

Erresonantzia Magnetiko Nuklearra (EMN) solido organikotan. Elkarrekintzak eta dinamika molekularra

J. M. Alberdi

Materialen Fisika Saila. Kimika-Fakultatea.
1072 P.K. 20080 Donostia.

Abstract

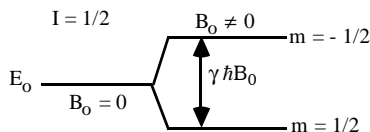
Besides the basic Nuclear Magnetic Resonance phenomenon, several of the principal interactions (magnetic dipolar and electric quadrupolar) affecting the NMR spectrum of the most usual nuclei (^1H , ^{13}C , ^2D) used to investigate organic solids are presented. Influence of the molecular dynamics on the appearance of the spectrum is also discussed. Attention is also devoted to show the behaviour of the spin-lattice relaxation time as a tool to get information on the dynamics of organic materials.

Erresonantzia Magnetiko Nuklearrak (EMN) metodo erresonante bat erabiliz paramagnetismo nuklearra aztertzen du. 1945. urtean Estatu Batuetako bi talde ezberdinek asmatu zuten metodoa eta 1956. urtean ikerlari-buru ziren F. Bloch eta E.M. Purcell-ek Nobel saria jaso zuten aurkikuntza honegatik.

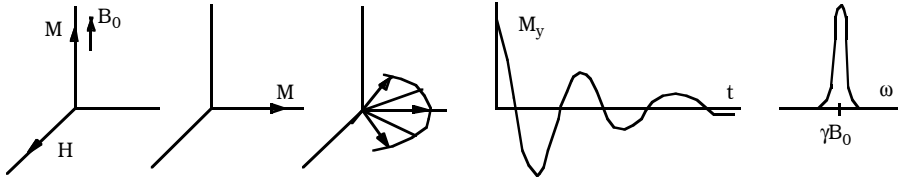
EMN-ren oinarriak

Paramagnetismo nuklearra nukleo bartzuek duten momentu magnetikoagatik sortzen da. Spin momentu magnetikoa da hain zuzen eta erlazio giromagnetikoaren, γ , bidez spin momentu angeluarrarekiko proportzionala da. Nukleo-multzo bat, $1/2$ spinekoa esate baterako, eremu estatiko \mathbf{B}_0 batean sartzen denean spinak bi energi mailatan banatzen dira. Beheko mailan \mathbf{B}_0 -ren norabide berdinean eta goikoan kontrako nora-

bidean daude. Energi aldaketa $\gamma\hbar B_0$ izanik, oso txikia energia termikoarekin konparatuz, maila behereneko populazioa gorenara baino pixka bat handiagoa da eta magnetizazio netoa, \mathbf{M} , sortzen da \mathbf{B}_0 -ren norabidean.



\mathbf{M} magnetizazioari dagokion gainerako populazio erlatiboa 10^{-6} -koa izan arren, posible da nukleoei irati-frekuentziako eremu magnetikoa igortzen zaienean detektatzea. Horretarako eremuaren maiztasunak, ω , ekuazio hau $\omega = \gamma B_0$ bete behar du eta betetzean nukleoeek absorbatzen duten energiak zirkuitu erresonante baten parametroak aldatzen ditu, erresonantzia detektatzea posible eginez.



Izan ere, Fourier Transformatuko Erresonantzia Magnetiko Nuklearreko teknika (FT-EMN) erabiltzen denean irradi-frekuentziako eremua, H, denbora labur batez igortzen da pulstu bat osatuz (mikrosegundokoak). Irudiak erakusten du ikuspuntu klasikoetik zer gertatzen den: H eremua X ardatzean jartzen denean magnetizazioak biratu egiten du H-eretik eta 90°ko pulstu baten ondoren magnetizazioa XY planoan kokatzen da. Orain magnetizazioak B_0 -eretik prezesatuko du, baina spin bakoitzak igortzen duen eremu estatiko totala ezberdina izan daiteke batabestereko, adibidez B_0 -ren homogenotasun faltagatik edo spinen arteko elkarrekintzen-gatik, biraketa-abiadura ezberdinak gertatuz. Honen ondorioz magnetizazioaren osagaien anplitudea, Y-eretikoa adibidez, txikiagotu egiten da denbora pasa ahala. Funtzio honen analisi frekuentzialak, Fourier transformatuaren bidez ematen du EMN espektroa.

Nukleo guztiek ez dute momentu magnetiko dipolarra eta dutenak ez dira ugaritasun berdinez naturan agertzen. Solido organikoaren dinamika ikertzeko fisikariek maiz erabiltzen dituzten nukleoaren ezaugarri garrantzitsuenak hurrengo taulak erakusten ditu.

Orokorki, substantzia organiko disolbatuetan ongi bereizitutako espektroak lortzen dira. Hurrengo irudiak erakusten du etilozianoazetatoaren ^{13}C -ren espektroa, eta ikus-

ten denez, ez da lerro bakar bat agertzen. Alderantziz, molekularen funtzio-talde ezberdinetan dauden nukleo bakoitzari lerro ezberdin bat dagokio. Balentzi elektroien korrante elektrikoa ezberdina da funtzio-talde ezberdinetan eta beren ekarpen diamagnetikoa ere ezberdina da, eremu magnetiko total ezberdina sortuz. Lerroen desplazamendu honi lerrakuntza kimikoa deritzo (ingelesez "chemical shift").

Hala ere, egoera solidoan molekulak geldikorrakoak dira egoera likido edo disolbatuan baino eta orduan nukleoengan dauden beste eragin batzuk egiten dira nagusi, absorzio-lerroen itxura finkatuz. Egoera likidoan (edo disolbatuta) molekulak erraz higitzen direnez, edozein elkarrekintza batez besteko balioa zero izan daiteke edo ez. Irudiak erakusten duenez, lerrakuntza kimikoaren batez besteko balioa ez da zero.

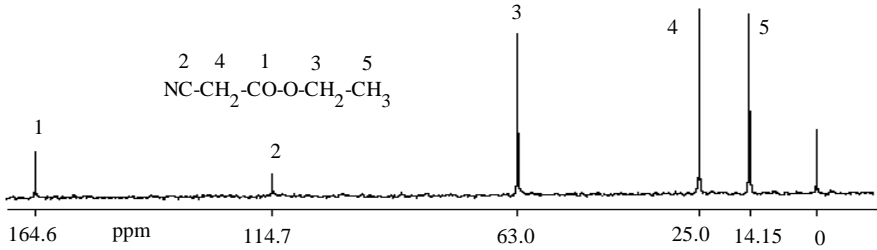
Funtzio-talde bakar batean kokatuz, hau da, lerrakuntza kimikoa kontutan hartu gabe, azter ditzagun solidoetan gertatzen diren elkarrekintza nagusietako bi.

Dipolo-dipolo magnetikoa elkarrekintza

Elkarrekintza hau spin batek beste bategan sortzen duen eremu dipolar mag-

Isotopoa	Spina	Natur ugari tasuna (%)	Momentu koadripolarra	Sentikortasun		EMN maiztasuna (MHz) 2,3488T-ko eremuan
				Erlatiboa ^a	Absolutua ^b	
^1H	1/2	99,98	—	1,00	1,00	100,00
^2H	1	$1,5 \cdot 10^{-2}$	$2,73 \cdot 10^{-31}$	$9,65 \cdot 10^{-3}$	$1,45 \cdot 10^{-6}$	15,351
^{13}C	1/2	1,108	—	$1,59 \cdot 10^{-2}$	$1,76 \cdot 10^{-4}$	25,144

a) nukleo-kopuru eta eremu estatiko berdinekoa.
 b) sentikortasun erlatibo eta natur ugaritasunaren biderkadura.



netiko zuzenagatik gertatzen da. Eredu dipolar magnetikoa eta berari dagokion energia-aren magnitudeak, hauek dira:

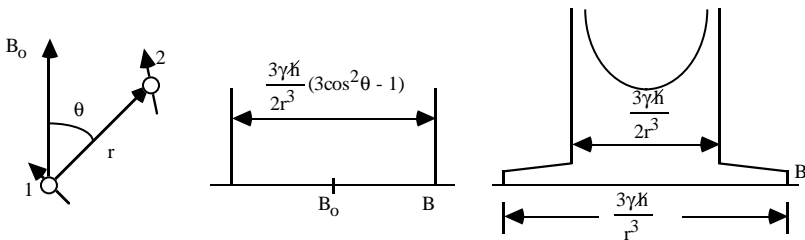
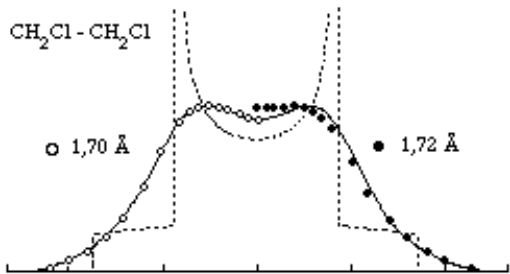
$$\frac{\gamma \hbar}{r^3} = 5 \text{ G} \qquad \frac{\gamma^2 \hbar^2}{2\pi r^3} = 10 \text{ KHz}$$

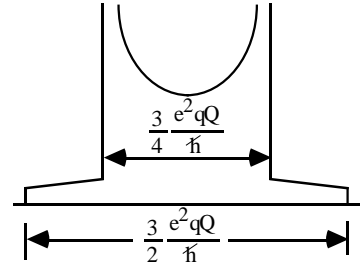
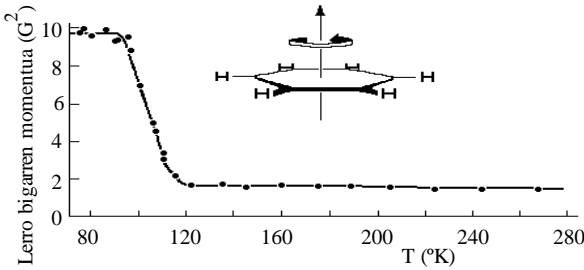
Zehatzago aztertuz, irudiak erakusten dituen bi spinen arteko, 1/2 spinekoak izanik, elkarrekin magnetikoa honela gertatzen da: 1 spinaren momentu magnetikoaren osagai estatikoak, μ_{1z} , eremu dipolar estatikoa sortzen du 2 spinaren posizioan. B_0 askoz handiagoa denez, eremu dipolar estatikoaren z osagaiak aldatuko du gehienez 2 spineko eremu estatiko totala. μ_{1z} positibo ala negatiboa izan daitekeenez 2 spinak jasotzen duen eremu magnetiko estatikoak bi balio har ditzake eta gauza bera gertatzen zaio 1 spinak jasotzen duen eremu estatikoari. Horrela bi absorzio-lerro aterako lirarteke, beren arteko distantzia nukleoaren arteko loturaren norabidearen funtzio izanik. Polikristal batean espazioko norabide guztiak suertatzen dira eta lerro-itxura aldatu egiten da irudiak erakusten duen modura.

Dikloroetano polikristalaren kasuan funtzio-talde bakar bat dugu eta 90 K-eko tenperaturan ateratako ^1H espektroan lerro teorikoaren arrastoa somatzen da. Izan ere, hain

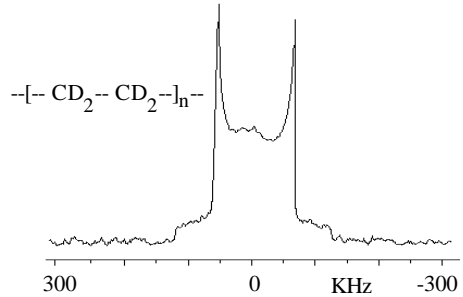
lerro biribildua sortzeak funtzio-talde eta molekula ezberdinetan dauden protoien arteko elkarrekin dipolarrak garrantzitsuak direla esan nahi du eta ez bakarrik funtzio-talde barnekoak. Hala ere azpiegiturari buruzko nahikoa informazio zehatza lortzea posible da. Neurtutako lerroa ados dago protoien arteko 1,70 Å-eko distantziarekin, eta ez 1,72 Å-ekoarekin.

Laginaren tenperatura igotzen bada, molekulen higidura bizkortu egingo da eta gerta daitekeena spin bakoitzak eremu dipolarren denborarekiko batezbesteko balioa baino ez ikustea da. Eredu dipolarren aldaketen maiztasunari koerlazio-denbora bat, τ , dagokio. Aldaketen maiztasuna ($1/\tau$) eremu dipolarren dagokion maiztasun angeluarra, hau da, lerro-zabalera, baino askoz handiagoa bada, absorzio-lerroa estutu egingo da. Elkarrekin dipolarra kontutan





hartuz, koerlazio-denborak 10^{-5} s baino txikiagoa izan behar du efektua ikusteko. Benzenoaren kasuan ikus daitekeenez, lerro-zabalera neurtzen duen parametro bat (bigarren momentua) asko txikiagotzen da 100 K-eko tenperaturan. Kasu honetan parametroaren aldaketaren kopurua ados dago irudiak erakusten duen higidura-geometriarekin.



Elkarrekintza koadripolar elektrikoa

$1/2$ baino spin handiagoa duten nukleoek momentu koadripolarra dute eta nukleoaren posizioan dagoen eremu elektrikoaren gradientearekin akoplatzen dira. Akoplamendu honek spinen energia aldatzen du; kopuru hau aldatu ere:

$$\frac{e^2qQ}{h} = 1,6 \cdot 10^6 \text{ s}^{-1}$$

(= 250 KHz) deuterioarentzat, ^2H .

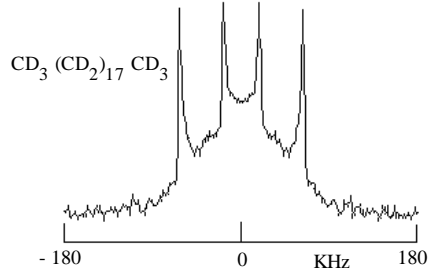
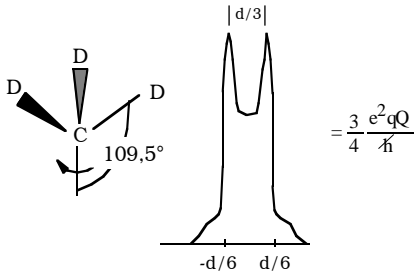
Ekuaio honetan, eq eremu elektrikoaren gradientea eta Q nukleoaren momentu koadripolarra dira. Elkarrekintza honi dagokion lerro-zabalera elkarrekintza dipolar magnetikoari dagokiona baino 10 bider handiagoa da eta deuterio nukleoaren erresonantzia aztertzen dugunean elkarrekintza koadripolarra da nagusi.

Molekula organikotan eremu elektrikoaren gradientea simetri ardatzekoa da eta simetri ardatza $\text{C}-^2\text{H}$ loturak osotzen du. Berriz ere, monokristaletan bi absorzio-lerro eta

polikristaletan lehengo itxurazko absorzio-lerroa aterako beharko lukete.

Polietileno polimeroaren giro-tenperatura-ko espektroa, teorikoarekin ados dago orain, elkarrekintza koadripolarra ia guztiz funtzio-talde barnekoa dela esanez. Hala ere, nukleo honen sentikortasun txikiagatik derrigorrezkoa izaten da espektroa neurtu aurretik molekula deuteratzea. Higidura molekularra finkatzen duen koerlazio-denborak $\tau < 10^{-7}$ s betetzen duenean lerro-zabalera txikiagotu egingo da berriz, baina orain higidura-geometria nahikoa ongi isladatu beharko litzateke lerro-itxura osoan eta ez batezbesteko zabalera bakarrik.

Guztiz deuteratua dagoen nonadekanoren kasuan bi lerro ximpleen gainezarmena ikusten da eta emaitza honen zergatia hauxe da: lerro estuena funtzio-talde higikorrenei dagokieke, hau da metiloiei, eta zabalena katearen barnean daudenei, hau da, etiloiei; geldikorragoak beharko baitirateke. Gainera lerro-zabaleren arteko erlazioa (estuena bestearen herena da) esaten du metiloen higidura-geometriak ezkerreko irudiaren eskema teorikoa betetzen duela, etiloak geldidularik.

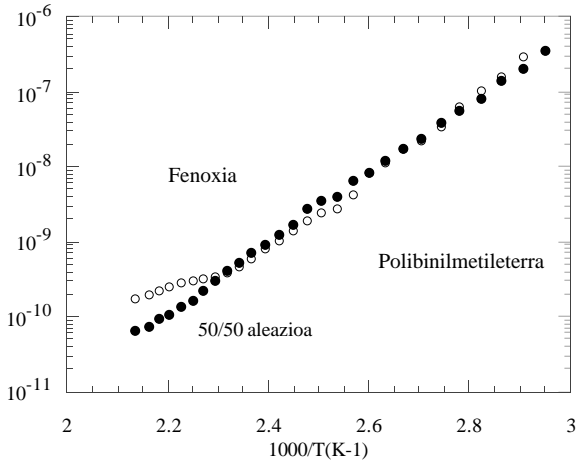


Spin-sarearen lasaikuntza denbora

Hasieran idatzi dudanez, nukleo-multzot bat eremu estatiko batean sartzen denean magnetizazioa sortzen da, kanpoko eremuaren norabidean. Era berean, irrati-frekuentziako pulsu bat igorri eta gero sistemak hasierako oreka-egoerara jo beharko luke. Nolanahi ere, maila gorenean dauden spin batzuk behakora pasa beharko lukete, prozesu horretan emandako energia beste edozein sistemak hartuz. Bigarren sistema hori sarea da: spinarekin zerikusirik ez duten sistemaren beste koordenatuak (posiziozkoak eta norabidezkoak). Energiatzko transferentzi prozesu honi spin-sarearen lasaikuntza deritza eta bere abiadura spin-sarearen lasaikuntza-denborak, T_1 -ek, neurtzen du. Orokorri, prozesu hau gertatzeko beharrezko diren mekanismoak absorzio-lerroa finkatzen duten mekanismo berberak dira.

Spin-sarearen lasaikuntza-denborak minimo bat du, hididura molekularrari dagokion maiztasun handiena ($1/\tau$) nukleoaren erresonantzi maiztasuna adinakoa egiten denean. $T_1(T)$ funtzioaren analisiak koerlazio-denborari, τ -ri, buruzko informazio koantitatiboa ematen du.

Irudiak koerlazio-denbora tenperaturarekin hiru kasutan nola aldatzen den erakusten du. Bi polimero soil daude, fenoxi eta polibinilmetilerra, eta beren arteko aleazio bat. Hiru kasuetan katearen dinamika aztertu da eta aleazioan tenperaturaren nahikoa tarte handian bi polimeroen dinamikaren



abiadura berdina dela ikusten da (fase bakar bat dago). 160 °C baino tenperatura altuagoetan, polimero bakoitzaren koerlazio-denbora homopolimeroarengana hurbiltzen da, aleazioaren fase-banaketa gertatu dela adieraziz.

BIBLIOGRAFIA

1. SLICHTER, C.P. . Principles of Magnetic Resonance. Springer-Verlag, Berlin (1990).
2. ABRAGAM, A. Principles of Nuclear Magnetism. Oxford U.P., Oxford (1961).
3. FYFE, C. A. Solid State NMR for Chemists. C.F.C. Press, Ontario (1983).
4. IRAZABALBEITIA, I. X. Erresonantzia Magnetiko Nuklearra: Oinarri Teoriko eta Praktikoak. U.E.U.- Elhuyar, Donostia (1983).