

บทที่ 14

นิวเคลียร์แมกเนติกเรโซแนนซ์สเปกโกรสโคปี (Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy)

อนุภาคที่มีสมบัติเป็นแม่เหล็กเมื่อยูในสนามแม่เหล็กที่มีความเข้มสูง นิวคลีโอจะแยกระดับพลังงานออกเป็นสองหรือมากกว่าสองระดับ ถ้ามีรังสีแม่เหล็กไฟฟ้าที่มีพลังงานเหมาะสม และมีค่าเท่ากับผลต่างของระดับพลังงานของนิวคลีโอ จะทำให้นิวคลีโอเกิดการแทรกซึ้นและดูดกลืนรังสีนี้ ผลต่างของระดับพลังงานคืออนตัมแม่เหล็กตรงกับรังสีแม่เหล็กไฟฟ้าในช่วงความถี่ 0.1 ถึง 100 เมกะเฮิรตซ์ (ความยาวคลื่น 3000 และ 3 เมตร) รังสีนี้คือความถี่วิทยุ

การศึกษาการดูดกลืนความถี่วิทยุโดยนิวคลีโอในที่มีสนามแม่เหล็กที่มีความเข้มสูง เรียกนิวเคลียร์แมกเนติกเรโซแนนซ์ เทคนิคนี้ใช้หารูปร่างและโครงสร้างโมเลกุลของสารยินทรีย์และอนินทรีย์ สภาพแวดล้อมต่าง ๆ ทางเคมีของไฮโดรเจนหลายแบบในโมเลกุล และปริมาณของสารในของผสม .

ทฤษฎี

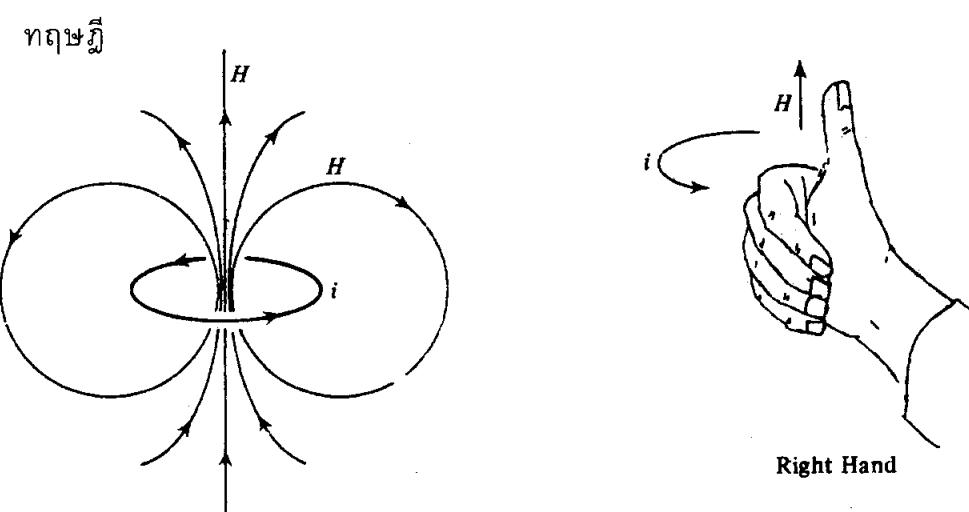
จะต้องมีนิวคลีโอที่มีประจุอาจมีสมบัติโมเมนต์แม่เหล็ก (magnetic moment) และสpin (spin) การสpinของประจุคล้ายกระแสในขดลวดตัวนำ นิวคลีโอที่มีการสpin (สpin ไม่เป็นศูนย์) จะให้โมเมนต์แม่เหล็กหรือโมเมนต์ขั้วคู่ (dipole moment) ดังรูป 14-1

ปรากฏการณ์นิวเคลียร์แมกเนติกเรโซแนนซ์อธิบายโดยใช้กลศาสตร์แผนเดิมและกลศาสตร์คุณตัม กลศาสตร์คุณตัมใช้หาความสัมพันธ์ของความถี่ที่ใช้ในการดูดกลืน เพื่อกำหนดการเปลี่ยนระดับพลังงานส่วนกลศาสตร์แผนเดิมใช้หาโครงสร้าง

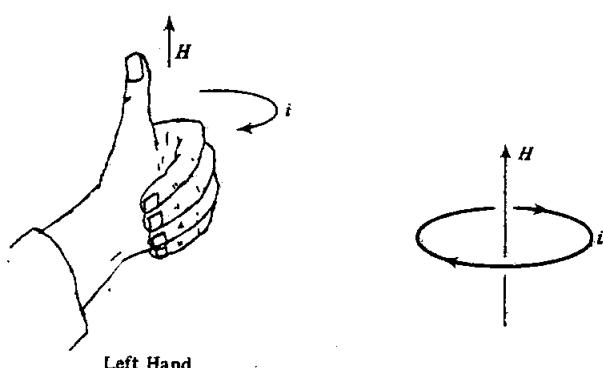
ลักษณะทางคุณตัมของนิวเคลียร์แมกเนติกเรโซแนนซ์ (Quantum description of NMR)

โปรดอนและนิวรอนที่อยู่ภายใต้นิวเคลียร์แมกเนติกเรโซแนนซ์

การหมุนของอิเล็กตรอนในอะตอม นิวคลีโอส่วนใหญ่มีการหมุนรอบแกน ซึ่งมีสมบัติเรียกว่า สpin เมื่อนิวคลีโอเกิดการสปินจะให้โมเมนตัมเชิงมุม (angular momentum) โมเมนตัมเชิงมุมมีค่าเท่ากับเลขจำนวนเต็มหรือครึ่งหนึ่งของเลขจำนวนเต็มคูณกับค่าคงที่ของพลังค์ $h/2\pi$ เช่น proton ' $H, I = 1/2$ ' proton มีประจุ เมื่อนิวเคลียลมีหมุนมีผลทำให้เกิดโมเมนต์แม่เหล็ก หรือแม่เหล็กขั้วคู่ โมเมนต์เชิงมุมและโมเมนต์แม่เหล็กเป็นปริมาณเวกเตอร์ซึ่งไปตามแกนการหมุน เลขสปิน I สัมพันธ์กับจำนวนนิวตรอนและ proton ในนิวเคลียสและจัดไว้ในคุณสมบัติทางแม่เหล็กของอนุภาคพื้นฐาน นิวเคลียสที่มีเลขสปิน I จะมีสถานะเป็น $2I + 1$ (ทิศทาง) องค์ประกอบของโมเมนต์เชิงมุมของสถานะเหล่านี้ในทิศทางใดทิศทางหนึ่ง มีค่า $1, 1-1, 1-2 \dots, -1$ (สถานะความตั้มแม่เหล็ก) เมื่อไม่มีสนามแม่เหล็กภายนอกรบกวน



รูป 14-1 กฎมือขวา กระแส i ไหลในขดลวดตัวนำทำให้เกิดสนามแม่เหล็ก H ดังทิศทางในรูป



รูป 14-2 กฎมือซ้าย สนามแม่เหล็ก H ทำให้เกิดกระแส i ไหลในขดลวดตัวนำดังทิศทาง

ทุกสถานะเหล่านี้จะมีระดับพลังงานเท่ากัน นิวคลีโอที่มี $I = 1/2$ การแพร่ของประจุเป็นทรงกลม จึงไม่มีค่าอัตราพโอลโมเม้นต์ไฟฟ้า (electric quadrupole moment) ส่วนนิวคลีโอที่มี I มากกว่า $1/2$ เช่น $^{14}N(I=1)$ การกระจายของประจุไม่เป็นทรงกลมจึงมีค่าอัตราพ-โอลโมเม้นต์ไฟฟ้า ยกเว้นนิวเคลียสที่สมมาตร เช่น Cl ที่อยู่ในรูป ClO^- นิวเคลียสที่ไม่เป็นทรงกลม จะมีสถานะนิวเคลียร์สpinที่มีพลังงานต่างกันแม้ว่าจะไม่ได้อยู่ในสถานะแม่เหล็กภายนอก

คุณสมบัติทางแม่เหล็กของอนุภาคพื้นฐาน

(Magnetic properties of Elementary particle)

นิวคลีโอแบ่งได้สามหมู่

1. นิวคลีโอที่มีสpinเป็นคูณ (I = 0) ไม่มีโมเม้นต์แม่เหล็ก ได้แก่ พวากที่มีprotoon และนิวตรอนเป็นเลขคู่ เช่น ^{12}C , ^{16}O , ^{32}S

2. นิวคลีโอที่มีสpinเป็นทรงกลม ($I = \frac{1}{2}$) มีโมเม้นต์แม่เหล็ก แต่ไม่มีค่าอัตราพ-โอลโมเม้นต์ไฟฟ้า ได้แก่ พวากที่มีprotoonเลขคี่และนิวตรอนเป็นเลขคู่ ได้แก่ 1H , ^{19}F , ^{31}P , ^{127}I หรือพวากที่มีprotoonเป็นเลขคู่และนิวตรอนเป็นเลขคี่ ได้แก่ ^{13}C protoonที่มี $I = \frac{1}{2}$ การสpinมีสองสถานะ $+\frac{1}{2}$ และ $-\frac{1}{2}$ หรือ $(2I+1)$ สถานะ

3. นิวคลีโอที่มีสpinไม่เป็นทรงกลม ($I > \frac{1}{2}$) มีโมเม้นต์แม่เหล็ก และมีค่าอัตราพ-โอลโมเม้นต์ไฟฟ้า ได้แก่ พวากที่มีprotoonและนิวตรอนเป็นเลขคี่ เช่น $I = 1$ 2H , ^{14}H , ^{14}N , พวากที่มีprotoonเป็นเลขคี่ นิวตรอนเลขคู่ $I = \frac{3}{2}$ ^{11}B , ^{35}Cl , ^{37}Cl , ^{79}Br , ^{81}Br , 7Li , พวากที่มีprotoonและนิวตรอนเลขคี่ $I = 2$ $^{36}_{17}Cl$, $^{58}_{27}Co$, $I = \frac{5}{2}$ $^{25}_{12}Mg$, $^{27}_{13}Al$, ^{17}O

นิวเคลียสที่มีประจุจากการสpinของประจุทำให้เกิดสถานะแม่เหล็ก ดังรูป 14-1 ความสัมพันธ์ระหว่างอนุภาคที่สpinกับโมเม้นต์แม่เหล็กทำให้เกิดสถานะควอนตัมแม่เหล็ก (magnetic quantum states) m โดย

$$m = I, I-1, I-2, \dots, -I \quad \dots\dots(14.1)$$

ระดับพลังงานในสถานะแม่เหล็ก (Energy Levels in a Magnetic Field)

เมื่อมีสถานะแม่เหล็กภายนอก อนุภาคที่มีโมเม้นต์แม่เหล็กจะจัดตัวให้แม่เหล็กชี้ไปในแนวเดียวกัน แต่แกนของการหมุนอยู่ในแนวต้านกับสถานะแม่เหล็ก พลังงานศักย์ของการจัดตัวนี้ขึ้นกับพิศทางของชี้วัดในสถานะแม่เหล็ก ดังรูป 14-3 พลังงานของแท่งแม่เหล็กมีค่าไม่จำกัด

ขึ้นกับการจัดตัว แต่พลังงานของนิวเคลียสมีค่าได้เพียง $2I+1$ ค่า (มีการจัดตัวได้ $2I+1$ ตำแหน่ง) พลังงานศักย์ของแม่เหล็กในสนามแม่เหล็กมีค่า

$$E = -\mu z H_0 \quad \dots\dots(14.2)$$

μ องค์ประกอบของโมเมนต์แม่เหล็กในทิศทางที่มีสนามแม่เหล็กภายนอก มีความแรง H_0

ลักษณะทางควอนตัมของนิวเคลียส ใจจำกัดจำนวนของระดับพลังงานให้มีค่าน้อย อนุภาคที่มีสปิน I และเลขควอนตัมแม่เหล็ก m พลังงานของระดับควอนตัมมีค่า

$$E = -\frac{m\mu\beta H_0}{I} \quad \dots\dots(14.3)$$

H_0 ความแรงสนามแม่เหล็กภายนอกเป็นเกาส์ β ค่าคงที่เรียกนิวเคลียร์แมกเนตตอน (nuclear magneton) 5.051×10^{-24} เอิร์กต่อเกาส์ μ โมเมนต์แม่เหล็กของอนุภาคมีหน่วยเป็นนิวเคลียร์แมกเนตตอน μ ของprotoon มีค่า 2.7927 นิวเคลียร์แมกเนตตอน

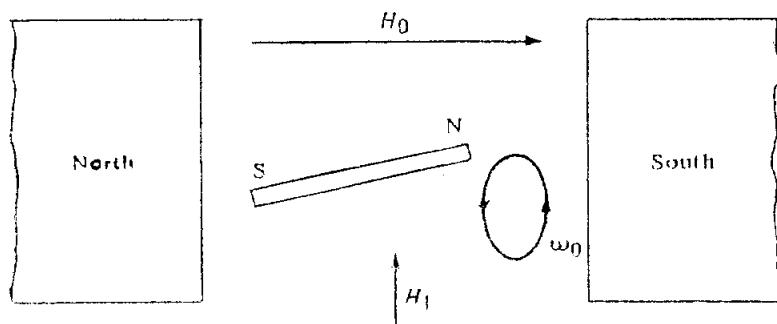
protoon มี $I = \frac{1}{2}$ อนุภาคprotoon มีเลขควอนตัมแม่เหล็ก $m = +\frac{1}{2}$ และ $-\frac{1}{2}$ เมื่ออนุภาคนี้อยู่ในสนามแม่เหล็ก จะมีพลังงาน

$$m = +\frac{1}{2} \quad E = \frac{-\left(\frac{1}{2}\right)(\mu\beta H_0)}{\frac{1}{2}} = -\mu\beta H_0$$

$$m = -\frac{1}{2} \quad E = \frac{-\left(-\frac{1}{2}\right)(\mu\beta H_0)}{\frac{1}{2}} = \mu\beta H_0$$

พลังงานของสองควอนตัมเกิดจากทิศทางของแกนที่สปินกับสนามแม่เหล็กดังรูป 14-4 ส่วนที่มีพลังงานต่ำ ($m = +\frac{1}{2}$) เวกเตอร์ของโมเมนต์แม่เหล็กที่เกิดจากการสปินจะอยู่ในแนวเดียวกับสนามแม่เหล็ก ส่วนส่วนที่มีพลังงานสูง ($m = -\frac{1}{2}$) เวกเตอร์ของโมเมนต์แม่เหล็กจะสวนทางกับสนามแม่เหล็ก แต่แม่เหล็กจะไม่อยู่คงที่ แต่จะมีการหมุนคลื่น (precess) ในสนามแม่เหล็ก H_0 ด้วยความเร็วเชิงมุม ω_0 ดังรูป 14-5 ถ้าทราบค่า ω_0 จะหาค่า ν (ความถี่เรโซแนนซ์ได้) เมื่อใส่สนามแม่เหล็กชุดที่สอง H_1 ในแนวตั้งฉากกับ H_0 H_1 ได้จากขดลวดแแทรนสมิตเตอร์ (ให้ความถี่วิทยุกระแสสลับ ลับกับขดลวด) ดังรูป 14-3 ถ้า H_1 พอยมาหากับ ω_0 ความถี่กระแสสลับที่ป้อนให้จะมีค่าเท่ากับ ν ที่ความถี่

นี้จะเกิดการแทนซิชัน หรือสปินหรือดีดตัว ดังรูป 14-4 การแยกระดับพลังงานเดิม (มองไม่เห็น) โดยสนามแม่เหล็กเรียกนิวเคลียร์ซึ่งแม่นสปิตติง เมื่อ $I = 1/2$ มีระดับพลังงานสองค่า $m = +\frac{1}{2}$ และ $-\frac{1}{2}$ ผลต่างของพลังงานระหว่างสองระดับมีค่า



รูป 14-3 ความสัมพันธ์ระหว่างการหมุนควงและสนามที่ใช้กระดุน H_1

$$\Delta E = 2\mu\beta H_0$$

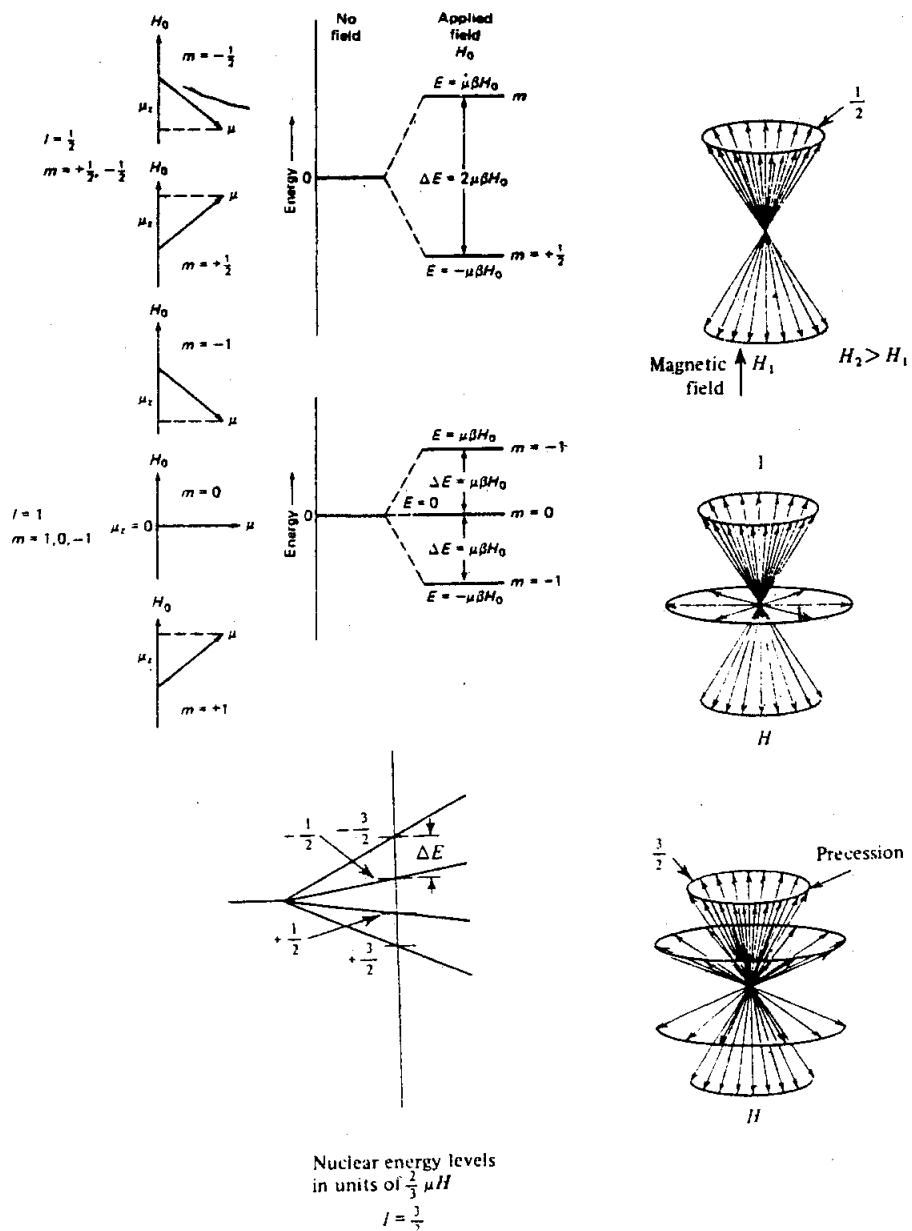
เมื่อ $I = 1$ มีระดับพลังงานสามค่า $m = 1, 0, -1$ มีสามทิศทาง "ได้แก่เวกเตอร์แม่เหล็กที่เกิดจากการสปินจะอยู่ในแนวเดียวกัน (ตามสนามแม่เหล็ก) 90 องศากับสนามแม่เหล็ก และสวนทางกับสนามแม่เหล็ก ผลต่างของระดับพลังงานแต่ละระดับมีค่า $\mu\beta H_0$ ผลต่างของพลังงานแต่ละระดับมีค่า

$$\Delta E = \frac{\mu\beta H_0}{I} \quad \dots\dots(14.4)$$

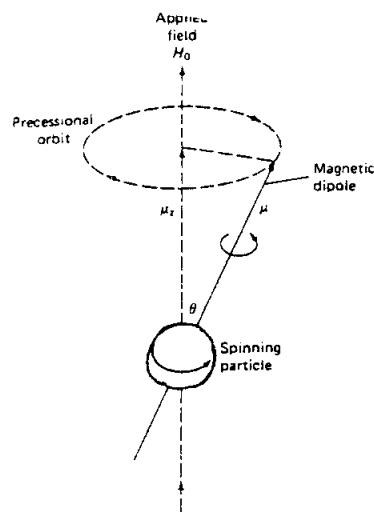
เมื่อกระดุนนิวเคลียสให้ไปอยู่ที่ระดับนิวเคลียร์มากเนติกความตั้มที่สูงขึ้น โดยให้โฟตอนที่มีพลังงาน $h\nu$ และมีค่าเท่ากับผลต่างของพลังงานนี้

$$\Delta E = h\nu$$

$$h\nu = \frac{\mu\beta H_0}{I}$$



รูป 14-4 ไอโอเรียนเตชัน (พิศทาง) ของโนเมนต์แม่เหล็ก ระดับพลังงานของนิวเคลียสในสถานะแม่เหล็กที่มีความแรง H_0



รูป 14-5 การสpinของอนุภาคในสนามแม่เหล็กทำให้เกิดการหมุนควง

ตัวอย่าง อุปกรณ์่อนเอมาร์ใช้แม่เหล็กที่มีความแรงสนามแม่เหล็ก 14,092 เกาส์ จงหา ความถี่ที่ทำให้นิวเคลียส proton เกิดการดูดกลืนรังสีในสนามนี้

$$\beta = 5.051 \times 10^{-24} \text{ เอิร์กต่อเกาส์ } \text{ proton } \mu = 2.9727$$

$$h\nu = \frac{\mu\beta H_0}{1}$$

$$\nu = \frac{2.9727 \text{ นิวเคลียร์แมกเนตตอน} \times 5.051 \times 10^{-24} \text{ เอิร์กต่อเกาส์}}{6.6256 \times 10^{-34} \text{ เอิร์กวินาที}}$$

$$\times \frac{14,092}{\frac{1}{2}} \text{ เกาส์}$$

$$= 60 \times 10^6 \text{ เอิรตซ์}$$

$$\begin{aligned} \text{หรือ } \nu &= \frac{\mu\beta H_0}{1h} \\ &= \frac{1.41 \times 10^{-30} \text{ จูลต่อเกาส์} \times 14,092 \text{ เกาส์}}{6.6256 \times 10^{-34} \text{ จูลวินาที} \times \frac{1}{2}} \\ &= 60 \times 10^6 \text{ ไซเดลต่อวินาที} \\ &= 60 \times 10^6 \text{ เอิรตซ์} \end{aligned}$$

จากตัวอย่างนี้ต้องใช้รังสีที่มีความถี่ 60×10^6 เอิร์ตซ์ (ตรงกับความถี่วิทยุ) เพื่อเปลี่ยนการจัดตัวของโมเมนต์แม่เหล็กของ proton ในทิศทางที่ข่านไปเป็นทิศทางตรงข้าม ดังรูป 14-4

การกระจายของอนุภาคระหว่างสถานะควอนตัมแม่เหล็ก (Distribution of particles between magnetic quantum states) ในที่ที่ไม่มีสนามแม่เหล็กพลังงานของสถานะควอนตัมแม่เหล็กมีค่าเท่ากัน นิวคลีโอที่มีสถานะควอนตัมแม่เหล็ก $m = +\frac{1}{2}$ และ $-\frac{1}{2}$ จะมีปริมาณ (จำนวน) พอ ๆ กัน เมื่อนำ proton ไปวางในสนามแม่เหล็ก นิวคลีโอจะจัดตัวของมันเองโดยสถานะที่มีพลังงานต่ำ ($m = +\frac{1}{2}$ เด่น) พลังงานความร้อนที่อุณหภูมิห้องมีค่ามาก กว่าผลต่างพลังงานแม่เหล็กหลายเท่า ผลของความร้อนที่ก่อ起กันจะลบล้างผลของคุณสมบัติแม่เหล็ก จึงมีนิวคลีโอเพียงจำนวนน้อย (น้อยกว่า 10 ส่วนในล้านส่วน) อยู่ที่สถานะพลังงานต่ำ นิวเคลียร์แมกнетิกเรโซแนนซ์ที่เกิดขึ้น ขึ้นกับจำนวนนิวคลีโอจำนวนเล็กน้อยนี้ดูดกลืนรังสีแม่เหล็กไฟฟ้า ถ้าจำนวน proton สองสถานะเท่ากัน จะไม่พบการดูดกลืนรังสี โอกาสการดูดกลืนรังสีและโอกาสการเปล่งรังสีจากสถานะที่มีพลังงานสูงเปลี่ยนเป็นสถานะที่มีพลังงานต่ำมีน้อยมาก ผลกระทบของการดูดกลืนรังสีจึงมีค่าเป็นศูนย์

ผลต่างของพลังงานในช่วงการแทรนซิชันของนิวเคลียร์ spin มีค่าน้อย จากสมการของโบลต์ซมันน์

$$\frac{N_1}{N_2} = e^{-\frac{\Delta E}{kT}} \quad \dots\dots(14.6)$$

N_1 ประชากรของนิวเคลียร์ spin ที่มีพลังงานสูง ($m = -\frac{1}{2}$) ประชากรของนิวเคลียร์ spin ที่มีพลังงานต่ำ ($m = +\frac{1}{2}$) k ค่าคงที่โบลต์ซมันน์ (1.38×10^{-23} เอิร์กต่อองศา) T อุณหภูมิสัมบูรณ์ ΔE หาได้จากการ 14.4 เมื่อผลต่างของพลังงานน้อย เทอมทางขวา มีมีค่าเป็นหนึ่ง ($e^0 = 1$) จำนวนประชากรของสถานะที่มีพลังงานต่ำ หาได้จาก N_1/N_2 เรียกโบลต์ซมันน์มากเกินพอดี มีค่าน้อย (น้อยกว่า 10 ส่วนในล้านส่วน) การดูดกลืนรังสี เกิดจากประชากรจำนวนน้อยนี้ อุปกรณ์เอนเอมอาร์จึงต้องใช้เครื่องขยายสัญญาณอย่างดี หรือใช้สนามแม่เหล็กที่มีความเข้มสูง

ตัวอย่าง จงคำนวณจำนวน proton ที่อยู่ในสถานะแม่เหล็กที่มีพลังงานสูง เมื่อนำตัวอย่างไปวางในสนามแม่เหล็กที่มีความแรง $14,092$ เก้าส์ ที่ 20 องศาเซลเซียส

$$\frac{N_1}{N_2} = e^{-\frac{\Delta E}{kT}} = e^{-\frac{\mu\beta H_0}{kT}}$$

$$\begin{aligned}
 \frac{\mu\beta H_0}{kT} &= \frac{2.79 \times 5.05 \times 10^{-24} \times 14,092}{\frac{1}{2} \times 1.38 \times 10^{16} \times 293} \\
 &= 9.82 \times 10^{-6} \\
 &= e^{-9.82 \times 10^{-6}} \\
 \frac{N_1}{N_2} &= 0.999990
 \end{aligned}$$

ถ้ามีโปรตอนในสถานะที่มีพลังงานมาก 10^6 ตัว จะมีโปรตอนที่อยู่ในสถานะที่มีพลังงานต่ำ $10^6 / 0.99999 = 1,000,010$ ตัว หรือกล่าวว่ามีโปรตอนที่สถานะพลังงานต่ำอยู่เกินพหุ 10 ส่วนในล้านส่วน

จากตัวอย่างนี้แสดงว่า การวัดการดูดกลืนสัญญาณเอนเออมอาร์ขึ้นกับจำนวนโปรตอนที่มีพลังงานต่ำ (มีอยู่มากกว่า 10 ส่วนในล้านส่วน) ถ้าโปรตอนที่มีพลังงานน้อย มีประชารณ์น้อยกว่าโปรตอนที่มีพลังงานมาก 10 ส่วนในล้านส่วนจะไม่เห็นการดูดกลืนสัญญาณเอนเออมอาร์ เพราะโปรตอนที่อยู่ในสถานะกระตุนมีพหุ ๆ กับโปรตอนที่มีพลังงานต่ำ (สถานะพื้น)

ลักษณะทางคณิตศาสตร์ของเอนเออมอาร์

(Classical description of NMR)

นิวคลีโอที่มีเลขสปิน 1/2 ไม่เท่ากับศูนย์ จะเกิดการสปินและให้โมเมนตัมเชิงมุม (โมเมนต์แม่เหล็ก) เมื่อยู่ในสนามแม่เหล็ก นิวคลีโอเหล่านี้คล้ายแต่งแม่เหล็กเล็ก ๆ แกนของนิวคลีโอนี้คือแกนของการสปิน

กระบวนการดูดกลืนและการวัดการดูดกลืนของอนุภาคที่มีประจุและอยู่ในสนามแม่เหล็กอธิบายได้จากรูป 14-6 เมื่อนำเข็มทิศไปวางในสนามแม่เหล็ก เข็มทิศจะสปินจัดตัวอยู่ในสนามแม่เหล็กโลก ถ้าเปลี่ยนทิศทางสนามแม่เหล็ก เข็มทิศจะแกว่งในระนาบหนึ่งรอบจุดหมุนเนื่องจากแรงที่มีต่อปลายเข็มทั้งสอง ถ้าไม่มีแรงเสียดทานปลายเข็มทั้งสองจะแกว่งกลับไปกลับมารอบแกนสนามแม่เหล็กไม่หยุดยั้ง การเคลื่อนที่ของเข็มเปลี่ยนไปเล็กน้อยถ้าเข็มสปินรอบแกนเหนือใต้เร็วขึ้นเนื่องจากปรากฏการณ์ใจโรสโกปิก (gyroscopic)

effect) แรงที่ได้จากสนามแม่เหล็กทำให้เกนการหมุนไม่อยู่ในระบบของเรง แต่จะตั้งฉากกับระบบเดิม แกนของอนุภาคที่สpinจะเคลื่อนที่เป็นแบบหมุนคง รอบสนามแม่เหล็กถ้ายังคงการหมุนของลูกข่าง ดังรูป 14-5

จากการคลาสตร์แพนเดิม ความเร็วเชิงมุมของการหมุนคงเปรียบเทียบกับสนามแม่เหล็กที่ใช้ H_0 และแพรอกันกับโมเมนต์เชิงมุมของอนุภาคที่สpinเนื่องจากสนาม H_0 แรงที่มีต่อนิวเคลียสที่เกิดการสpinในสนามแม่เหล็กเป็น $\mu\beta$ ผลคูณของสนามแม่เหล็กที่มีความแรง H_0 กับโมเมนต์แม่เหล็ก $\mu\beta$ ของอนุภาคหรือเท่ากับ $\mu\beta H_0$ หารด้วยโมเมนต์เชิงมุม ซึ่งมีค่า $I (h/2\pi)$

ความเร็วของการหมุนคง มีค่า

$$\omega_0 = \frac{2\pi\mu\beta}{Ih} H_0 = rH_0 \quad \dots\dots(14.7)$$

r ค่าคงที่เรียกวัตราช่าวั่นแมกโนโトイกริก (gyromagnetic ratio) ค่าแมกโนโトイกริกของความสัมพันธ์ระหว่างโมเมนต์แม่เหล็กและโมเมนต์เชิงมุมของอนุภาคที่สpin

$$r = \frac{\mu\beta}{I(h/2\pi)} \quad \dots\dots(14.8)$$

อัตราส่วนแมกโนโトイกริก (magnetogyric ratio) มีค่าเฉพาะขึ้นกับชนิดของนิวเคลียส สมการ 14.7 เป็นความถี่ของการหมุนคง ν_0 หรือความถี่ลา莫ร์ (larmor frequency) โดยการหารสมการนี้ด้วย 2π

$$\nu_0 = \frac{\omega_0}{2\pi} = \frac{rH_0}{2\pi} \quad \dots\dots(14.9)$$

เมื่อรวมสมการ 14.8 และ 14.9 เข้าด้วยกัน

$$h\nu_0 = \frac{\mu\beta}{I} \cdot H_0 \quad \dots\dots(14.10)$$

สมการ 14.5 และ 14.10 บอกความถี่ของการหมุนคงของอนุภาคโดยใช้กลศาสตร์แพนเดิม ค่าความถี่นี้มีค่าเท่ากับความถี่กลศาสตร์ของรังสีแม่เหล็กไฟฟ้าที่ใช้ในการแทนซิชัน อนุภาคที่กำลังหมุนจากสถานะที่มีการสpinหนึ่งไปอีกสถานะการสpin

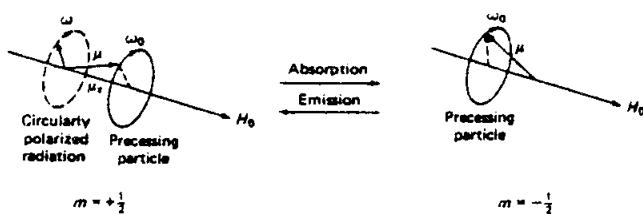
ดังนั้น $v = v_0$ เมื่อแทนค่า入ลงในสมการ 14.9 จะได้ความสัมพันธ์ระหว่างความถี่ของรังสีที่ถูกดูดกลืนกับความแรงสนามแม่เหล็ก

$$v = \frac{rH_0}{2\pi} = \omega_0 \quad \dots\dots(14.11)$$

กระบวนการดูดกลืน(Absorption process) พลังงานศักย์ (E) ของอนุภาคที่หมุนคงตัว รูป 14-5 มีค่า

$$\begin{aligned} E &= -\mu_z H_0 \\ &= -\mu H_0 \cos \theta \end{aligned} \quad \dots\dots(14.12)$$

เมื่อนิวเคลียสดูดกลืนพลังงานจากความถี่วิทยุ จะมีผลทำให้มุมของการหมุนคงเปลี่ยน เราอาจล่าว่าการดูดกลืนรังสี (ความถี่วิทยุ) นี้เป็นการตีดตัว (flip) ของโมเมนต์แม่เหล็กที่จัดตัวในแนวเดียวกันกับสนามแม่เหล็กไปเป็นการจัดตัวในแนวตรงข้ามกับสนามแม่เหล็ก ดังรูป 14-6

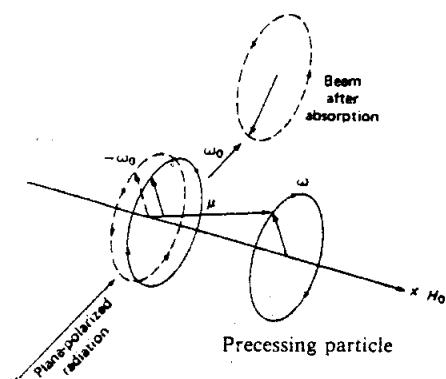


รูป 14-6 การดูดกลืนรังสีโดยอนุภาคที่กำลังหมุนคง

เมื่อต้องการให้ข้ามๆ (อนุภาคที่หมุนคง) เกิดการตีดตัว (flip) ต้องมีแรงแม่เหล็กในแนวตั้งจากกับสนามแม่เหล็กที่ตรงไว้ H_0 และมีรังสีเซอร์คูลาร์ลีโพลาไรร์สเคลื่อนที่ในเพสเดียวกันกับอนุภาคที่หมุนคง รังสีเซอร์คูลาร์ลีโพลาไรร์สต้องมีความถี่เหมาะสมหรือกล่าวว่าเวกเตอร์แม่เหล็กมีองค์ประกอบแบบเซอร์คูลาร์ แสดงในรูป 14-6 ถ้าความถี่การหมุนของเวกเตอร์แม่เหล็กของรังสีมีค่าเท่ากับความถี่ในการหมุนคงของอนุภาค

จะเกิดการดูดกลืนและทำให้เกิดการดีดตัว (flip) ถ้าเกิดกระบวนการเปล่งรังสี อนุภาคที่อยู่ในสถานะการตุ้นจะกลับสู่สถานะพื้น

จากรูป 14-7 เวกเตอร์แม่เหล็กของรังสีระนาบโพลาไรส์ประกอบด้วยเวกเตอร์แม่เหล็กของรังสีเซอร์คูลาร์สิโพลาไรส์สองอันที่มีทิศทางการหมุนตรงข้ามกัน ในเฟสเดียวกันและในระนาบที่ตั้งจากกับระนาบของการโพลาไรส์ซึ่งเส้น เมื่ออนุภาคที่หมุนคงได้รับลำรังสีโพลาไรส์ที่มุน 90 องศา กับทิศทางของสนามแม่เหล็กที่ให้ H_0 อนุภาคที่หมุนคงจะดูดกลืนรังสีระนาบโพลาไรส์ที่หมุนในทิศทางเดียวกัน ดังรูป 14-7 การดูดกลืนจะมีกับลำรังสี d เท่านั้น ส่วนลำรังสี e อ่ายุคนและเฟส จะผ่านออกจากการตัวอย่างโดยไม่มีการเปลี่ยนแปลง กระบวนการนี้แสดงในรูป 14-7



รูป 14-7 การดูดกลืนของลำรังสี d ที่โพลาไรส์ในระนาบ x-y

กระบวนการผ่อนคลายและการอิ่มตัว Relaxation process and Saturation

จำนวนโปรตอนปริมาณเล็กน้อยที่อยู่ในสถานะที่มีพลังงานต่ำและอยู่ในสนามแม่เหล็กทำหน้าที่ดูดกลืนรังสีในช่วงความถี่วิทยุที่เหมาะสม เมื่อ proton จำนวนนี้ดูดกลืนรังสี ก็จะไม่มี proton เหลือ สัญญาณดูดกลืนจึงลดลงเป็นศูนย์ การที่สัญญาณดูดกลืนลดลงจะมีการเปล่งรังสีออกมาก ปรากฏการณ์นี้เรียกว่าการอิ่มตัว การอิ่มตัวไม่เกิดกับการดูดกลืนรังสีในช่วงอัลตราไวโอลেต วิสิเบิลและอินฟราเรด เพราะในช่วงรังสีเหล่านี้จำนวนอะตอมที่อยู่ในสถานะพื้นมากพอกันไม่ต้องรอให้เกิดอะตอมในสถานะพื้นจากอะตอมในสถานะการตุ้นออกจากนี้ยังมีกระบวนการผ่อนคลายแบบไม่ให้รังสีหลังจากเวลาผ่านไปช่วงสั้นซึ่งเป็นการเพิ่มอนุภาคที่สถานะพื้น

การอัมตัวในเอนเออมอาร์สเปกโกรสโกปียังมีทั้งแบบการอัมตัวบางส่วน (partial) และการอัมตัวสมบูรณ์ (complete) การอัมตัวมีผลทำให้สภาพไวในการวัดสัญญาณลดลง การเพิ่มสภาพไวในการวัดสัญญาณทำโดยลดความเข้มเหล่งกำเนิดความถี่วิทยุหรือเพิ่มอัตราเร็วการผ่อนคลายแบบใหม่ให้รังสี

การผ่อนคลายมีได้หลายแบบ แบบแรกเป็นรังสีที่มีความยาวคลื่น (ความถี่) เท่ากับผลต่างของพลังงานระหว่างสถานะ (การวาวแสงหรือพลูอօเรสเซนซ์) จากทฤษฎีรังสี โอกาสของโฟตอนที่ถูกปล่อยออกมากแปรไปกับความถี่ที่กำลังสาม กระบวนการนี้เกิดขึ้นอย่างมาก การผ่อนคลายที่เกิดขึ้นส่วนใหญ่เป็นกระบวนการแบบไม่ให้รังสี ถ้าการผ่อนคลายเกิดขึ้นเร็ว ช่วงชีวิตที่สถานะกระตุ้นเมื่อค่าน้อย การอัมตัวจะลดลงทำให้เห็นสัญญาณดูดกลืนเร็วขึ้น แต่ความสัมพันธ์ระหว่างสถานะที่ถูกกระตุ้นและความกว้างเส้นดูดกลืนตรงข้ามกัน ถ้าอัตราการผ่อนคลายสูง (ช่วงชีวิตสั้น) จะพบว่าเส้นนี้กว้าง ทำให้เส้นที่อยู่ใกล้กันแยกจากกันไม่ได้ เนื่องจากผลสองข้อที่กล่าวมาขัดกัน ดังนั้นช่วงชีวิตของสารซีส์ที่อยู่ในสถานะที่ถูกกระตุ้นที่เหมาะสมควรอยู่ในช่วง 0.1 ถึง 1 วินาที

การผ่อนคลายเชิงนิวเคลียร์มีสองแบบ ตามยาว (longitudinal) หรือการผ่อนคลายสปินแลตทิซ (spin lattice) เกี่ยวข้องกับการสลายของประชากรจำนวนมากที่อยู่ในสถานะกระตุ้นและการผ่อนคลายตามขวางหรือการผ่อนคลายสปินสปิน (transverse relaxation or spin spin relaxation) เกี่ยวข้องกับเฟสของนิวเคลียร์ที่หมุนควงไม่เกี่ยวกับสถานะการผ่อนคลายสปินแลตทิซ T₁ เกิดขึ้นเมื่อนิวเคลียร์ในสถานะกระตุ้นถ่ายโอนพลังงานให้แก่แลตทิซที่อยู่ในสารตัวอย่างมีทั้งแบบระหว่างโมเลกุลและภายในโมเลกุล อะตอมต่าง ๆ ของแข็งของเหลวและแก๊สที่อยู่ในสารตัวอย่าง เรียกแลตทิซ แลตทิซมีนิวเคลียร์ไม่เหล็กซึ่งเคลื่อนที่อย่างรวดเร็วในสนามแม่เหล็ก ทำให้เกิดกระแสไฟฟ้าและแม่เหล็กข้ามคู่ สารตัวอย่างที่เป็นของเหลวหรือแก๊สแลตทิซมีการเคลื่อนที่แบบการสั่น และการหมุนอย่างรุนแรง ทำให้เกิดองค์ประกอบของสนามแม่เหล็กจำนวนมาก สนามแม่เหล็กบางอันมีความถี่และเฟสตรงกับความถี่ของการหมุนควงของนิวเคลียร์ไม่เหล็กที่สนใจ สนามแม่เหล็กของแลตทิซจะเกิดอันตรกิริยา กับนิวเคลียร์ที่สนใจโดยแลตทิซดูดพลังงานเข้าไป ทำให้ขนาดของการสั่นและการหมุนเพิ่มขึ้น อุณหภูมิของสารตัวอย่างจะเพิ่มขึ้น ส่วนนิวเคลียร์ที่สนใจซึ่งอยู่ในสถานะกระตุ้นจะเปลี่ยนไปอยู่ที่สถานะพื้น

การผ่อนคลายสปินแลตทิซเป็นกระบวนการอันดับหนึ่ง T₁ เป็นช่วงชีวิตเฉลี่ยของนิวเคลียร์ที่อยู่ในสถานะที่มีพลังงานสูง T₁ ยังขึ้นกับอัตราส่วนแมgnีโตไกริกของนิวเคลียร์

ที่ดูดกลืนรังสีและ T₁ ยังขึ้นกับการเคลื่อนที่ของแลตทิซ พลีกของแข็งและของเหลวที่หนีดเคลื่อนที่ช้า T₁ มีค่ามาก เมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้นการเคลื่อนที่เพิ่มขึ้น มีผลทำให้ความถี่ในการสั่นและการหมุนเพิ่มจึงเพิ่มโอกาสของกระบวนการผ่อนคลาย T₁ จะมีค่าสั้นลง ถ้าอัตราเร็วการเคลื่อนที่เพิ่มขึ้นมาก ความถี่ที่ต้องใช้ในกระบวนการดูดกลืนเพิ่มขึ้นมากและความถี่เปลี่ยนไปมากและกระจายเป็นช่วงกว้างทำให้ความถี่ที่เหมาะสมกับการแทรกซ้อนสำหรับสปินแลตทิซลดลง

การผ่อนคลายสปินแลตทิซมีค่าลดลงเมื่อมีชาตุที่มีการจัดตัวของอิเล็กตรอนแบบไม่ครบคู่อยู่ด้วย การสปินของชาตุที่มีอิเล็กตรอนไม่ครบคู่ทำให้สนามแม่เหล็กเปลี่ยนไปมาก นิวเคลียที่มีเลขสปิน (I) มากกว่าครึ่งหนึ่งก็มีผลเช่นกัน (อนุมูลอิสระและอะตอมของโลหะแทรกซ้อน) โดยมีผลทำให้ T₁ มีค่าลดลง นิวเคลียพوانี (ชาตุที่มีอิเล็กตรอนไม่ครบคู่) มีการกระจายของประจุแบบสมมาตร การสปินของประจุเหล่านี้ทำให้เกิดสนามแม่เหล็กค่าแรงมากพอที่จะทำให้นิวเคลียสที่อยู่ในสถานะกระตุ้นปล่อยพลังงานของมันให้แก่แลตทิซ T₁ จึงมีค่าลดลงทำให้เส้นที่ได้กว้างขึ้น เช่น ปรอตอน (H) ที่ต่อ กับ ใน โทรเจน (N) อิเล็กตรอนแบบไม่ครบคู่ $\frac{1}{2}N = 1$ ให้ความแรงสนามแม่เหล็กมากกว่านิวเคลียที่มี $I = \frac{1}{2}$ ประมาณ 1,000 เท่า เส้นสเปกตราระดับสูงอาจเอนเออมอาร์จิงกว้าง ถ้าสารละลายที่ต้องการวิเคราะห์ไม่บริสุทธิ์ (มีอิเล็กตรอนแบบไม่ครบคู่) เส้นสเปกตราระดับสูงจะกว้าง

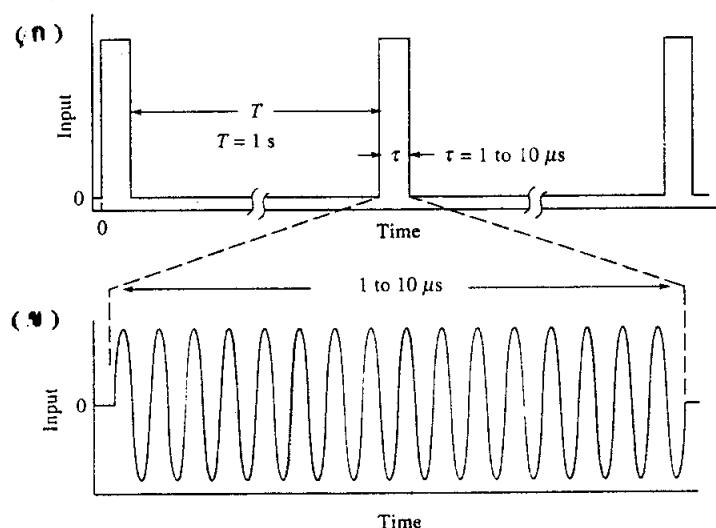
การผ่อนคลายสปินสปิน (spin spin relaxation) และความกว้างเส้น (Line Broadening) T₂ เกิดขึ้นเมื่อนิวเคลียที่สนใจถ่ายโอนพลังงานให้แก่นิวเคลียข้างเคียงที่มีนิวเคลียแม่เหล็กคล้ายกับนิวเคลียแม่เหล็กที่สนใจ ของแข็งและของเหลวที่หนีดมีนิวเคลียแม่เหล็กอยู่ใกล้กัน จะเกิดการผ่อนคลายสปินสปินดีขึ้น เมื่อเกิดปรากฏการณ์นี้ทำให้ช่วงชีวิตของสถานะกระตุ้น (T₂) ลดลง เส้นจึงกว้าง ของแข็งและของเหลวที่หนีดมี T₂ น้อยประมาณ 10^{-4} วินาที การเปลี่ยนการสปินอาจเกิดกับนิวเคลียชนิดเดียวกันที่มีความถี่เรโซแนนซ์ไม่เท่ากันเนื่องจากอยู่ในสภาพแวดล้อมต่างกัน สเปกตราระดับสูงอาจเอนเออมอาร์จิงกว้าง นิวเคลียไม่ดี

เมื่อนิวเคลียสองชนิดมีอัตราเร็วในการหมุนคงที่กันแต่มีสถานะควอนตัมแม่เหล็กต่างกัน สนามแม่เหล็กของแต่ละนิวเคลียจะเกิดอันตรกิริยา กันทำให้เกิดการเปลี่ยนสถานะนิวเคลียสที่มีสถานะการสปินที่มีพลังงานต่ำจะรับพลังงาน ประชากรของสถานะการสปินไม่มีการเปลี่ยนแปลง แต่ช่วงชีวิตของนิวเคลียสในสถานะกระตุ้นลดลง (T₂) เส้นที่ได้จึงกว้าง

ถ้า H_0 ในสมการ 14-12 ของนิวเคลียสหนึ่งต่างจากอีกนิวเคลียสหนึ่งเล็กน้อย มีผลทำให้สเปกトラที่วัดได้กว้างกว่าเดิม เส้นสเปกトラที่กว้างขึ้นเกิดจาก H_0 ของนิวเคลียสหนึ่งต่างจากอีกนิวเคลียสหนึ่งเล็กน้อย สเปกトラที่ได้เห็นเป็นแบบความถี่มากกว่าความถี่เดียว H_0 เป็นขั้นเปล่งเนื่องจากสารตัวอย่างมีนิวเคลียสชนิดอื่นที่สปินและให้สนามแม่เหล็กจำนวนเล็กน้อยที่ส่วนใหญ่เดียวกัน หรือ ที่ส่วนใหญ่เดียวกันกับ H_0 ถ้าแทนที่พิษเคลื่อนที่มีผลทำให้นิวเคลียสที่สปินและให้สนามแม่เหล็กเฉพาะเป็นศูนย์ ตัวอย่างของแข็งและของเหลวหนึ่งในสนามแม่เหล็กเฉพาะมีค่าเป็นช่วงมากพอทำให้นิวเคลียสที่สปินใช้คุณลักษณะเดียวกันกับ H_0 เมื่อมีการเปลี่ยนสนามแม่เหล็กช้าจะมีผลทำให้สนามแม่เหล็ก H_0 มีความแรงไม่สม่ำเสมอ ผลนี้แก้โดยการสปินสารตัวอย่างรวมเร็วในสนามแม่เหล็ก

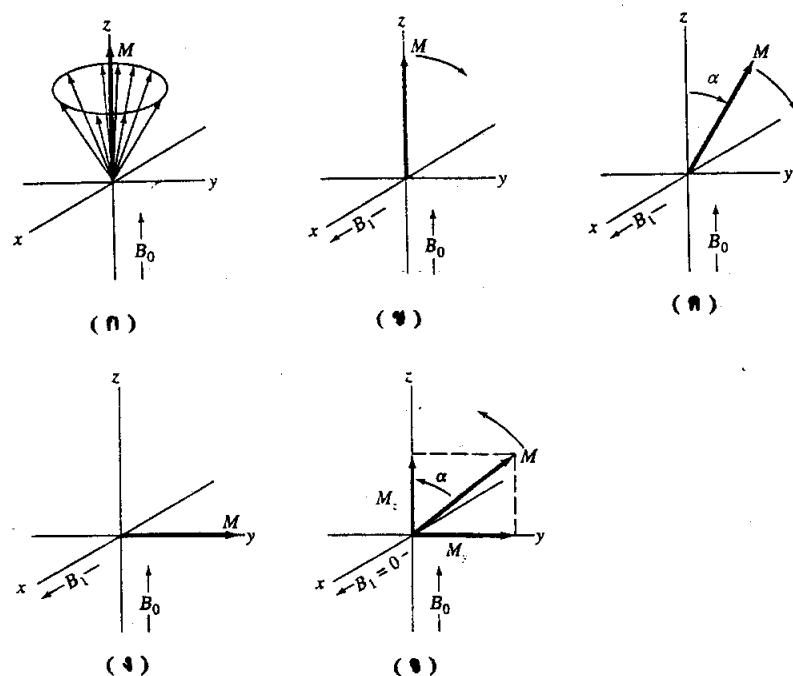
ฟลูเรียร์แทรนซ์ฟอร์มเอ็นเออาร์ Fourier Transform NMR

การวัดสัญญาณ NMR แบบพัลส์ นิวเคลียสที่อยู่ในสนามแม่เหล็กความแรงสูง ได้รับรังสีความถี่ที่วิทยุความเรื้อนสูงแบบจังหวะ ดังรูป 14-8 หน้าคลื่นรูป ก และคลื่นรูปไฟ (wave train) แบบพัลส์ ความกว้างพัลส์ และช่วงเวลาระหว่างพัลส์ การขยายช่วงของหนึ่งพัลส์แสดงให้เห็นพัลส์แต่ละชุดมีรังสีความถี่วิทยุหลายชุด แต่ละชุดรังสีมีความถี่



รูป 14-8 สัญญาณเข้าของพัลส์ NMR (ก) จังหวะพัลส์ (ห) ภาพขยายความถี่วิทยุต่อหนึ่งพัลส์ ความถี่ที่ใช้มีค่าหลากหลายร้อยเมกะเฮิรตซ์ แกนเวลาไม่มีแทนด้วยค่าที่เป็นจริง

จำนวนมาก ในรูปฯ แทนจำนวนความถี่เพียงเล็กน้อย เวลาที่ใช้ต่อหนึ่งพัลส์ T มีค่าอยู่กว่า 10^3 ไมโครซีกุน ความถี่รังสีที่ใช้ 10^2 ถึง 10^3 เมอร์คซ์ ช่วงเวลาระหว่างพัลส์เท่ากับ T T มีค่าหนึ่งเดือนหลักวินาที ระหว่างเวลา T ใหม่โคลเมน สัญญาณความถี่วิทยุ เรียกว่า free induction decay FID สัญญาณที่รับได้เป็นสัญญาณที่เกิดจากนิวเคลียสในสถานะกระตุ้นเปล่งรังสี จะเป็นนิวเคลียสใดนี่เกิดการผ่อนคลาย ขาดความรับความถี่วิทยุซึ่งจะได้รับจากกับสนามแม่เหล็กวัสดุของนิวเคลียสโดยที่เปล่งรังสี บางครั้งเครื่องที่ใช้มีขาดความเพียงอันเดียวทำหน้าที่ให้ความถี่รังสีวิทยุกระตุ้นตัวอย่าง และรับสัญญาณความถี่วิทยุจากตัวอย่าง สัญญาณ FID ที่รับได้จะถูกกรวยรวมในเครื่องสมองกลเพื่อทำการประมวลผลและส่งผลออกมานะ สัญญาณใหม่โคลเมนจากการพัลส์ตัวอย่างแต่ละครั้งจะถูกนำมารวมกันเพื่อเพิ่มสัญญาณต่อการรับกวน ข้อมูลที่เก็บไว้จะถูกแปลงเป็นสัญญาณความถี่โคลเมนโดยวิธีการฟลูเริร์-แගรนซ์ฟอร์ม ศุลกาภัยพิเศษของร่องสัญญาณและเพิ่มอัตราส่วนสัญญาณต่อการรับกวน สเปกตรัมความถี่โคลเมนที่ได้จากการเครื่องกล้ายกับสเปกตรัมที่ได้จากการสแกนความช้าคลื่น



รูป 14-9 แผนภาพในแม่เหล็กของนิวเคลียสในสนามแม่เหล็กอ้างอิงที่มีการหมุน (ก) เวคเตอร์แม่เหล็กของนิวเคลียสที่มีค่ามากกว่าพัลส์งานที่ใช้กระตุ้น (พัลส์) นิวเคลียส (ข) (ค) และ (ง) เวคเตอร์แม่เหล็กที่ใช้กระตุ้นตัวอย่าง (M) ระหว่างช่วงชีวิตของการพัลส์ (จ) การผ่อนคลายหลังจากสิ้นสุดการพัลส์แต่ละครั้ง

การอธินายปรากฏการณ์ที่เกิดในพัลส์ NMR ใช้ cartesian coordinate (แกนสามแกน) โดยมีสถานะแม่เหล็กซึ่งตามแกน z ดังรูป 14-9 ก ถูกทราบเป็นเวคเตอร์ไม้เม้นต์แม่เหล็กของนิวคลีโอส่องสารณตัวที่อยู่ในสถานะพลังงานต่ำ ($m = + 1/2$) ทิศทางการหมุนของนิวคลีโอเหล่านี้รอบแกน z เป็นแบบตามยถากรรม โดยทุกตัวมีความถี่เท่ากัน ω นิวคลีโอส่วนใหญ่เป็นแบบอยู่ตัว (stationary) และมีไม้เม้นต์แม่เหล็ก M จั๊ค (เรียงตัว) ตามแกน z แทนด้วยถูกศรกรว้าง

ถ้ามองภาพการหมุนรอบแกน z ด้วยความถี่เท่ากับความถี่ถ่านหู เวคเตอร์ไม้เม้นต์แม่เหล็กของนิวคลีโอจำนวนเดือน้อยหมุนรอบแกน z ในรูป 14-9 ก M แทนเวคเตอร์ไม้เม้นต์แม่เหล็กของนิวคลีโอส่วนใหญ่ซึ่งจัดเป็นแบบอยู่กับที่ เรียก rotating frame of reference รูปอื่นๆ นิวคลีโอส่วนใหญ่ไม่อยู่กับที่ (พลังงานเปลี่ยนไปเดือน้อย) เรียก laboratory frame of reference

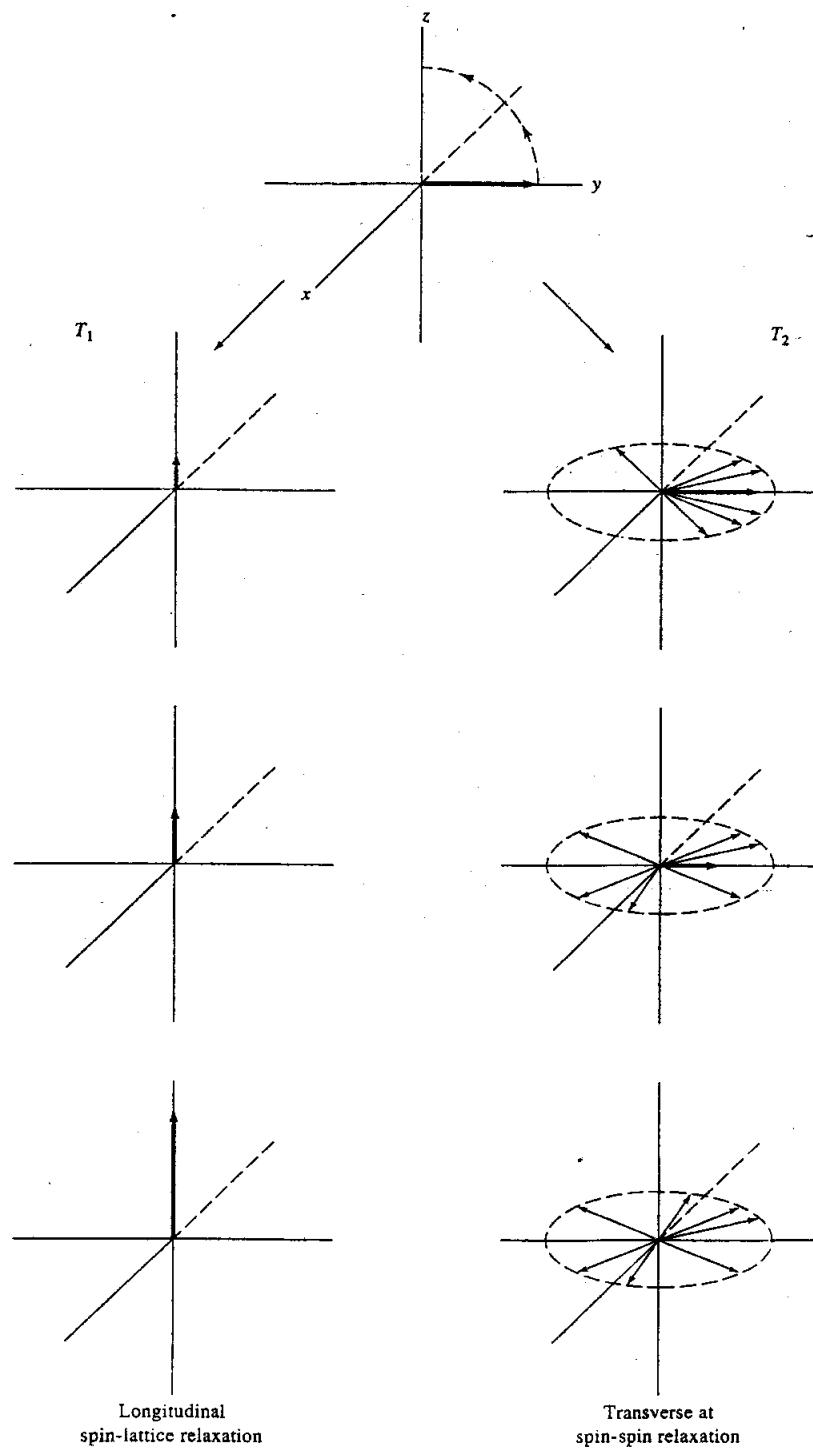
การกระตุ้นแบบพัลส์ Pulsed Excitation

รูป 14-9 ฯ แสดงตำแหน่งของไม้เม้นต์แม่เหล็กรวมขณะที่มีการพัลส์ด้วยรังสีความถี่วิทยุ ที่ป้อนทางแกน x ชนตัวอย่างซึ่งอยู่ที่จุดตัดแกนทั้งสาม รอบทิศทาง (rotating frame) B_1 และเวคเตอร์แม่เหล็กของตัวอย่างเป็นแบบสถิตย์ (คงที่) โดย B_1 มีทิศทางตามแกน x ส่วนที่เหลือตั้งฉากกับแกน x การพัลส์แต่ละครั้ง M ให้หมุนโดย平行อยู่ที่จุดกำเนิดแกน z รูป 14-9 ค และ 14-9 ง ทอร์กหมุนไม้เม้นต์แม่เหล็กของตัวอย่าง M รอบแกน x นานา yz ขนาดการหมุนขึ้นกับช่วงเวลาของการพัลส์ T และเขียนเป็นสมการได้

$$\alpha = \gamma B_1 T \quad 14-13$$

α หมายความหมายเป็นเรเดียน การทดสอบฟลูเรซเซนซ์ฟอร์ม ความยาวช่วงเวลาที่ใช้พัลส์ ต้องทำให้ $\alpha = 90$ องศา หรือ $\pi/2$ เรเดียน ดังรูป 14-9 ง เวลาที่ใช้พัลส์เพื่อให้ $\alpha = 90$ องศา มีค่า 1 ถึง 10 ไมโครวินาที เมื่อเสร็จการพัลส์หนึ่งครั้ง นิวคลีโอจะเริ่มผ่อนคลาย กระบวนการผ่อนคลายมีสองแบบ การผ่อนคลายสpin-1/2 กับสpin-1/2 เมื่อเวลาผ่านไปหลายวินาที นิวคลีโอจะกลับสู่สภาพเดิม ดังรูป 14-9 ก

ก่อนนิวคลีลึกกลับสู่สภาพเดิมหลังจากหยุดป้อนรังสีคลื่นวิทยุ ในรูป 14-9 จ ไม้เม้นต์แม่เหล็กตัวอย่างที่อยู่ตามแกน y และมีค่า M_y ลดลง และเพิ่มไม้เม้นต์แม่เหล็กตัวอย่างที่อยู่ตามแกน z และมีค่า M_z รูป 14-10 แผนภูมิกลไกการเกิดกระบวนการผ่อน



รูป 14-10 กระบวนการฟ่อนคลายเชิงนิวเคลียร์สองชนิด การฟ่อนคลายลองจิทคินลักษณะใน
ระนาบ xy การฟ่อนคลายแบบแทรนซ์เวอสเก็ตในระนาบ xy

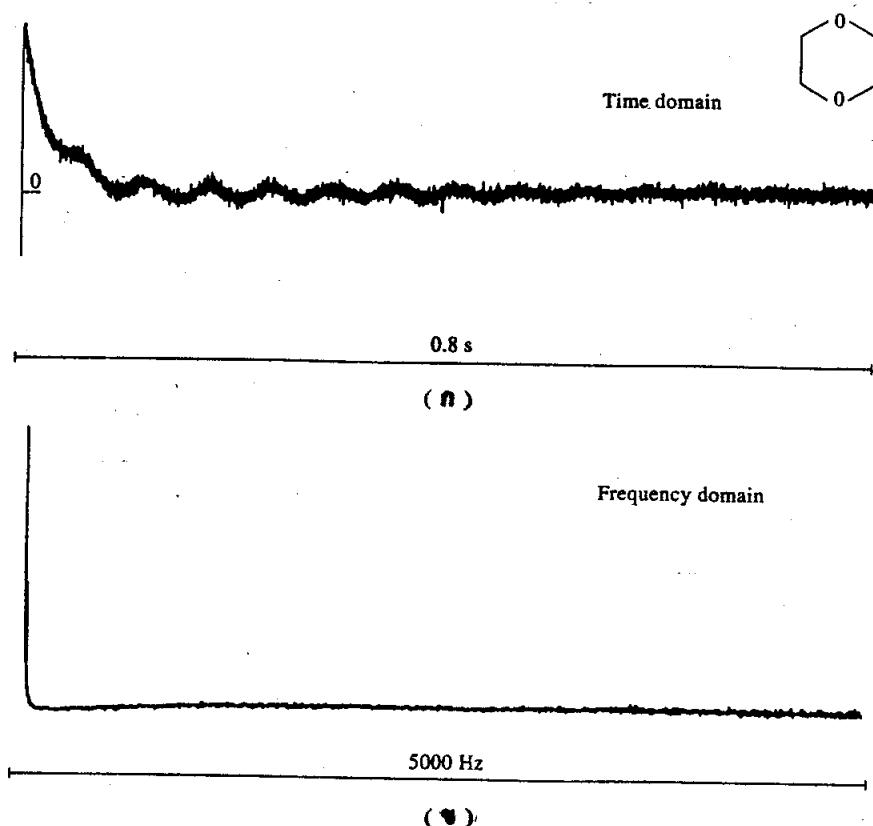
คลายสองชนิด โดยคุณที่กรอบของสารอ้างอิงซึ่งอยู่กับที่ ความเป็นแม่เหล็ก M_z ของสารบนแกน z มีค่าเพิ่มขึ้นจนมีค่าเท่ากับค่าเดิม ดังรูป 14-9 ก การผ่อนคลายสปิน-สปิน นิวเคลียตัวหนึ่งเปลี่ยนพลังงานสปินกับนิวเคลียตัวหนึ่งจน การพิเศษเสริมกว่าความถี่ตามอธ. ส่วนนิวเคลียตัวอื่นๆ เคลื่อนที่ช้ากว่า ผลที่เกิดทำให้ การสปินเปลี่ยนจากระนาบ xy ดังรูปข่าวของ 14-10 โนเมนต์แม่เหล็กตามแกน y M_y มีค่า เป็น 0 จึงไม่มีองค์ประกอบของโนเมนต์แม่เหล็กในระนาบ xy ขณะที่เกิดการผ่อนคลาย เมื่อการผ่อนคลายเกิดสมบูรณ์มีโนเมนต์แม่เหล็กตามแกน M_z ในระนาบ xy หรือกล่าวว่า $T_1 \geq T_2$

Free Induction Decay FID

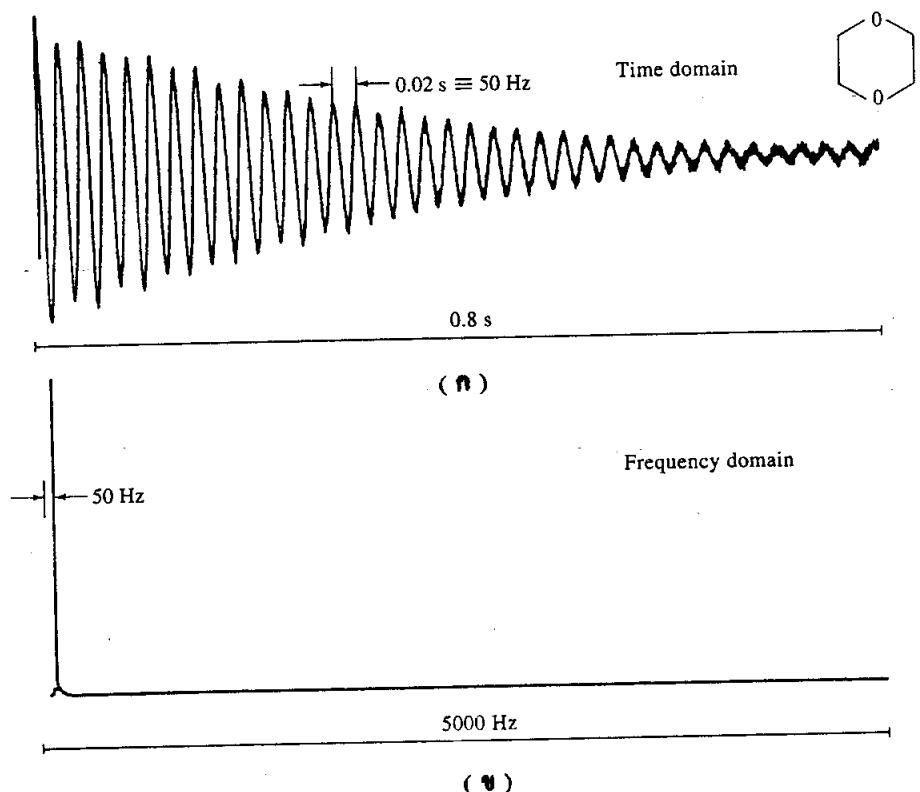
รูป 14-9 ก ขณะสัมฤทธิ์การพัลซ์ สัญญาณความถี่วิทยุที่ป้อน B₁ มีค่าเป็น 0 การถูก คำอธิบายจะใช้กรอบอ้างเป็นแบบสถิติ (static laboratory frame of reference) ไม่ใช้ กรอบการหมุน (rotating frame) ถ้าแกนเป็นแบบตรง โนเมนต์แม่เหล็กจะหมุนตามเข็ม นาฬิการอบๆ แกน z ที่ความถี่ตามอธ. การหมุนเพิ่มขึ้นเมื่อป้อนสัญญาณความถี่วิทยุ (วัด จากขอ漉คที่จัดไว้ตามแกน x) การวัดสัญญาณความถี่วิทยุที่ถูกดูดกลืนวัดได้จากขอ漉ค เดิม เมื่อเกิดกระบวนการการผ่อนคลาย สัญญาณจะลดลงแบบยกกำลังแล้วเข้าใกล้ 0 ศูนย์ท้าย โนเมนต์แม่เหล็กเข้าสู่零 แกน z สัญญาณใหม่โดยเมนเรียก ฟรีอินคัชันคีเกฟฟ์ลูเรียร์ แกรมซ์ฟอร์มน้ำหน้าที่เปลี่ยนเป็นสัญญาณความถี่ (ฟรีเควนซี) โดยmen

รูป 14-11 ฟรีอินคัชันคีเกฟของนิวเคลียตัว ¹³C เมื่อใส่ความถี่วิทยุที่มีค่าเหมาะสม (ความถี่ตามอธ.) ให้กับนิวเคลียตัว ¹³C สัญญาณที่วัดได้จากนิวเคลียตัวของสารบอน 4 ตัว ¹³C ในไอออกเซน แสดงในรูป 14-11 ก เป็นคอร์ฟแบบยกกำลัง และมีค่าใกล้ 0 หลังจากเวลา ผ่านไป 0.2 ถึง 0.3 วินาที การรบกวนที่เกิด (noise) ทับกับสัญญาณคีเกฟ การรบกวนเกิด จากการสปินของ side band (spinning side bands) รูป 14-11 ข เกอร์ฟฟ์ลูเรียร์- แกรมซ์ฟอร์มนของรูป 14-11 ก สัญญาณค้านข่ายเป็นพีคเดียวของ ¹³C ของไอออกเซน เมื่อป้อนความถี่รังสี v ต่างจากความถี่ตามอธ. $\omega_0 / 2\pi$ เล็กน้อย การสลายแบบยกกำลังถูก มองเหตุโดยความถี่คลื่นไซน์ ($v - \omega_0 / 2\pi$) ผลนี้แสดงในรูป 14-12 โดยความถี่ทั้งสองต่างกัน 50 เฮرتซ์

ถ้านิวคลีโอในสารประกอบต่างกัน นิวคลีโอนั้นจะมีสมบัติแม่เหล็กต่างไปเล็กน้อย สัญญาณ FID ให้บีตต่างๆ ดังรูป 14-12 ค สารประกอบนี้มีอะตอนการ์บอนฟาร์บอนที่ชื่นเมื่อมีสมบัติแม่เหล็กต่างกัน 1 ค ของไอลีฟินิกการ์บอน 2 ค ของอะลิฟาติกการ์บอนที่อยู่ข้างกุ่การ์บอน ไอลีฟินิก 3 ค การ์บอนที่อยู่ตรงข้ามกุ่ไอลีฟินิก เส้นที่ได้จากรูป 14-13 จะเป็นเส้นที่เกิดจากการ์บอน ไอลีฟินิกมีความถี่ต่างไป 62 เซิร์คัซ จากสองคุ่ของอะตอนการ์บอนอะลิฟาติกโดยคุ่ของการ์บอน ไอลีฟินิกเป็นพีคเดียว อยู่ทางด้านซ้าย สารประกอบนี้ให้พีคเส้นคุคก dein หลายเส้น สัญญาณ FID ที่ได้ค่อนข้างชันช้อน สัญญาณดีเก็บแบบใหม่โดยเมนให้ข้อมูลจำนวนมากเมื่อใช้หลักฟลูเรียร์แทรนซ์ฟอร์มจะเปลี่ยนสัญญาณนี้เป็นสัญญาณความถี่โดยเมน (เกิดจากスペกตรัมคุคก dein)



รูป 14-11 (ก) สัญญาณ FID ของ ^{13}C ในไคอออกเซนเมื่อพัลส์ด้วยความถี่เท่ากับความถี่ลา
นอร์ (ข) ฟลูเรียร์แทรนซ์ฟอร์มจากรูป ก



รูป 14-12 (ก) สัญญาณ FID ของ ^{13}C ในไคออกเซนเมื่อพัลส์ด้วยความถี่ต่างจากความถี่
คลา้มอร์ 50 เซิร์ทซ์ (ข) พลูเรียร์แทรนซ์ฟอร์มจากภู (ก)

แบบของスペクトราเอนเออมอาร์ Types of NMR Spectra

スペクトราเอนเออมอาร์มีหลายแบบ แต่ละแบบขึ้นกับเครื่องที่ใช้ ชนิดของนิวเคลียส
ที่เกี่ยวข้อง คุณสมบัติทางกายภาพของสารตัวอย่าง สภาพแวดล้อมของนิวเคลียสที่สนใจ

พิกัด Coordinate

แกนราบใช้แทนความถี่ ν สนามแม่เหล็กที่จัดให้ H_0 หรือ พารามิเตอร์ การเลื่อน
เชิงเคมี (เคมิกอลชิพท์ σ หรือ τ) แกนตั้งแทนความดูดกลืน

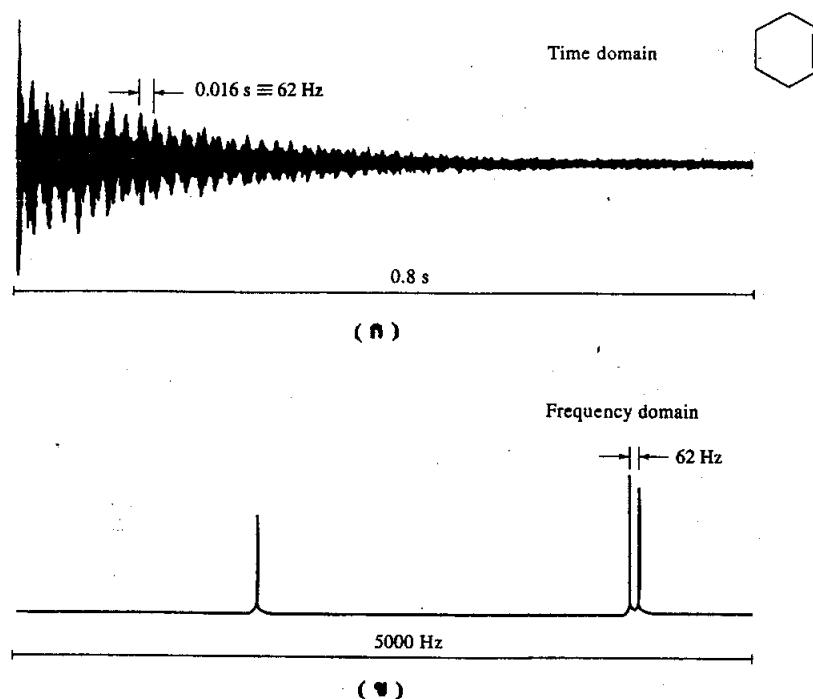
スペクトราอนเอนอาร์ แบบแรกได้จากการวัดสัญญาณอุดกตินขณะที่เปลี่ยนความถี่รังสีเม่เหล็กไฟฟ้า โดยตรวจความแรงสนามแม่เหล็ก แทนรูปแทนความถี่ที่เปลี่ยนไป เครื่องเอนเอนอาร์ที่ใช้ระบบการแก้วงกวักความถี่เพื่อผลิตความถี่วิทยุในช่วงที่ต้องการ ไม่เหมือนกับการเปลี่ยนความถี่ของสัญญาณซึ่งใช้ปริเซ็น หรือ เกรตติง ความถี่ที่ใช้กับอะตอม ไไซโคลเรนอยู่ในช่วง 1 กิโลเฮิรตซ์ คาร์บอน-13 และฟลูออรีน-19 อยู่ในช่วง 10 กิโลเฮิรตซ์ สเปกตราก่อนอาร์แบบที่สอง วัดสัญญาณอุดกตินขณะที่ตรวจความถี่วิทยุ โดยเปลี่ยนความแรงสนามแม่เหล็ก H_0 อย่างต่อเนื่อง แทนรูปแทนความแรงสนามแม่เหล็ก H_0

ค่าการเดี่ยนเชิงเคมี (Chemical Shift)

σ และ τ ใช้แทนรูป σ แพร่โดยตรงกับความถี่ τ แพร่หากันกับความถี่

นิวเคลียสที่ให้สเปกตรา Nuclei that produce Spectra

ไอโซโทปมากกว่า 20 ชนิด แสดงคุณสมบัติเม่เหล็กจึงให้สเปกตราอนเอนอาร์ ตาราง 14-1 เป็นข้อมูลที่ได้จากการศึกษามาตรฐานชาติวิธีเอนเอนอาร์



รูป 14-13 (ก) สัญญาณ FID ของ ^{13}C ในไไซโคลເຊກເຫັນ (ข) ພຸເຮົຍແກຣນ໌ພອຽນຂອງຮູບ (ก)

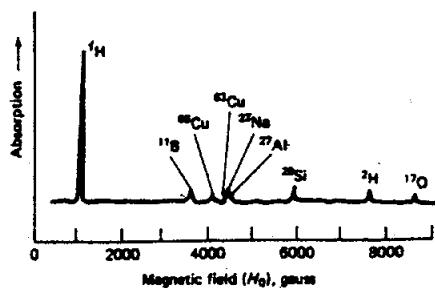
ตาราง 14-1 สเปกトラและคุณสมบัติของนิวเคลียบงตัว

นิวเคลียส	spin	ความถี่การ ดูดกลืนรังสี	ปริมาณ ไอโซโทป (ร้อยละ)	สภาพไว
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	99.67	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	0.026
²⁹ Si	1/2	11.9	4.7	0.00037
⁷¹ 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

ก. สนามแม่เหล็กที่มีความแรง 14092 เกาซ์

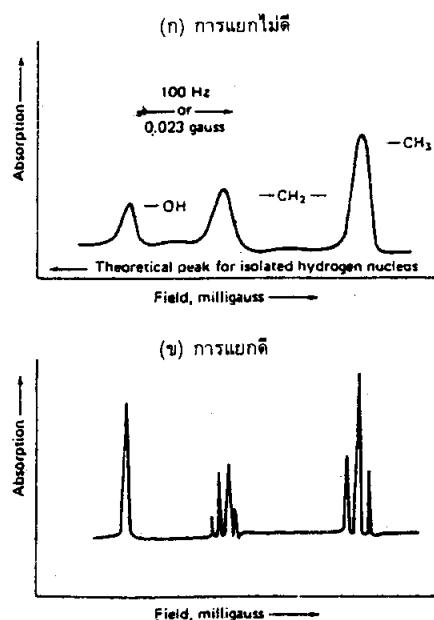
ข. สภาพไวเทียบกับจำนวนโปรดอนเท่ากันในสนามแม่เหล็กที่มีค่าคงที่

สเปกตราแบบเส้นกว้าง (wide line spectra) สเปกตราแบบนี้ได้จากการใช้แหล่งกำเนิดรังสีที่มีแทนความกว้างเส้นมากจนไม่เห็นเส้นสเปกตราดูดกลืนเนื่องจากสภาพแวดล้อมรูป 14-14 เป็นสเปกตราแบบเส้นกว้างของของผสมที่มีไอโซโทปหลายชนิด พิกหนึ่งพิกแทนหนึ่งสปีชีส์ สเปกตราแบบนี้ใช้หาปริมาณไอโซโทปและศึกษาสภาพแวดล้อมทางกายภาพของสปีชีส์ที่ดูดกลืนรังสี สเปกตราแบบนี้ได้จากการเครื่องที่มีสนามแม่เหล็กน้อย



รูป 14-14 สเปกตรัมเอกโนวาร์ของน้ำที่วัดจากเครื่องที่มีการแยกไม่ดี

สเปกตราที่มีการแยกดี (High resolution spectra) สเปกตราแบบนี้ได้จากการเครื่องที่สามารถแยกความถี่ที่ใกล้เคียงกัน (แยกความถี่ที่ใกล้กันได้ถึง 1 ส่วนในล้านส่วนหรือน้อยกว่าหนึ่ง) ไอโซโทปหนึ่งอาจให้พีคมากกว่าหนึ่งพีคถ้าได้รับผลกระทบเคมีต่างกัน รูป 14-15 สเปกตราที่มีการแยกไม่ดี สเปกตรานี้ได้จากการปรตตอนน์ในเอทานอล (ก) เห็นพีคสามพีคเนื่องจากการดูดกลืนของปรตตอนน์ใน CH_3 , CH_2 และ OH เครื่องมีการแยกดี (ข) พบรีคีย์อยู่ๆ ในพีคใหญ่เนื่องจากเครื่องมีการแยกดี



รูป 14-15 สเปกตรานอนเอกโนวาร์ของเอทานอลที่ความถี่ 60 เมกะເຊิรคັງ

- (ก) การแยก $1/10^6$
- (ข) การแยก $1/10^7$

ผลของสภาพแวดล้อมที่มีต่อสเปกตร้า เอ็นเอมอาร์ (Environmental Process on Proton N M R Spectra)

รูป 14-14 เป็นสเปกตรัมที่ได้จากเครื่องเอกซ์เอนเอมอาร์ ที่มีความสามารถในการแยกต่างนิวเคลียสแต่ละชนิดให้พีคดูดกลืนเพียงพีคเดียว เส้นต่าง ๆ แทนการดูดกลืนของไอโซโทปต่าง ๆ นักเคมีใช้สเปกตร้าแบบนี้หาความเข้มข้นของไอโซโทป สภาพแวดล้อมทางเคมีของนิวเคลียสที่มีผลต่อการดูดกลืนความถี่รังสีของนิวเคลียสนั้น รายละเอียดของสเปกตร้าที่ได้จากเครื่องเอกซ์เอนเอมอาร์ที่มีกำลังการแยกสูงใช้หาโครงสร้างทางเคมีของโมเลกุลแบบง่าย ๆ ได้ รูป 14-15 เป็นผลของสภาพแวดล้อมที่มีต่อสเปกตร้าเอนเอมอาร์ของโมเลกุลอินทรีย์ที่มีโปรตอน 6 ตัว เครื่องเอกซ์เอนเอมอาร์ที่มีกำลังแยกสูงโปรตอนหกตัวให้พีคแปดพีค พีคห้าแปดให้รายละเอียดเกี่ยวกับจำนวนโปรตอนในสารตัวอย่างและชนิดของหมู่ฟังก์ชันของโปรตอนแต่ละตัว ผลของสภาพยังใช้ศึกษานิวเคลียสอื่น ๆ เช่น คาร์บอน พลูอูรีน และฟอสฟอรัส

ชนิดของผลของสภาพแวดล้อม (types of environmental effects)

รูป 14-15 ผลของสภาพแวดล้อมสองชนิดที่มีต่อสเปกตร้าเอทานอล รูป 14-15 (ก) สเปกตร้าที่ได้จากเครื่องที่มีกำลังการแยกต่างๆ เครื่องนี้ให้พีคที่เกิดจากโปรตอนสามพีค และมีอัตราส่วนพื้นที่พีค 1:2:3 (จากซ้ายไปขวา) จากพื้นที่พีคห้าสามพอสรุปได้ว่าเป็นพีคของไฮดรอกซิลโปรตอน เมทิลีนโปรตอน และเมทิลโปรตอน ถ้าแทนที่โปรตอนในไฮดรอกซิลด้วยดิวเทอเรียมพบว่าพีคแรกจะหายไป โปรตอนที่ต่อ กับอะตอมที่มีสภาพแวดล้อมต่างกัน จะดูดกลืนความถี่วิทยุต่างกัน ผลนี้เรียกว่าการเลื่อนเชิงเคมี (chemical shift)

รูป 14-15 (ข) สเปกตร้าที่ได้จากเครื่องที่มีกำลังการแยกสูง สองพีคหลังมีพีคหลายพีค โดยที่เมทิลีนโปรตอนมีพีคย้อยสีพีค พีคห้าสีนี้เกิดจากผลของโปรตอนสามตัวที่ต่อ กับเมทิล ที่เมทิลโปรตอนมีพีคย้อยสามพีค พีคห้าสามนี้เกิดจากผลของโปรตอนสองตัวที่ต่อ กับเมทิล ผลของสภาพแวดล้อมชนิดที่สองที่เกิดที่ค่าการเลื่อนเชิงเคมีเท่าเดิม เรียกว่า การแยกสpin-spin (spin-spin splitting) หรือการควบคู่สpin-spin (spin-spin coupling) ค่าการเลื่อนเชิงเคมีและการแยกสpin-spin เป็นใช้หาโครงสร้าง

น่วยที่ใช้กับค่าการเลื่อนเชิงเคมีและการแยกสpin-spin คือหน่วย ความถี่ (Hz) หรือ สนามแม่เหล็ก (H_0) รูป 14-15 (ก) เป็นสเปกตร้าเอนเอมอาร์ที่ได้จากเครื่องที่ทำงานโดยใช้ความถี่วิทยุ 60 เมกะเฮิรตซ์ รูป 14-16 แสดงความถี่ของพีคเมทิลและพีคเมทิลีนอยู่คนละที่กัน รูปบนพีคห้าสองได้จากเครื่องที่ทำงานด้วยความถี่ 60 เมกะเฮิรตซ์ ความแรงสนาม

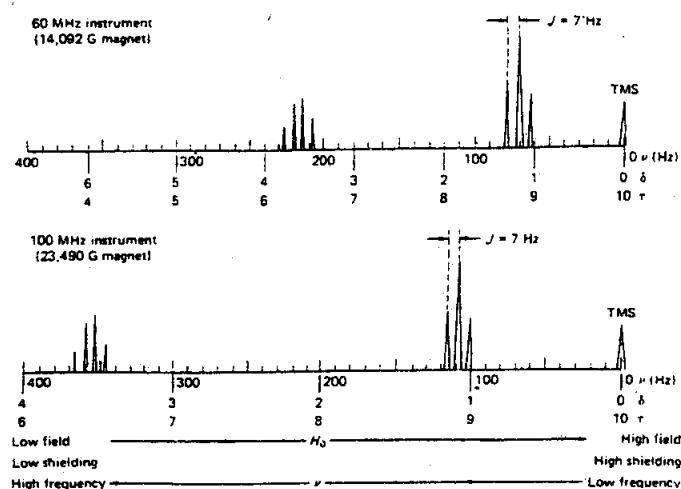
แม่เหล็ก 14092 เก้าร์ รูป 14.16 พีคทั้งสองได้จากเครื่องที่ทำงานด้วยความถี่ 100 เมกะเฮิรตซ์ ความแรงสนามแม่เหล็ก 23490 เก้าร์ ระยะห่างระหว่างพีคเมทริกและเมทริกของสเกลอันล่างจะมีค่ามากกว่าสเกลบนอยู่ 100/60 ส่วนระยะห่างระหว่างพีคปัจจุบัน (ความถี่) มีค่าคงที่ (ไม่เปลี่ยนแปลง)

การวัดค่าการเลื่อนเชิงเคมี และการแยกสปิน-สปิน Measurement of the Chemical Shift and spin-spin splitting

แหล่งกำเนิดการเลื่อนเชิงเคมี การเลื่อนเชิงเคมีเกิดจากการโคลจรอฟอิเล็กตรอนรอบนิวเคลียสภายใต้อิทธิพลของสนามแม่เหล็กที่จัดให้ H_0 เมื่ออิเล็กตรอนสปินรอบนิวเคลียสจะให้สนามแม่เหล็กปริมาณเล็กน้อยที่สุดทางเดียวกันหรือตรงข้ามกับสนามแม่เหล็กที่จัดให้ H_0 ขนาดของสนามแม่เหล็กที่เกิดขึ้นโดยตรงกับสนามแม่เหล็กภายนอก จึงเขียนเป็นสมการได้

$$\begin{aligned} H_o &= H_{\text{appl}} - \delta H_{\text{appl}} \\ &= H_{\text{appl}}(1 - \delta) \end{aligned} \quad \dots\dots (14-14)$$

H_{appl} สนามที่จัดให้ H_0 สนามที่ต้องใช้เพื่อให้นิวเคลียสเกิดการเรโซแนนซ์ δ คือพารามิเตอร์การกำบัง (shielding parameter) δ หาได้จากการคำนวณของอิเล็กตรอนรอบนิวเคลียส ความหนาแน่นของอิเล็กตรอนนี้ขึ้นกับโครงสร้างของสารประกอบที่อยู่ในนิวเคลียส



รูป 14-16 สเกลในแนวราบของเครื่องเอกโนมาร์

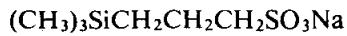
พารามิเตอร์การกำบังสำหรับปรอตตอนในหมู่เมทิล มีค่ามากกว่าพารามิเตอร์การกำบังสำหรับปรอตตอนในหมู่เมทิลน พารามิเตอร์การกำบังสำหรับปรอตตอนในหมู่ OH มีค่าน้อยที่สุด นิวเคลียสที่มีไฮโดรเจนแยกเป็นอิสระ พารามิเตอร์การกำบังมีค่าเป็นศูนย์ เมื่อต้องการให้ปรอตตอนในเอทานอลเกิดการเรโซแนนซ์ที่ความถี่การแกงกวัดที่กำหนดให้ (v) จึงต้องใช้ความถี่สูง (ดังสมการ 14.14) โดยเฉพาะปรอตตอนที่แยกอยู่ อ สำหรับปรอตตอนที่ต่อกับหมู่พิงก์ชันต่างกันจะมีค่าต่างกัน รูป 14.15 (ก) พบรพีคไซดรอกซิลปรอตตอนที่สามารถที่มีค่าต่ำสุด พีคเมทิลปรอตตอนพบที่สามารถที่มีค่ามากกว่า OH พีคเมทิลปรอตตอนแยกอยู่เป็นอิสระ เมทิลปรอตตอนและเมทิลปรอตตอนเกิดการเรโซแนนซ์เมื่อได้สามารถที่มีค่าคงที่และเพียงพอในการเปลี่ยนจากสถานะพื้นไปสู่สถานะกระตุ้น

แหล่งกำเนิดการแยกspin-สปิน (source of spin-spin splitting) การแยกของพีคการเลื่อนเชิงเคมีอธิบายได้จากการสมมติว่า สามารถยังผล (effective) รอบนิวเคลียสนั้นมีค่าเพิ่มขึ้นหรือลดลงเนื่องจากสามารถเฉพาะที่ (local) ที่เกิดจากนิวเคลียสไฮโดรเจนที่เกิดพันธะกับอะตอมที่อยู่ข้างๆ (ประชิด) เช่น รูป 14.15 (ข) พีคเมทิลน ได้รับผลจากสามารถเฉพาะที่ของเมทิลปรอตตอนที่อยู่ข้างๆ พีคเมทิลน จึงแยกเป็นสี่พีค ส่วนพีคเมทิลได้รับผลจากสามารถเฉพาะที่ของเมทิลปรอตตอนที่อยู่ข้างๆ พีคเมทิลจึงแยกเป็นสามพีค ผลของสามารถเฉพาะที่ไม่เข้ากับสามารถที่จัดให้และทับกันสนิทกับผลของการเลื่อนเชิงเคมี

สเกลในแนวราบของสเปกตรاءอนเอมาร์ (Abscissa Scales for N M R Spectra) การหาความแรงสามารถสัมบูรณ์ต้องทำให้ปรอตตอนเกิดการเรโซแนนซ์ซึ่งทำได้ยาก แม้ว่าใช้เครื่องที่มีกำลังการแยกสูง ความแรงสามารถที่ต้องการให้พีคที่สนใจเกิดการดูดกลืน (เรโซแนนซ์) จึงรายงานเทียบกับพีคของสารมาตรฐานโดยการวัดพร้อมกันและรายงานในช่วงมิลลิเการ์ (ขนาดของการเปลี่ยนสามารถ) ความเข้มสามารถแม่เหล็กที่เปลี่ยนไปเล็กน้อย (สามารถแม่เหล็กตรงไว้) ไม่ค่อยมีผลต่อการรายงานตำแหน่งพีคดูดกลืน ค่าการเลื่อนเชิงเคมีที่ได้จากการวัดโดยใช้สารมาตรฐานภายในไม่เข้ากับความถี่การแกงกวัด (ความถี่วิทยุ) ที่ใช้

สารมาตรฐานภายในที่นิยมใช้ได้แก่ เทหารามे�ทิลไซเลน (TMS) (CH_3Si) ปรอตตอนทุกตัวในสารนี้เหมือนกัน พารามิเตอร์การกำบังของปรอตตอนใน TMS มีค่ามากกว่าปรอตตอนที่อยู่ในสารอื่น TMS ให้พีคพีคเดียวยแยกจากพีคอื่นๆ ที่สนใจ พีค TMS อยู่ที่สามารถที่จัดให้ทางด้านที่มีค่ามาก TMS เป็นสารที่เฉียบ ละลายได้ในตัวทำละลายอินทรี การแยก TMS

จากสารอื่นทำโดยการกลั่น (จุดเดือด TMS 27 องศาเซลเซียส) TMS ไม่ละลายน้ำ ของเหลว
เกลือโซเดียม 2, 2- ไดเมทิล -2- ไซคลอเพนแทน -5 ซัลโฟนิกแอซิด (DSS) ใช้แทนได



เมกิลโปรดอนของสารนี้ให้พิคคล้ายกับพีค TMS เมกิลินโปรดอนให้กู้มพีคขนาดเล็กเฉพาะตัว
(พีคแต่ละพีคได้) แต่ก็ไม่นิยมนำไปใช้

ความแรงของสนามแม่เหล็กที่ต้องให้สารมาตรฐาน TMS เกิดเรโซแนนซ์ที่ความถี่
นี้ มีค่าตามสมการ 14.14

$$H_o = H_{ref}(1 - \delta_{ref})$$

$$\text{เขียนใหม่ได้} \quad \delta_{ref} = \frac{H_{ref} - H_o}{H_{ref}} \quad \dots\dots(14.15)$$

ทำนองเดียวกันการเลื่อนเชิงเคมีของสารตัวอย่างเขียนได้เป็น

$$\delta_{sple} = \frac{H_{sple} - H_o}{H_{sple}} \quad \dots\dots(14.16)$$

H_{sple} ความแรงสนามแม่เหล็กที่ทำให้สารตัวอย่างเกิดการเรโซแนนซ์ (ให้พีค) ดังนั้น
พารามิเตอร์ของการเลื่อนเชิงเคมีมีค่า

$$\delta = (\delta_{ref} - \delta_{sple}) \times 10^6 \quad \dots\dots(14.17)$$

เมื่อแทนค่าสมการ 14.15 และ 14.16 ลงในสมการ 14.17 ได้

$$\delta = \frac{H_o(H_{ref} - H_{sple})}{H_{sple} H_{ref}} \times 10^6$$

H_{sple} มีค่าเกือบเท่ากับ H_o ดังนั้น H_o/H_{sple} มีค่าใกล้เคียงหนึ่ง ดังนั้น

$$\delta = \frac{(H_{ref} - H_{sple})}{H_{ref}} \times 10^6 \quad \dots\dots(14.18)$$

δ ไม่มีหน่วย แต่เขียนในเทอมของส่วนในล้านส่วน δ ของสารที่สนใจมีค่าคงที่ไม่ว่าจะใช้เครื่องที่มีความถี่ 60, 90 หรือ 100 เมกะ赫รัช พีคprotoonของสารมีค่า δ อยู่ในช่วง 0 – 12 สำหรับนิวคลีโออีน พารามิเตอร์การเลื่อนเชิงเคมีมักมีช่วงกว้างเนื่องจากมีอิเล็กตรอนของ 2_p เข้ามาเกี่ยวข้อง เช่น C^{13} มีค่า δ จาก 0 ถึง 220 P^{31} มีค่า δ จาก -270 ถึง +65

พารามิเตอร์การเลื่อนเชิงเคมีอิกตัวหนึ่งคือ τ โดย

$$\tau = 10 - \delta$$

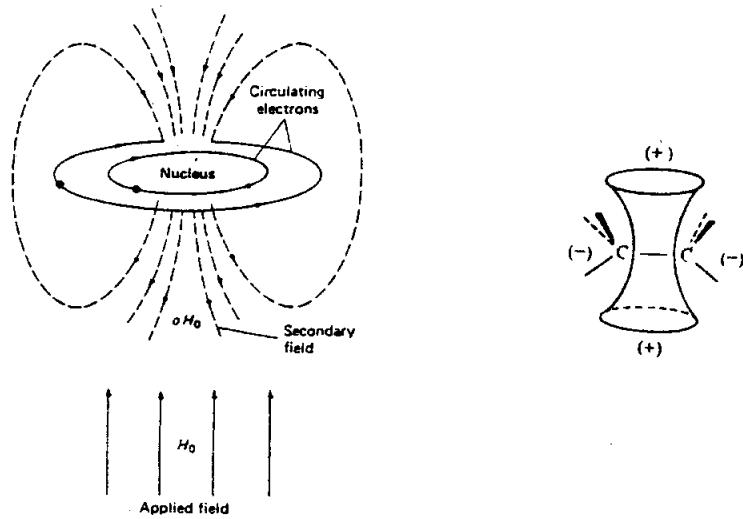
(14.19)

สเกลที่ใช้ในการพล็อตเอนเออมอาร์เป็นแบบเชิงเส้น โดยความแรงสนามเพิ่มจากซ้ายไปขวาดังรูป 14-16 ถ้าใช้ TMS เป็นสารอ้างอิง พีคของ TMS จะปรากฏทางด้านขวาสุดเนื่องจากการเลื่อนเชิงเคมี δ ของ TMS มีค่ามาก ปกติให้พีค TMS อยู่ที่ $\delta=0$ โดย δ เพิ่มจากขวาไปซ้าย สเกล τ เพิ่มจากซ้ายไปขวา รูป 14-16 พีคต่าง ๆ ปรากฏที่ค่า δ และ τ เท่าเดิมไม่ว่าใช้เครื่องที่มีความแรงสนามเท่าใด

ค่าการแยกสpin-สpin นักเขียนในหน่วยมิลลิเกิร์สหรือเซิร์ตซ์หน่วยเซิร์ตซ์นิยมใช้มากกว่า พีคอ้างอิง TMS กำหนดให้มีค่า $\delta=0$ และมีความถี่เพิ่มขึ้นจากขวาไปซ้าย เมื่อใช้เครื่องที่มีความถี่สูง พีคนี้จะปรากฏที่ $\delta=0$ เช่นเดิม หน่วยความถี่ที่ใช้กับการแยกสpin-สpin มีค่าคงที่ไม่ว่าจะใช้เครื่องที่มีความถี่ 60 หรือ 100 เมกะเฮรัช ส่วนค่าการเลื่อนเชิงเคมีในหน่วยความถี่มีค่าเพิ่มขึ้นเมื่อใช้เครื่องที่มีความถี่เพิ่มขึ้น

การเลื่อนเชิงเคมี The Chemical Shift

การเลื่อนเชิงเคมีเกิดจากสนามแม่เหล็กชุดที่สอง สนามแม่เหล็กนี้ได้มาจากการหมุนของอิเล็กตรอนรอบนิวเคลียสที่มีสนามแม่เหล็กที่จัดให้ในแนวตั้งจากกับนิวเคลียส ดังรูป 14-17 เมื่อใส่สนามแม่เหล็กจะมีผลทำให้อิเล็กตรอนสpinตามกฎมีอิเล็กตรอนสpinตามกฎมีอิเล็กตรอนสpinจะให้สนามแม่เหล็ก ตามกฎมีอิเล็กตรอนสpinตามกฎมีอิเล็กตรอนสpinจะให้สนามแม่เหล็กที่จัดให้ (H_0) นิวเคลียสนี้จึงได้รับสนามแม่เหล็กน้อยกว่าปกติ (สนามแม่เหล็กชุดที่ 1 ที่ถูกจัดให้นิวเคลียสนี้จะกำบังหรือกันไว้) เมื่อต้องการให้นิว-



รูป 14-17 การกำบังไฟฟ้าแม่เหล็กของนิวเคลียส

เคลียสนีเกิดการเรโซแนร์ต้องใช้สนามแม่เหล็กเพิ่มขึ้น ความถี่การหมุนคลวงและขนาดของสนามแม่เหล็กชุดที่สองเป็นพังก์ชันกับสนามแม่เหล็กที่จัดให้ (สนามแม่เหล็กภายนอก)

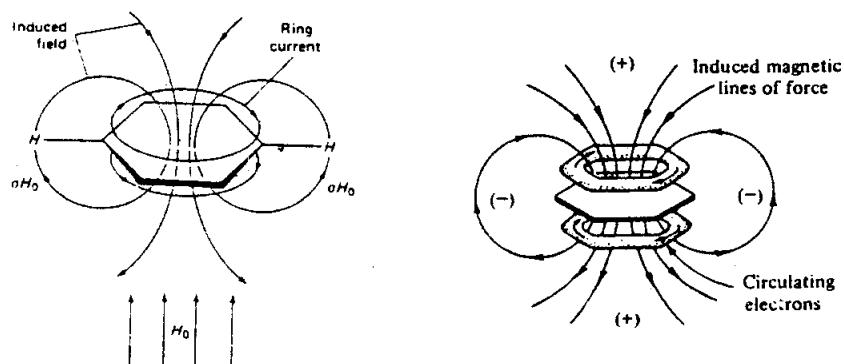
การกำบังของนิวเคลียสขึ้นกับความหนาแน่นของอิเล็กตรอนรอบนิวเคลียส ถ้านิวเคลียสที่สนใจต่อกับอะตอมที่มีความเป็นลบเพิ่มขึ้น การกำบังจะลดลง เช่น δ ของเมทิลชาลีด ถ้าเป็น I (2.16) Br (2.68), Cl (3.05) และ F (4.26) ไอโอดินมีความเป็นลบน้อยสุดจึงดึงอิเล็กตรอนจากโปรตอนได้น้อยสุด สนามแม่เหล็กชุดที่สองจะมีค่ามาก หรือกล่าวว่ามีความสามารถในการกำบังมากที่สุด CH_3OH ความหนาแน่นของอิเล็กตรอนรอบเมทิลโปรตอน มีค่ามากกว่าโปรตอนที่ต่อกับออกซิเจน เพราะออกซิเจนมีความเป็นลบมากกว่า carbonyl พีคเมทิลจึงปรากฏที่สนามที่มีค่ามาก (upfield) กว่าพีคไฮดรอกซิล พีค TMS ชิลค่อนมีความเป็นบวก โปรตอนบนเมทิลจึงไม่ถูกกรบกวน และกำหนดให้อยู่ที่ $\delta = 0$ โปรตอนกรดมีความหนาแน่นอิเล็กตรอนน้อย พีคของโปรตอนกรดจึงปรากฏที่ δ มาก หรือสนามที่มีค่าน้อย เช่น RSO_3H หรือ RCOOH ให้พีคทางสนามที่มีค่าน้อย ($\delta > 10$)

ผลของแมกเนติกแอนไโซทรอปี (Effect of Magnetic Anisotropy) สะท้อนตัวของสารประกอบที่มีพันธะสองและสามใช้ผลของสนามแม่เหล็กเฉพาะที่อธิบายตำแหน่งพีคได้

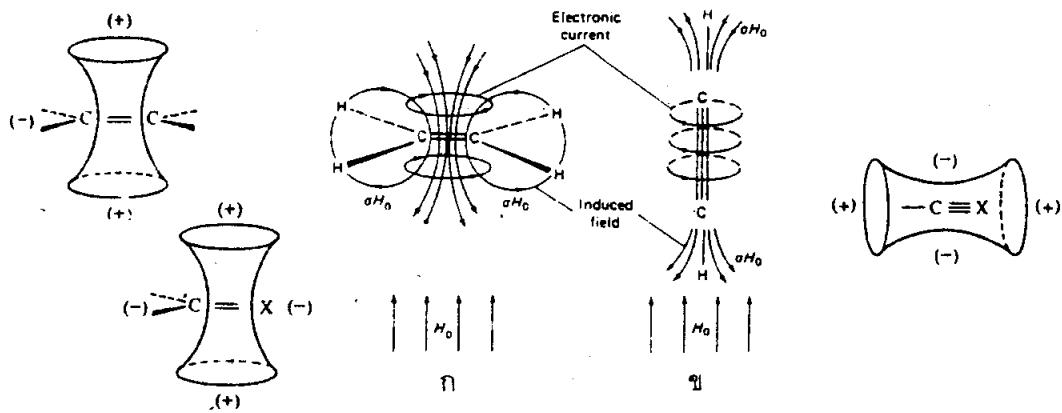
ไม่เพียงพอ เช่น δ ของโปรตอนในไฮโดรคาร์บอนที่มีการจัดตัวต่างกันมีค่า δ ไม่เท่ากัน การเพิ่มความเป็นกรด (หรือหมู่ที่ต่ออยู่กับโปรตอนเพิ่มความเป็นลบ) CH_3-CH_3 ($\delta=0.9$), $\text{CH}_2=\text{CH}_2$ ($\delta=5.8$) $\text{CH}\equiv\text{CH}$ ($\delta=2.9$) และดีไฮดริกโปรตอน RCHO ($\delta=10$) โปรตอนบน เป็นชีน ($\delta=7.3$) พบรีดเค้าทางด้านสนามที่มีค่าน้อย (down field) กว่าที่ควรเป็น (หมู่ที่ต่อ มีความเป็นลบน้อยแต่สนามชุดที่สองเปลี่ยนไปอย่างผิดปกติ)

ผลของพันธะสองและสามที่มีต่อค่าการเลื่อนเชิงเคมีอิสิบาย ได้จากสมบัติแมกเนติก แอนไฮดรอร์ปีของสารประกอบเหล่านี้ เช่นสภาพแม่เหล็กรับไว้ได้ (magnetic susceptibility) ของสารประกอบอะโรมาติกที่จัดตัวในสนามแม่เหล็กที่จัดให้ในทิศทางต่างกันมีค่าต่างกัน ผลนี้ดูได้จากรูป 14-18 โปรตอนที่ต่อ กับวงที่จัดไว้ตั้งฉากกับสนามแม่เหล็กที่จัดให้ได้รับ สนามแม่เหล็กเพิ่มขึ้น ดังนั้นโปรตอนตัวนี้จึงใช้สนามแม่เหล็กภายนอก (จัดให้) น้อยกว่า ปกติเพื่อให้เกิดการเรโซแนนซ์ (δ มีค่ามาก) ไฟลีกตรอนรอบวงจะเกิดการสpin ในทิศ ทางตามเข็มนาฬิกา (กฎมือซ้าย) การสpinของอิเล็กตรอนทำให้เกิดสนามแม่เหล็กทิศทางดัง รูป (กฎมือขวา) โปรตอนที่วงอะโรมาติกได้รับสนามแม่เหล็กชุดที่สองซึ่งมีทิศทางเสริม กับสนามแม่เหล็กชุดแรก (จัดให้) บริเวณกลางวงสนามแม่เหล็กชุดที่สองมีทิศทางสวน กับสนามแม่เหล็กชุดแรก ถ้าไม่จัดสารประกอบอะโรมาติกในทิศทางนี้ (ตั้งฉากกับสนามแม่ เหล็ก) ก็จะไม่มีผลของแมกเนติกแอนไฮดรอร์ปี

สารประกอบที่มีพันธะสอง เช่น เอทิลีนิกและคาร์บอนิลิกมีสมบัติคล้ายกับสาร ประกอบอะโรมาติก การหมุนเวียนของไฟลีกตรอนในระบบตามแนวแกนพันธะดังรูป



รูป 14-18 การกำบัง (+) และไม่กำบัง (-) ของอะโรมาติกโปรตอนที่เกิดจากการหมุนเวียนของอิเล็กตรอน ในวงบนชีนและมีผลต่อปริมาณข้างเคียง



รูป 14-19 (a) การไม่กำบัง (-) ของอะตอมที่เกิดจากการหมุนเวียนของอิเล็กตรอนในสนา�แม่เหล็กและมีผลต่อปริมาณข้าวเคลียง
(b) การกำบัง (+) ของอะตอมที่เกิดจากการหมุนเวียนของอิเล็กตรอนในสนา�แม่เหล็กและมีผลต่อปริมาณข้าวเคลียง

14-19 (ก) ที่มีสนา�แม่เหล็กจัดให้ในแนวตั้งจากทำให้เกิดสนา�แม่เหล็กชุดที่สอง (กฎมีอչัย) สนา�แม่เหล็กนี้เสริมกับสนา�แม่เหล็กจัดให้ โปรตอนนี้จะไม่กำบังและให้พีคตรงที่สนา�แม่เหล็กมีค่า δ มาก สำหรับเอลเดียร์ หมุนเวียนอนิล้มีความเป็นลบ โปรตอนที่ต่อ กับ คาร์บอน (คาร์บอนิล) จึงมีความเป็นลบน้อย สนา�ชุดที่สองที่เกิดจากการหมุนเวียนของไโพลีลีกตรอนก็คงให้ผลเช่นเดิม โปรตอนที่ต่อ กับ คาร์บอน (คาร์บอนิล) จึงได้รับผลจากสนา�แม่เหล็กชุดที่สองลดลง หรือกล่าวว่าโปรตอนนี้ได้รับผลของการไม่กำบังมาก พีคของโปรตอนในเอลเดียร์จึงพบที่ค่า δ มากกว่าเอทธิลิน

พันธะสามไโพลีลีกตรอนรอบพันธะจะมีการแยกแจงแบบสมมาตร ถ้าจัดให้พันธะอะเซทิลีนนิกอยู่ในแนวเดียวกันกับสนา�แม่เหล็กที่จัดให้ อิเล็กตรอนจะเกิดการหมุนเวียนรอบพันธะตามทิศทางดังรูป 14-19 (ข) เมื่อไโพลีลีกตรอนหมุนเวียนรอบพันธะจะให้สนา�แม่เหล็กชุดที่สอง (กฎมีอขาว) โปรตอนที่ต่ออยู่จะได้รับสนา�แม่เหล็กที่จัดให้น้อยกว่าเดิม เมื่อต้องการให้โปรตอนนี้เกิดการเรโซแนنسต้องใช้สนา�แม่เหล็กที่จัดให้เพิ่มขึ้น (หรือกล่าวว่าโปรตอนตัวนี้ถูกกำบัง) พีคนี้จึงพบที่ δ มีค่าน้อยถ้าไม่จัดพันธะสามแบบนี้ ผลกระทบของแมกเนติกแอนไอโซทรอยไม่ต้องนำมาคิด

ความสัมพันธ์ของการเลื่อนเชิงเคมีกับโครงสร้าง (Correlation of Chemical Shift with Structure) ค่าการเลื่อนเชิงเคมีใช้หาหมุนฟังก์ชันและการจัดโครงสร้างของสาร ค่านี้ยังนำ

ไปประยุกต์ใช้หาความสัมพันธ์ของโครงสร้างในโมเลกุล ตาราง 14-2 และรูป 14-14 แสดงค่า δ ของสารต่าง ๆ ค่านี้เป็นกับชนิดของตัวทำละลาย ความเข้มข้นตัวถูกละลาย δ เป็นค่าของอะตอมไฮโดรเจนที่ต่อ กับหมู่ฟังก์ชันและกอออลล์

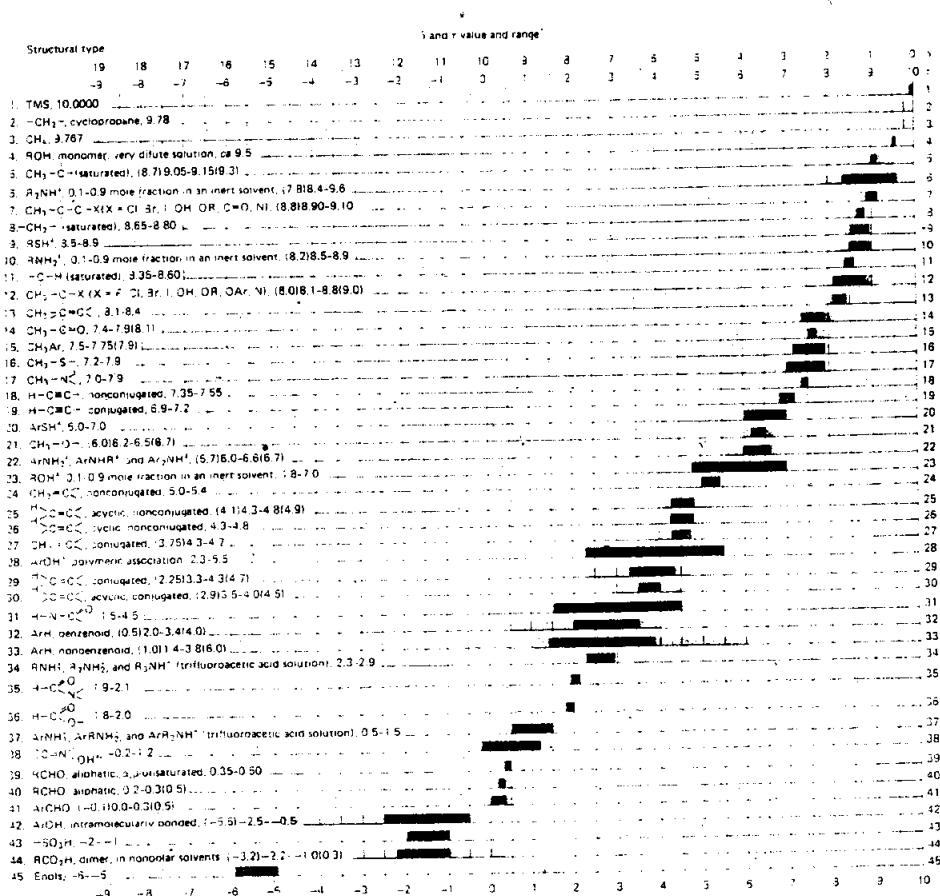


FIGURE 14-11 Absorption positions of protons in various structural environments. (Table taken from J. R. Dver, *Applications of Absorption Spectroscopy of Organic Compounds*, p. 85. Prentice-Hall, Inc., ©: Englewood Cliffs, NJ, 1965. With permission.)

รูป 14-20 ตำแหน่งการตอกลืนของปีร์ตอนในสภาพแวดล้อมต่างๆ

ตาราง 14-2 ค่าการเลือนเชิงเคมีของโปรตอน

หมู่ที่แทนที่	เมทิลโปรตอน	เมทธีนโปรตอน	เมไนท์โปรตอน
HC – C – CH ₂	0.95	1.20	1.55
HC – C – NR ₂	1.05	1.45	1.70
HC – C – C = C	1.00	1.35	1.70
HC – C – C = O	1.05	1.55	1.95
HC – C – NRAr	1.10	1.50	1.80
HC – C – NH(C = O)R	1.10	1.50	1.90
HC – C – (C = O)NR ₂	1.10	1.50	1.80
HC – C – (C = O)Ar	1.15	1.55	1.90
HC – C – (C = O)OR	1.15	1.70	1.90
HC – C – Ar	1.15	1.55	1.80
HC – C – OH (and OR)	1.20	1.50	1.75
HC – C – C ≡ CR	1.20	1.50	1.80
HC – C – C ≡ N	1.25	1.65	2.00
HC – C – SR	1.25	1.60	1.90
HC – C – OAr	1.30	1.55	2.00
HC – C – O(C = O)R	1.30	1.60	1.80
HC – C – SH	1.30	1.60	1.65
HC – C – (S = O)R and – SO ₂ R	1.35	1.70	
HC – C – NR ₃ ⁺	1.40	1.75	2.05
HC – C – O(C = O)CF ₃	1.40	1.65	
HC – C – Cl	1.55	1.80	1.95
HC – C – O(C = O)Ar	1.65	1.75	1.85
HC – C – Br	1.80	1.85	1.90
HC – CH ₂	0.90	1.30	1.50
HC – C = C	1.60	2.05	
HC – C ≡ C	1.70	2.20	2.80
HC – (C = O)OR (and NR ₃)	2.00	2.25	2.50
HC – SR	2.05	2.55	3.00
HC – O – O	2.10	2.30	2.55
HC – (C = O)R	2.10	2.35	2.65
HC – C ≡ N	2.15	2.45	2.90
HC – CHO	2.20	2.40	
HC – Ar (and NR ₂)	2.25	2.45	2.85
HC – SSR	2.35	2.70	
HC – (C = O)Ar	2.40	2.70	3.40
HC – SAr	2.40		

หมู่ที่แทนที่	เมทิลโปรดอน	เมทธีนโปรดอน	เมไทนโปรดอน
HC – NRAr	2.60	3.10	3.60
HC – SO ₂ R and – (SO)R	2.60	3.05	
HC – Br	2.70	3.40	4.10
HC – NR ₃ ⁺	2.95	3.10	3.60
HC – NH(C = O)R	2.95	3.35	3.85
HC – Cl	3.05	3.45	4.05
HC – OH and – OR	3.20	3.40	3.60
HC – NH ₂	3.50	3.75	4.05
HC – O(C ² = O)R	3.65	4.10	4.95
HC – OAr	3.80	4.00	4.60
HC – O(C = O)Ar	3.80	4.20	5.05
HC – F	4.25	4.50	4.80
HC – NO ₂	4.30	4.35	4.60
Cyclopropane		0.20	0.40
Cyclobutane		2.45	
Cyclopentane		1.65	
Cyclohexane		1.50	1.80
Cycloheptane		1.25	

หมู่ที่แทนที่	การเลื่อนโปรดอน	หมู่ที่แทนที่	การเลื่อนโปรดอน
HC ≡ CH	2.35	HO – C = O	10 – 12
HC ≡ CAr	2.90	HO – SO ₂	11 – 12
HC ≡ C – C = C	2.75	HO – Ar	4.5 – 6.5
HAr	7.20	HO – R	0.5 – 4.5
HCO – O	8.1	HS – Ar	2.8 – 3.6
HCO – R	9.4 – 10.0	HS – R	1 – 2
HCO – Ar	9.7 – 10.5	HN – Ar	3 – 6
HO – N = C(oxime)	9 – 12	HN – R	0.5 – 5

R = alkyl group; Ar = aryl group.

การแยกสปิน-สปิน Spin-Spin Splitting หรือการควบคู่สปิน-สปิน Spin-Spin Coupling

นิวคลีโอสามารถเกิดอันตรกิริยา กันทำให้เส้นเรโซแนนซ์เกิดการแยกจากกันได้ หลายเส้น (multiplet) มักจะเพลิดเพลินเมื่อโมเมนต์แม่เหล็กของนิวคลีโอเกิดอันตรกิริยา กัน สนานแม่เหล็กของอิเล็กตรอนที่เกิดจากอิเล็กตรอนที่อยู่ระหว่างพันธะมีการสปิน ปรากฏ การณ์นี้เรียกการควบคู่สปิน-สปิน เขียนแทนด้วยค่า J คือระยะห่างของพีคย่อย มีหน่วยเป็น เอิร์ตซ์ ตาราง 14-3 เป็นค่าการควบคู่โปรดอน-โปรดอนที่เกิดจากการส่งผ่านเพียงสอง หรือสามพันธะ โดยถูกต้องที่มีการจัดตัวแบบตรง การควบคู่อาจเกิดการส่งผ่านกันถึงสี่พันธะ ระบบที่มีพันธะสองการควบคู่ระหว่างโปรดอนมีได้หลายค่าเนื่องจากมีการควบคู่ต่างบริเวณ กัน ระบบแหล่งผลลัพธ์การควบคู่ที่ห่างกันสี่พันธะมีค่ามากสุด 3 เอิร์ตซ์ ระบบ $H-C-C=C-C$ -C-H การควบคู่ที่ห่างกันหลายพันธะมีค่าประมาณ 3 เอิร์ตซ์ อะเซทิลีน แอลลีน และ คูมูลีน (cumulenes) การควบคู่ห่างกันหลายพันธะสามารถเห็นได้ (อาจถึงเก้าพันธะ) การ ควบคู่ของอะโรมาติกโปรดอนค่าแห่งออกโซ (ผ่านสามพันธะ) มีค่า 7-9 เอิร์ตซ์ เมทา (ผ่านสี่พันธะ) มีค่า 2-3 เอิร์ตซ์ และพารา (ผ่านห้าพันธะ) มีค่า 0.5-1.0 เอิร์ตซ์

การควบคู่ขึ้นกับการจัดตัว (รูปทรง) โปรดอนที่ต่ออยู่กับ carbons และอยู่ในแนว แผนทั้งสองตัวมีค่าคงที่การควบคู่สูงสุด โปรดอนที่อยู่ในแนว axial-equatorial และ equatorial-equatorial มีค่าคงที่การควบคู่ปานกลาง โปรดอนที่อยู่ในตำแหน่งซึ่งและแทนซึ่งของพันธะคู่ J แทรนซ์/J ซีส = 2 ค่านี้ใช้บวกโครงสร้างของไอโซเมอร์ได้

รูป 14-15 แทนคุณลักษณะของเมทิลและเมทิลีนโปรดอนในอุณหภูมิให้พีคแคบ ๆ หลาย พีคแยกจากกัน ระยะห่างระหว่างพีคเมทิลที่มีพีคย่อยสามพีค กับระยะห่างระหว่างพีค เมทิลีนที่มีพีคย่อยสี่พีค มีค่าเท่ากัน ระยะห่างระหว่างพีคนี้เรียกค่าคงที่การควบคู่ J (coupling constant) และเขียนในหน่วยความถี่ พื้นที่พีคย่อย ๆ เป็นอัตราส่วนกัน เช่นที่เมทิล มีพีคโดยมีอัตราส่วนพื้นที่ 1:2:1 ที่เมทิลีนมีพีคย่อยสี่พีคโดยมีอัตราส่วนพื้นที่ 1:3:3:1

แหล่งกำเนิดค่าคงที่การควบคู่ เมื่อดูผลของการสปินของนิวคลีโอชุดหนึ่งที่มีการ เรโซแนนซ์ของนิวคลีโออีกชุดหนึ่งพบว่า มีอันตรกิริยา (การควบคู่) เล็กน้อย ระหว่าง โปรดอนสองกลุ่มนี้ อันตรกิริยาของนิวคลีโอเหล่านี้เกิดผ่านพันธะอิเล็กตรอนมากกว่าผ่านที่ ว่าง

เมื่อพิจารณาผลของการสปินของเมทิลีนโปรดอนในอุณหภูมิที่มีต่อการเรโซแนนซ์ของเมทิล โปรดอน โปรดอนทุกตัวที่อยู่ในเมทิลีนโอกาสในการสปินทั้งสองสถานะเท่ากัน โปรดอน

ทุกตัวที่อยู่ในเมทิลีนมีสมบัติเช่นกัน การสปินของเมทิลีนprotoon มีการรวมกันได้ $(2nI + 1)$ หรือ $(2 \times 2 \times \frac{1}{2} + 1) = 3$ เมทิลีนprotoonสองตัวในโมเลกุลมีการจัดสถานะการสปินสี่สถานะ

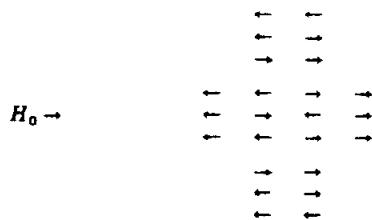


กิจกรรมสานมแม่เหล็ก

โอกาสการสปินที่เป็นไปได้ของเมทิลีนprotoon

แบบแรก สองเมทิลีนprotoonสปินไปทางเดียวกันและมีทิศทางส่วนกับสนามแม่เหล็ก แบบสองสองเมทิลีนprotoonสปินตรงข้ามกันและมีโอกาสการสปินสองแบบ แบบสามสองเมทิลีนprotoonสปินไปทางเดียวกัน และมีทิศทางทางเดียวกับสนามแม่เหล็ก ผลของสนามแม่เหล็กของเมทิลีนprotoonสองตัวที่ส่งผ่านอะตอมคาร์บอนไปยังเมทิลprotoonทำให้จากการรวมสถานะการสปินของหมู่เมทิลีน ถ้าสปินไปทางเดียวกันและส่วนกับสนามแม่เหล็ก ภายนอก สนามแม่เหล็กยังผลของเมทิลีนprotoonจะลดลง เมทิลprotoonจึงต้องใช้สนามแม่เหล็กเพิ่มขึ้นเพื่อให้เกิดการเรโซแนนซ์ หรือเกิดพีคที่สนามที่ค่อนข้างมาก (up field) ถ้าสปินไปทางเดียวกันและมีทิศทางเดียวกันกับสนามแม่เหล็กภายนอก สนามแม่เหล็กยังผลของเมทิลีนจะเพิ่มขึ้น เมื่อต้องการให้เมทิลprotoonเกิดการเรโซแนนซ์จะใช้สนามลดลงหรือเกิดพีคที่สนามที่มีค่าน้อย (down field) ถ้าสปินส่วนทางกันจะไม่มีผลต่อสนามแม่เหล็กภายนอก เมทิลprotoonไม่ได้รับผลจากสนามแม่เหล็กภายนอก พีคจึงปรากฏที่เดิม ที่พีคเมทิลพับพีคสามพีคแยกกัน โดยพีคตรงกลางมีพื้นที่เป็นสองเท่าของพีครวมซ้ายและขวา พื้นที่พีคนี้ได้จากการสปิน

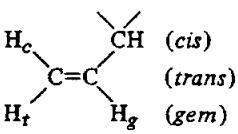
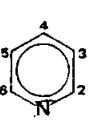
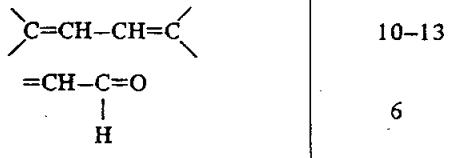
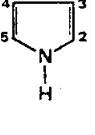
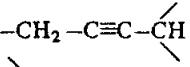
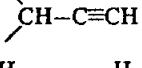
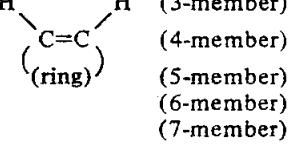
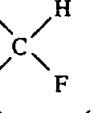
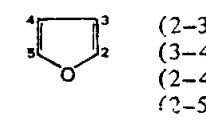
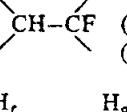
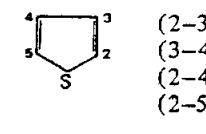
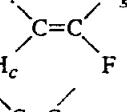
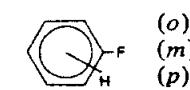
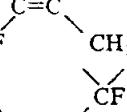
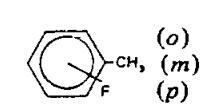
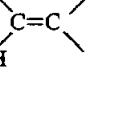
เมื่อพิจารณาผลของเมทิลprotoonทั้งสามprotoonที่มีต่อพีคเมทิลีน การสปินของเมทิลprotoonมีการรวมกันได้หลายแบบ $(2nI + 1) (2 \times 3 \times \frac{1}{2} + 1) = 4$ การสปินของเมทิลprotoonมีแปดโอกาส แบบแรกใช้สนามแม่เหล็กมากกว่าสนามแม่เหล็กยังผลมาก เพื่อให้เกิดการเรโซแนนซ์มีเพียงหนึ่งอย่าง (swan neck) ให้พีคที่สนามที่มีค่าสูงสุด แบบสองใช้สนามแม่เหล็กมากกว่าสนามแม่เหล็กยังผลเล็กน้อยเพื่อให้เกิดการเรโซแนนซ์ มีสามโอกาส หรือให้พีคที่สนามที่มีค่อนข้างมากไม่มากนัก แบบสามใช้สนามแม่เหล็กน้อยกว่าสนามแม่เหล็กยังผลเล็กน้อยเพื่อให้เกิดการเรโซแนนซ์มีสามโอกาส หรือให้พีคที่สนามที่มีค่าน้อยไม่มาก แบบสี่ใช้สนามแม่เหล็กน้อยกว่าสนามแม่เหล็กยังผลมากเพื่อให้เกิดการเรโซแนนซ์มีหนึ่งโอกาส (ทิศทางเดียวกัน) หรือให้พีคที่สนามที่มีค่าน้อยสุด พีคเมทิลีนจึงให้พีคทั้งสี่มีอัตราส่วนพื้นที่เป็น 1:3:3:1



การหาการแยกสปิน-สปินของスペกตรัมอันดับหนึ่งทำได้ง่าย การเลือนเซิงเควีของスペกตรัมอันดับหนึ่งระหว่างหมู่ของนิวเคลียสที่ทำปฏิกิริยาเมื่อเทียบกับค่าคงที่การควบคู่ที่เกิดจากหมู่นิวเคลียสเหล่านี้ การวิเคราะห์โดยใช้スペกตรัมอันดับหนึ่งทำได้เมื่อ $\Delta\nu/J$ มีค่ามากกว่า 20 เทคนิคนี้ใช้ได้ถึง $\Delta\nu/J$ น้อยกว่า 10 เพียงเล็กน้อย สเปกตรัมของเอกานอลรูป 14-15 เป็นสเปกตรัมอันดับหนึ่งซึ่งมีค่า J ของพีคเมทิลและเมทิลีน 7 เอิร์ตซ์ การแยกระหว่างพีคสองพีคโดยวัดค่าต่างกลางได้ 140 เอิร์ตซ์ ดังนั้น $\Delta\nu/J$ มีค่า $140/7 = 20$ $\Delta\nu$ มีค่าเพิ่มขึ้นเมื่อใช้สนามแม่เหล็กเพิ่มขึ้น แต่ J มีค่าคงเดิม ดังนั้นอุปกรณ์ที่ใช้สนามแม่เหล็กสูงการแยกของพีคต่าง ๆ เห็นได้ชัด การดูพีคโดยใช้สเปกตรัมเอ็นเออาร์อันดับสองค่อนข้างยุ่งยากจึงไม่ออกล่าวยื่นจาก $\Delta\nu$ มีค่าเพิ่มขึ้นเมื่อเพิ่มสนามแม่เหล็ก ส่วน J ไม่เปลี่ยนแปลง สเปกตราที่ได้จากอุปกรณ์ที่มีสนามแม่เหล็กมากจึงชี้พีคได้ง่ายกว่าอุปกรณ์ที่มีสนามแม่เหล็กน้อย

ตาราง 14-3 ค่าคงที่การควบคู่ของโปรดอน

โครงสร้าง	J (เอิร์ตซ์)	โครงสร้าง	J (เอิร์ตซ์)
	12-15		8-10 2-3 2-3
	6-8	Cyclopentane (<i>cis</i>) (<i>trans</i>)	4-6 4-6
	5	Cyclobutane (<i>cis</i>) (<i>trans</i>)	8 8
	1-3	Cyclopropane (<i>cis</i>) (<i>trans</i>) (<i>hetero</i>)	9-11 6-8 4-6
	0-3 6-14 11-18		6-10 1-3 0-1

โครงสร้าง	J (เฮิร์ตซ์)	โครงสรucture	J (เฮิร์ตซ์)
	0.5-3 0.5-3 4-10		(2-3) (3-4) (2-4) (3-5) (2-5) (2-6)
	10-13 6		(1-2) (1-3) (2-3) (3-4) (2-4)
	0-3		(2-5)
	0-3		
	0-2 2-4 5-7 6-9 10-13		45-52
	1.8 3.5 0-1 1-2		(gauche) (trans)
	5-6 3.5-5.0 1.5 3.4		0-12 10-45
	6-10 5-6 0-2		72-90 1-8 12-40
	2.5 1.5 0		2-4 0-6

กฎที่ใช้ในการศึกษาสเปกตรัมอันดับหนึ่ง (Rules governing the Interpretation of First Order Spectra) มีหกข้อ

- นิวเคลียสใดที่เหมือนกันไม่เกิดอันตรกิริยากันจึงไม่ให้พีคดูดกลืนหลายพีค โปรดอน สามตัวที่อยู่ในกลุ่มเมทิลของเอทานอลจะทำให้ปรตตอนที่อยู่ข้างเคียงเกิดจากการแยก (เมทิล ปรตตอน) ส่วนปรตตอนในตัวมันเอง (เมทิล ปรตตอน) ไม่เกิดการแยก
- ค่าคงที่การควบคู่ลดลงเมื่อหมุนต่าง ๆ แยกจากกัน (อยู่ห่างกัน) และค่านี้จะไม่

พบเมื่อระบบทางเพิ่มไปมากกว่าความยาวของสามพันธะ

3. มัลติพลิชิตีของແຄບດູດກິລີນຂອງໂປຣຕອນທີ່ສັນໃຈຫາໄດ້ຈາກຈຳນວນ n ໂປຣຕອນທີ່ອູ່ຂ້າງເຄີຍງແລະມີຄຸນສົມບັດທຳກຳແໜ່ງແໜ້ງອົນກັນແລະມີຄ່າ $(n+1)$ ທີ່ຮີ້ວ $(2n+1)$ ເຊັ່ນມັດຕືພລິຈິຕີທີ່ຂອງແຄບແມທິລີນໃນເອການອລມີຄ່າເຖິງກັບຈຳນວນໂປຣຕອນຂອງໜຸ່ມເທິລີທີ່ອູ່ຂ້າງເຄີຍງມີຄ່າ $(3+1)$ ໂປຣຕອນທີ່ຕ່ອງອູ່ກັບ OH ອູ່ໄກລໄປສ່ງຜລມາໄມ່ຄື່ງ ຄ້າເປັນນິວຄລີໄວ່ທີ່ມີກາຮສປິນ I ມາກກວ່າ $1/2$ ມັດຕືພລິຈິຕີມີຄ່າ $(2n+1)$

4. ຄ້າໂປຣຕອນບະນະຕອມ B ໄດ້ຮັບຜລຈາກໂປຣຕອນບະນະຕອມ A ແລະ C ໄນເຖິງກັນມັດຕືພລິຈິຕີທີ່ຂອງ B ມີຄ່າ $(n_1+1)(n_2+1)$ ໂດຍ n_1 ແລະ n_2 ເປັນຈຳນວນໂປຣຕອນຂອງ A ແລະ C ທີ່ມີສົມບັດແໜ່ງແໜ້ງອົນກັນ

5. ພຶ້ນທີ່ພຶກຂອງມັດຕືເພັລີຕີເປັນຮູບສົມມາຕຣອບຈຸດກິ່ງກລາງຂອງແຄບດູດກິລີນແລະເປັນສັດສ່ວນໂດຍຕຽງກັບສົມປະສິທິກຳກາຮຂໍາຍາຍຕ້ວ $(n+1)^n$ ດັ່ງແສດງໃນຕາຮາງ 14-4

6. ດ່າວງທີ່ກາຮຄວບຄຸມເຂັ້ມກັບສນາມແມ່ເໜີກທີ່ໄສ່ໄໝ H_{n+1} ສ່ວນຄ່າກາຮເລື່ອນເຊີງເຄມີເຂັ້ມກັບສນາມແມ່ເໜີກທີ່ໄສ່ໄໝ

ຕາຮາງ 14-4 ດ່າວງເຂັ້ມສົມພັກຮີຂອງມັດຕືເພັລີຕີຕົ້ນຕັບໜຶ່ງ ($I = 1/2$)

ຈຳນວນໂປຣຕອນ ທີ່ເໜີອົນກັນ n	ມັດຕືພລິຈິຕີ $(n+1)$	ພຶ້ນທີ່ພຶກສົມພັກຮີ
0	1	1
1	2	11
2	3	121
3	4	1331
4	5	14641
5	6	15101051
6	7	1615201561
7	8	172135352171

ຕົວຢ່າງ ຈາກສາຮປະກອບຕ່ອໄປນີ້ຈະຄຳນວນຫາຈຳນວນມັດຕືເພັລີຕີ (ພຶກຍ່ອຍ) ແລະ ພຶ້ນທີ່ສົມພັກຮີສໍາຫຼັບແຕ່ລະແຄບດູດກິລີນ

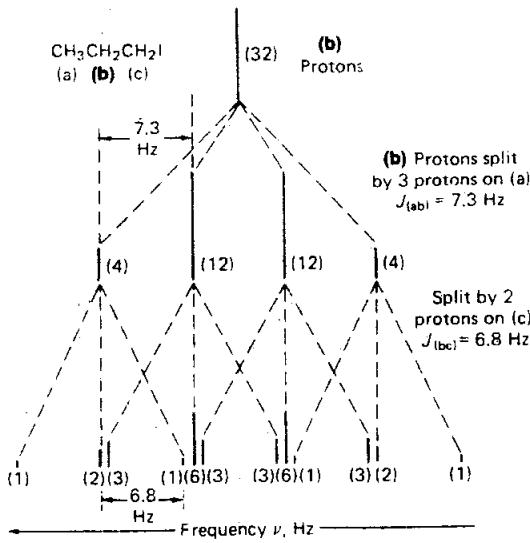
ກ. C1CH2CH2CH2Cl ມັດຕືພລິຈິຕີ (ພຶກຍ່ອຍ) ຂອງແຄບດູດກິລີນໂປຣຕອນສີ່ຕ້ວທີ່ສົມດຸລຸກັນທີ່ປລາຍທັງສອງຫາໄດ້ຈາກຈຳນວນໂປຣຕອນທີ່ອູ່ຕຽງກລາງທີ່ມີມັດຕືພລິຈິຕີ $(2+1) = 3$ ພຶ້ນທີ່

พีคเมค่า $1 : 2 : 1$ มัลติพลิชิตี (พีคย่อย) ของเมทิลีนที่อยู่กลางได้รับผลจากปรอตอนสี่ตัวที่อยู่ข้าง ๆ ซึ่งทั้งสี่ปรอตอนนี้สมดุลกัน (มีสมบัติเหมือนกัน) ดังนั้นมัลติพลิชิตีมีค่า $(4+1) = 5$ พื้นที่พีคเมค่า $1:4:6:4:1$

ข. $\text{CH}_3\text{CHBrCH}_3$ มัลติพลิชิตี (พีคย่อย) ของแอกูดกลีนของเมทิลปรอตอนหกตัวที่สมดุลกันหาได้จากจำนวนปรอตอนที่อยู่ตรงกลางซึ่งมีมัลติพลิชิตี $(1+1) = 2$ พื้นที่พีคเมค่า $1 : 1$ มัลติพลิชิตีของอะตอมคาร์บอนที่อยู่ตรงกลางหาได้จากปรอตอนหกตัวที่อยู่ข้าง ๆ ซึ่งทั้งหกปรอตอนนี้สมดุลกัน ดังนั้นมัลติพลิชิตีมีค่า $(6+1) = 7$ พื้นที่พีคเมค่า $1 : 6 : 15 : 20 : 15 : 6 : 1$

ค. $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OCH}_3$ เมทิลปรอตอนทางด้านขวาเมื่ออะตอมออกซิเจนของอยู่ทำให้ปรอตอนตัวอื่น (อยู่ห่างเกินกว่าสามพันธะ) ส่งผลมาไม่ได้จึงได้เพียงพีคเดียว เมทิลีนปรอตอนที่อยู่ตรงกลางได้รับผลจากปรอตอนสามตัวที่อยู่ด้านซ้ายและปรอตอนห้าตัวที่อยู่ด้านขวา ซึ่งมัลติพลิชิตีของเมทิลีนปรอตอนมีค่า $(3+1) = 4$ พื้นที่พีคเมค่า $1 : 3 : 3 : 1$ เมทิลปรอตอนที่อยู่ด้านซ้ายได้รับผลจากปรอตอนสองตัวที่สมดุลกันทางขวา มัลติพลิชิตีของเมทิลปรอตอนมีค่า $(2+1) = 3$ และมีพื้นที่พีค $1 : 2 : 1$

ตัวอย่างที่กล่าวมาปรอตอนทุกตัวที่มีผลต่อมัลติพลิชิตีของพีคเดียวมีสนามแม่เหล็กสมดุลกัน การแยกที่เกิดจากปรอตอนสองหรือมากกว่าสองชุดที่ไม่สมดุลกันจะยุ่งยากเช่นสเปกตรัมของ 1-ไอโอดีฟอร์เคน $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{I}$ ถ้าเราติดสลากอะตอมคาร์บอนจากซ้ายไปขวาเป็น a b และ c การเลื่อนเซนเซอร์ของเมทิล a พบรที่ $\delta_{(a)} = 1.02$, $\delta_{(b)} = 1.86$, $\delta_{(c)} = 3.17$, $\delta_{(a)} = 1.02$ เกิดจากการแยกของปรอตอนสองตัวของเมทิลีน (b) มัลติพลิชิตีของเมทิลปรอตอน (a) มีค่า $(2+1) = 3$ และมีพื้นที่พีค $1:2:1$ $\delta_{(c)} = 3.17$ เกิดจากการแยกโดยปรอตอนสองตัวของเมทิลีน (b) มัลติพลิชิตีของ (c) มีค่า $(2+1) = 3$ และมีพื้นที่พีค $1:2:1$ ค่าคงที่การควบคู่ของการเลื่อนห้อง J_(ab) = 7.3 และ J_(bc) = 6.8 ส่วนเมทิลีนปรอตอน (b) ได้รับอิทธิพลจากปรอตอนสองกลุ่ม (a) และ (c) ที่มีสนามแม่เหล็กไม่เท่ากันซึ่งดูได้จาก J_(ab) และ J_(bc) มีค่าต่างกัน จึงต้องใช้กฎข้อ 4 หามัลติพลิชิตีซึ่งมีค่า $(3+1)(2+1) = 12$ การแยกเขียนแทนได้ด้วยรูป 14-21 ผลของปรอตอน (a) ที่มีต่อมেทิลีนปรอตอนให้พีค 4 พีค ซึ่งมีพื้นที่ $1:3:3:1$ แต่ละพีคห่างกัน 7.3 เฮิรตซ์ แต่ละพีคเกิดการแยกโดยปรอตอน (c) ให้อีกสามพีค แต่ละพีคห่างกัน 6.8 เฮิรตซ์และมีพื้นที่ $1 : 2 : 1$ เมื่อใช้อุปกรณ์ที่มีการแยกดีสเปกตรัมของ 1-ไอโอดีฟอร์เคนจะได้พีคดังรูป 14-15 ถ้าใช้อุปกรณ์ที่มีการแยกไม่ดีไม่เห็นความแตกต่างของพีคระหว่าง J_(ab) และ J_(bc) จะพบเพียงหกพีคเท่านั้นและมีพื้นที่ $1:5:10:10:5:1$



รูป 14-21 รูปแบบการแยกของเมทิลีน (b) โปรตอนใน $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{I}$ ตัวเลขในวงเดือนเป็นพื้นที่ให้พิจ

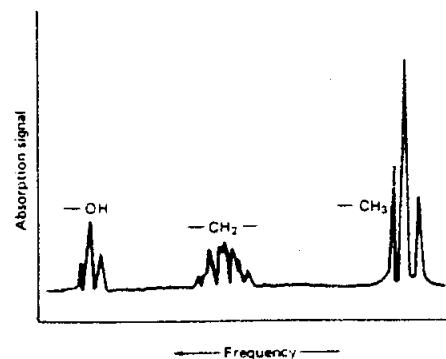
スペクトราอันดับสอง (Second Order Spectra) ค่าคงที่การควบคุ้นอยกว่า 20 การเลื่อน เชิงเคมีอาจมีค่าสูงถึง 1000 การทำนายスペกตราชั้นหนึ่งใช้กฎดังที่กล่าวมาแล้วได้ เมื่อ $\Delta\nu/J$ น้อยกว่า 7 กวูที่ใช้หาスペกตราชั้นดับหนึ่งใช้ไม่ได้ โดยเฉพาะ $\Delta\nu$ และ J มีค่าใกล้กัน พีคด้านในของสองมัลติเพล็ตจะเพิ่มขึ้นเนื่องจากพีคด้านนอกสมมาตร แต่ละมัลติเพล็ตจะ ถูกทำลาย สเปกตรัมแบบนี้จึงวิเคราะห์ได้ยากมาก

ผลของการแลกเปลี่ยนทางเคมีที่มีต่อスペกตรา (Effect of Chemical Exchange on Spectra) รูป 14-15 OH โปรตอนให้พิคแบบซิงเกลต์มากกว่าทริเพล็ต เมทิลีนโปรตอนและ ไฮดรอกซิลโปรตอนอยู่ห่างกันสามพันhz การควบคุ้นอาจเกิดขึ้นเมื่อเพิ่มมัลติเพลิชิตของพีค OH และเมทิลีนจึงควรได้พีคดังรูป 14-22 มัลติเพลิชิตจะเห็นเมื่อสารตัวอย่างมีความบริสุทธิ์ สูง พีค OH เป็นแบบทริเพล็ตและพีคของเมทิลีนเป็นแปดพีค แต่ถ้าเติมกรดหรือเบสลงไป ปริมาณเล็กน้อย สเปกตรัมนี้จะเปลี่ยนเป็นรูป 14-15

การแลกเปลี่ยนสถานะซิงเกลต์และทริเพล็ตของ OH โปรตอนไม่เกี่ยวของแอล- กอฮอร์เดนได้โดยการเร่งปฏิกิริยาด้วยกรดหรือเบสซึ่งคล้ายกับความไม่บริสุทธิ์ของแอล- กอฮอร์ เมื่อเกิดกระบวนการการแลกเปลี่ยนตั้งกล่าวมาโดยการเร่งปฏิกิริยาจะเกิดการดีคัพลิ่ง (decoupling) ถ้าการแลกเปลี่ยนเกิดเร็วแต่ละหมู่ OH จะมีโปรตอนหลายตัวที่อยู่ร่วมกับ OH และอยู่ในช่วงเวลาสั้นๆ ในช่วงเวลาเดียวกัน OH โปรตอนได้รับผลของการสปินหักสาม面向เมทิลีน โปรตอน ดังนั้นผลของสนามแม่เหล็กที่มีต่อ OH โปรตอน (แอลกอฮอร์) จึงเฉลี่ยกันไปและ

ปรากวีเป็นพีคที่เด่นชัดเพียงพีคเดียว สปินเดคพลิงเกิดขึ้นเมื่อความถี่ในการแลกเปลี่ยนมีค่ามากกว่าความถี่ในการแยกระหว่างอะตอมต่าง ๆ ที่เกิดอันตรกิริยา กัน

การแลกเปลี่ยนทางเคมีมีผลต่อสเปกตราสปิน-สปินและยังมีผลต่อสเปกตราของ การเลือนเชิงเคมี ด้วยว่าของแอลกอฮอล์สองชนิด แอลกอฮอล์ที่บริสุทธิ์กับแอลกอฮอล์ที่มีน้ำปนให้พีค OH โปรดอนแยกจากกันชัดเจนเมื่อเติมกรดหรือเบสลงไปเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาพีคทั้งสองที่แตกต่างกันจะรวมกันเห็นเพียงพีคเดียว ตัวเร่งปฏิกิริยาเพิ่มอัตราเร็วของ การแลกเปลี่ยนโปรดอนระห่วงแอลกอฮอล์กับน้ำและยังเฉลี่ยผลของการกำบัง ถ้าอัตรา การแลกเปลี่ยน (ความถี่การแลกเปลี่ยน) มีค่ามากกว่าความถี่ในการแยกของแต่ละส่วน ของแอลกอฮอล์และน้ำ จะเห็นเพียงส่วนเดียว (พีคเดียว) แต่ถ้าความถี่การแลกเปลี่ยนมีค่า พอดี กันกับผลต่างของความถี่จะได้ส่วนที่กว้างเนื่องจากการกำบังเฉลี่ยเพียงบางส่วน ความ สัมพันธ์ระหว่างความกว้างของส่วนกับอัตราการแลกเปลี่ยนใช้ศึกษากระบวนการนี้ทาง จลนศาสตร์ซึ่งเป็นการประยุกต์การใช้อ่อนเอมาร์



รูป 14-22 สเปกตัมมอนเอนเอาร์ของเอกานอลที่บริสุทธิ์พื้นพีคบ่อบี แยกจากพีค OH และ CH₂ (ใช้เทียนกับ รูป 14-9)

การวิเคราะห์สเปกตราที่ซับซ้อน (Analysis of Complex Spectra)

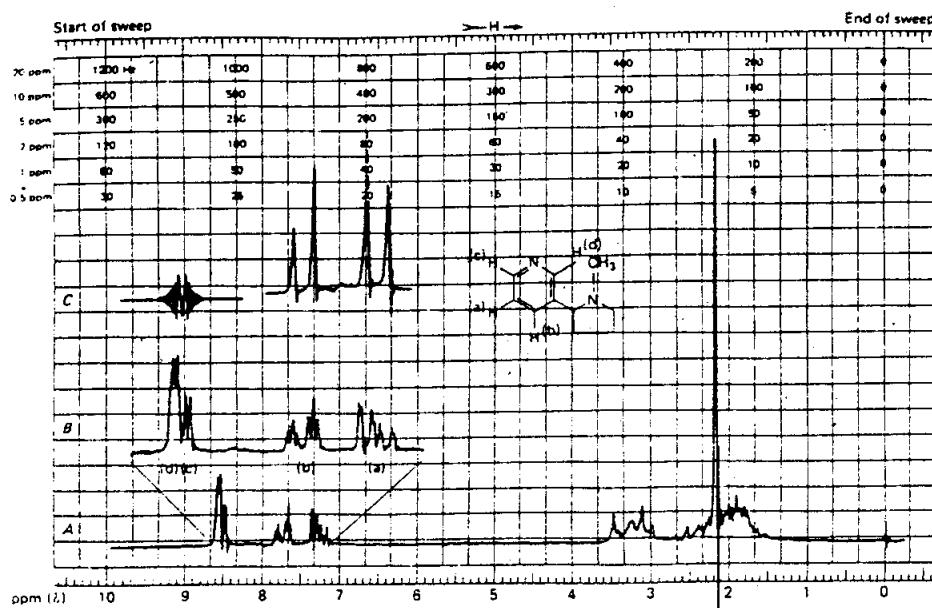
การวิเคราะห์สเปกตราที่ซับซ้อนทำได้โดยใช้เทคนิคอื่นช่วย

1. เพิ่มสนามแม่เหล็ก (increase in the magnetic field) ค่าคงที่การควบคู่ไม่เปลี่ยน เมื่อเพิ่มสนามแม่เหล็กแต่ค่าการเลือนเชิงเคมีเปลี่ยน อุปกรณ์เอนเออร์ที่มีสนามแม่เหล็ก ชูงช่วยเปลี่ยนสเปกตราอันดับสองให้เป็นสเปกตราอันดับหนึ่ง

2. การแทนที่ไอโซทรอปิก (isotropic substitution) เมื่อใช้ดิวเทอเรียมหนึ่งตัวหรือ มากกว่าหนึ่งตัวแทนโปรดอนในโมเลกุลทำให้ศึกษาสเปกตัมง่ายขึ้นเนื่องจากพีคของโปรด-

ตอนที่ถูกแทนที่จะหายไป นอกจากนี้การควบคู่ระหว่างดิวเทอเรียมกับโปรตอนมีค่าน้อยกว่า การควบคู่ระหว่างโปรตอนสองตัว

3. เทคนิคการเรโซแนนซ์สองครั้ง (Double Resonance Techniques) นำนิวเคลียส มาaborรังสีด้วยความถี่วิทยุสองหรือมากกว่าสองค่าในเวลาเดียวกัน วิธีนี้สปินดีคัพลิง สปินทิกลิง (spin tickling) และปรากฏการณ์นิวเคลียร์โอเวอร์อหเซอร์ (nuclear overhauser effect) และอินเตอร์นิวเคลียร์ดับเบิลเรโซแนนซ์ วิธีเหล่านี้ใช้วิเคราะห์สเปกตร้าเอนเออมอาร์ที่ซับซ้อน

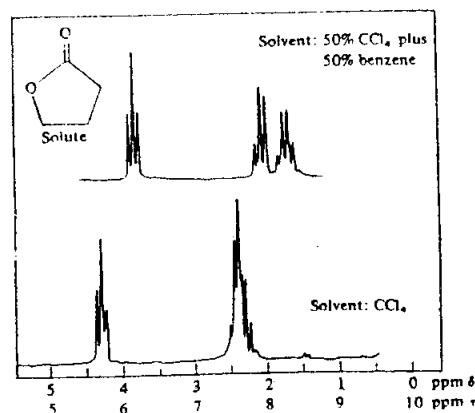


รูป 14-23 ผลของสปินดีคัพลิงที่มีต่อสเปกตรัมเอนเออมอาร์ของนิโโคตีนที่ละลายใน CDCl_3 เคอร์ฟ A สเปกตรัมของสาร เคอร์ฟ B และการขยายสเปกตรัมตรงโปรดอนสี่ตัวที่อยู่บนวงไฟริดีน เคอร์ฟ C สเปกตรัมของโปรดอน (a) และ (b) เมื่อถูกดีคัพเพลตจาก (d) และ (c) โดยการอาบรังสีด้วยค่ารังสีที่สองซึ่งมีความถี่ประมาณ 8.6 ส่วนในล้านส่วน

สเปกตรัม (b) แสดงการดูดกลืนที่เกี่ยวข้องกับโปรดอนสี่ตัวบนวงไฟริดีนของนิโโคตีน-สเปกตรัม (c) ได้จากการสวีพนามแม่เหล็ก เช่น สเปกตรัม (b) แต่มีการอาบสารตัวอย่างด้วยความถี่วิทยุที่มีความถี่สูง ๆ เป็นสามาที่สองโดยความถี่นี้มีค่าเท่ากับความถี่ดูดกลืนของโปรดอนระหว่างโปรดอน (c) และ (d) ราว 8.6 ส่วนในล้านส่วน ความแรงของสัญญาณที่สองมีค่าเพียงพอที่จะทำให้โปรดอนเหล่านี้อิ่มตัว การทำแบบนี้ทำให้เกิดการดีคัพลิงของอันตรกิริยาระหว่างสองโปรดอน (c) และ (d) กับโปรดอน (a) และ (b) สเปกตร้าดูดกลืน

ที่ซับซ้อนเนื่องจาก proton (a) และ (b) อาจรวมกันได้เป็น 2 พีค (ดับลิเต็ต) ที่เกิดจากการควบคู่ของ proton เหล่านี้ สเปกตร้า (c) และ (d) จึงได้ง่ายขึ้นโดยการผ่านสัญญาณความถี่วิทยุท่ากับความถี่ดูดกลืนของ proton (a) และ (b) อันตรกิริยาระหว่างนิวเคลียสที่ไม่เหมือนกันสามารถเกิดดีคัพลิงได้ เช่น การดีคัพลิงของนิวเคลียส ^{14}N กับ proton การดีคัพลิงกิดขึ้นได้โดยการผ่านความถี่วิทยุที่มีความถี่เท่ากับความถี่ของรังสีที่ใช้ประมาณ 4.3 เมกะเฮิรตซ์ เมื่อใช้สนา�แม่เหล็ก 14,092 เกาส์ ^{14}N ดูดกลืนรังสีนี้แล้วทำให้เกิดดีคัพลิงกับ proton และเห็นเป็นสเปกตร้าที่ง่ายขึ้น

4. รีเอเจนต์ที่มีผลต่อการเลือนเชิงเคมี (Chemical Shift Reagent) พีค proton ที่อยู่ใกล้กันแยกจากกันได้โดยเดิมสารประกอบพาราเมกเนติกลงในสารละลายที่ต้องการศึกษา รูป 14-24 สเปกตร้าที่ดูยากทำให้ดูง่ายขึ้น (รูปบน) โดยการเดิมเบนซีนรวมกับโมเลกุลตัวถูกละลายทางด้านที่ขาดอิเล็กตรอน เป็นเชิงเป็นพากแอนไออกซ์ทรอปิก (แกนอสมมาตร) proton ต่าง ๆ ในตัวถูกละลายมีการกำบัง (+) หรือไม่กำบัง (ดีชีล์ด) (-) ไม่เท่ากันขึ้น กับทิศทางของ proton ในเบนซีน จากตัวอย่างนี้ proton ที่ง่ายกว่า (พบที่ 8 มากกว่า วงเบนซีน) จึงพบที่สนาમสูงกว่าเดิม

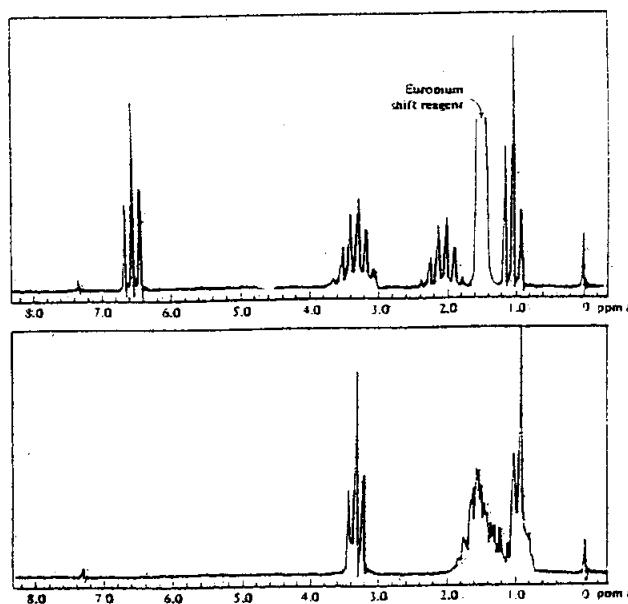


รูป 14-24 ผลของตัวทำละลายที่มีต่อสเปกตรัมเมื่อการ

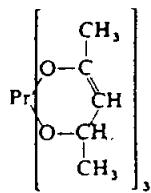
หมุนคาร์บอนิลที่แยกอยู่หนีyan นำ (induce) ผลของตัวทำละลายโดยการเปลี่ยนเครื่องหมายใกล้บรรนานที่ลากผ่านอะตอนคาร์บอนิลและตั้งฉากกับหมุนคาร์บอนิล การเลือนไปแบบนี้ได้แก่ ไฟริดีนที่เปลี่ยนเครื่องหมายใกล้บรรนานที่ลากผ่านอะตอนคาร์บอน α proton ที่ตำแหน่ง equatorial ที่ติดกับหมุนคาร์บอนิลในวงไชโคลເສກເໜີນ การเลือนไปมีค่าน้อยหรือเป็นศูนย์ในเบนซีนและเป็นลบในไฟริดีน ส่วน proton ตำแหน่ง axial หรือหมุนเมทิลจะเลือนไปทางบวกในเบนซีนและเป็นศูนย์หรือลดลงในไฟริดีน

รีอเจนต์ที่เลื่อนตำแหน่งการเลื่อนเชิงเคมีไปได้แก่ แอลนาไนเต็ฟลูออริเนตเบตา-ไดค์โตโนรีอเจนต์นี้ทำหน้าที่เป็นกรดแลวหรือทำหน้าที่รับอิเล็กตรอนจากสารที่ต้องการวิเคราะห์ให้อิเล็กตรอนแล้วเกิดเป็นสารเชิงช้อน การเห็นยิ่วนำให้เกิดการเลื่อนคล้ายกับการสัมผัสเทียม (pseudocontact) หรืออันตรกิริยาข้ามคู่ระหว่างรีอเจนต์ที่ทำให้เกิดการเลื่อนกับสารที่วิเคราะห์ให้อิเล็กตรอน รีอเจนต์เหล่านี้เป็นพวกโลหะเชิงช้อนของยูโรเพียม (III) อิตาเรียม (III) ทำให้เกิดการเลื่อนไปทางสนามที่มีค่าน้อย เพรสซิโอดิเมียม (III) เลื่อนไปทางสนามที่มีค่ามาก รีอเจนต์ที่ทำให้เกิดการเลื่อนจะแยกพีค ดังรูป 14-25 เป็นการเปรียบเทียบการแยกโดยอุปกรณ์สเปกโกร 100 และ 200 เมกะเฮิรตซ์ เทคนิคนี้นิยมใช้มากโดยเดิมโลหะเชิงช้อนเพียง 2–3 มิลลิกรัม ลงในสารที่ต้องการวิเคราะห์และอยู่ในตัวทำละลาย ปริมาณรีอเจนต์ที่ทำให้เกิดการเลื่อนเพิ่มได้ตามความต้องการที่จะให้แยกพีคจากกัน ตัวทำละลายที่นิยมใช้ในเทคนิคนี้ได้แก่ คลอโรฟอร์มและคาร์บอนเตตราชลอไรด์

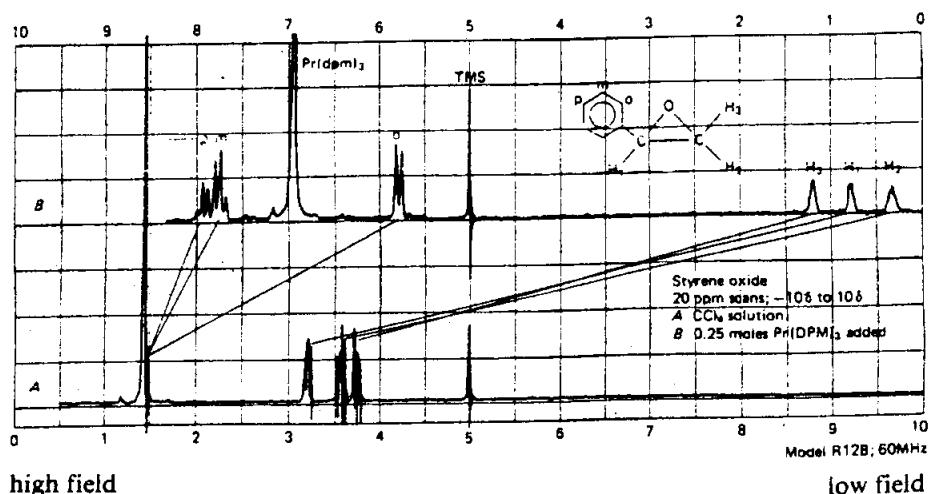
สารเชิงช้อนของไดไฟวารومานาโนไซด์ของเพรสซิโอดิเมียม Pr (DPM), ไอออนเพรสซิโอดิเมียมของสารละลายที่เป็นกลางเพิ่มโคลอร์ดเนชันโดยเกิดอันตรกิริยากับอิเล็กตรอนที่เป็นอิสระ ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นระหว่างสารเชิงช้อนและโมเลกุลที่มีอักษรเจนหรืออะตอมอื่น ๆ ที่มีอิเล็กตรอนเป็นคู่อิสระ



รูป 14-25 สเปกตรอนแม่เหล็กของไดนอร์แมกนิทิคอิทีกอร์ (1.0×10^{-4} มิค) ใน CCl_4 0.5 ถูกบาศก์ เช่นติเมต (รูปล่าง) รูปบนเดินทริก (1,1,1,2,2,3,3 – เชบตาฟลูออโร – 7,7 – ไคเมทิค – 4,6 – ออกเทน ไดโอน ยูโรเพียม (III) ลงไปเดือนหอย



สารเชิงซ้อนของยูโรเพียมดีพีอเมนนิมใช้วิเคราะห์ในตัวทำละลายที่ไม่มีข้าว เช่น CCl_4 , CDCl_3 และ C_6D_6 เนื่องจากตัวทำละลายมีขั้วรับอิเล็กตรอนจากไอโอดินโลหะที่มีด้านที่ให้อิเล็กตรอนอิสระเป็นคู่ได้ รูป 14-26 ผลของ Pr(DPM)_3 ที่มีต่อสเปกตรัมของสารประกอบเชิงซ้อนสไตรีโนออกไซด์ ไฮโดรเจนที่จับอยู่ในกลับօากซิเจนจะเลื่อนไปทางสนามที่สูงขึ้นและมีค่ามากกว่า สารอ้างอิง TMS พีกของออโรไฮโดรเจนในวงลี่อนไปยังสนามที่สูงขึ้นมากกว่า เมتاและพาราไฮโดรเจนเนื่องจากอยู่ใกล้ไอโอดินโลหะมากที่สุด ถ้าใช้ Eu(DPM)_3 ก็ให้ผลเช่นเดียวกันยกเว้นแต่พีกเลื่อนไปสนามที่ต่ำกว่าโดย proton ที่อยู่ใกล้ไอโอดินโลหะมากที่สุดได้รับผลกระทบที่สุด



รูป 14-26 ผลของ Pr(DPM)_3 ที่มีต่อสเปกตรัมของสารสไตรีโนออกไซด์ สเปกตรัม A ไม่มีอิโอดินที่บ่น สเปกตรัม B มีอิโอดินที่บ่น

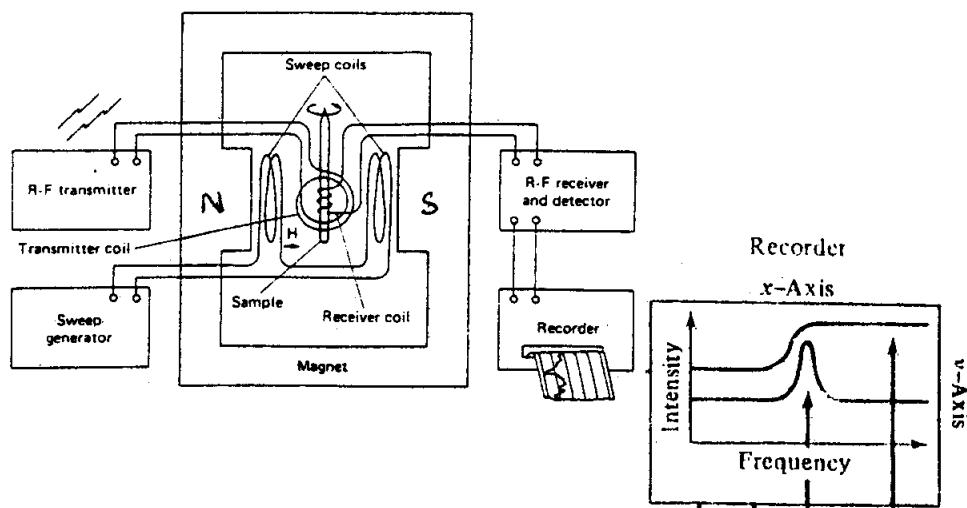
ต้นกำเนิดของการเลื่อนเชิงเคมีเกิดจากสนามแม่เหล็กชุดที่สองซึ่งเกิดจากโมเมนต์แม่เหล็กของไอโอดินที่มีคุณสมบัติแม่เหล็ก เช่น เพอร์เซอเดียมหรือยูโรเพียม ขนาดของ proton ที่เลื่อนไปทางไฮดราจิกของสารเชิงซ้อนกับสารที่ต้องการวิเคราะห์

วิธีการทดลองเอนเอมอาร์ (Experimental Methods of N M R Spectroscopy)

อุปกรณ์เอนเอมอาร์ มีสองแบบ อุปกรณ์ที่มีการแยกดี (high resolution) และอุปกรณ์ที่มีการแยกไม่ดี (low resolution หรือ wide line) อุปกรณ์ที่มีการแยกดีใช้แยกโครงสร้างที่ละเอียดโดยโครงสร้างเหล่านี้ให้พิคคูดกลืนกัน โครงสร้างที่ละเอียดหาก้าจากสภาพแวดล้อมทางเคมีของนิวเคลียส อุปกรณ์นี้ใช้สนามแม่เหล็กที่มีความแรงมากกว่า 7000 เกาส์ อุปกรณ์ที่มีการแยกไม่ดี (wide line) ใช้วิเคราะห์ปริมาณธาตุและศึกษาสมบัติทางกายภาพของนิวเคลียส อุปกรณ์แบบนี้ใช้สนามแม่เหล็กที่มีความแรง 2000 ถึง 3000 เกาส์

อุปกรณ์ที่มีการแยกดีมีสองแบบ คลื่นต่อเนื่องและสเปกโตรมิเตอร์แบบฟลูเรียร์ แทนซ์ฟอร์ม แบบแรก วัดสัญญาณดูดกลืนขณะที่เปลี่ยนสถานะ สเปกโตรมิเตอร์แบบฟลูเรียร์แทนซ์ฟอร์มวัดสัญญาณดูดกลืนขณะที่ป้อนรังสีความถี่วิทยุที่มีความเข้มสูงเป็นจังหวะๆ กันเพื่อกระตุนนิวเคลียสให้สันใจในช่วงความถี่ที่กำหนดให้

อุปกรณ์ที่ใช้ความยาวคลื่นต่อเนื่อง (Continuous wave instrument) รูป 14-27 เป็นรูปแสดงสเปกโตรมิเตอร์เอนเอมอาร์แบบความยาวคลื่นแบบต่อเนื่อง



รูป 14-27 องค์ประกอบของอุปกรณ์เอนเอมอาร์

อุปกรณ์เอนเอมอาร์มีองค์ประกอบที่สำคัญ

แม่เหล็ก(The Magnet) สภาพไวและความสามารถในการแยกของเอนเอมอาร์ขึ้นกับความแรงและคุณภาพของแม่เหล็ก สภาพไวและความสามารถในการแยกเพิ่มขึ้นเมื่อเพิ่มสนามแม่เหล็ก สนามแม่เหล็กที่ใช้ต้องมีความแรงสม่ำเสมอและมีเส้นแรงไปในทิศทางเดียว กัน แม่เหล็กที่ใช้จึงเป็นองค์ประกอบที่สำคัญของอุปกรณ์เอนเอมอาร์.

แม่เหล็กที่ใช้กับเครื่องสเปกโตรมีสามแบบ แม่เหล็กถาวร (Permanent magnet) แม่เหล็กไฟฟ้า (Conventional Electromagnet) ชุดลวดโซลีนอยด์ที่มีการนำEDA (Super conductual solenoids) อุปกรณ์แบบธรรมดายังใช้แม่เหล็กถาวรที่ให้สนามแม่เหล็ก 7046 หรือ 14092 เก้าส์ ซึ่งตรงกับความถี่การแก่วงกวัดของprotoon 30 และ 60 เมกะเอิรตซ์ แม่เหล็กถาวรไว้ต่ออุณหภูมิที่เปลี่ยนจึงต้องมีระบบคุณภาพและมีฉนวนกันเป็นอย่างดี

แม่เหล็กไฟฟ้า (Conventional electromagnet) ไม่ค่อยไวต่ออุณหภูมิที่เปลี่ยนแต่ต้องมีระบบทำความเย็นเพื่อเอาความร้อนที่เกิดจากกระแสจำนวนมากที่ไหลผ่านแท่งแม่เหล็กเพื่อทำให้เกิดสนามแม่เหล็กออก เครื่องป้อนกระแสต้องให้กระแสคงที่ตลอดเวลา แม่เหล็กชนิดนี้ให้สนามแม่เหล็กที่มีความแรง 14092, 21140 และ 23490 เก้าส์ ซึ่งตรงกับความถี่ดูดกลืนของprotoon 60, 90 และ 100 เมกะเอิรตซ์ แม่เหล็กที่ทำจากขอลวดตัวนำอย่างยาวดึงใช้ในอุปกรณ์ที่ต้องการการแยกดีมาก อุปกรณ์ที่ใช้แม่เหล็กแบบนี้มีราคาแพงมาก สนามแม่เหล็กมีความแรง 100390 เก้าส์ ซึ่งตรงกับความถี่ดูดกลืนของprotoon 470 เมกะเอิรตซ์

แม่เหล็กที่ดีต้องมีสมบัติ

1. มีข้าวใหญ่และทำจากโลหะผสมที่เป็นเนื้ออเดียมกัน
2. ข้าวแม่เหล็กเรียบและมีผิวมันจะได้ไม่ถูกกรอบกวนโดยแสง
3. ระยะห่างระหว่างข้าวแคบ สารตัวอย่างที่ใช้พื้นที่หน้าตัดน้อย

สนามแม่เหล็กที่ได้จากแม่เหล็กต้องมีเส้นแรงสนามแม่เหล็กสม่ำเสมอหรือเปลี่ยนได้เป็นสองสามส่วนในล้านส่วนภายในร้อยในรัศมีของสนาม แต่ต้องมีความเสถียรในช่วงเวลาสั้น ๆ แม่เหล็กส่วนใหญ่ไม่ค่อยเสถียรสนามแม่เหล็กมักเปลี่ยนมากกว่าหนึ่งส่วนในสิบล้านส่วนในช่วงเวลา ๑ ชั่วโมง ผลของการเปลี่ยนสนามแม่เหล็กแก้โดยใช้ระบบตรึงความถี่ หรือชิมมิง (shimming) เพื่อลดเส้นแรงแม่เหล็กที่ไม่สม่ำเสมอ ระบบนี้นิยมใช้กับอุปกรณ์เอนเอ็มอาร์ท่างอุตสาหกรรม

ระบบล็อกความถี่ (Frequency lock system) ระบบนี้ผ่านรังสีที่มีความยาวคลื่นต่าง ๆ กันเข้าไปในนิวเคลียสอ้างอิงและวัดความถี่ที่ตรงกับความถี่เรโซแนนซ์ขณะที่อยู่ในสนามแม่เหล็กที่มีความแรงค่าหนึ่ง เมื่อความเข้มของสัญญาณดูดกลืนจากสารอ้างอิงเปลี่ยนจะมีผลทำให้สนามแม่เหล็กเปลี่ยนด้วย วงจรป้อนกลับ (feedback) ที่ควบคุมความถี่จะป้อนสัญญาณเข้าสู่ชุดลวดที่อยู่ในช่องว่างแม่เหล็กเพื่อปรับความเข้มสนามแม่เหล็กที่เปลี่ยนไปให้มีค่าคงที่

อัตราส่วนระหว่างความแรงสนามแม่เหล็กกับความถี่เรโซแนนซ์ของความถี่วิทยุ
ของนิวเคลียสได้ ๆ ก็ตามมีค่าคงที่ดังสมการ 14-12 ! การแก้สัญญาณอ้างอิงใช้ได้กับทุก ๆ
นิวเคลียสที่มีอยู่ในสารตัวอย่าง

$$\hbar \nu_0 = \frac{\mu \beta}{I} H_0$$

ระบบควบคุมความถี่มีสองแบบ แบบแรกล็อกภายนอก (external lock) ใช้ภายนอก
สำหรับใส่สารตัวอย่างแยกจากสารอ้างอิง ภายนอกที่ใส่สารอ้างอิงต้องวางใกล้กับภายนอกของ
สารที่ต้องการวิเคราะห์มากที่สุด ระบบล็อกภายใน (internal lock) นำสารอ้างอิงไปละลายใน
สารละลายที่มีสารตัวอย่างอยู่ สารอ้างอิงที่ใช้ได้แก่ เตตราเมทิลไซเลน (TMS) สารอ้างอิง
ทำหน้าที่เป็นสารมาตรฐานภายใน (อินเทอร์นาลสแตนดาร์ด)

การทำงานของระบบล็อกภายนอกสะดวกและควบคุมง่ายขณะเปลี่ยนสารตัวอย่าง แต่
การควบคุมของระบบนี้ทำได้ไม่ดี เมื่อเปลี่ยนความเข้มสนามแม่เหล็กที่ให้กับสารตัวอย่าง
ระบบจะเน้นความเข้มสนามแม่เหล็กได้เป็นส่วนใน 10^9 ส่วนระบบล็อกภายนอกความเข้มสนาม
แม่เหล็กได้เป็นส่วนใน 10^{10} ส่วนได้

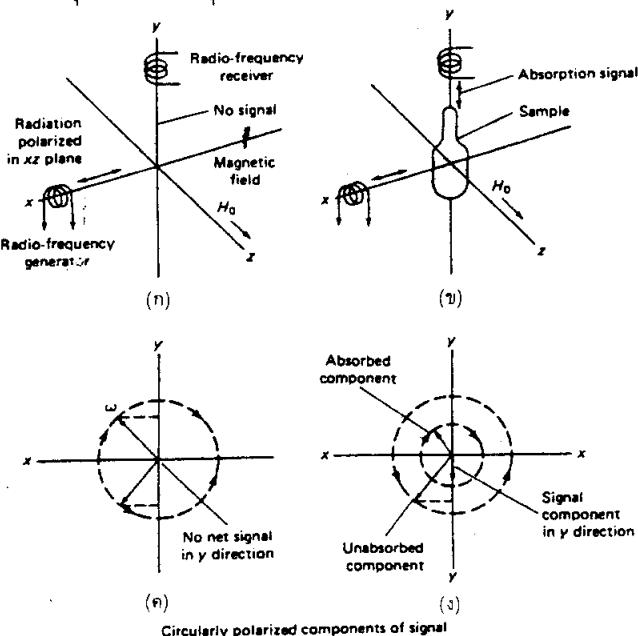
เครื่องกำเนิดไฟฟ้าที่สวีพสนาม (The Field Sweep Generator) เป็นชุดควบคู่หนึ่งที่
จัดไว้ในแนวนานกับด้านหน้าแม่เหล็ก ดังรูป 14-27 ทำหน้าที่ควบคุมการเปลี่ยนความ
เข้มสนามแม่เหล็กช่วงปริมาณ้อย ๆ โดยการแปรกระแสตรงผ่านชุดลวดนี้ ความเข้มสนาม
แม่เหล็กนี้เปลี่ยนไปสองสามร้อยมิลลิเกาส์ โดยไม่เปลี่ยนความเข้มสนามแม่เหล็กที่มีเส้นแรง
สม่ำเสมอ ความเข้มสนามแม่เหล็กเปลี่ยนแปลงไปแบบอัตโนมัติกับเวลา การเปลี่ยนแปลง
เป็นแบบเชิงเส้นและการเปลี่ยนแปลงนี้ปรับให้สัมพันธ์กับมอเตอร์ที่ใช้ขับเคลื่อนกระดาษ
กราฟ อุปกรณ์วิเคราะห์protoonใช้ความถี่ 60 เมกะเฮิรตซ์ ช่วงที่สวีพสนามแม่เหล็ก 1000
เฮิรตซ์ (235 มิลลิเกาส์) พลูออร์น - 19 และคาร์บอน - 13 ช่วงสวีพมีค่ามากถึง 10 กิโล
เฮิรตซ์ อุปกรณ์สมัยใหม่สวีพความถี่หรือสวีปได้ทั้งสองอย่าง

แหล่งกำเนิดความถี่วิทยุ (The Radio Frequency Source) หรือชุดดาวน์แแทรนสมิตเตอร์
ชุดลวดนี้จัดไว้ตั้งฉากกับชุดลวดสวีป ใช้ในการผลิตสนามที่ใช้กระตุน H_1 สัญญาณที่ได้
จากการแก้วงกวัดความถี่วิทยุจะถูกส่งเข้าไปยังชุดลวดคู่หนึ่งซึ่งจัดให้ทำมุม 90 องศากับ
ชุดลวดที่ใช้สวีป ชุดลวดนี้ใช้ในการผลิตสนามที่ใช้กระตุนความถี่การแก้วงกวัดของ
ความถี่วิทยุมีค่าແน่นอน 60, 90 หรือ 100 เมกะเฮิรตซ์อุปกรณ์ที่มีการแยกดีความถี่นี้ต้องคงที่

(ประไดเพียงหนึ่งส่วนใน 10^9 ส่วน) สัญญาณที่ได้จากแหล่งกำเนิดความถี่นี้มีค่าน้อยกว่า 1 วัตต์ และสัญญาณที่ได้ความมีค่าคงที่ร้อยละ 1 ในช่วงหลายวินาที สัญญาณที่ได้เป็นระบบโพลาไรส์

เครื่องตรวจหาแบบขดลวดไขว้ (Cross Coil Detectors) เครื่องตรวจหาที่ใช้มีสองแบบ แบบขดลวดไขว้และขดลวดเดี่ยว แบบขดลวดไขว้ใช้หลักการเหนี่ยวนำนิวเคลียร์ แบบขดลวดเดี่ยวใช้หลักการดูดซับนิวเคลียร์ เครื่องตรวจหาแบบขดลวดเดี่ยวใช้กับเครื่องสเปกโทรเชิงแสง จากรูป 14-28 และรูป 14-29 (ข) เครื่องตรวจหาแบบขดลวดไขว้จัดไว้ตั้งจากกับแหล่งกำเนิดความถี่วิทยุและสนามแม่เหล็กที่จัดให้ เมื่อไม่มีสารตัวอย่างก็ไม่มีสัญญาณเข้าสู่เครื่องตรวจหา (อาจจะมีกระแสเบริมานเลิกน้อยแม้ไม่มีสารตัวอย่างเข้าสู่เครื่องตรวจหา) จึงแก้โดยใช้เพดเดิลเพระเครื่องตรวจหางัดไว้ในแนวตั้งจากกับทางเดินรังสี ถ้ามีสารตัวอย่างรังสีที่เหนี่ยวนำจะถูกวัดโดยเครื่องตรวจหา โดยสัญญาณที่วัดได้ประโภโดยตรงกับความเข้มข้นของสารตัวอย่าง

การวัดสัญญาณที่ถูกเหนี่ยวนำต้องใช้ขดลวดที่ให้ความถี่วิทยุเป็นรังสีแบบระบบโพลาไรส์ รูป 14-28 (ก) เป็นอุปกรณ์เอนแอมอาร์ รังสีแม่เหล็กไฟฟ้าที่ได้จากขดลวดชุดแรกเป็นรังสีรูบานโพลาไรส์ที่อยู่ในระบบ XZ เครื่องตรวจหานี้เป็นขดลวดชุดที่สองที่จัดไว้ในแนวตั้งจากกับขดลวดชุดแรก (บนแกน Y) สนามแม่เหล็กที่ให้กับเครื่องอยู่ในแนวแกน Z ซึ่งตั้งจากกับขดลวดชุดแรกและชุดที่สอง



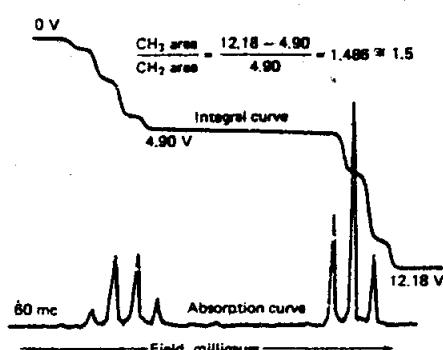
รูปที่ 14-28 การคุณค่าสัญญาณในอุปกรณ์เอนแอมอาร์

รูป 14-28 (ค) รังสีระนาบโพลาไรส์ แยกออกได้เป็นสองรังสีเซอร์คูลาร์สีโพลาไรส์ d และ e หมุนในทิศทางตรงข้ามกันบนระนาบ XY เมื่อไม่มีสารตัวอย่าง d และ e มีค่าเท่ากันจึงไม่เห็นสัญญาณการดูดกลืนรังสี

รูป 14-28 (ข) และ 14-28 (ง) เมื่อมีสารตัวอย่างที่ดูดกลืนรังสีได้วางอยู่ที่จุดตัดของแกนทั้งสาม ถ้าแหล่งกำเนิดรังสีให้รังสีที่มีความถี่ตรงกับความต้องการของนิวเคลียสที่จะดูดกลืนมีผลทำให้ปริมาณลำรังสี d หรือ e ลดลงดังรูป นิวเคลียสดูดลำรังสี d ไว้ทำให้เกิดผลต่างของลำรังสี d และ e เกิดขึ้นตามแนวแกน Y เครื่องตรวจหาจะทำหน้าที่วัดสัญญาณนี้ รังสีที่ได้จากแหล่งกำเนิดรังสีที่มีความถี่เท่ากับความถี่ของนิวเคลียสใดที่หมุนคงสามารถแม่เหล็กจะให้สัญญาณดูดกลืน สัญญาณที่ได้ขึ้นกับจำนวนนิวเคลียสที่ดูดกลืนรังสี

เครื่องตรวจหาแบบชด漉วดเดี่ยว (Single-Coil Detector) รูป 14-28 เป็นชด漉วดเดี่ยวที่จัดไว้ล้อมรอบสารตัวอย่าง ชด漉วนนี้ทำหน้าที่ทั้งแหล่งกำเนิดและเครื่องตรวจหา วงจรถูกปรับด้วยตัวเก็บประจุ C ที่แปรค่าได้ เมื่อสามารถแม่เหล็กภายนอกช่วยทำให้สารตัวอย่างเกิดการเรโซแนนซ์ พลังงานหรือกำลังที่ถูกดูดเพิ่มความต้านทานและทำให้ศักย์ของตัวเก็บประจุที่จัดไว้ขึ้นกับสารตัวอย่างลดลง ศักย์ที่ลดลงนบออกกำลังของสารตัวอย่างที่ดูดกลืน รังสีจากแหล่งกำเนิด

เครื่องบันทึกสัญญาณ (Signal Detector) สัญญาณที่ได้จากชด漉วนนี้มีค่าน้อยมาก จึงต้องขยายสัญญาณถึงหนึ่งแสนเท่าหรือมากกว่านี้ก่อนที่จะบันทึกข้อมูล โดยส่งผลมายังปากกาเครื่องบันทึกที่ทำงานทางแกน Y ขณะที่สัมพันธ์กับแกน X (สวีพนามแม่เหล็ก หรือสวีพความถี่) เครื่องบันทึกต้องตอบสนองสัญญาณอย่างเร็ว อุปกรณ์เอนเอมอาร์รุ่นใหม่มีวงจรไฟฟ้าทำหน้าที่รวมพื้นได้พิเศษดูดกลืน



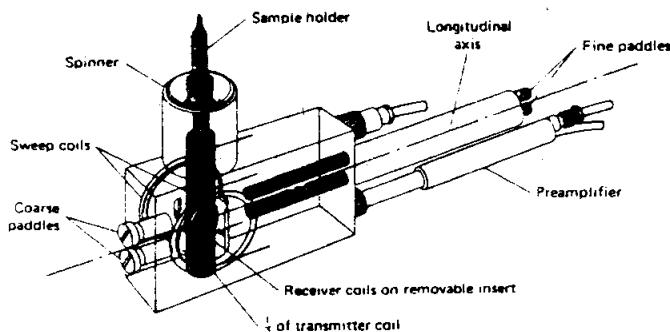
รูป 14-29 การดูดกลืนและค่าที่ได้จากการอินทิเกรตพื้นที่ได้พื้นของสารละลายເອົາດເບນຫືນເຈື້ອງ

พื้นที่พีค (Peak area) ใช้หาจำนวนของนิวคลีโอที่ดูดกลืนรังสีในแต่ละสภาพแวดล้อมทางเคมี ข้อมูลนี้ยังใช้หาโครงสร้างเคมีของสารได้ พื้นที่พีคใช้วิเคราะห์ปริมาณความสูงพีค (Peak height) ใช้วัดความเข้มข้นไม่ได้ เพราะตัวแปรต่าง ๆ ที่มีอยู่ในการวิเคราะห์โดยเอนเออมาร์ ควบคุมได้ยาก ตัวแปรเหล่านี้ทำให้ความกว้างและความสูงของพีคเปลี่ยน

ที่ใส่สารตัวอย่างและprobeสารตัวอย่าง (Sample Holder and Sample Probe) เชลล์ที่ใช้ใส่สารตัวอย่างเป็นหลอดแก้วมีเส้นผ่าศูนย์กลาง 5 มิลลิเมตร และใส่สารตัวอย่างของเหลว 0.4 สูกบาศก์เซนติเมตร อุปกรณ์ที่ใช้จับที่ใส่สารตัวอย่าง (sample probe) ทำหน้าที่จับหลอดที่ใส่สารตัวอย่างให้อยู่ในตำแหน่งที่มีความเข้มสนามแม่เหล็กคงที่ ดังรูป 14-30

probe มีสองแบบ แบบแรกเรียกชุดลวดเดียว (single coil) ชุดลวดอันเดียวทำหน้าที่จัดหาความถี่วิทยุและเป็นเครื่องรับสัญญาณดูดกลืนเอนเออมาร์ แบบที่สองเรียกชุดลวดไขว้ (crossed-coil) มีชุดลวดสองอัน ชุดลวดหนึ่งทำหน้าที่ให้ความถี่วิทยุกับสารตัวอย่าง ชุดลวดอันที่สองทำหน้าที่รับสัญญาณ

probe เป็นบริเวณที่ใส่ตัวอย่าง แหล่งกำเนิดความถี่วิทยุที่สวีพ และชุดลวดรับสัญญาณภายใน probe อาจมีหัวเชลล์ใส่สารอ้างอิงและของเหลวที่ใช้เป็นล็อกภายนอก เครื่องตรวจหาและชุดลวดรับสัญญาณจัดให้อยู่ในแนวตั้งจากกันเพื่อลดการถ่ายโอนพลังงานเมื่อไม่มีสารตัวอย่าง (การจัดแบบนี้อาจมีการถ่ายโอนพลังงานระหว่างแหล่งกำเนิดความถี่วิทยุและชุดลวดรับสัญญาณจึงใส่แพดเดิล (paddle) เพื่อลดการถ่ายโอนพลังงาน)



รูป 14-30 probe เอนเออมาร์

ภายใน probe ยังมีอากาศหมุนเวียน สามารถทำหน้าที่หมุนหลอดใส่ตัวอย่างด้วยความเร็วหลายร้อยรอบต่อนาทีตามแนวแกนการหมุนของหลอดจะช่วยเฉลี่ยความเข้มสนามแม่เหล็กที่ไม่สม่ำเสมอ มีผลทำให้เส้นที่ได้ชัดและพีค มีการแยกตัว (เอนเออมาร์อย่างดี ราคา \$ 200,000 อุปกรณ์ที่ใช้ในห้องปฏิบัติการราคาประมาณ \$ 20,000 ถึง \$ 40,000)

สารตัวอย่างที่ใช้ Sample Handling

ของเหลว (liquids) อุปกรณ์เอนเออมาร์ที่มีการแยกใช้กับสารตัวอย่างของเหลวที่ไม่หนืด สารละลายน้ำที่ใช้ความมีตัวอย่าง 2 ถึง 15 เปอร์เซ็นต์ ตัวทำละลายที่ดีสำหรับ proton เอนเออมาร์ทสเปกโกรสโกลต้องไม่มีโปรตอน ดังนั้นคาร์บอนเทตราคลอไรด์จะใช้เป็นตัวทำละลายได้ แต่สารนี้ละลายสารต่างๆ ได้ไม่ค่อยดี จึงใช้ดิวเทอเรตคลอโรฟอร์ม (CDCl_3) และดิวเทอเรตเบนซิน (C_6D_6)

ของแข็ง (solid) อุปกรณ์เอนเออมาร์ทแบบสัญ尼ยมใช้เคราะห์ตัวอย่างที่เป็นผลึกของแข็งหรือของแข็งอสัตถ์ฐานได้ แต่ได้สเปกตราเป็นแบบแทบชิงนำข้อมูลมาใช้อะไรไม่ค่อยได้ ปัจจุบันมีเทคนิคใหม่ช่วยทำให้ได้สเปกตราแคบลงคล้ายกับสเปกตราที่ได้จากตัวอย่างของเหลว เทคนิคที่ประยุกต์ใช้ใช้กับตัวอย่าง พอลีเมอร์เชือเพลิงที่ได้จากชาวดีกดำรพ์สารที่มีน้ำหนักโมเลกุลมาก (ใช้ C^{13} เอนเออมาร์ท)

การประยุกต์การใช้โปรตอนเอนเออมาร์ท (Applications of Proton NMR)

โปรตอนเอนเออมาร์ทใช้ศึกษาโครงสร้างของสารอินทรีย์ โดยที่ต่อกันสารอินทรีย์อินทรีย์ และโมเลกุลของสารชีวเคมี นอกจากนี้ยังใช้เคราะห์ปริมาณสารที่ใช้สัญญาณเอนเออมาร์ท

การศึกษาโครงสร้างของสารประกอบ (Identification of Compounds)

สเปกตรัมเอนเออมาร์ทคล้ายกับสเปกตรัมอินฟราเรด การศึกษาสเปกตรัมเอนเออมาร์ทต้องใช้ร่วมกับวิธีเคราะห์อื่นๆ เช่น ใช้เอนเออมาร์ทร่วมกับอัลตราไวโอลेट อินฟราเรด และแมสสเปกตราเอนเออมาร์ทยังเป็นอุปกรณ์ที่ใช้ศึกษาว่าสารประกอบนั้นบริสุทธิ์หรือไม่

สเปกตรานและโครงสร้างโมเลกุล (Spectra and Molecular Structure)

การแยกสเปกตราเอนเออมาร์ทเขียนในเทอมการเลื่อนเชิงเคมีและค่าคงที่การควบคู่ พารามิเตอร์ที่นิยมใช้ออกสองตัว ได้แก่ เวลาสpinและทิศ T_1 และการผ่อนคลายสpin-สpin (T_2) การหมุนภายใน การแตกเปลี่ยนทางเคมีและกระบวนการอื่นที่มีผลต่อเวลาที่ใช้ในการผ่อนคลาย เพราะการแตกเปลี่ยนเหล่านี้มีผลทำให้อุณหภูมิของระบบเปลี่ยน ตัวอย่างของแข็งอนุภาคอยู่ใกล้กันมีอันตรกิริยาของแม่เหล็กข้าวคู่ กับอันตรกิริยาไดโพล-ไดโพล มีผลให้เวลาในการผ่อนคลายนานสเปกตราเอนเออมาร์ทที่ได้เป็นเส้นกว้าง ตัวอย่างของเหลว และแก๊สอนุภาคอยู่ใกล้กันอันตรกิริยาไดโพล-ไดโพลเป็นศูนย์ เพราะการเคลื่อนที่ภายในและระหว่างโมเลกุลรวดเร็ว เวลาในการผ่อนคลายสั้นสเปกตราที่ได้จึงแคบ

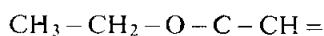
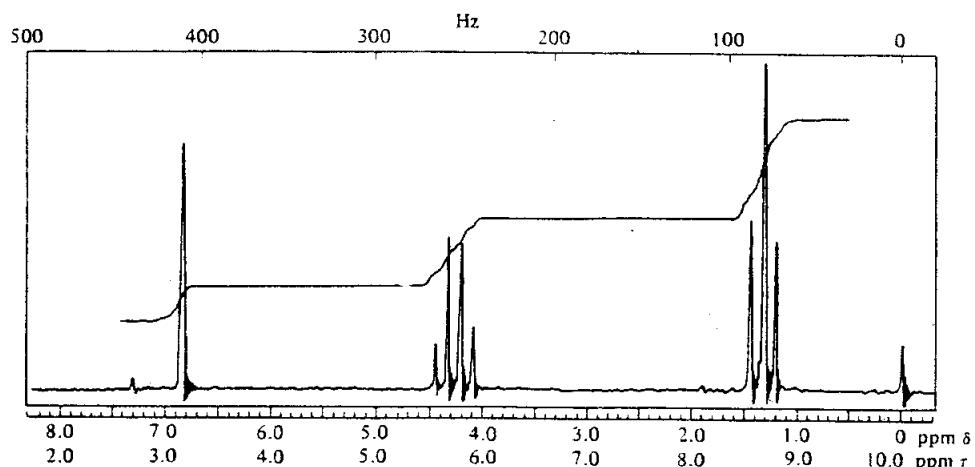
ตัวอย่าง สเปกตรัมเอนเออมอาร์ให้พีคเดี่ยวสามพีคที่ -440, -300, -120 เอิร์ตซ์ จากอุปกรณ์ที่มีสนา� 60 เมกะเฮิร์ตซ์ และใช้ TMS เป็นสารอ้างอิง ความสูงของพีคแต่ละพีค มีค่า 4.2, 1.7 และ 2.5 หน่วย ตามลำดับ ถ้าไม่ทราบสูตรโครงสร้าง ความสูงของพีคแต่ละพีค มีอัตราส่วน 5:2:3 พีคเดี่ยวไม่มีการแยก จากข้อมูลนี้ค่าว้มีหมู่หนึ่งที่มีห้าโปรตอน (จากค่าการเลื่อนเชิงเคมีน่าจะเป็นอะโรมาติก) หมู่สองเป็นเมทิลีน หมู่สามเป็นเมทิล แต่ละหมู่ไม่ทำปฏิกิริยา กัน

ถ้าสารนี้มีสูตรเอมพิริคัล $C_9H_{10}O_2$ เมื่อหารความสูงรวม $(4.2 + 1.7 + 2.5) = 8.4$ ด้วยจำนวนโปรตอน $(5 + 2 + 3)$ ได้ความสูงต่อเนื่องโปรตอนเท่ากับ 0.84

ตัวอย่าง ถ้าสารตัวอย่างในตัวอย่างบนมีโครงสร้าง $\textcircled{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ จากตำแหน่งของหมู่ฟีนิลและโครงสร้างมีพีคเดี่ยวน่าจะเป็นหมู่เบนซิล ถ้าใส่ออกซิเจนไว้ติดกับวงฟีนิล การเลื่อนจะไปทางสนาમแม่เหล็กที่มีค่ามาก ออโโซและพาราโปรตอนให้ผลเหมือนกัน หมู่คาร์บอนิลจะเลื่อนออโโซโปรตอนไปทางสนาમที่มีค่าน้อย ตำแหน่งของหมู่เมทิลที่แยกมาแสดงว่าหมู่ที่อยู่ข้างพันธะคู่อาจเป็นคาร์บอนิลหรือฟีนิลแต่ට่เวเป็นไปไม่ได้ เพราะมีหมู่เมทิลีนโครงสร้างที่เป็นไปได้มีเพียงสองอย่าง คือ เบนซิลเมทิลีโนไดนหรือเบนซิลแอเซต ถ้าเป็นเบนซิลเมทิลีโนต้องพบเมทิลีนโปรตอนที่ δ 3.6 ส่วนเบนซิลแอเซตต้องพบเมทิลีนโปรตอน δ 5.1 แต่จากสเปกトラพบ δ ที่ 5.0 สารประกอบนี้คือ เบนซิลแอเซต

ตัวอย่าง สเปกตราเอนเออมอาร์ให้พีคเดี่ยวที่ δ 6.83 (τ 3.17) พีคสี่พีค (quartet) ที่ δ 4.27 (τ 5.73) และพีคสามพีค (triplet) ที่ δ 1.32 (τ 8.68) พีคหลายพีค มีค่าคงที่การควบคู่ประมาณ 7 เฮิร์ตซ์ ข้อมูลที่อ่านได้จากการอินทิเกรตพื้นที่เหล่านี้มีอัตราส่วน 1 : 2 : 3 ตามลำดับสารนี้มีสูตรเอมพิริคัล $C_8H_{12}O_4$

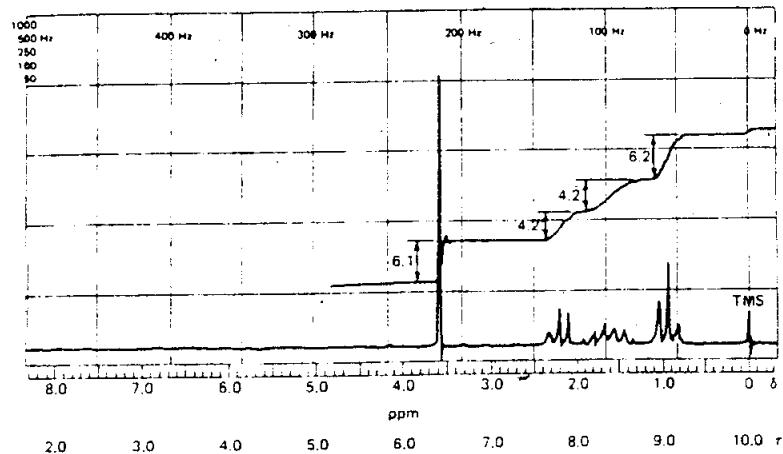
หมู่เมทิลที่สนาમที่มีค่ามากแยกเป็นสามพีคเนื่องจากหมู่เมทิลีน เมทิลีนแยกเป็นสี่พีคเหตุผลนี้สนับสนุนได้จากเครื่องรวมสัญญาณ หมู่ที่อยู่ที่สนาમที่มีค่าน้อยหายาก δ 6.83 แสดงว่าไม่ใช่วางเบนซีน จำนวนโปรตอนที่ยังเหลือก็ไม่เพียงพอด้วยดังนั้น น่าจะเป็นโอลีฟีนิกโปรตอนหมู่เมทิลีนที่อยู่ที่สนาມที่มีค่าน้อยน่าจะเป็น $-O-(C=O)-$ ถ้าโอลีฟีนิกโปรตอนอยู่ด้านข้างหมู่คาร์บอนิล ตำแหน่งการดูดกลืนจากรูปสนับสนุนเหตุผลที่กล่าว ดังนั้นจากข้อมูลที่กล่าวมาควรเป็น



หมู่นี้เป็นครึ่งหนึ่งของสูตรโครงสร้าง สูตรโครงสร้างที่สมบูรณ์ของสารนี้น่าจะเป็นไดเอทิลฟูมาเรตหรือไดเอทิลมาลีอे�ต เมื่อดูスペกตรามาเนอาร์ของสารทั้งสองจากหนังสือคู่มือ ไดเอทิลมาลีอे�ต ๓ ของพีคเดียวกับชื่อสารที่มีค่าน้อยมีค่า 6.28 (τ 3.72) ค่าคงที่การควบคู่ระหว่างโอลีฟินิกโปรตอนก็มีค่าใกล้กันมาก $\delta_2 - \delta_1 = 0$ ดังนั้น สารนี้น่าจะเป็นไดเอทิลมาลีอे�ต

ตัวอย่าง สเปกตรัมมาเนอาร์ของสารตัวอย่างมีสูตร $C_7H_{16}O$ ให้พีคเจ็ดพีคสมมาตรกัน ตรงกลางพีค δ 3.78 (τ 6.22) พีคสองพีคสมมาตรโดยแต่ละพีค มี δ 1.18 (τ 8.82) และ δ 1.12 (τ 8.88) พื้นที่พีครวมมีค่าสองหน่วยสำหรับเจ็ดพีค $24 + 6$ หน่วย สำหรับสองพีค พีคที่ชื่อสารที่มีค่าน้อยไม่มี แสดงว่าไม่มีแอลดีไฮด์ พันธะคู่ และไฮดรอกซีล

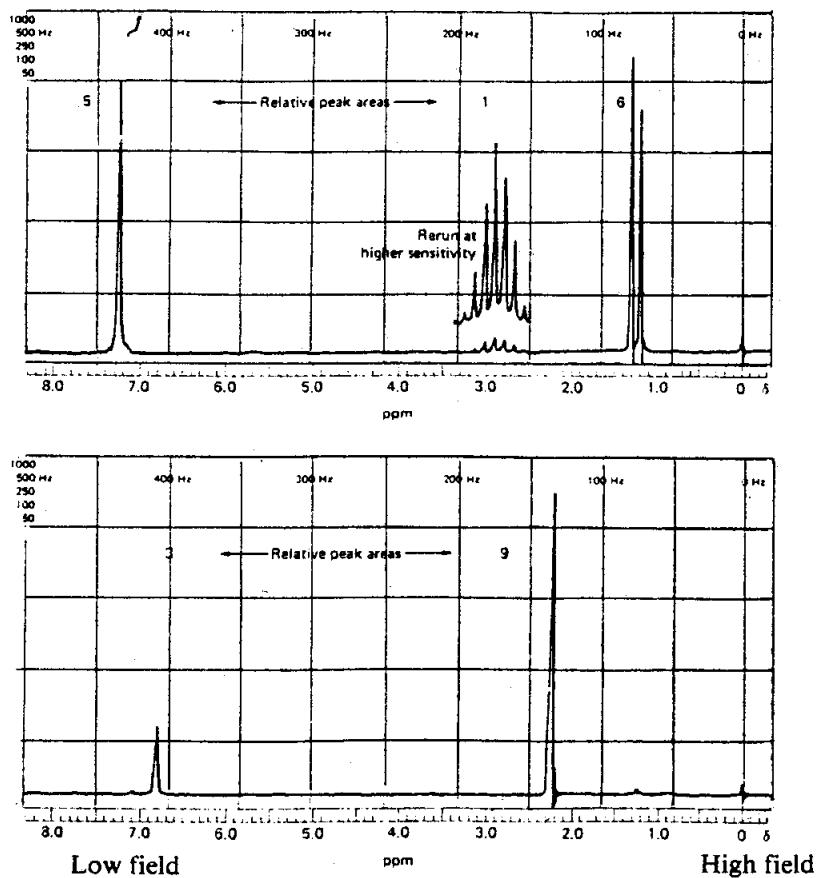
พีคเจ็ดพีคน่าจะเป็นหมู่ไออกโซพรพิล มีไทน์โปรตอนถูกแยกโดยเมทิลโปรตอนตำแหน่ง δ 3.78 แสดงว่ามีออกซิเจนอยู่ข้าง ๆ มีไทน์โปรตอนแยกเจม-เมทิลโปรตอนให้พีคสองพีค ดังนั้นจากข้อมูลนี้น่าจะมีหมู่ไออกโซไพรพิโลเทอร์ อะตอมออกซิเจนทำหน้าที่แยกมีไทน์โปรตอนจากส่วนที่เหลือ เมื่อใช้เจ็ดโปรตอนหารค่าที่ได้จากการรวมสัญญาณ บอกว่ามีเก้าโปรตอนที่อยู่ในพีคเดียวกันและทับกันสนิท พีคนี้ปรากฏที่ชื่อสารที่มีค่าน้อยของเมทิลดับเล็ตในหมู่ไออกโซพรพิล ดังนั้นน่าจะมีหมู่เมทิลแยกกันสามหมู่และต้องเป็นหมู่เทอร์-บิวทิล สารประกอบนี้น่าจะมีสูตร เทอร์-บิวทิลไออกโซพรพิโลเทอร์



รูป 14-31 สเปกตรัมเน昂เอมอาร์และพื้นที่พื้กของสารประกอบอินทรีย์ $C_5H_{10}O_2$ ใน CCl_4

ตัวอย่าง สเปกตรัมเน昂เอมอาร์ของสารประกอบอินทรีย์มีสูตร $C_5H_{10}O_2$ จงหาว่าสารประกอบนี้คืออะไร

เมื่อดูพื้นที่ของสเปกตรัมจากซ้ายไปขวาพบว่าค่าที่ได้จากการเพล็อต $6.1 : 4.2 : 4.2 : 6.2$ จากสูตรการกระจายของโปรตอนสิบตัวให้พื้นที่ 3, 2, 2 และ 3 พีกเดียวกันที่ $\delta = 3.6$ ต้องเกิดจากหมู่เมทธิลที่แยกออกมา เมื่อดูรูป 14-18 และตาราง 14-3 ควรเป็นหมู่ CH_3 $OC(=O)$ จากสูตรและการกระจายของโปรตอนที่เหลือ $2 : 2 : 3$ ควรเป็นหมุ่นอิร์แมลโปรปิล โครงสร้างของสารนี้จะเป็น $CH_3O C(=O) CH_2 CH_2 CH_3$ ตำแหน่งและการแยกของสามพีกที่เหลือก็เหมาะสมสมด้วยเหตุผล พีกทริเพล็ตที่ $\delta = 0.9$ คือหมู่เมทธิลที่ต่อกับเมทธีน จากตาราง 14-2 สองโปรตอนที่อยู่ข้างเมทธีนที่ต่อกับพีกคาร์บอชีเลตให้พีกทริเพล็ตที่ $\delta = 2.2$ ส่วนหมู่เมทธีนที่เหลือให้พีกสิบสองพีก (3×4) ที่ $\delta = 1.7$ แต่เราเห็นเพียงหกพีกเนื่องจากอุปกรณ์มีความสามารถในการแยกพีกไม่ดีพอ

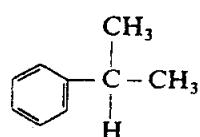


รูป 14-32 สเปกตรอนเอนอาร์ของ ไอโซเมอร์สารอินทรีย์สองชนิดที่คล้ายใน CDCl_3

ตัวอย่าง สเปกตรัมรูป 14-32 เป็นของเหลวสองชนิดไม่มีสีและเป็นไอโซเมอร์กันมีเฉพาะสารบอนและไฮโดรเจน จงหาว่าสารประกอบนี้คืออะไร

พีคเดียวที่ $\delta = 7.2$ แสดงว่าสารนี้ต้องมีโครงสร้างเป็นอะโรมาติก พื้นที่ของพีคนี้ตรงกับห้าโปรตอน จากข้อมูลนี้แสดงว่าอะโรมาติกนี้มีการแทนที่เพียงตำแหน่งเดียว พีคเดียวของโปรตอนเดียวปรากฏที่ $\delta = 2.9$ และหากโปรตอนเป็นพีคสองพีค (ดับเล็ต) ที่ $\delta = 1.2$

สารนี้ควรมีสูตรโครงสร้าง



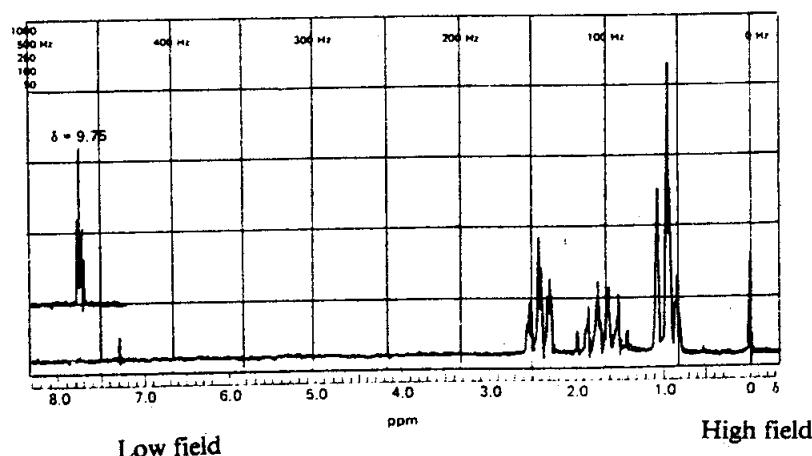
ส่วนไออกโซเมอร์ของสารประกอบอะโรมาติกนี้มี $\delta = 6.8$ จากพื้นที่พีคตรงนี้แสดงว่ามีการแทนที่สามแห่ง สารประกอบน่าจะมีสูตร $C_6H_3(CH_3)_3$ และจากพื้นที่ของพีคนี้สนับสนุนว่าหมู่เมทธิลแทนที่อยู่สามตำแหน่งแต่ไม่ทราบว่าเมทธิลแทนที่ตำแหน่งใดบ้าง

ตัวอย่าง สเปกตรัม รูป 14-33 เป็นสารอินทรีย์ที่มีน้ำหนักโมเลกุล 72 และประกอบด้วยคาร์บอน ไฮโดรเจนและออกซิเจน จงหาว่าสารประกอบนี้คืออะไร

พีคทริเพล็ตที่ $\delta = 9.8$ จากรูป 14-24 แสดงว่าเป็นอะลิฟาติกแอลดีไฮด์ $RCHO$ ถ้าเป็นเช่นนี้ต้องมีน้ำหนักโมเลกุล 43 แสดงว่า R ควรเป็น C_3H_7 พีคทริเพล็ตที่ $\delta = 9.8$ ต้องมีหมู่เมทธิลินต่ออยู่กับคาร์บอนิล สารประกอบจึงน่าจะเป็น



พีคทริเพล็ตที่ $\delta = 0.97$ แสดงว่ามี CH_3 อยู่ที่ปลาย โปรดอนที่อยู่ข้างเมทธิลินจะทำให้เกิดการแยกเป็น 12 พีค (4×3) ที่ $\delta = 1.7$ พีคสำหรับโปรดอนบนหมู่เมทธิลินที่อยู่ใกล้กับคาร์บอนิลให้หักพีค (sextet) ที่สามารถที่มีค่าน้อยกว่าพีคเมทธิลิน ที่ $\delta = 2.4$ ดังนั้น สารประกอบนี้จึงมีสูตร เอ็น-บิวทีรัลดีไฮด์



รูป 14-33 สเปกตรัมเอโนมาร์ของสารประกอบอินทรีย์ที่บริสุทธิ์และมี C, H และ O เป็นองค์ประกอบ

การประยุกต์การวิเคราะห์ปริมาณโดยโปรดอนเอโนมาร์

(Application of Proton N M R to Quantitative Analysis)

พื้นที่พีคที่ได้จากโปรดอนเอโนมาร์เปรียบโดยตรงกับจำนวนนิวคลีโอที่ทำให้เกิดพีค การหาปริมาณสารจึงไม่ต้องใช้สารมาตรฐานบริสุทธิ์ในการวัด ถ้าพีคที่ศึกษาเป็น

ส่วนหนึ่งของพีคที่มีในสารตัวอย่างและไม่มีการทับกับพีคอื่น ๆ พื้นที่ของพีคนี้ใช้หาความเข้มข้นของสารที่สนใจได้โดยตรงโดยมีข้อแม้ว่าต้องทราบพื้นที่ของพีคต่อหนึ่ง protoon การหาปริมาณสารโดยการเดินสารที่ทราบความเข้มข้นลงไป (สารมาตรฐานภายใน) เช่น ตัวทำละลายมี เป็นซีน ไซโคลເຊັກເຊົນ หรือน้ำที่มีปริมาณแน่นอน พื้นที่พีคของ protoon เดียวที่หาได้ใช้หาว่าสารประกอบเหล่านี้มีข้อมูลอย่างไร (จำนวนprotoon) พีคของสารมาตรฐานภายในไม่ทับกับพีคของสารตัวอย่าง อนุพันธ์ອินทรีย์ของซิลิคอนนิยมใช้เป็นสารมาตรฐานภายใน เนื่องจากพีคของมันเลื่อนไปตำแหน่งสนาમที่มีค่ามาก (การกำบังสูง)

เอนเอมอาร์สเปกโกรสโกปไม่ค่อยนิยมใช้ทำปริมาณวิเคราะห์เนื่องจากอุปกรณ์มีราคาแพง โอกาสที่พีคเรซิเนนซ์ของสารที่มีโครงสร้างซับซ้อนทับกับพีคสารมาตรฐานมีมากจึงนิยมใช้วิเคราะห์ปริมาณโดยวิธีอื่น

ตัวอย่าง การวิเคราะห์อลานีนโดยใช้สเปกตราเอนเอมอาร์ที่ได้จากการวิเคราะห์สารละลายอลานีนร้อยละ 50 ใน D₂O ให้สัญญาณรวม 980 ที่ 1.48 ส่วนในล้านส่วนเนื่องจากหมู่แอล-ฟามิล สารละลายบีตาอลานีนร้อยละ 5.0 ใน D₂O ให้สัญญาณรวม 650 ที่ 2.54 ส่วนในล้านส่วนเนื่องจากหมู่แอลฟามิล สารตัวอย่างหนึ่งที่มีอลานีนและบีตาอลานีนร้อยละ 5.0 ใน D₂O ให้สัญญาณรวม 377 ที่ 1.48 และ 400 ที่ 2.54 ส่วนในล้านส่วน จงคำนวณร้อยละของอลานีนที่มีในสารตัวอย่าง

$$\text{ร้อยละอลานีนในสารตัวอย่าง} \quad \frac{377}{980} \times 100 = 38.5$$

$$\text{ร้อยละบีตาอลานีนในสารตัวอย่าง} \quad \frac{400}{650} \times 100 = 61.5$$

การวิเคราะห์ของผสมที่มีหลายองค์ประกอบ (Analysis of multicomponent mixture) การวิเคราะห์ปริมาณแอล-เพริน พีนาเซทินและคาเฟอินโดยใช้วิเคราะห์เพียง 20 นาที ค่าที่วิเคราะห์ได้มีความผิดพลาดอยู่ในช่วงร้อยละ 1 – 3 การวิเคราะห์ปริมาณเบนซีน เอปเทนเอทิลีนไกลคอมและน้ำในของผสมนี้ ค่าที่วิเคราะห์ได้มีความเที่ยงถึงร้อยละ 0.5 นอกจากนี้ยังใช้เทคนิคเอนเอมอาร์วิเคราะห์ปริมาณน้ำในอาหาร กระดาษ ผลิตภัณฑ์ทางเกษตร เนื่องจากพีคของน้ำแอบเจิงใช้วิเคราะห์ปริมาณได้สะดวก

การวิเคราะห์ธาตุ (Elemental Analysis) เอนเอมอาร์สเปกโกรสโกปใช้หาความเข้มข้นของธาตุที่มีสมบัติเป็นนิวเคลียสแม่เหล็ก เช่น หาปริมาณprotoonในสารอินทรีย์หาปริมาณ

ฟลูออริน -19 ในสารประกอบอินทรีย์ ถูกบรรยายว่ามีความสามารถในการแยกตัวให้กับเคราะห์ปริมาณได้

การศึกษาไอโซโทปอื่นนอกจากโปรตอน Study of Isotopes Other than Proton

ตาราง 14-1 นิวเคลียอลด้ายนิวเคลียโนเมต์แม่เหล็กซึ่งสามารถศึกษาได้โดยใช้เทคนิคแมกเนติกเรโซแนนซ์ ไอโซโทปมากกว่าหนึ่งร้อยชนิดมีโนเมต์แม่เหล็ก เช่น

ฟลูออรินมีเลขอะตอม 19 มีเลขสเปินความตัน 1 / 2 และมีโนเมต์แม่เหล็ก 2.6285 นิวเคลียร์เมกนิตรอน ความถี่เรโซแนนซ์ของฟลูออรินมีค่าน้อยกว่าโปรตอน (ฟลูออริน 56.5 เมกะเฮิรตซ์ โปรตอน 60.0 เมกะเฮิรตซ์ ที่ 14092 เก้าส์) ดังนั้นอุปกรณ์โปรตอนเอง โอนอาร์สเปกโโทรสโคปสามารถดัดแปลงใช้ศึกษาการเรโซแนนซ์ของฟลูออรินได้

การคุณคือพัฒนาของฟลูออรินไว้ต่อสภาพแวดล้อมมาก การเลื่อนเชิงเคมีจึงมีช่วงกว้างถึง 300 ส่วนในส้านส่วน (โปรตอนนิ่ง 20) ตัวทำละลายที่ใช้ซึ่งมีผลต่อพิคของฟลูออรินที่ได้มากกว่าโปรตอน ความสัมพันธ์ของสูตรโอนพิริกัดของสารที่มีฟลูออรินกับการเลื่อนเชิงเคมีมีผู้ศึกษาน้อย

ฟอฟอรัสมีเลขอะตอม 31 มีเลขสเปินความตัน 1 / 2 ให้พิคโอนเอนอาร์ชัด ค่าการเลื่อนเชิงเคมีที่เปลี่ยนไปช่วงกว้างถึง 700 ส่วนในส้านส่วน ความถี่เรโซแนนซ์ของ ^{31}P ที่ 14092 เก้าส์ มีค่า 24.3 เมกะเฮิรตซ์ เอนเอนอาร์ของฟอฟอรัสมีผู้ศึกษามากกว่าฟลูออริน

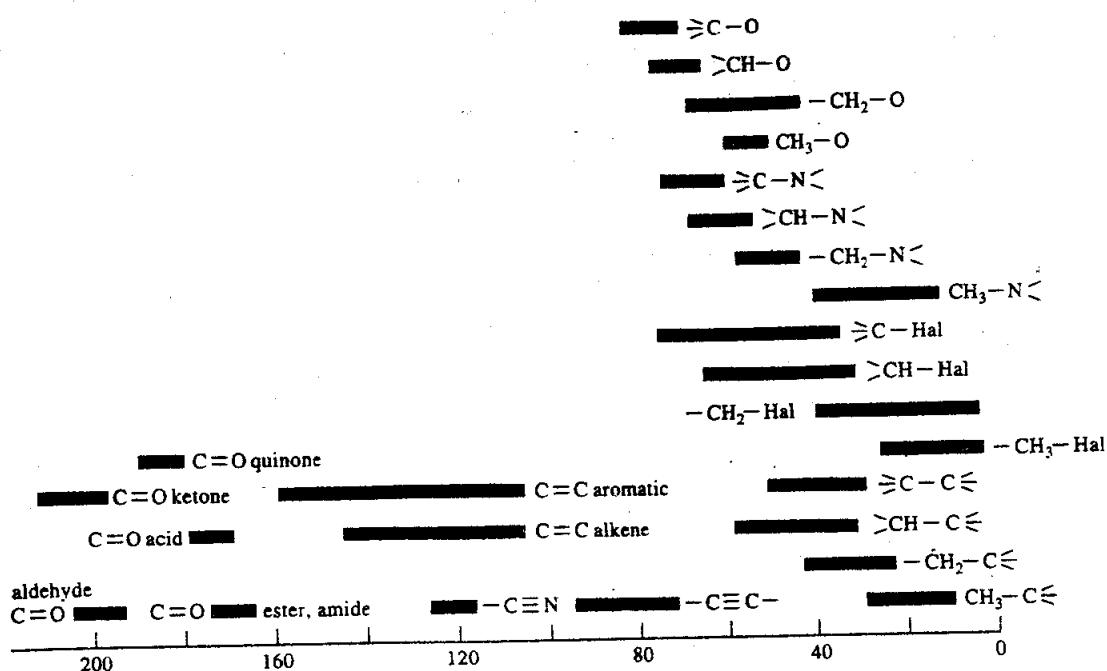
เอนเอนอาร์ซึ่งใช้ศึกษานิวเคลียอื่นๆ เช่น ภาร์บอน 13 ออกซิเจน 17 ไฮโดรเจน 2 ไบโรมอน 11 เเงิน 109 ชิลิค่อน 29 แคดเมียม 113 ในไครเจน 15 ตะกั่ว 207 และปรอท 199

ภาร์บอน -13 เอนเอร Carbon-13 NMR

ภาร์บอน-13 เอนเอนอาร์เริ่มศึกษาปี ก.ศ. 1957 ปี ก.ศ. 1970 มีการพัฒนาเครื่องมือเอนเอนอาร์ให้ไวต่อการวัดสัญญาณซึ่งมีค่าน้อยจากนิวเคลียส ^{13}C เพราะ ^{13}C มีปริมาณในธรรมชาติเพียงร้อยละ 1.1 และมีค่าอัตราส่วนแมกนีตอไกริกเพียง 0.25 เท่าของโปรตอน จากผลนี้ทำให้ความไวในการวัด ^{13}C ไว้น้อยกว่าการวัดโปรตอนถึง 6000 เท่า

หลังจากพัฒนาเครื่องเอนเอนอาร์สำหรับวัด ^{13}C โดยใช้หลักการเพิ่มความแรงสนามแม่เหล็กและใช้เครื่องแบบฟลูเรียร์เทอร์นฟอร์ม เทคนิคภาร์บอน ^{13}C ใช้ศึกษาของแข็งน้ำหนักไม่เลกตันอย่างและละลายได้ในตัวทำละลาย ของเหลว (neat liquid) และสารประกอบที่มี ^{13}C ปนอยู่มาก

การบอน-13 เออนเออนอาร์มีข้อดีกว่าไปร์ตอนเออนเออนอาร์ ใช้ศึกษาโครงสร้างสารอินทรีย์และชีวะเคนี ให้ข้อมูลภายใต้ไม่เด็กุลมากกว่าที่ผิวนอก ค่าการเดือนเชิงเคมีของ ^{13}C ของสารประกอบอินทรีย์มีค่าอยู่ในช่วง 200 ส่วนในล้านส่วน สำหรับไปร์ตอนมีค่าอยู่ในช่วง 10 ถึง 15 ส่วนในล้านส่วน สเปกตรารของ ^{13}C จึงไม่ซ้อนทับกันเหมือนกับสเปกตระของไปร์ตอน การศึกษาพิเศษโดยแนนซ์ของอะตอมการบอนในสารประกอบซึ่งมีน้ำหนักไม่เด็กุลในช่วง 200 ถึง 400 ทำได้ สำหรับนิวเคลียร์ที่เหมือนกัน (homonuclear) การควบคู่ สปิน-สปิน ระหว่างอะตอมการบอนไม่พบ การควบคู่สปินระหว่างอะตอมการบอน ^{13}C และ ^{12}C ไม่เกิด เพราะเลขสปินของ ^{12}C มีค่าเท่ากับ 0 จากการศึกษาพัฒนาระหว่าง ^{13}C กับอะตอมอื่น และไปร์ตอน ให้สเปกตรันพีกเด่นเดียว (พีกเดียว)



รูป 14-34 การเดือนเชิงเคมีของการบอน-13

อิเล็กตรอนสปินเรโซแนนซ์สเปกโกรสโกปี

(Electron Spin Resonance Spectroscopy)

อิเล็กตรอนสปินเรโซแนนซ์สเปกโกรสโกปี หรืออีเอสอาร์ บางทีเรียก อิเล็กตรอนพาราแมกเนติกเรโซแนนซ์สเปกโกรสโกปีหรืออีพีอาร์ ใช้หลักการการดูดกลืนความถี่วิทยุโดยอิเล็กตรอนที่ไม่ครบคู่ที่อยู่ในสนามแม่เหล็กที่มีความเข้มสูง สปีชีส์ที่มีอิเล็กตรอนไม่ครบคู่ได้แก่ อนุมูลอิสระ โมเลกุลที่มีอิเล็กตรอนเลขคี่ สารเชิงชั้นของโลหะแทรนซิชัน ไอออนแรร์เอิร์ทและโมเลกุลที่อยู่ในสถานะทริเพล็ต

หลักการอีเอสอาร์ (Principles of ESR)

อีเอสอาร์สเปกโกรสโกปีคล้ายกับเอนแอมอาร์สเปกโกรสโกปี อิเล็กตรอนคล้ายกับ proton มีเลขสปิน 1/2 จึงมีสองระดับพลังงาน สองระดับพลังงานนี้จะมีค่าต่างกันเมื่ออิเล็กตรอนนี้อยู่ในสนามแม่เหล็กที่มีค่าสูง อิเล็กตรอนที่มี $m = -1/2$ จะมีระดับพลังงานต่ำ $m = 1/2$ จะมีระดับพลังงานสูงกว่า พลังงานที่ต่างกันนี้ขึ้นกับประจุลบของอิเล็กตรอน เมื่อใช้สมการ 14-4 และ 14-5 กับสารที่มีอิเล็กตรอนไม่ครบคู่ หากลดต่างของพลังงาน

$$\Delta E = h\nu = \frac{\mu\beta_N H_0}{I}$$
$$= g\beta_N H_0 \quad \dots\dots(14-21)$$

g แฟกเตอร์ของการแยกขึ้นกับสภาพแวดล้อมของอิเล็กตรอน β_N นิวเคลียร์แมgneton 9.27×10^{-21} เอิร์กต่อเกาส์ อิเล็กตรอนอิสระ g มีค่า 2.0023 อิเล็กตรอนที่ไม่ครบคู่ในโมเลกุลหรือไอออน g มีค่า $2.0023 \pm$ ร้อยละของ 2.0023

ตัวอย่าง จงหาความถี่ของอีเอสอาร์สเปกโกรสโกปีเมตอร์ที่ใช้สนามแม่เหล็กคงที่ 3400 เกาส์

$$h\nu = g\beta_N H_0$$
$$\nu = \frac{2.0023 \times 9.27 \times 10^{-21} \text{ เอิร์กต่อเกาส์} \times 3400 \text{ เกาส์}}{6.63 \times 10^{-27} \text{ เอิร์ก ต่อวินาที}}$$
$$= 9.50 \times 10^9 \text{ เฮิรตซ์}$$
$$= 9500 \text{ เมกะเฮิรตซ์}$$

ความถี่เรโซแนนซ์ของอิเล็กตรอนที่ไม่ครบคู่มีค่า 9500 เมกะเฮิรตซ์ (ช่วงความถี่ไมโครเวฟ)

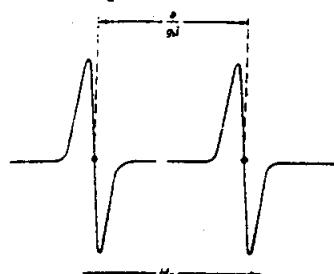
อุปกรณ์ (Instrumentation)

แหล่งกำเนิดรังสีไมโครเวฟได้จากหลอดคลิสตرون (Klystron) หลอดคลิสตرونให้รังสีไมโครเวฟที่มีความยาวคลื่นเดียวแก่สารตัวอย่างและมีความถี่ 9500 เมกะเฮิรตซ์ ภายในหลอดนี้มีการแก่งวัดทางอิเล็กตรอนิกส์ให้สำหรับอิเล็กตรอนที่เกิดจากการพัลส์ระหว่างแคโทดและตัวสะท้อน (reflector) สารตัวอย่างอยู่ภายใต้หลอดควรต์ขนาดเล็กและวางอยู่ระหว่างขั้วแม่เหล็กถาวร

อีอสอาร์สเปกตรา (E S R Spectra)

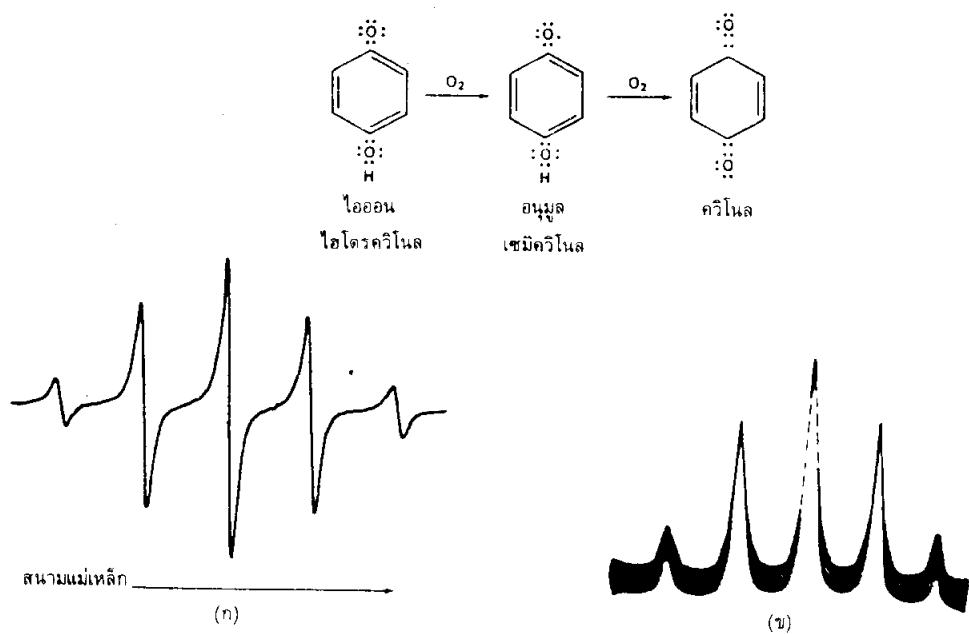
โมเลกุลส่วนใหญ่ไม่ให้สเปกตรัมอีอสอาร์ เพราะว่าโมเลกุลเหล่านี้มีอิเล็กตรอนครบคู่ สถานะการสpinของอิเล็กตรอนจึงมีค่าเท่ากัน (spin ครบคู่ spin paired) ผลของสนาณแม่เหล็กที่มีต่อการสpinของอิเล็กตรอนจะหักล้างกัน สารที่เป็นไดอะแมกเนติก (อิเล็กตรอนไม่ครบคู่) สนาณแม่เหล็กจำนวนน้อยที่เกิดจากอิเล็กตรอนเกิดการหมุนคงรอบนิวเคลียส จะมีพิษทางสุนกับสนาณแม่เหล็กที่ให้เข้าไป ส่วนใหญ่การสpinของอิเล็กตรอนที่ไม่ครบคู่จะให้สนาณแม่เหล็กจำนวนเล็กน้อยเสริมกับสนาณแม่เหล็กที่ใช้ ผลของพารามแมกเนติกมีค่ามากกว่าไดอะแมกเนติก การแยกของระดับพลังงานของอิเล็กตรอนในสนาณแม่เหล็กจะเห็นได้เมื่อมีการดูดกลืนรังสีไมโครเวฟ

การสpinของอิเล็กตรอนไม่ครบคู่จะเกิดการควบคู่ (คัพลิง) กับการสpinของนิวเคลียสในสเปกตรัสให้พีคที่มีการแยกคล้ายกับนิวเคลียร์สpin-คัพลิง เมื่ออิเล็กตรอนเกิดอันตรกิริยา กับนิวเคลียสที่เหมือนกัน n นิวเคลียส ไอ พีคเรโซแนนซ์ที่เกิดจากการแยกมีค่า $2(nI + 1)$ พีค I เลขสpinค่อนตัมของนิวเคลียส ไอ n จำนวนนิวเคลียส ไอที่เหมือนกัน กระบวนการนี้เรียกการแยกไฮเปอร์ฟาย (hyper fine splitting) ดังรูป 14-35



รูป 14-35 สเปกตรัมอีอสอาร์ของอะตอมไฮโดรเจน การแยกไฮเปอร์ฟายมีค่า $\frac{1}{2}$ แก๊ส

การแยกไฮเปอร์ฟาย (hyper fine splitting) ดังรูป 14-30 เป็นการแยกไฮเปอร์ฟายของอนุมูลอิสระของอะตอมไฮโดรเจน การสpinของนิวเคลียสไฮโดรเจนเกิดการควบคู่กับอิเล็กตรอนที่ไม่ครบคู่ทำให้เกิดพีค $2\left(\frac{1}{2} \times 1 + 1\right)$ หรือ 2 พีค



รูป 14-36 สเปกตรัมอีเอสอาร์ของอนุมูลเชิงคิวโนล

(ก) สเปกตรัมของอนุพันธ์

(ข) สเปกตรัมคุณค่า

รูป 14-36 การประยุกต์การหาสารมัชยันตร์ของอนุมูลอิสระ ตอนกลางของสารมัชยันตร์ที่เกิดในกระบวนการเชิงเคมี สเปกตรัมนี้ได้หลังจากการเติมสารละลายเบสลงไปในไฮโดรควิโนนที่มีอาการอยู่ ปฏิกิริยาที่เกี่ยวข้องเป็นการออกซิเดชันของเอนไฮดรอไฮโดรควิโนนแล้วได้ควิโนน ไฮโดรควิโนนและควิโนนไม่ให้สเปกตร้าอีเอสอาร์ เพราะว่าสารทั้งสองตัวไม่มีอิเล็กตรอนเป็นเลขคี่ สารมัชยันตร์ของอนุมูลเชิงคิวโนนให้พิคห้าพิคแยกจากกัน proton ทั้งสี่ตัวที่อยู่ในวงเบนซีนเหมือนกันและเกิดการควบคู่กับการสปินของอิเล็กตรอนที่เป็นเลขคี่จึงพบห้าพิค

อิเล็กตรอนสปินเรโซแนนซ์ใช้ศึกษาปฏิกิริยาทางเคมีได้มาก many โพโตเคมีและไฟฟ้าเคมีที่มีกระบวนการเกิดเป็นอนุมูล เทคนิคนี้ยังให้หาอนุมูลอิสระของสารมัชยันตร์ อีเอสอาร์ใช้ศึกษาข้อมูลของโลหะแทรนซิชันและสารเชิงซ้อนของโลหะแทรนซิชันทางชีวเคมี ใช้หาสารเคมีที่ติดสลากร (label) โดยกลุ่มของสารเหล่านี้มักมีอิเล็กตรอนเป็นเลขคี่ เช่น กรดอะมิโน สเปกตร้าที่ได้ยังให้ข้อมูลเกี่ยวกับสภาพแวดล้อม เช่น โครงสร้าง ความหนืด เพสที่เปลี่ยน สภาพไวนและสภาพมีข้าวของข้าวไฟฟ้า

แบบฝึกหัด

14-1 จงทำนายสเปกตรัมเอนเออมอาร์ของกรดโพร์ไฟโนนิกที่ได้จากอุปกรณ์ที่มีการแยกดี

- 14-2 จงทำนายสเปกตรัมเอนเออมอาร์ของสารต่อไปนี้ที่ได้จากอุปกรณ์ที่มีการแยกดี
- ก. แอซีตัลไดไฮด์
 - ข. กรดแอซีติก
 - ค. เอทิลไนโตร

14-3 จงทำนายสเปกตรัมเอนเออมอาร์ของสารต่อไปนี้ที่ได้จากอุปกรณ์ที่มีการแยกดี

- ก. แอซีโคน
- ข. เมทิล เอทิล คีโตอน
- ค. เมทิล i-โพร์เพิล คีโตอน

14-4 จงทำนายสเปกตรัมเอนเออมอาร์ของสารต่อไปนี้ที่ได้จากอุปกรณ์ที่มีการแยกดี

- ก. ไซโคล헵กแซน
- ข. 1, 2 ไดเมทอกซีอีเทน $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3$
- ค. ไดเมทิลอีเทอร์

14-5 จงทำนายสเปกตรัมเอนเออมอาร์ ของสารต่อไปนี้ที่ได้จากอุปกรณ์ที่มีการแยกดี

- ก. โทลูอิน
- ข. เอทิลเบนซีน
- ค. i-บิวเทน

14-6 สเปกตรัมในรูป 14-37 เป็นสารอินทรีย์ที่มีอะตอมไบรมีนเพียงอะตอมเดียว จงทำนายสารประกอบนี้

14-7 สเปกตรัมในรูป 14-38 เป็นสารประกอบที่มีสูตรเอมพิริคอล $\text{C}_4\text{H}_7\text{BrO}_2$ จงทำนายสารประกอบนี้

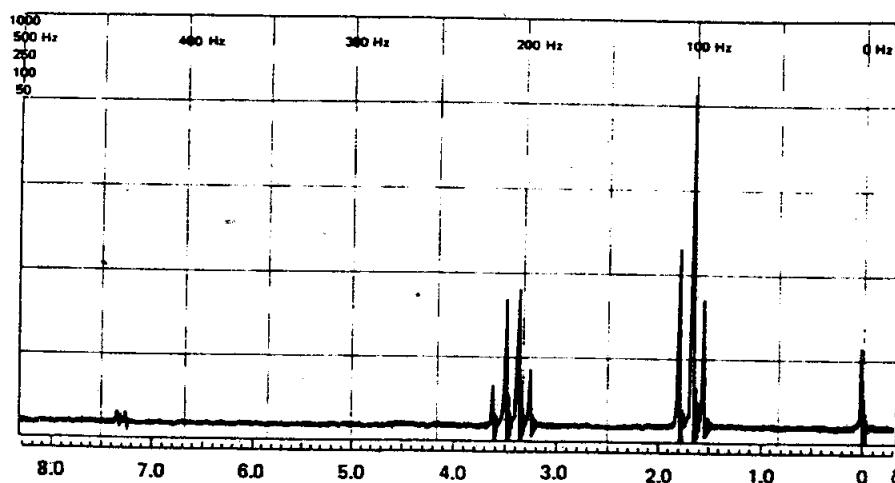
14-8 สเปกตรัมในรูป 14-39 เป็นสารประกอบที่มีสูตรเอมพิริคัล C_4H_8O จงทำนายสารประกอบนี้

14-9 สเปกตรัมในรูป 14-40 เป็นสารประกอบที่มีสูตรเอมพิริคัล $C_4H_8O_2$ จงทำนายสารประกอบนี้

14-10 สเปกตรัมในรูป 14-41 (ก) และ 14-36 (ข) เป็นสารประกอบที่มีสูตรเอมพิริคัล C_8H_{10} จงทำนายสารประกอบนี้

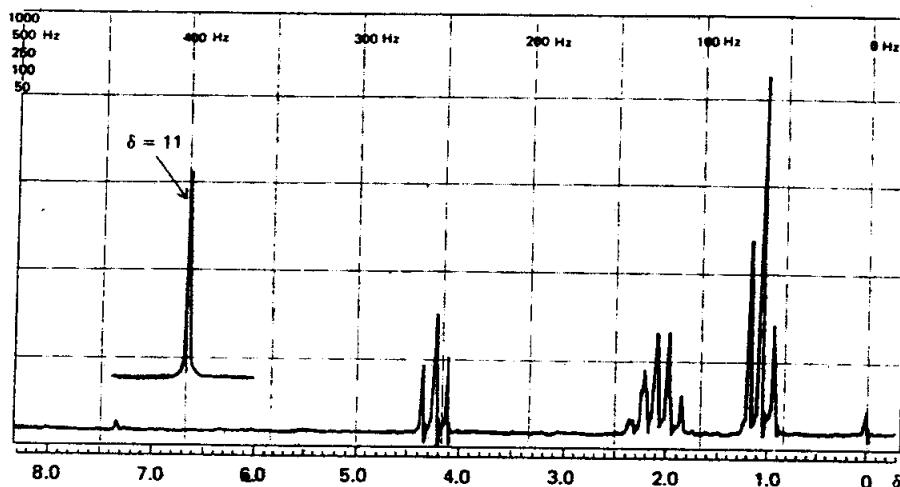
14-11 จากสเปกตรัมในรูป 14-42 จงหาโครงสร้างของไฮโดรคาร์บอน

14-12 จากสเปกตรัมรูป 14-43 จงหาโครงสร้างของสารนี้ ซึ่งมีสูตรเอมพิริคัล $C_{10}H_{13}NO_2$



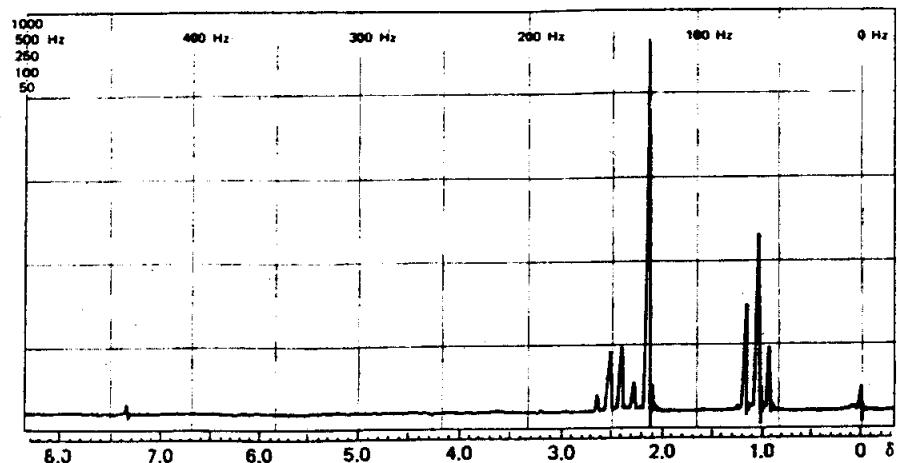
รูป 14-37

ส่วนในล้านส่วน



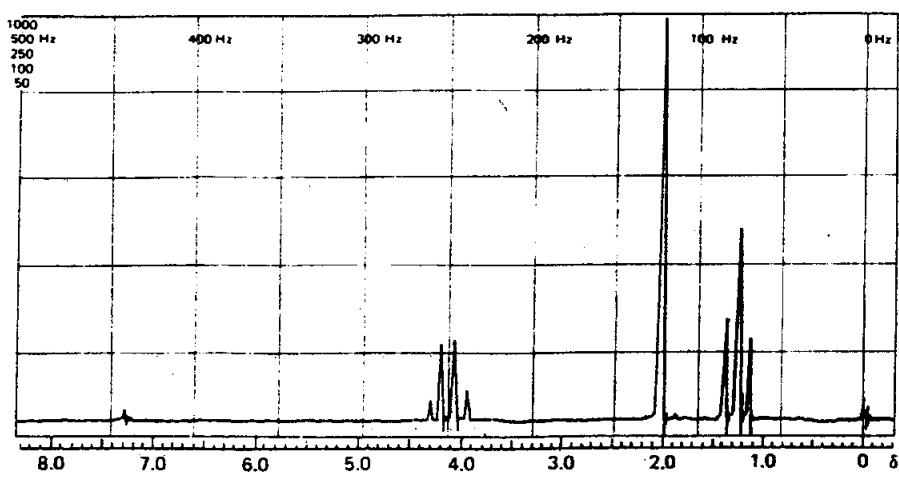
รูป 14-38

ส่วนในล้านส่วน



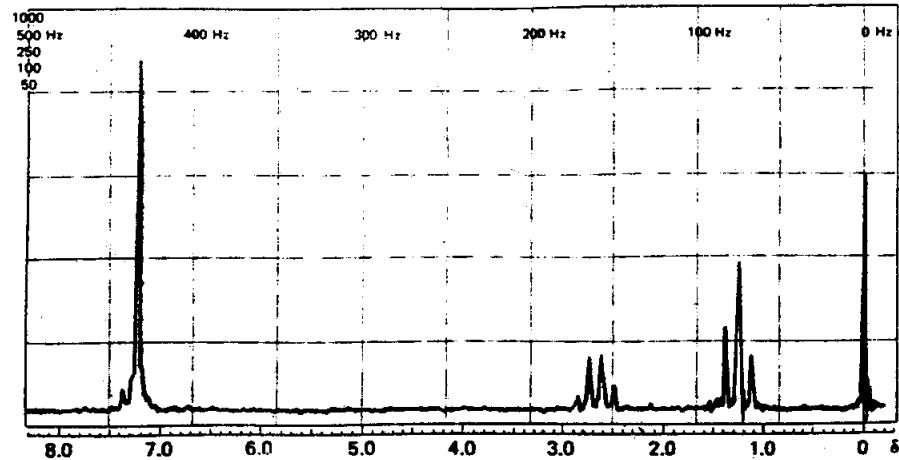
รูป 14-39

ส่วนในล้านส่วน



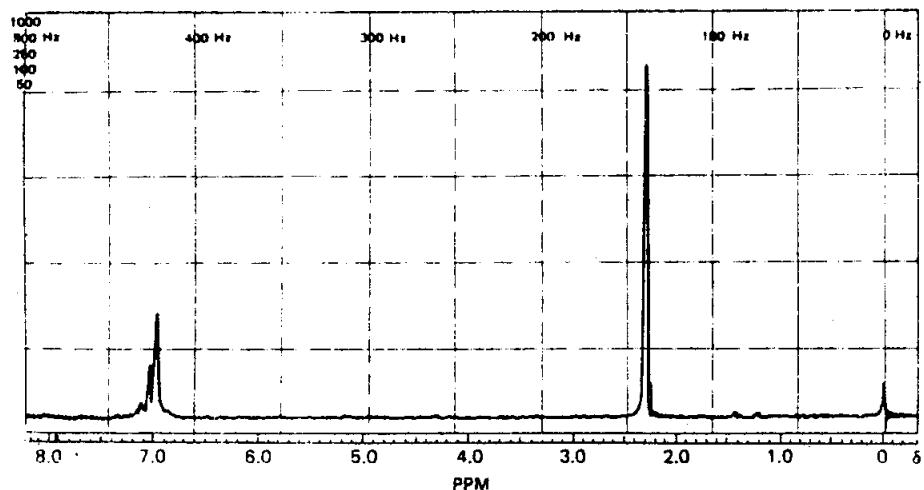
รูป 14-40

ส่วนในล้านส่วน



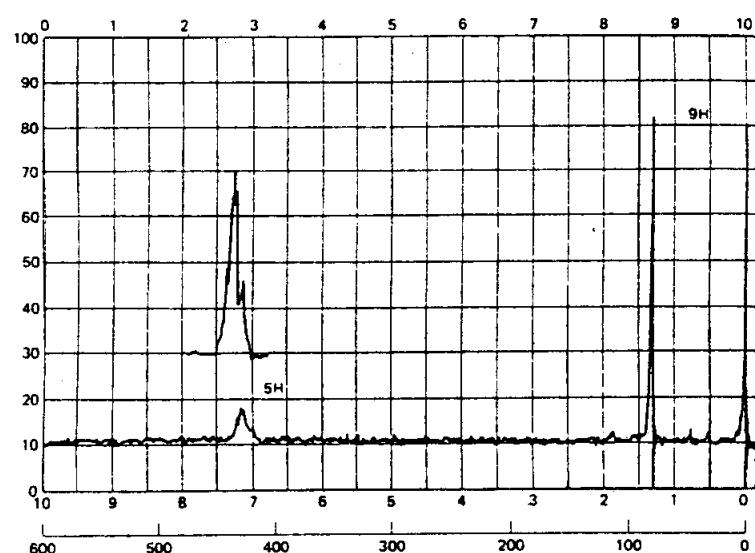
รูป 14-41 (n)

ส่วนในล้านส่วน

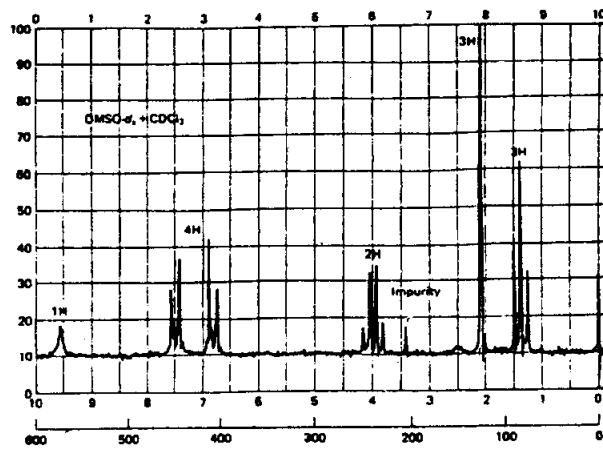


รูป 14-41 (H)

ส่วนในล้านส่วน



รูป 14-42 สเปกตรัมเมื่อนเอ็นอาร์ของไอก็อตการ์น่อน



រូប 14-4 តាមប្រភពនៃកម្មណែនអារីនុយោង $C_{10}H_{13}NO_2$