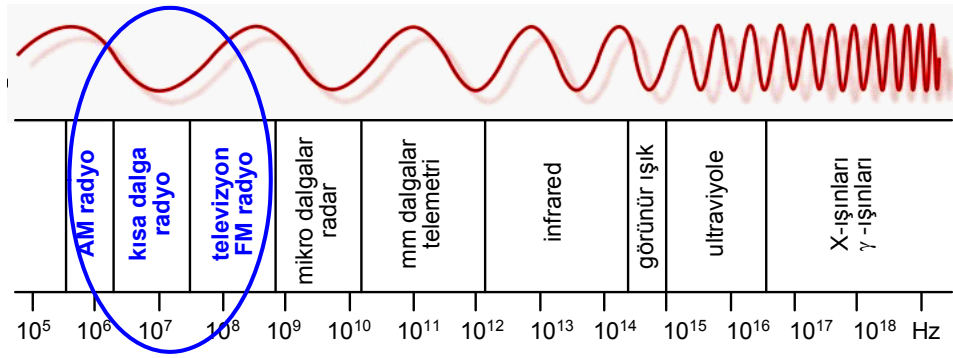


NMR SPEKTROSKOPİSİ

NMR TEORİSİ

Ref. e-makaleleri, Enstrümantal Analiz, Deneysel Yöntemler

Elektromagnetik Spektrum



Kuvvetli bir magnetik alan bazı çekirdeklerin enerjilerini, bunların magnetik özelliklerine göre, iki veya daha fazla kuvantize seviyeye ayırır. Böylece, yaratılan magnetik enerji seviyeleri arasında uygun frekanslardaki elektromagnetik ışının absorpsiyonu ile geçişler olur. Bu durum aynı ultraviyole veya görünür ışının absorpsiyonuyla meydana gelen elektronik geçişlere de benzer. Atomik çekirdekler için magnetik kuvantum seviyeleri arasındaki enerji farkları, 0,1-100 MHz ($1\text{MHz}=10^6$ devir/saniye) veya 3000-3 m dalga boyu frekans aralığındaki ışın enerjilerine eşittir. Bu frekans aralığı elektromagnetik spektrumun radyodalgaları bölgesini kapsar.

1924 yılında Pauli, bazı atomik çekirdeklerin spin ve magnetik moment özelliklerine sahip olduklarını ve bu nedenle de bir magnetik alanın etkisinde bırakıldıklarında enerji seviyelerine ayrılacakları açıkladı.

- 1946: Bloch ve Purcell, kuvvetli bir magnetik alandaki çekirdeklerin, magnetik alanın tesiriyle enerji seviyelerine ayrılarak elektromagnetik ışın absorbladıklarını kanıtladılar.
- 1952: Bloch ve Purcell (fizikçi) Nobel ödülünü paylaştılar.
- 1966: Ernst ve Anderson, NMR'a Fourier Transform tekniğini uyguladılar.
- 1960 sonları: Waugh. Ve arkadaşları katı hal NMR çalışmaları sonucunda NMR görüntü yöntemini geliştirdiler.
- 1970: 2D NMR devreye alındı.
- 1980: Çözeltilerde NMR ile makromoleküler yapı tayinleri yapılmaya başlandı.
- 1991: Richard Ernst kimya dalında Nobel ödülünü aldı.
- 2002: Kurt Wuthrich kimya dalında Nobel ödülünü aldı.

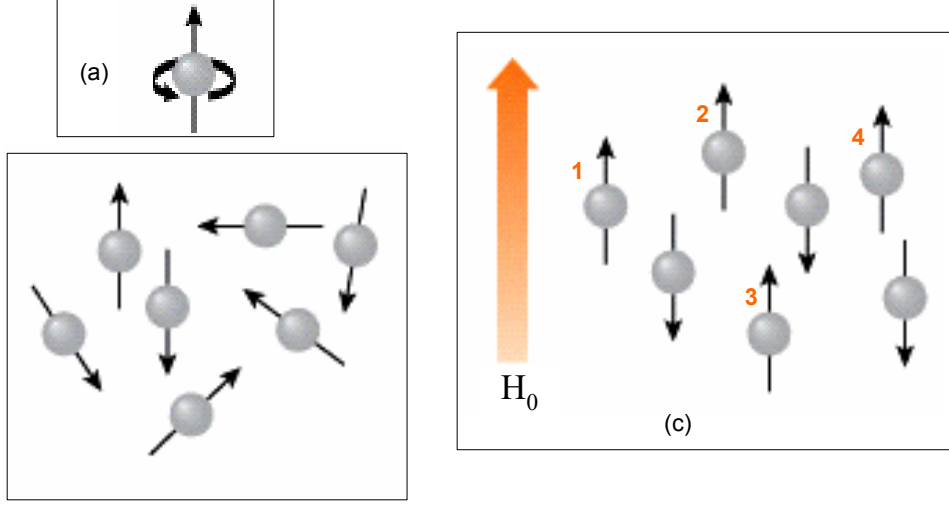
NMR olayı optik spektroskopisi ile yakından ilişkili olup, hem klasik ve hem de kuvantum mekaniği ile açıklanır. Kuvantum mekaniği molekülün enerji halleri ile absorpsiyon frekansları arasındaki ilişkiyi, klasik mekanik absorpsiyon işleminin fiziksel mekanizmasını açıklayarak ölçümün yapılış şeklini aydınlatır.

1. NMR'ın Kuvantum Tanımı

NMR, bir atomik çekirdeğin magnetik momentinin (μ) bir dış magnetik alanla (B_0) etkileşiminden meydana gelen magnetik rezonansın izlenmesinde radyo dalgalarının kullanıldığı bir spektroskopik tekniktir.

Kuvantum mekaniği yönünden tek kütle veya tek atomik numaralı bir çekirdeğin "nükleer spin"i vardır. Çekirdeğin her spini farklıdır; bu durum, NMR deneylerinin, özel bir elementin sadece özel bir izotopu için hassas olması sonucunu yaratır.

^1H veya ^{13}C gibi dönen bir yük (spinning charge) bir magnetik alan yaratır. Spini $+1/2$ olan bir çekirdeğin yarattığı magnetik alanın yönü, spini $-1/2$ olan çekirdeğin yarattığının ters yönündedir (Şekil-a). Nükleer spinler bir magnetik alana (B_0) konulduğunda enerji hallerine uygun olarak yönlenirler; yönlenmelerindeki etkiye Zeeman Etkisi denir.



Bir dış magnetik alan bulunmadığı zaman nükleer spinlerin dağılımı rastgeledir (Şekil-b). Bir dış alan, uygulanan alana paralel ve antiparalel nükleer magnetik momentler oluşmasını sağlar (Şekil-c). Uygulanan alana paralel olan yerleşimlerin (Şekilde 1, 2, 3, 4) magnetik momentleri biraz daha yüksektir.

Taneciğin spinine bağlı açısal momentin $h/2\pi$ ile çarpımının bir bütün veya bütünü'nün yarısı olduğu kabul edilir (h planck sabitidir). Bir çekirdek taneciğinin maksimum spin bileşeni "spin kuvantum sayısı, I "dır; bu durumda bir çekirdeğin $(2I + 1)$ hali vardır. Bu hallere ait açısal momentum bileşeni, seçilen herhangi bir yönde, $I, I - 1, I - 2, \dots, -I$ değerlerinde olacaktır. Bir dış alan bulunmaması durumunda çeşitli hallerin enerjileri birbirine eşittir.

Bir protonun spin sayısı $1/2$ dir; böylece $I = +1/2$ ve $I = -1/2$ olmak üzere iki spin hali bulunur. Ağır çekirdekler çeşitli elementer taneciklerin biraraya gelmesiyle oluştuğundan spin numaraları sıfırdan, en az $9/2$ ye kadar değişebilir. Bir çekirdeğin spin numarası, içerdiği protonların ve nötronların relatif sayısına bağlıdır.

Çeşitli Çekirdeklerin Spin Kuantum Sayısı

Protonların sayısı	Nötronların sayısı	Spin kuantum sayısı	Örnekler
Çift	Çift	0	¹² C, ¹⁶ O, ³² S
Tek	Çift	1/2	¹ H, ¹⁹ F, ³¹ P
		3/2	¹¹ B, ⁷⁹ Br
Çift	Tek	1/2	¹³ C
		3/2	¹²⁷ I
Tek	Tek	1	² H, ¹⁴ N

Elementler Taneciklerin Magnetik Özellikleri

Bir çekirdeğin spini taşıdığı yük nedeniyle, bir magnetik alan meydana getirir. Bu durum tel bir sarımından elektrik aktığında bir elektrik alanının oluşmasına benzer. Oluşan magnetik dipol (M) spin eksenini boyunca yönlendirir ve değeri her bir çekirdek için özeldir. Tanecik spini ve magnetik moment arasındaki ilişki, gözlemlenebilen bir seri magnetik kuantum hali oluşturur, ve aşağıdaki şekilde gösterilir.

$$m = I, I-1, I-2, \dots, -I$$

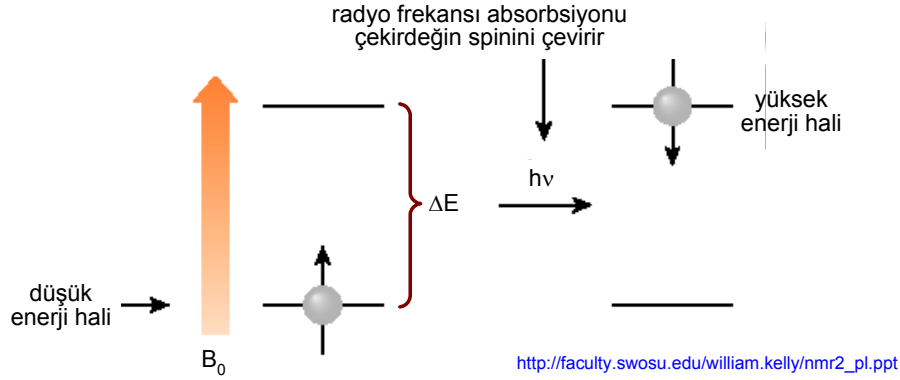
Bir Magnetik Alandaki Enerji Seviyeleri

Bir dış magnetik alanın etkisinde bırakıldığında, magnetik momente sahip olan bir tanecik, magnetik dipolü ve dolayısıyla spin eksenini, alana paralel olacak şekilde yönlendirir. $\Delta E = h\nu$ olacak şekilde bir dış enerji kaynağı (düşük radyo frekansı) uygulandığında çekirdek tarafından absorblanır ve çekirdeğin spini ters yöne (spin flip) döner: yani, NMR'ı iki değişken karakterize eder; uygulanan magnetik alanın şiddeti (B_0) ve rezonans için gerekli olan ışının frekansı (ν).

Taneciğin davranışı, böyle bir alana konulan küçük bir magnetik çubuğun davranışına benzer. Her ikisinin de potansiyel enerjisi dipolün alana göre olan yönlendirmesine bağlıdır. Magnetik çubuğun enerjisi konumuna göre sonsuz bir sayı olabilir; tersine çekirdeğin konumu $(2I+1)$ durumla sınırlandırıldığından, enerjisi de ancak $(2I+1)$ sayıda olabilir. Kuantize olsun veya olmasın bir alan içindeki bir magnetin potansiyel enerjisi aşağıdaki eşitlikle verilir.

$$E = -\mu_z B_0$$

μ_z , magnetik momentin, kuvveti B_0 olan bir dış alan yönündeki "bileşeni" dir.



Çekirdeklerin kuantum özelliği, olası enerji seviyeleri sayısını birkaç tane ile sınırlar. Böylece, spin sayısı I ve magnetik kuantum sayısı m olan bir tanecik için bir kuantum seviyesinin enerjisi,

$$E = - \frac{m \mu}{I} \beta B_0$$

B_0 : dış alan kuvveti, gauss (G)

β : nükleer magneton, sabittir ($\beta = 5.051 \times 10^{-24}$ erg/G dir)

μ , taneciğin momentidir; proton için, $\mu = 2.7927$ nükleer magnetondur

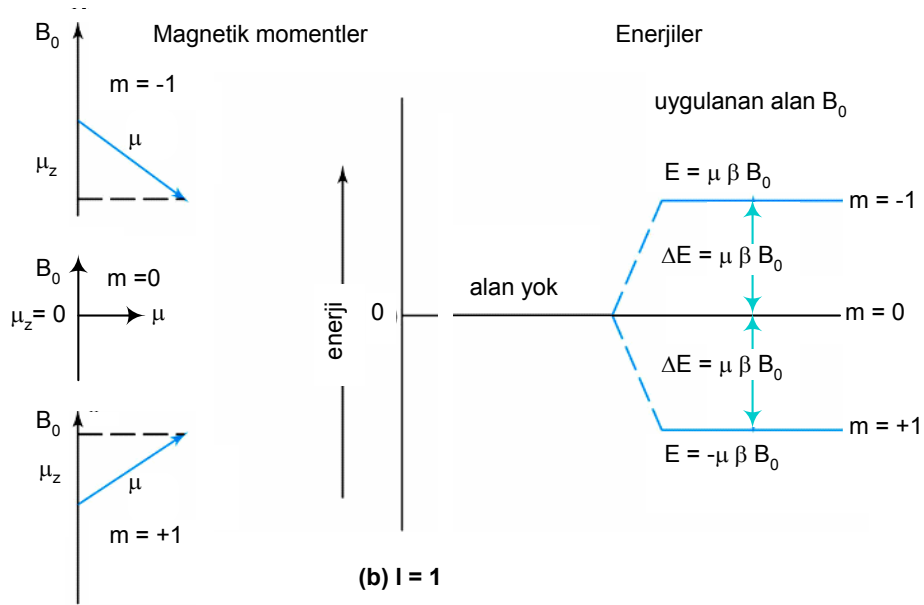
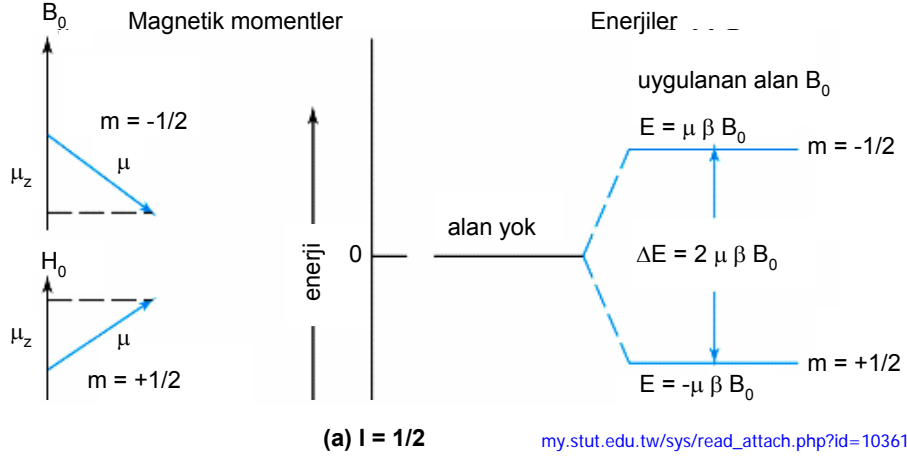
Proton için $I = 1/2$ dir, bu taneciğin magnetik kuantum sayıları $+1/2$ ve $-1/2$ dir. Bu hallerin bir magnetik alandaki enerjileri:

$$m = + \frac{1}{2} \quad E = - \frac{\frac{1}{2} (\mu \beta B_0)}{\frac{1}{2}} = - \mu \beta B_0$$

$$m = - \frac{1}{2} \quad E = - \frac{-\frac{1}{2} (\mu \beta B_0)}{\frac{1}{2}} = + \mu \beta B_0$$

Bu iki kuantum enerjisi, spin ekseninin magnetik alana göre iki şekilde yönelmesini sağlar; aşağıdaki Şekil(a)'da görüldüğü gibi, düşük enerji hali ($m = 1/2$) için magnetik momentin vektörü alanla aynı yönde, yüksek enerji hali ($m = -1/2$) içinse alanla zıt yöndedir. İki seviye arasındaki enerji farkı,

$$\Delta E = 2 \mu \beta B_0 \quad \text{denklemlerle verilir.}$$



B_0 magnetik alanındaki çekirdeklerin magnetik momentlerinin yönelmesi ve enerji seviyeleri

^{14}N gibi spin numarası 1 olan bir çekirdeğin yönelmeleri ve enerji seviyeleri Şekil (b)'de gösterildiği gibidir. Burada, üç enerji seviyesi ($m=1, 0, \text{ ve } -1$) vardır, ve her birinin arasındaki enerji farkı $\mu \beta B_0$ 'a eşittir. Enerji farkları aşağıdaki eşitlikle verilir.

$$\Delta E = \mu \beta \frac{B_0}{I}$$

Diğer kuvantum hallerinde olduğu gibi, daha yüksek bir nükleer magnetik kuvantum seviyesine uyarma için bir fotonun ΔE 'ye eşit miktarda $h\nu$ enerjisi absorblaması gerekir.

$$h\nu = \mu \beta \frac{B_0}{I}$$

Bir magnetik alan bulunmaması durumunda kuvantum hallerinin enerjileri birbirine eşittir. Bunun sonucu olarak da büyük bir proton topluluğunda $m = +1/2$ ve $m = -1/2$ olacak şekilde eşit sayıda çekirdek bulunur. Çekirdekler bir magnetik alana konulduğunda, düşük enerji hali ($m = +1/2$) baskın olacak şekilde, yönelme eğilimi gösterirler. Oda sıcaklıklarındaki ısı enerjileri, bu magnetik enerji büyüklüğü farklarının birkaç derecesi kadar fazla olduğundan, ısı dalgalanma magnetik etkilerin kaybolmasına ve düşük enerji halinde sadece çok az miktarda (ppm) çekirdek kalmasına yol açar. İki haldeki protonların sayısı eşit ise, ışının absorblanma olasılığı, daha yüksek enerji halinden daha düşük enerji haline geçen taneciklerin yaptığı emisyon olasılığına eşittir; bu koşullarda net absorbsiyon sıfır olur.

2. NMR'ın Klasik Tarifi

Absorbsiyon olayını anlamada ve ölçmede, yüklü bir taneciğin bir magnetik alandaki davranışının klasik yorumu çok önemlidir.

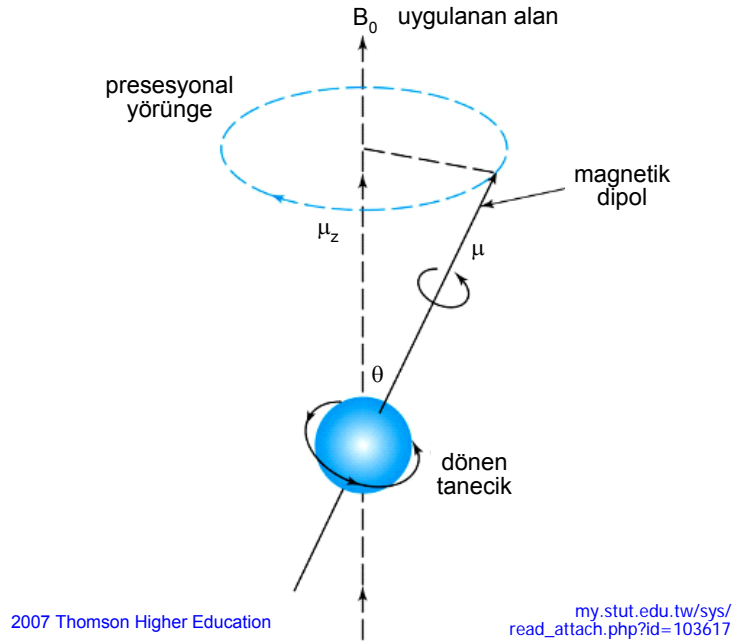
Bir Alandaki Taneciklerin Presesyonu (Hareketleri)

Önce bir kompas iğnesi gibi, dönmeyen bir magnetik bedeninin, bir dış magnetik alandaki davranışını inceleyelim. Alanın konumundaki ani bir değişiklik, iğnenin iki ucu üzerinde kuvvet oluşmasına ve böylece iğnenin kendi eksen düzleminde sallanmasına neden olur; sürtünme yoksa iğnenin uçları alan ekseninde süresiz olarak ileri-geri salınmaya devam eder.

Magnet eğer kendi güney-kuzey eksenini etrafında hızla dönerse meydana gelen presesyon oldukça farklıdır. Bu durumda griyoskopik (topaç) etki nedeniyle, alanın dönme eksenine uyguladığı kuvvet, presesyonun kuvvet düzleminde değil, buna dik bir düzlemde olmasına yol açar; dönen taneciğin eksenini böylece magnetik alanın etrafında dairesel bir yol izler. Bu presesyon, bir kuvvet uygulanarak dikey konumundan saptırılan bir topacın hareketine benzer (Şekil).

Klasik mekaniğe göre presesyonun açısal hızı uygulanan kuvvetle doğru, dönen bedeninin (ki buna kuvvet uygulanmıştır) açısal momenti ile ters orantılıdır. Bir magnetik alan içinde dönen tanecik üzerindeki kuvvet, alan kuvveti B_0 ile taneciğin magnetik momenti $\mu\beta$ nın çarpımına, yani $\mu\beta B_0$ 'a eşittir; açısal moment de $l(h/2\pi)$ dir; presesyon hızı w_0 , aşağıdaki denklemlerle verilir. Buradaki γ ya "magnetogrik oran" (veya, giromagnetik) denir.

$$w_0 = \frac{2 \pi \mu \beta}{l h} B_0 = \gamma B_0$$



Dönen bir taneciğin bir magnetik alandaki presesyonu

Magnetogrik oran, dönen bir taneciğin magnetik momenti ve açısai momentumu arasındaki ilişkiyi gösterir.

$$\gamma = \frac{\mu \beta}{I (h/2 \pi)}$$

Magnetogrik oran her çekirdek için özel bir değerdir. Presesyon frekansına (ν_0) "Larmor frekansı" denir.

$$\begin{aligned} \omega_0 &= \gamma B_0 \\ \nu_0 &= \frac{\omega_0}{2 \pi} = \frac{\gamma B_0}{2 \pi} \\ h \nu_0 &= \frac{\mu \beta}{I} B_0 \end{aligned}$$

Bu eşitlik, NMR'ın kuvantum tanımında verilen,

$$\Delta E = h \nu = \mu \beta \frac{B_0}{I}$$

eşitliği ile kıyaslandığında, klasik mekanikten çıkarılan tanecik presesyon frekansının, dönen bir taneciğin bir spin halinden bir diğerine geçişi için gerekli radyant enerjiye veya kuvantum mekaniği frekansına eşit olduğu görülür; yani,

$$\nu_0 = \nu \text{ dir.}$$

Bu eşitlikten absorblanan ışın ve magnetik alanın kuvveti arasında aşağıdaki bağıntı çıkarılır.

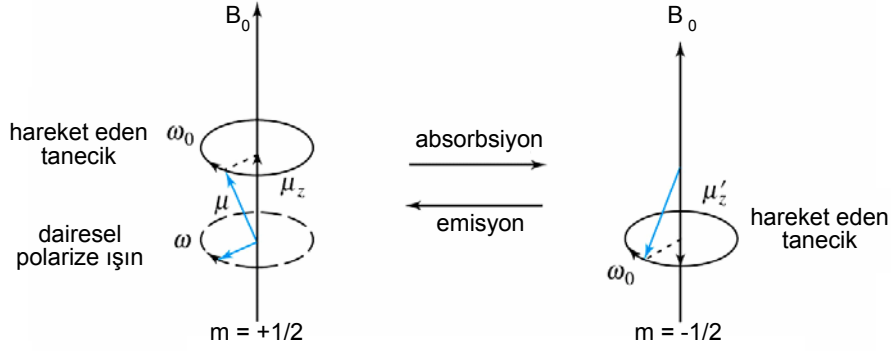
$$\nu = \frac{\gamma B_0}{2 \pi}$$

Absorbsiyon İşlemi

Bir magnetik alanda dönen hareketli taneciğin potansiyel enerjisi E,

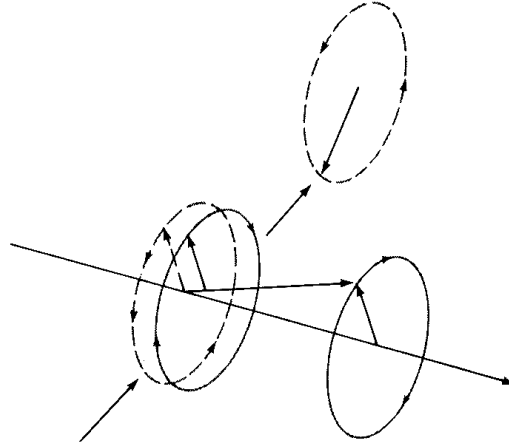
$$E = - \mu_z B_0 = - \mu B_0 \cos \theta$$

denklemiyle verilir. Buna göre, radyo-frekanslı enerji absorblayan bir çekirdeğin presesyon açısı değişmelidir. Bu tarife göre absorbsiyon işlemi, alan yönünde düzenlenmiş magnetik momenti, momentin zıt yönde olduğu bir hale sıçratmak şeklinde tarif edilebilir. (İşlem şekilde şematik olarak gösterilmiştir.)



Hareketli bir tanecik tarafından ışın absorpsiyonu modeli

Dipolü sıçratmak için, sabit alana doğru açıda uygulanan bir magnetik kuvvete ve presesyon dipol ile aynı fazda bulunan dairesel bir bileşene gereksinim vardır. Uygun bir frekanstaki dairesel polarize ışın bu özellikleri içerir; magnetik vektöründe, şekildeki noktalı çizimde görüldüğü gibi, dairesel bileşen vardır. Işının magnetik vektörünün dönme frekansı presesyon frekansı ile aynı ise, absorpsiyon ve sıçratma olayı meydana gelir. İşlem geri dönüşümlüdür ve uyarılmış tanecik tekrar ışın çıkararak temel hale döner.



xy düzleminde polarize olmuş bir demetin dairesel bileşeninin absorpsiyonu

Düzlem polarize ışın zıt yönlerde dönen iki dairesel polarize demetten oluşur; bunlardan biri düzlem içinde, diğeri ise doğrusal polarizasyon düzlemine dik bir düzlem içinde bulunurlar. Böylece nükleer taneciklerin, sabit magnetik alan yönüne 90° lik bir açı ile polarize edilmiş bir demet ile ışınlandırılması halinde dairesel polarize ışın, absorpsiyonun oluşacağı düzleme girer. Demetin, presesyon yönünü döndüren, sadece bu yarısı absorblanır; diğeri yarısı faz dışına çıkar, örnekten değişmemiş olarak geçer.

3. Relaksasyon İşlemleri

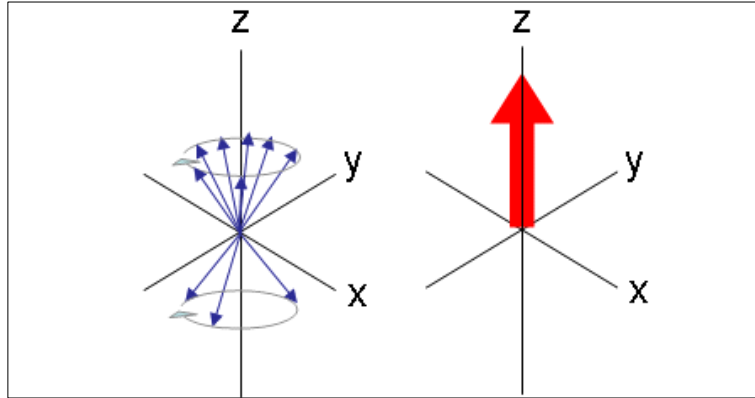
Üst enerji seviyesinde veya uyarılmış spin halinde bulunan bir çekirdeğin kendi düşük enerjili haline dönme mekanizmasını inceleyelim.

Işın verilmeden önceki durum nedir?

Bir magnetik alana konulan çekirdeklerin tümü magnetik alanla aynı yönde yönelmezler; Larmor frekansı denilen karakteristik bir frekansta kendi eksenleri etrafında bir gyroskop gibi dönerler (presesyon). Bu presesyon genellikle faz dışındadır ve sonuçta, XY düzleminde magnetik vektör yoktur.

Net nükleer magnetizasyon (M), z eksenini boyunca statistik olarak yönelir.

$$M = M_z \quad M_{xy} = 0$$

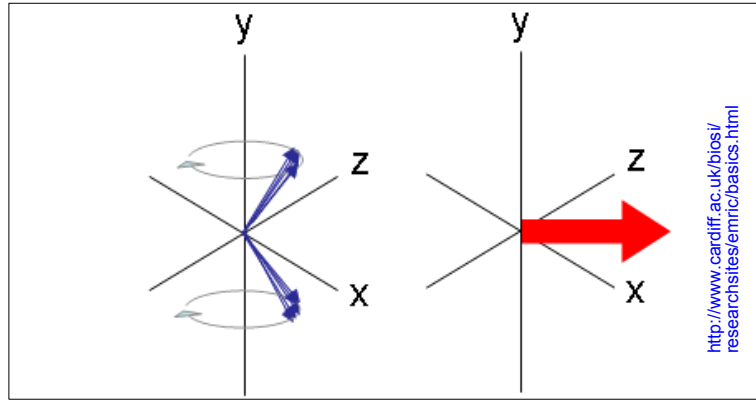


Işın verilirken ne olur?

Bir elektromagnetik puls (radyo frekansı) uygulandığında başlangıçtaki rastgele spin-yukarı ve spin-aşağı dağılım bozulur, spinler faz içine girerler. 90° bir puls uygulanıyorsa sonuçta yukarı ve aşağı doğru yönelen spinlerin sayısı eşitlenir ve aynı yöne yönelirler; faz uyumu sonucunda magnetizasyon vektörü, XY düzlemine transfer olur. Böylece, XY düzleminde M_{xy} bileşeni meydana gelir.

$$M_{xy} = M \sin \alpha$$

α eğilme açısıdır; elektromagnetik ışının gücü ve ışınlandırma süresine bağlıdır.



Işın kesildikten sonra ne olur?

İzlenmesi gereken yol haller arasındaki enerji farkına eşdeğer miktardaki frekansa bir ışın emisyonunun oluşmasıdır. Ancak ışın teorisine göre böyle bir emisyonun gerçekleşme olasılığı oldukça zayıftır; bu nedenle de yüksek spin halindeki çekirdeğin enerji kaybederek, ışınsız bir yol izlediği varsayılır.

Işınlandırma kesildikten sonra oluşan haller topluluğu, Boltzmann dağılımına uygun olarak eski durumuna dönerler; ayrıca her bir nükleer magnetik moment faz uyumluluk özelliğini kaybetmeye başlar ve z eksenine boyunca tekrar rastgele düzenlenme meydana gelir. Bu prosese "relaksasyon işlemi" denilmektedir.

Relaksasyon işlemlerinin hızları bir NMR sinyalinin yapısını ve kalitesini etkiler. Bu hızlar örneğin fiziksel durumuna bağlı olduğundan, çoğu zaman kontrol altında tutulur.

Kararlı bir NMR sinyalinin gözlenebilmesi relaksasyon işlemlerine bağlıdır. Böyle bir sinyalin alınabilmesi, kuvvetli bir magnetik alandaki çekirdeklerden düşük enerjili olanların birkaç ppm kadar fazlasının bulunmasını gerektirir. Absorbsiyon olayı bu fazlalığı yok edeceğinden, bazı ışımaz enerji-transferi işlemleri ile yeterli bir hızla, yeni düşük enerjili tanecikler üretilmezse, sinyal hızla sifıra düşer. Relaksasyon işlemleri, magnetik alana konulan örnekten çok az miktarda düşük enerjili tanecikler üretilmesini de sağlamalıdır.

Tam olarak saptanabilen bir absorbsiyon sinyalinin alınabilmesi için relaksasyon işleminin çok hızlı olması gerekir; bu, uyarılmış halin yaşam süresinin çok kısa olması demektir. Oysa, uyarılmış halin yaşam süresi ve onun absorbsiyon hattının genişliği arasında ters bir orantı vardır, bu durum yaşam sürecinin çok kısa olmasından kaynaklanan avantajı yok eder. Böylece, yüksek relaksasyon hızlarında, veya düşük yaşam süreçlerinde, hatlarda genişlemeler gözlenir, bu durum ise yüksek- rezolüsyonlu ölçmeleri engeller. Bu iki zıt faktör, uyarılmış bir tanecik için optimum bir yaşam süreci bulunması gereğini yaratır, bu süreç 0.1-1 saniye aralığındadır.

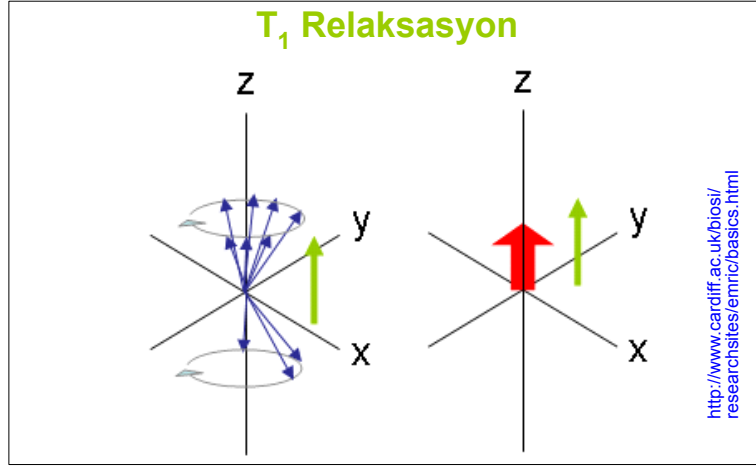
İki tip çekirdek relaksasyon işlemi vardır. Bunlardan biri "boylamasına" veya "spin-doku" relaksasyonu, diğeri "enlemesine" veya "spin-spin" relaksasyonudur.

Spin-Lattice (Doku) Relaksasyonu

T₁ Relaksasyon (Longitudinal): Spin-yukarı ve spin-aşağı hallerin denge haline geri dönmesi olayıdır; etkisi, sonuç magnetizasyon vektörünün z yönündeki konumuna dönmesidir; geri dönüş, orijinal değer %63 kadardır.

Bir NMR deneyindeki absorblayıcı çekirdekler, örneği oluşturan çok sayıdaki atomlar topluluğunun sadece bir bölümüdür. Tüm atomlar topluluğuna, örneğin katı, sıvı, veya gaz olmasına bakılmaksızın, doku denir. Özellikle sıvı ve gaz örneklerde, doku şiddetli titreşim ve dönme hareketleri içindedir, ve bu durum her magnetik çekirdek için karmaşık bir alan oluşmasına neden olur. Böylece oluşan toplam doku alanı sonsuz sayıda magnetik bileşen içerir. Bu bileşenlerden bazıları, absorblayıcı çekirdeklerle aynı hareket frekansı ve fazındadır. Bunlar absorblayıcı çekirdeklerle etkileşerek onları yüksek spin halinden düşük spin hali-

ne dönüştürürler; böylece absorblanan enerji ısı titreşim veya dönme değerini bir miktar artırır. Bu değişiklikle örneğin sıcaklığı çok az miktarda yükselir.



Spin-doku relaksasyonu, yüksek enerji halindeki çekirdeklerin ortalama yaşam sürecini gösteren T₁ zamanına bağımlı olan 1. dereceden bir işlemdir.

$$\frac{dM_z}{dt} = -\frac{M_z - M_{z,den.}}{T_1}$$

T₁, absorblayıcı çekirdeklerin magnetogrik oranına bağlıdır ve ayrıca dokunun hareketliliğinden de kuvvetle etkilenir. Hareketliliğin az olduğu kristal halindeki katı maddelerde ve viskoz sıvılarda T₁ büyüktür. Hareketlilik arttıkça (yüksek sıcaklık gibi) titreşim ve dönme frekansları da artar ve böylece bir relaksasyon geçişi için gerekli büyüklükteki bir magnetik düzensizliğin bulunma olasılığı fazlaşır; sonuçta T₁ küçük bir değer olur. Çok yüksek hareketliliklerde ise düzensizlik frekansları daha fazla yükselir ve geniş bir aralığa yayılarak bir spin-doku geçişi için gerekli bir frekansın bulunabilme olasılığının düşmesine neden olur. Sonuçta T₁ ve doku hareketliliği ilişkisi bir minimumdan geçer.

Spin-doku relaksasyon süresi çiftleşmemiş bir elektron bulunması durumunda çok kısaldır. Çünkü bu tek elektronu spin, kuvvetli düzensiz magnetik alanların oluşmasına yol açar. Benzer bir durumu spin sayıları yarımdan daha büyük olan tane-

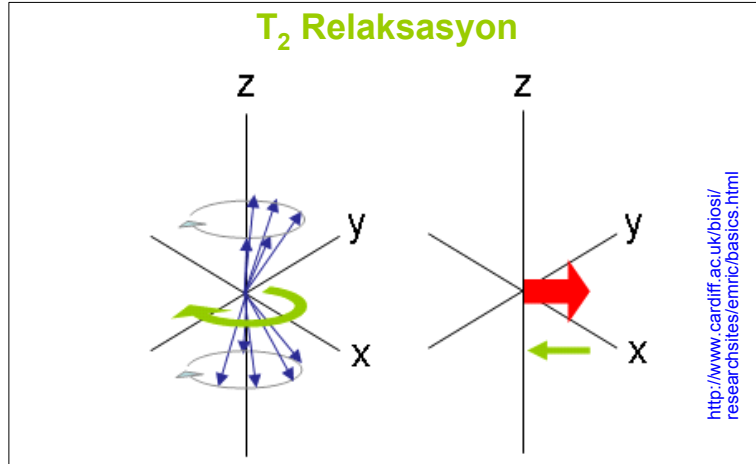
çikler yaratır. Bu taneciklerin yük dağılımları simetrik değildir; dönmeleriyle de kuvvetli bir düzensiz alan oluştururlar. Bu alanla uyarılmış taneciklerin enerjilerini dokuya transfer edebilecekleri yeni bir hareket yolu çizilir. Bu tip taneciklerin bulunmasıyla T_1 in önemli derecede kısalması hat genişlemesine sebep olur. Bir azot atomuna bağlanmış protonun NMR spektrumu örnek olarak gösterilebilir.

Spin-Spin Relaksasyonu ve Hat Genişlemesi

Relaksasyon zamanını düşürerek NMR hatlarının genişlemesine neden olan diğer bir kaç etken daha vardır. Bu etkenler normal olarak, birarada bulunurlar ve bir spin-spin relaksasyon zamanı (T_2) ile tarif edilirler. Kristalin katılar ve viskoz sıvılar (10^{-4} s) için T_2 değeri, bu tip örneklerin yüksek rezolusyon spektralarının alınmasına olanak vermeyecek kadar küçüktür.

T_2 Relaksasyon (Transvers): Hızlı relaksasyon şeklidir; spinler faz dışına çıkarlar; XY düzlemindeki sonuç magnetizasyon vektörü, orijinal değer in %37'si gibi bir değere düşer. $T_2 \leq T_1$

Hareket hızları aynı, fakat magnetik kuvantum halleri farklı olan aynı cins komşu iki çekirdeğin magnetik alanları birbirine etki ederek hallerin değişmesine sebep olurlar. Yani, uyarılmış çekirdek daha düşük enerji haline geçerken, düşük spin halindeki çekirdek uyarılır. Sonuçta farklı spin hallerindeki çekirdeklerin sayısında bir değişiklik olmaz, ancak uyarılan özel bir taneciğin ortalama yaşam süresi kısalmır, dolayısıyla hat genişlemesi olur.



Hat genişlemesine neden olan iki etken daha vardır. Bunların ikisi de,

$$\nu = \frac{\gamma B_0}{2\pi}$$

eşitliğindeki B_0 değerinin, her çekirdek için az miktarda da olsa farklı hale getirilmesinden ileri gelir; bu durumda tek bir frekans yerine, bir frekanslar bandı absorblanır.

Statik alanı değiştiren etkenlerden biri, örnekte, spinleri lokal alanlar yaratarak analiz edilen çekirdeğe etki eden dış alanı artıran veya azaltan diğer magnetik çekirdeklerin bulunmasıdır. Hareketli bir dokuda bu lokal alanlar birbirini yok eder, çünkü bu alanları yaratan çekirdekler çok hızlıdır ve rasgele hareket ederler. Çekirdeğin faz uyumunu kaybedip z eksenini etrafında rastgele düzenlenmesine dönmesi spin-spin relaksasyon işlemidir. M_{xy} 'nin parçalanması, spin-spin relaksasyon zamanı T_2 tarafından kontrol edilen bir hızla gerçekleşir.

$$\frac{dM_x}{dt} = -\frac{M_x}{T_2}$$

$$\frac{dM_y}{dt} = -\frac{M_y}{T_2}$$

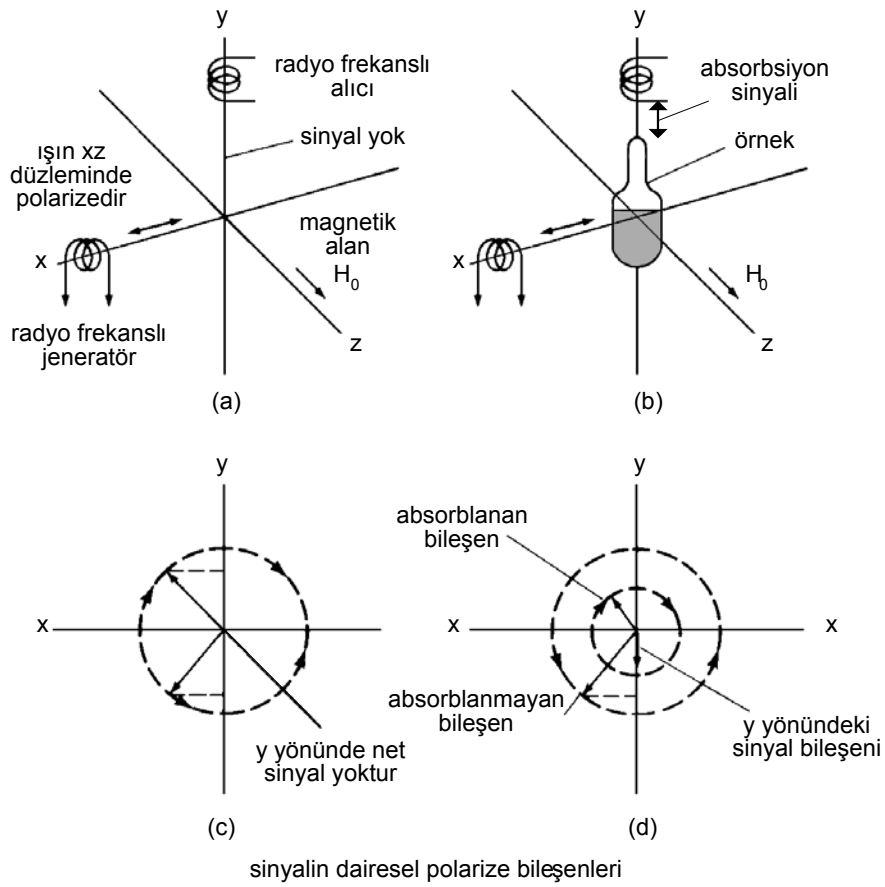
Katı veya viskoz bir sıvıda ise lokal alanlar varlıklarını korurlar ve bir alan kuvvetleri aralığı, dolayısıyla da absorpsiyon frekansları aralığı oluştururlar.

Statik alanı değiştiren bir diğer etken de alan kaynağının kendisindeki küçük homojensizliklerdir. Bu etki, magnetik alandaki örneğin tümünün hızla döndürülmesiyle büyük ölçüde giderilebilir.

4. Absorpsiyon Ölçümü

Tüm absorpsiyon spektroskopik ölçmeler, absorblayıcı bir örneğin neden olduğu ışın gücündeki azalmanın, yani zayıflamanın (attenuasyon) saptanması işlemidir. NMR spektroskopide ise absorblayıcı taneciklerin sayısı çok azdır ve sonuçtaki zayıflama değerinin doğru olarak ölçülmesi oldukça zordur. Bu nedenle NMR spektrometreler, pozitif absorpsiyon sonucunda oluşan sinyalin büyüklüğünü ölçer.

Aşağıdaki Şekil(b), bir NMR spektrometrenin başlıca bileşenlerini göstermektedir. Işın kaynağı bir radyo-frekansı osilatör devresinin parçası olan bir sarımdır. Böyle bir sarımdan gelen elektromagnetik ışın düzlem-polarize (Şekildek xz düzleminde) bir ışıdır. Dedektör, kaynağa göre dik açıda yerleştirilmiş (Şekilde y ekseninde) ikinci bir sarımdır ve bir radyo-alıcı devrenin parçasıdır. NMR çalışmalarında kullanılan magnetik alanın yönü z eksenine doğrudur, kaynak ve dedektöre göre diktir.



NMR'da absorpsiyon sinyali

Şekil(c)'de görüldüğü gibi, düzlem-polarize ışın birbirine zıt yönlerde dönen iki dairesel polarize vektöre ayrılır (xy düzleminde). Bu bileşenlerin vektöriyel toplam-ları açısal konumlarına bağlı olmaksızın, y eksenini boyunca net bir sinyal vermez. Böylece, y eksenindeki bir dedektör ile hiç bir sinyal alınamaz.

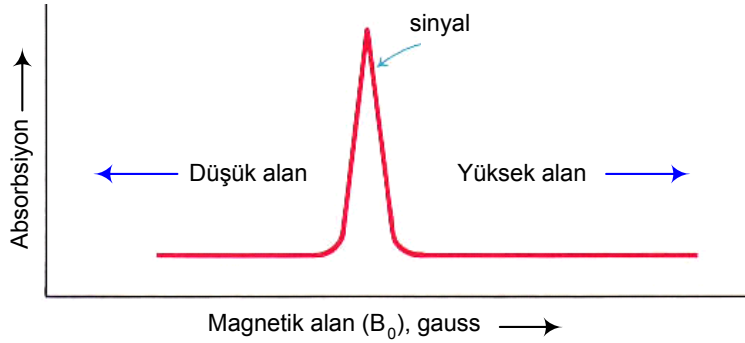
Şekil(b) ve (d), örneğin üç eksenin kesiştiği noktaya (orijine) yerleştirilmesinin etkisini göstermektedir. Kaynağın frekansı, örnekteki özel bir tip çekirdeğin absorblayabileceği bir seviyede ise, ışının iki dairesel bileşeninden birinin gücü azalır. Sonuçtaki bileşenlerin vektöriyel toplam-ları, ışının bu durumda y eksenini yönünde, değişken bir bileşene sahip olduğunu gösterir, dedektör bu bileşeni algılar. Böylece örnek, jeneratörü alıcıya bağlayarak magnetik alandaki çekirdek-lerin hareket frekansına uygun frekansta ışın verilmesini sağlar.

Bağlantının büyüklüğü (veya kapsamı), ve buna göre de sinyalin kuvveti absorblayıcı çekirdeklerin sayısına bağlanır.

Abrobsiyon Spektrası

NMR spektra iki şekilde elde edilir.

Birincisi, optik spektra elde etmekte kullanılan yöntemle benzer; bunda elektromagnetik frekansın değişmesiyle alınan absorpsiyon sinyali ölçülür. Radyo frekansları doğrusal taramalı değişken-frekanslı bir osilatörden alınır; frekanslar hidrojen için 1 kHz ve ^{13}C ve ^{19}F için 10 kHz seviyesindedir.



NMR spektrasının diğer elde edilme yönteminde sabit-frekanslı bir radyo osilatörü ve sürekli taramalı magnetik alan (B_0) kullanılır. İncelenen bir çekirdek için frekans ve alan kuvveti birbiriyle doğru orantılı olduğundan, bir absorpsiyon spektrumunda B_0 apsis fonksiyonundadır.

İlk üretilen ticari NMR cihazlarında, spektrada alan tarama yöntemi kullanılmıştır. Magnetik alanda doğrusal bir değişimin uygulandığı bu yöntemde kullanılan elektronik cihaz, doğrusal taramalı bir osilatöre göre, hem çok basit ve hem de daha ucuzdur. Doğrusal taramalı osilatör yöntemi ise çok iyi spin-ayırma spektrası verir. Bu etkenler dikkate alınarak günümüz NMR cihazlarında frekans taraması sistemi tercih edilir; bazılarında her iki tarama şekli de bulunur.

NMR çalışmalarında kullanılan bazı çekirdeklerin spektral verileri aşağıdaki tabloda toplanmıştır.

Tablo: Bazı Çekirdeklerin Spektral ve Magnetik Özellikleri

Çekirdek	Spin	Absorbsiyon frekansı ^(a)	İzotopik miktarı, %	Hassasiyet ^(b)
¹ H	1/2	60.0	99.98	1.000
⁷ Li	3/2	23.3	92.57	0.294
¹³ C	1/2	15.1	1.11	0.00018
¹⁴ N	1	4.3	99.63	0.001
¹⁷ O	5/2	8.1	0.04	0.00001
¹⁹ F	1/2	56.5	100	0.833
²³ Na	3/2	15.9	100	0.093
²⁵ Mg	5/2	3.8	10.05	0.027
²⁷ Al	5/2	15.6	100	0.206
²⁹ Si	1/2	11.9	4.70	0.00037
³¹ P	1/2	24.3	100	0.066
³³ S	3/2	4.6	7.67	0.002
¹⁰⁹ Ag	1/2	2.8	48.65	0.0001

(a) 14092 G magnetik alanda MHz olarak

(b) Sabit bir alandaki eşit sayıda protonlara göre relatif hassasiyet

Yararlanılan Kaynaklar

D.A.Skoog, D.M.West 'Principles of Instrumental Analysis', (second ed), 1981