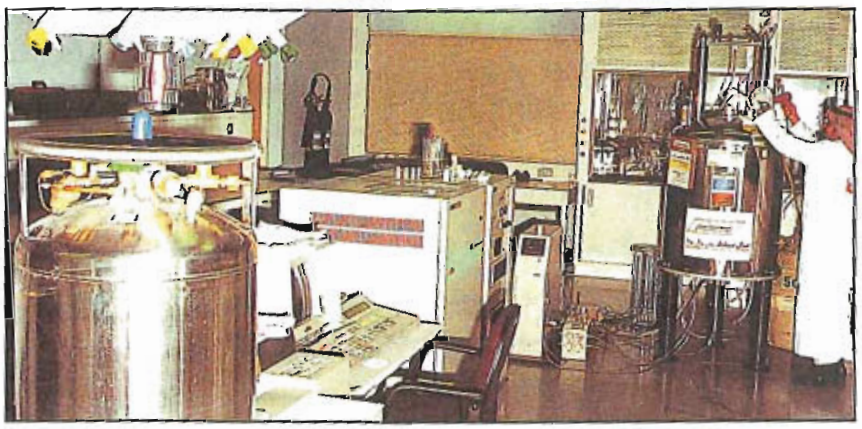
كيف تعمل الأشياء

الطنين النووي المغناطيسي

Nuclear Magnetic Resonance

(NMR)

د. عدلي فضل العطار



تمكن الفيزيائيان بارسيل وبلوخ(Purcell and Bloch) عام ١٩٤٦م ـ كل على انفراد ـ من إكتشاف ظاهرة الطنين (الرنين) النووي المغناطيسي وأنتج أول جهاز لاحداث هذا الطنين وقياس طيفه عام ١٩٥٣م ؛ ومنذ ذلك الوقت تستخدم هذه الظاهرة للتعرف على بنية المركبات المختلفة بما فيها العضوية حيث يمكن من خلالها التعرف على البنية فائقة الدقة (Hyperfine Structure) لهذه المركبات .

مبدأ عمل الجهاز

يعمل الجهاز على مبدأ البَرْم (Spin) النووي حيث أن كمية الحركة الكلية للنواة ـ الزخم ـ تتكون من محصلة زخم البروتونات والنيوترونات التي تكونها ويطلق على الزخم الكلي للنواة ـ تجاوزا ـ البرم الكلي للنواة ، ويتخذ هذا البرم أعدادا صحيحة أو نصف صحيحة (مقيسة بوحدات بلانك) تبعا للعددالكتلي للنواة . فإذا كان العدد الكتلي فرديا يكون البرم الكلي لها مساويا $\frac{١}{٢}$ ، أو $\frac{٣}{٢}$ ، أو $\frac{٥}{٢}$ ، .... أما إذا كان هذا العدد زوجياً فيكون البرم الكلي للنواة مساويا صفر أو ١ ، أو ٢ ، أو ٣ ، .... أي عددا صحيحا . ويرتبط البرم الكلي للنواة بعزم مغناطيسي كلي لها يعتمد على قيمة البرم . ويتفاعل العزم المغناطيسي للنواة مع المجالات المغناطيسية الخارجية . وتتحرك الإلكترونات في الذرة حركتين احداهما دورانية حول مركز النواة بزخم زاوي يتخذ قيماً صحيحة بوحدات ثابت بلانك ، والأخرى ذاتية لكل الكترون حول محور معين ، ويتخذ مسقط البرم الذاتي للالكترون على هذا المحور $\pm \frac{١}{٢}$ مقيسا بنفس الوحدات . ويتحدد مستوى الطاقة للذرة ككل من طاقات الكتروناتها ، ويمكن أن يتغير مقدار هذه الطاقة لذرة معينة عند

إنتقال أي من آخر ، أو عند البرم بسبب و الإنقلاب .

وعند وض مغناطيسي ش الدقة لوض لتفاعل المجا فيحدث إض الذرية مم الإلكترونية وعندما يتخ المؤثر على ا ينقلب برم ا العكس ، و هذه الظروف

ف

تقـ على التأثر وترددات الدقة للن الأطياف الإلكترون الناتج الإستدلا

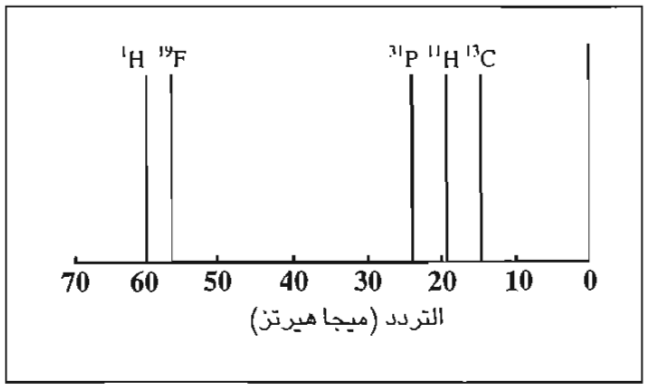
تخت المولدة المؤثرة . طيف الب أكثر أن العض المركبا

و

مغناطيسي لمادة ما يجب أن تمتص هذه المادة طاقة معينة حتى تقلب (Flip) برم النواة (البروتون) ، ويمتص البروتون الموجود في المستوى ذي الطاقة المنخفضة طاقة إضافية ليقفز إلى مستوى طاقي أعلى ، وتسمى عملية الإمتصاص هذه عند الظروف المعينة الطنين المغناطيسي ، ويمكننا القول بأن كل نواة تطن عند تردد محدد ، ويوضح الشكل (١) ترددات الطنين لنوى نموذجية .

تطبيقات الجهاز

يستخدم جهاز الطنين النووي المغناطيسي (NMR) بصفة عامة في معرفة الصيغ البنائية للمركبات العضوية في العديد من المجالات مثل الكيمياء العضوية والحيوية ، وفي دراسة ومعرفة تركيب المواد الفعّالة في الأعشاب الطبية ، وفي تحضير الأدوية مخبرياً والتأكد من مطابقة الأدوية المحضرة صناعياً مع المنتجه طبيعياً ، وذلك بمقارنة التركيبات والبنى الدقيقة الموجودة في كلا النوعين . كما يستخدم الجهاز لإكتشاف بعض الأمراض السرطانية في الدماغ .



● شكل (١) ترددات رنين لنوى نموذجية .

أجزاء الجهاز

يتألف جهاز الطنين النووي المغناطيسي ، شكل (٢) ، من عدة أجزاء أهمها :

● مغناطيس

يعد المغناطيس (Magnet) المكون الأساس لجهاز (NMR) ، حيث تتوقف كفاءة الجهاز ودقته في فصل الأطياف على شدة المجال المغناطيسي ، فكلما زادت شدته زادت دقته في فصل أطياف العينة ليعطى تفسيراً أفضل للنتائج . ويوجد نوعان من المغناطيس هما :-

النوع الأول : وهو إما دائم (Permanent) أو كهربائي (Electromagnet) وكلاهما بشدة مجال ٦٠ ميجاهرتز ، أو ١٠٠ ميجاهرتز .

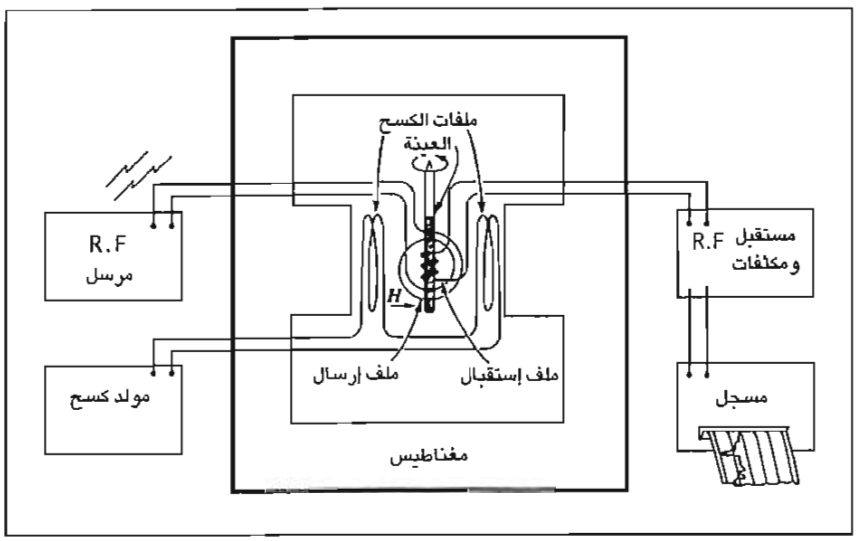
النوع الثاني : ويتميز بأنه فائق التوصيل بترددات عالية تتراوح بين ٢٠٠ إلى ٨٠٠ ميجاهرتز .

● مولد الطاقة الكهرومغناطيسية

يقوم مولد (مرسل) الطاقة الكهرومغناطيسية (Radio Frequency Transmitter - RFT) ببث موجات كهرومغناطيسية ذات ترددات معينة ويمكن التحكم في ترددها وسعتها عند اللزوم عن طريق ملف فلزي يوضع في حاوية العينة الموضوعة بين قطبي المغناطيس بحيث يكون عمودياً على اتجاه المجال المغناطيسي ، ومن ثم تخضع العينة لمجال مغناطيسي دوّار — نتيجة لدوران حاوية العينة بين قطبي المغناطيس - مما يؤدي إلى تغير البرم النووي وحدوث إنتقال بين مستوى الطاقة مؤدياً إلى حدوث طنين ، وبالتالي نحصل على الطيف المطلوب .

● مستقبل راديوي ومكشاف الطيف

يُثبت مستقبل التردد الراديوي (Radio Frequency Receiver - RFR) بالملف المحيط بالعينة وذلك لاستقبال موجات



● شكل (٢) مخطط مطياف (NMR) .

المجـــال المغناطيـــسي ، حيث يعمـل مكاف الطيـــف (Spectrum Detector) المتصـــل بـــالمستقبل على إستقبـــال الإشـــارات المغناطيسية الواردة إلى المسجل .

● مسجل

يقـــوم المسجل (Recorder) بتسجيل طيف العينـة الخاضعـة للفحص في صـورة قمم (Peaks) عنـد قيم معينـة لشدة المجـال المغنـــاطيسي . وهـــو يتألف مـن مضخم للنبضـات ومكـونـات إضـــافيـة لـزيـادة حساسية القياس ودقته .

● حاوية العينة

حـاويـــة العينـة (Sample Container) عبـارة عن أنبـوب زجـاجي بقطـر خـارجي مقـداره ٥,٠ سم بإرتفـــاع حـوالي ١٥ سم ، وتـــدار هـــذه الحاويـــة بتيـــار من الهواء المضغـوط في حـركة دورانيـة لجعل المجـال المغناطيسي يتوسط أبعاد العينة .

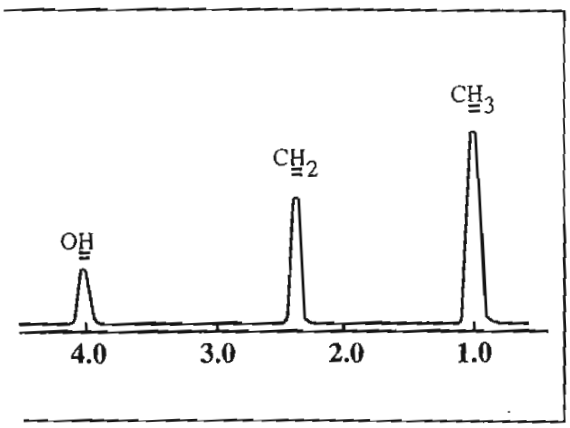
كيفية عمل الجهاز

تـــــذاب العينة المراد دراستها بالمذيب المناســب مثل رابـــع كلوريـد الكربـــون ، (CCl_4) ، أو مذيبـات خاصـة تحتوي على نظير الهيدروجين ــ الديتريـوم (^2H) ـ مثل الماء الثقيـل (D_2O) ، والأسيتـــــــــون ($(CD_3)_2CO$) ثم تـوضع في أنبـوبـة التحليل الخاصة بجهـاز (NMR) ، ويجـب أن لا يزيد ارتفاع محلـول العينة في الأنبـوبة عـن ٣ إلى ٤سم . ثم تثبت على مـاسك العينـة ـ بعد تغطيتـها ـ بـين قطبـي المغنـاطيس ، ويـدار الماسك بـوسـاطـة مـولـد هـوائي وبسرعة تقارب ثلاثين دورة في الثانية .

وتـــوضع العينـــة المحتـويـــة على الهيـدروجين في مجال مغناطيسي ذي شـدة ثـابتة . ثم يتم تغيير تـردد المولد الـذي يثير مجالاً مغنـاطيسيـاً عمـوديـاً على المجـال المغنـاطيسي الـدائم . وعند وصـول المجـال المغنـاطيسي المتردد للشدة الـلازمة لإحـداث طنين لعـدد من البروتـونـات المتـواجـدة في المادة المدروسة فإنها تنقلب من حالـة طاقة منخفضة إلى حـالة طـاقة مـرتفعة محدثـة خطوطا طيفية .

تختلف الطاقة الـلازمة لإحداث طنين في بروتـونات الجزيء الواحـد تبعاً لنـوع هذه البروتـــونـــات . ويعطي كـل نـــوع من البروتونـات في الجزيء الواحـد خطاً طيفيـاً يميزه عن الأنـواع الأخرى . ويمكن تسجيل هـذه الخطوط لتعطي طيف الطنين النـووي المغنـاطيسي ، ومن أمثلـة ذلك في دراســة طيـف إمتصـاص الكحـول الإيثـيلـي (الايثـانـول) ، شكـل (٣) ، لـوحظ أن امتصاص المجمـوعة الميثيلية (CH_3) يتم عند حـوالي ١ دلتا ومجمـوعة (CH_2) عند أكثـر من ٢ دلتا ، أمـا بـروتـون مجموعـة الهيـدروكسيـد فيمتص عنـد ٤ دلتا . حيث دلتـا (δ) هي نسبـة الإنـزيـاح الكيميائي لبروتونات العينـة المدروســة مقارنة بمادة قياسية ذات بـروتـونـات متكـافئـة وخـاملـة كيميـائياً مثـل ربـاعي ميثيـل سـيلان [$(CH_3)_4Si$, Tetramethylsilan - TMS] إ قيمة التردد الخاص بالجهـاز . وتقـاس دلتـا بوحـدات جزء من المليون (PPM) لأن الإنـزيـاح عن المادة القيـاسيـة يقـا بـالهيرتـز ، بينما يقـاس التردد الخاد بالجهاز بالميجا هيرتز (10^6 هيرتز) .

ويقع طيف امتصـاص البروتـونـ المرتبطة بـذرة مجاورة لرابطـة غير مشـ أي كان نـوعها (مـركب عطري أو أوليف ذو رابطة ثنائية ، أومـركب ذو رابطة ثلا مثل الاستيلين) بين ٢ إلى ٩ دلتـــا . سبيل المثـال يتراوح امتصاص بـروتو مشتقات البنـزين بين ٦ إلى ٩ دلتا علم بروتونات البنزين الستة تمتص بين ٣ دلتا . ويعتمد هـذا الفارق في الإمتصاص المجمـوعـة البديلـة التي تقع على الحلقـة ، كانت المجمـوعة مـانحة للإ لكترونـا الإمتصاص عنـد قيمة ـ دلتـا ـ أقل ، ا أن وجود المجمـوعة السـاحبة لـلإلكـ يـزيد إمتصـاص البروتونـات العطر قيمة ـ دلتا ـ أعلى كما أن تعدد هذه ا له نفس الأثر على قوة الإزاحة .



● شكل (٣) طيف (NMR) الكحول الإيثيلي .