашувининг энергияси магнит таъсирлашув энергиясидан тахминан миллион марта катта. Шундай қилиб, магнитавий таъсир электроннинг энергиясига деярли ҳеч нарса бермайди, лекин бу таъсирлашув ЭПР чизикларини бирнечтага бўлиб ташлайди, шунинг учун магнит таъсир жуда муҳим информация манбасидир.

АДАБИЁТЛАР

1. Г. Грей «Электроны и химическая связь». Издательство «Мир», Москва. 1967 г.
2. В.Е. Эскин «Рассеяние света растворами полимеров». Издательство «Наука», Москва. 1973 г.
3. Г. Эйринг, Дж. Уолтер «Квантовая химия». Издательство «Мир», Москва. 1978 г.
4. А.Л. Букаченко, А.М. Вассерман «Стабильные радикалы». Москва. Химия 1973 г.
5. Т.И. Лихтенштейн «Метод спиновых меток в молекулярной биологии». Издательство «Наука», Москва. 1974 г.
6. Г. Чанг «Физическая химия с приложениями в биология». Издательство «Мир», Москва. 1980 г.
7. Я. Рабек «Экспериментальные методы в химии полимеров». Издательство «Мир», Москва. 1983 г.
8. С.Н. Андреев, М.Ф. Смирнова «Строения электронных оболочек атомов, теория химической связи». Издательство Ленинградского Университета, 1974 г.