

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

بسمه تعالی



تاییدیه اعضای هیات داوران حاضر در جلسه دفاع از پایان نامه کارشناسی ارشد

اعضای هیئت داوران نسخه نهایی پایان نامه خانم فاطمه اکتفا رشته شیمی گرایش (فیزیک) تحت عنوان: « مطالعه ساختار و پارامترهای NQR و NMR نانو بیو سوئیچ های آزو بنزنی با بهره گیری از روش های شیمی محاسباتی » از نظر فرم و محتوا بررسی نموده و آنرا برای اخذ درجه کارشناسی ارشد مورد تائید قرار دادند.

اعضای هیات داوران	نام و نام خانوادگی	رتبه علمی	امضاء
۱- استاد راهنما	دکتر ناصر هادیپور	استاد	
۲- استاد مشاور	دکتر حمید رضا کلهر	استادیار	
۳- استاد ناظر داخلی	دکتر سهیلا جوادیان فرزانه	استادیار	
۴- استاد ناظر خارجی	دکتر غلام عباس پارسا فر	استاد	
۵- نماینده تحصیلات تکمیلی	دکتر سهیلا جوادیان فرزانه	استادیار	

آیین نامه چاپ پایان نامه (رساله) های دانشجویان دانشگاه تربیت مدرس

نظر به اینکه چاپ و انتشار پایان نامه (رساله) های تحصیلی دانشجویان دانشگاه تربیت مدرس، مبین بخشی از فعالیتهای علمی - پژوهشی دانشگاه است بنابراین به منظور آگاهی و رعایت حقوق دانشگاه، دانش آموختگان این دانشگاه نسبت به رعایت موارد ذیل متعهد می شوند:

ماده ۱: در صورت اقدام به چاپ پایان نامه (رساله) ی خود، مراتب را قبلاً به طور کتبی به «دفتر نشر آثار علمی» دانشگاه اطلاع دهد.

ماده ۲: در صفحه سوم کتاب (پس از برگ شناسنامه) عبارت ذیل را چاپ کند:
«کتاب حاضر، حاصل پایان نامه کارشناسی ارشد/ رساله دکتری نگارنده ما صومه اسماء در رشته سیبسی است که در سال ۸۹ در دانشکده علوم پایه دانشگاه تربیت مدرس به راهنمایی سرکار خانم/جناب آقای دکتر ناصر صادقی پور و مشاوره سرکار خانم/جناب آقای دکتر حمید رضا کجصر از آن دفاع شده است.»

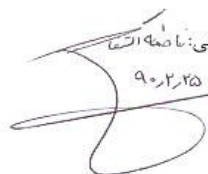
ماده ۳: به منظور جبران بخشی از هزینه های انتشارات دانشگاه، تعداد یک درصد شمارگان کتاب (در هر نوبت چاپ) را به «دفتر نشر آثار علمی» دانشگاه اهدا کند. دانشگاه می تواند مازاد نیاز خود را به نفع مرکز نشر در معرض فروش قرار دهد.

ماده ۴: در صورت عدم رعایت ماده ۳، ۵۰٪ بهای شمارگان چاپ شده رایبه عنوان خسارت به دانشگاه تربیت مدرس، تأدیه کند.

ماده ۵: دانشجو تعهد و قبول می کند در صورت خودداری از پرداخت بهای خسارت، دانشگاه می تواند خسارت مذکور را از طریق مراجع قضایی مطالبه و وصول کند؛ به علاوه به دانشگاه حق می دهد به منظور استیفای حقوق خود، از طریق دادگاه، معادل وجه مذکور در ماده ۴ را از محل توقیف کتابهای عرضه شده نگارنده برای فروش، تامین نماید.

ماده ۶: اینجانب ما صومه اسماء دانشجوی رشته سیبسی مقطع کارشناسی ارشد تعهد فوق و ضمانت اجرایی آن را قبول کرده، به آن ملتزم می شوم.

نام و نام خانوادگی: ما صومه اسماء
تاریخ و امضا: ۹۰/۲/۲۵



آیین‌نامه حق مالکیت مادی و معنوی در مورد نتایج پژوهش‌های علمی دانشگاه تربیت مدرس

مقدمه: با عنایت به سیاست‌های پژوهشی و فناوری دانشگاه در راستای تحقق عدالت و کرامت انسانها که لازمه شکوفایی علمی و فنی است و رعایت حقوق مادی و معنوی دانشگاه و پژوهشگران، لازم است اعضای هیأت علمی، دانشجویان، دانش‌آموختگان و دیگر همکاران طرح، در مورد نتایج پژوهش‌های علمی که تحت عناوین پایان‌نامه، رساله و طرح‌های تحقیقاتی با هماهنگی دانشگاه انجام شده است، موارد زیر را رعایت نمایند:

ماده ۱- حق نشر و تکثیر پایان‌نامه/ رساله و درآمدهای حاصل از آنها متعلق به دانشگاه می‌باشد ولی حقوق معنوی پدید آورندگان محفوظ خواهد بود.

ماده ۲- انتشار مقاله یا مقالات مستخرج از پایان‌نامه/ رساله به صورت چاپ در نشریات علمی و یا ارائه در مجامع علمی باید به نام دانشگاه بوده و با تایید استاد راهنمای اصلی، یکی از اساتید راهنما، مشاور و یا دانشجو مسئول مکانبات مقاله باشد. ولی مسئولیت علمی مقاله مستخرج از پایان‌نامه و رساله به عهده اساتید راهنما و دانشجو می‌باشد.

تبصره: در مقالاتی که پس از دانش‌آموختگی بصورت ترکیبی از اطلاعات جدید و نتایج حاصل از پایان‌نامه/ رساله نیز منتشر می‌شود نیز باید نام دانشگاه درج شود.

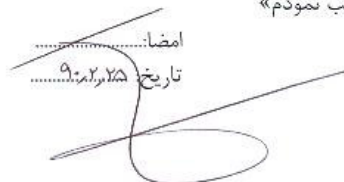
ماده ۳- انتشار کتاب، نرم افزار و یا آثار ویژه (اتری هنری مانند فیلم، عکس، نقاشی و نمایشنامه) حاصل از نتایج پایان‌نامه/ رساله و تمامی طرح‌های تحقیقاتی کلیه واحدهای دانشگاه اعم از دانشکده‌ها، مراکز تحقیقاتی، پژوهشکده‌ها، پارک علم و فناوری و دیگر واحدها باید با مجوز کتبی صادره از معاونت پژوهشی دانشگاه و براساس آئین‌نامه‌های مصوب انجام شود.

ماده ۴- ثبت اختراع و تدوین دانش فنی و یا ارائه یافته‌ها در جشنواره‌های ملی، منطقه‌ای و بین‌المللی که حاصل نتایج مستخرج از پایان‌نامه/ رساله و تمامی طرح‌های تحقیقاتی دانشگاه باید با هماهنگی استاد راهنما یا مجری طرح از طریق معاونت پژوهشی دانشگاه انجام گیرد.

ماده ۵- این آیین‌نامه در ۵ ماده و یک تبصره در تاریخ ۸۷/۴/۱ شورای پژوهشی و در تاریخ ۸۷/۴/۲۳ در هیأت رئیسه دانشگاه به تایید رسید و در جلسه مورخ ۸۷/۷/۱۵ شورای دانشگاه به تصویب رسیده و از تاریخ تصویب در شورای دانشگاه لازم‌الاجرا است.

«اینجانب..... دانشجوی رشته..... ورودی سال تحصیلی..... مقطع..... دانشکده..... متعهد می‌شوم کلیه نکات مندرج در آئین‌نامه حق مالکیت مادی و معنوی در مورد نتایج پژوهش‌های علمی دانشگاه تربیت مدرس را در انتشار یافته‌های علمی مستخرج از پایان‌نامه / رساله تحصیلی خود رعایت نمایم. در صورت تخلف از مفاد آئین‌نامه فوق‌الاشعار به دانشگاه وکالت و نمایندگی می‌دهم که از طرف اینجانب نسبت به لغو امتیاز اختراع بنام بنده و یا هر گونه امتیاز دیگر و تغییر آن به نام دانشگاه اقدام نماید. ضمناً نسبت به جبران فوری ضرر و زیان حاصله بر اساس برآورد دانشگاه اقدام خواهم نمود و بدینوسیله حق هر گونه اعتراض را از خود سلب نمودم»

امضا:.....
تاریخ: ۹۵/۲/۲۵





دانشکده علوم پایه

پایان نامه کارشناسی ارشد شیمی (فیزیک)

عنوان

مطالعه ساختار و پارامترهای NMR و NQR نانوبیوسوئیچ‌های آزوبنزی با بهره‌گیری از روش‌های شیمی محاسباتی

نگارنده

فاطمه اکتفا

استاد راهنما

دکتر ناصر هادی پور

استاد مشاور

دکتر حمیدرضا کلهر

بهمن ۱۳۸۹

تقدیم به بهترین های زندگی

پدر بزرگوارم

مادر دلسوزم

و خواهر مهربانم

با نهایت احترام

تقدیر و شکر:

وقتی تمام دریا به رویت بسته می شود، وقتی که از همه کس ناامیدی، آنگاه دوست داری که بایک بدم و همراه واقعی صحبت کنی بدمی که بیچگاه تو را تنها نمی گذارد. آری بدم من و تو خدا نیست که به بزرگی همتا و مانند ندارد.

خداوند بزرگم تو را شکر کنم که به من توانایی دادی تا علم یا موزم که عظمت و بزرگیت را دریابم. تو را شکر کنم که به من کمک کردی تا این پایان نامه را که هر چند در برابر زحمات پدر و مادرم ناچیز است به آنها تقدیم کنم. به آنها که بزرگترین نعمت تو در حق من است. امیدوارم به من کمک کنی تا بتوانم ذره ای از محبتشان را جبران کنم.

از استاد عزیزم جناب آقای دکتر ناصر هادی پور که مراد مراصل اجرایی پایان نامه یاری نموده، شکر می نمایم. همچنین از جناب آقای دکتر حمید رضا کلهر که مشاوره پایان نامه اینجانب را به عهده گرفتند، شکر کنم.

از جناب آقای دکتر پارسا فرو خانم دکتر جوادیان که مطالعه و داوری پایان نامه اینجانب را تقبل فرمودند، سپاسگزارم.

و از دوستان عزیزم به ویژه خانم مریم عنانچه دانشجوی دانشجو دوره دکتری و همسرشان آقای رضا غفوری به خاطر همه محبت هایشان و خانم محبوبه همدانیان که سخات شیرینی را در این دو سال در کنار هم سپری کردیم، صمیمانه شکر می نمایم. یاد و خاطره شما عزیزان همواره در ذهنم باقی خواهد ماند.

چکیده:

پروتئین‌ها ماکرومولکول‌های فعال بیولوژی هستند که اعمال مهم در ارگانیسم‌ها را انجام می‌دهند. مسئله تاخوردگی پروتئین‌ها یک فرآیند ضروری در ارگانیسم‌ها می‌باشد که می‌تواند به کمک فتوایزومریزاسیون برگشت‌پذیر کروموفور (یک سوئیچ مولکولی) متصل به پپتید بررسی گردد.

در این تحقیق، زنجیره پپتیدی Ala-Cys-Ala-Thr-Cys-Asp-Gly-Phe (اسیدهای آمینه ۱۴۱-۱۳۴ از پروتئین تیوردوکسین ردوکتاز باکتری اشیشیاکلی) پس از اتصال به سوئیچ مولکولی ۴-آمینومتیل فنیل آزوبنزوئیک اسید (AMPB) به عنوان مدل (نانوبیوسوئیچ) برای محاسبات در نظر گرفته شد. از میان فاکتورهای اساسی در پایدار کردن ساختار پپتیدها و پروتئین‌ها در نتیجه‌ی فرآیند تاخوردگی، پیوندهای هیدروژنی نقش بسیار مهمی را ایفا می‌کنند. در ساختارهای بهینه شده سیس و ترانس نانوبیوسوئیچ به ترتیب ۵ و ۶ پیوند هیدروژنی درون مولکولی N-H...O تشخیص داده شد. طیف‌سنجی NMR حالت جامد و طیف‌سنجی چهارقطبی هسته (NQR) اطلاعات مفیدی را درباره جزئیات پیوند هیدروژنی فراهم می‌کنند. در این مطالعه یک بررسی تئوری با کاربرد نظریه تابعیت چگالی بر روی پیوندهای هیدروژنی درون مولکولی پیکربندی‌های سیس و ترانس نانوبیوسوئیچ انجام شد. محاسبات در سطح B3LYP/6-31++G** انجام گردید. تنسور پوشیدگی شیمیایی هسته‌های ^{13}C ، ^{17}O ، ^{15}N ، ^1H محاسبه گردیدند. محاسبات نشان داد که پیوند هیدروژنی اثر قابل ملاحظه‌ای روی بزرگی مؤلفه‌های اصلی تنسور پوشیدگی شیمیایی به ویژه مؤلفه‌ی جهت‌گرفته در صفحه پیوند هیدروژنی دارد. محاسبات مشابهی روی تنسور شیب میدان الکتریکی هسته‌های ^{17}O ، ^{14}N ، ^2H انجام گردید. در این مورد نیز تشکیل پیوند هیدروژنی اثر محسوسی روی مؤلفه‌های اصلی تنسور شیب میدان

الکتریکی دارد. به عبارت دیگر درگیر شدن در پیوند هیدروژنی سبب کاهش پارامتر ثابت جفت-شدگی چهارقطبی الکتریکی و افزایش پارامتر عدم تقارن این هسته‌ها می‌گردد. با در نظر گرفتن ثابت دی‌الکتریک حلال، جابجایی شیمیایی محاسبه شده‌ی هسته‌های هیدروژن آمیدی با داده‌های تجربی مورد مقایسه قرار گرفت. نتایج نشان می‌دهد جابجایی شیمیایی هیدروژن آمیدی باقی‌مانده‌های درگیر در پیوند هیدروژنی به داده‌های تجربی نزدیک‌ترند. همچنین حضور حلال بر روی جابجایی شیمیایی اتم هیدروژن باقی‌مانده‌هایی که درگیر پیوند هیدروژنی هستند در مقایسه با سایر باقی‌مانده‌ها اثر کم‌تری دارد. این باقی‌مانده‌ها در پیوندهای هیدروژنی درون مولکولی شرکت می‌کنند و کم‌تر از سایر باقی‌مانده‌ها در برهمکنش‌های دوربرد با حلال شرکت می‌نمایند. همه این نتایج می‌تواند تأییدی بر پیوندهای هیدروژنی پیش‌بینی شده باشد.

کلید واژه: تاخوردگی پروتئین، نانوبیوسوئیچ، NMR، NQR.

فهرست مطالب:

فصل اول: طیف‌سنجی تشدید چهارقطبی هسته و طیف‌سنجی تشدید مغناطیس هسته

- ۱-۱- طیف‌سنجی رزونانس مغناطیس هسته (NMR)..... ۱
 - ۱-۱-۱- مقدمه..... ۱
 - ۱-۱-۲- توصیف کوانتومی NMR..... ۳
 - ۱-۲-۱-۱- گشتاور دو قطبی مغناطیسی..... ۳
 - ۱-۲-۲-۱-۱- اثر زمین..... ۴
 - ۱-۲-۳-۱-۱- ترازهای انرژی در یک میدان مغناطیسی..... ۵
 - ۱-۲-۴-۱-۱- توزیع ذرات بین حالت‌های کوانتومی مغناطیسی..... ۷
 - ۱-۲-۵-۱-۱- پوشش‌های شیمیایی..... ۸
 - ۱-۲-۶-۱-۱- پوشیدگی شیمیایی آنیزوتروپی..... ۱۱
 - ۱-۲-۷-۱-۱- ثابت‌های جفت شدگی دو قطبی - دو قطبی..... ۱۳
 - ۱-۲-۸-۱-۱- قطبش متقاطع..... ۱۴
 - ۱-۳-۱-۱- توصیف کلاسیک NMR..... ۱۵
 - ۱-۳-۱-۱- حرکت تقدیمی هسته‌ها در میدان مغناطیسی..... ۱۵
 - ۱-۳-۲-۱-۱- فرآیند جذب NMR..... ۱۶
 - ۲-۱- طیف‌سنجی رزونانس چهارقطبی هسته..... ۱۸
 - ۲-۱-۱- مقدمه..... ۱۸
 - ۲-۲-۱-۱- گشتاور چهار قطبی مغناطیسی..... ۱۸
 - ۲-۲-۳-۱-۱- برهمکنش‌های الکترواستاتیکی هسته با محیط اطراف..... ۲۱
 - ۲-۲-۴-۱-۱- توصیف شیب میدان الکتریکی..... ۲۶
- فصل دوم: شیمی محاسباتی
- ۱-۲- مقدمه..... ۳۱
 - ۲-۲- مکانیک مولکولی..... ۳۲
 - ۳-۲- روش‌های از اساس..... ۳۳
 - ۱-۳-۲- روش میدان خودسازگار هارتری- فاک (SCF-HF)..... ۳۶
 - ۲-۳-۲- همبستگی الکترونی..... ۳۷
 - ۳-۳-۲- روش‌های فوق هارتری- فاک..... ۳۸

- ۳۸..... روش برهمکنش آرایشی (CI) ۱-۳-۳-۲
- ۳۹..... نظریه اختلال مولر-پلست. (MP) ۲-۳-۳-۲
- ۴۰..... نظریه خوشه‌های جفت شده ۳-۳-۳-۲
- ۴۱..... نظریه تابعیت چگالی (DFT) ۴-۲
- ۴۳..... نظریه تغییر هوهنبرگ و کاهن ۱-۴-۲
- ۴۴..... روش کاهن - شام ۲-۴-۲
- ۴۷..... روش‌های نیمه تجربی ۵-۲
- ۴۸..... سری پایه ۶-۲
- ۴۸..... مقدمه ۱-۶-۲
- ۴۹..... توابع پایه ۲-۶-۲
- ۵۰..... مجموعه پایه کمینه (مینیمم) ۱-۲-۶-۲
- ۵۱..... مجموعه پایه Split Valence ۲-۲-۶-۲
- ۵۲..... مجموعه پایه *Correlation Consistent Polarized Valence* ۳-۲-۶-۲

فصل سوم: محاسبات

- ۵۴..... مقدمه ۱-۳
- ۵۶..... اسیدهای آمینه ۲-۳
- ۵۸..... زوایای دی هدرال پروتئین‌ها ۳-۳
- ۵۹..... طبقه‌بندی ساختار پروتئین ۴-۳
- ۶۰..... مارپیچ آلفا ۱-۴-۳
- ۶۱..... صفحات β ۲-۴-۳
- ۶۲..... پیچ‌های β ۳-۴-۳
- ۶۳..... سوئیچ مولکولی ۵-۳
- ۶۷..... انتخاب مدل مولکولی ۶-۳
- ۶۸..... نرم‌افزارهای محاسباتی ۷-۳
- ۶۹..... بهینه‌سازی ساختار ۸-۳
- ۷۰..... روش‌های محاسباتی ۹-۳
- ۷۳..... نتایج حاصل از محاسبات ۱۰-۳

فصل چهارم: بحث و نتیجه‌گیری

- ۸۲..... مقدمه ۱-۴

۸۳	۲-۴- بررسی پارامترهای ساختاری نانوبیوسوئیچ.....
۸۷	۳-۴- مطالعه گروه کربونیل.....
۸۷	۱-۳-۴- بررسی هسته‌های کربن کربونیلی.....
۹۳	۲-۳-۴- بررسی هسته‌های اکسیژن کربونیلی.....
۹۳	۱-۲-۳-۴- بررسی پارامترهای طیف سنجی رزونانس مغناطیسی هسته.....
۹۷	۲-۲-۳-۴- بررسی پارامترهای طیف سنجی رزونانس چهارقطبی هسته.....
۱۰۱	۳-۲-۳-۴- آنالیز NBO ساختار نانوبیوسوئیچ.....
۱۰۲	۴-۴- مطالعه N-H گروه آمیدی.....
۱۰۲	۱-۴-۴- بررسی هسته‌های نیتروژن.....
۱۰۲	۱-۱-۴-۴- بررسی پارامترهای طیف‌سنجی رزونانس مغناطیسی هسته.....
۱۰۶	۲-۱-۴-۴- بررسی پارامترهای طیف سنجی رزونانس چهارقطبی هسته.....
۱۰۹	۲-۴-۴- بررسی هسته‌های هیدروژن.....
۱۱۳	۵-۴- مطالعه سوئیچ مولکولی آزوبنزن.....
۱۱۵	۶-۴- نتیجه‌گیری.....
۱۱۶	۷-۴- منابع و مراجع.....

فصل اول

طیف سنجی رزونانس مغناطیسی هسته

و

طیف سنجی رزونانس چهار قطبی هسته

۱-۱- طیف سنجی رزونانس مغناطیسی هسته^۱

۱-۱-۱- مقدمه

طیف‌بینی رزونانس مغناطیسی هسته (NMR) براساس اندازه‌گیری تابش امواج الکترومغناطیسی در ناحیه فرکانس رادیویی ۴ تا ۶۰۰MHz بنا شده است. برخلاف جذب فرابنفش، مرئی و مادون قرمز، هسته‌ی اتم‌ها در فرآیند جذب درگیرند. به‌علاوه، برای آن‌که هسته حالت‌های موردنیاز جهت جذب انرژی را پیدا کند، لازم است نمونه در یک میدان مغناطیسی قوی قرارگیرد.

پاولی^۲ در سال ۱۹۲۴ اساس نظریه‌ی طیف‌بینی رزونانس مغناطیسی هسته را ارائه نمود؛ او پیشنهاد کرد که هسته‌های اتمی خاص، خواص اسپین و گشتاور مغناطیسی دارند که در نتیجه‌ی قرارگرفتن در یک میدان مغناطیسی به شکافتگی انرژی آن‌ها منجر می‌شود. طی دهه بعد، تأیید آزمایشی این فرضیه حاصل شد. تا سال ۱۹۴۶ طول کشید که بلاخ^۳ در استنفورد و پرسل^۴ در هاروارد، که مستقل کار می‌کردند، توانستند نشان دهند که هسته در یک میدان

^۱Nuclear Magnetic Resonance (NMR)

^۲Pauli

^۳Bloch

^۴Purcell

مغناطیسی قوی (که به شکافتگی سطوح انرژی منجر می‌شود) تابش الکترومغناطیسی را جذب می‌کند. این دو فیزیکدان برای این کار جایزه نوبل سال ۱۹۵۲ را به‌طور مشترک دریافت کردند. در پنج سال اول پس از کشف رزونانس مغناطیسی هسته، شیمیدان‌ها متوجه شدند که جذب تابش فرکانس رادیویی به‌وسیله‌ی یک هسته در حضور میدان مغناطیسی متأثر از محیط مولکولی آن می‌باشد و این اثر را می‌توان به ساختار مولکولی ارتباط داد. در سال ۱۹۵۳ اولین طیف‌سنج NMR جهت مطالعه‌ی ساختار شیمیایی را شرکت واریان به بازار عرضه کرد. از آن به بعد، پیشرفت شگرفی در طیف‌بینی NMR رخ داده‌است و این فن در شیمی‌آلی، شیمی‌معدنی و زیست‌شیمی تأثیرگذار بوده‌است. اکنون طیف‌سنجی NMR یکی از قوی‌ترین ابزارهای موجود برای شیمیدان‌ها می‌باشد و به‌طور گسترده برای آشکار نمودن جزئیات ساختاری سیستم مورد مطالعه بکار می‌رود.

علی‌رغم این پیشرفت‌ها در NMR حالت محلول، NMR حالت جامد^۱ برای مدت‌های زیادی چندان مورد توجه نبود، زیرا طیف‌های پهنی ایجاد می‌کرد و زمان آسایش اسپین- شبکه^۲ نیز طولانی بود. تفکیک جزئی و حساسیت پایین، پیشرفت این نوع NMR را کند کرده بود. در NMR حالت جامد، پیک‌های پهن نتیجه برهم‌کنش‌هایی هستند که در طیف‌های NMR حالت مایع نیز وجود دارند اما به‌ندرت مشاهده می‌شوند. سه برهم‌کنش اصلی شامل جابجایی شیمیایی آنیزوتروپی، جفت شدن‌های دوقطبی جورهسته^۳ و ناجور هسته^۴ می‌باشند. پتانسیل‌های بالا در اسپکتروسکوپی NMR حالت جامد با ظهور تکنولوژی مدرن تبدیل فوریه همراه با کامپیوترهای دیجیتالی سریع، آشکار شد. علاوه بر آن کشف پلاریزاسیون

^۱Solid State NMR

^۲Spin - Lattice Relaxation Time

^۳Homonuclear Dipolar Coupling

^۴Heteronuclear Dipolar Coupling

تقاطع^۱، تکنیک چرخش زاویه جادویی^۲ سبب شد که NMR حالت جامد در علوم بیولوژی، فیزیک و شیمی کاربرد بسیاری پیدا کند [۱-۳].

همانند طیف‌بینی نوری، هم مکانیک کلاسیک و هم مکانیک کوانتومی در بررسی پدیده‌ی رزونانس مغناطیسی هسته مفیدند. هر دو جنبه به روابط مشابهی منجر می‌شوند. مکانیک کوانتومی در نسبت‌دادن فرکانس‌های جذبی به حالت‌های انرژی هسته مفیدتر است، درحالی‌که مکانیک کلاسیک در ارائه نمایش فیزیکی فرآیند جذب و نحوه‌ی اندازه‌گیری آن کمک بیشتری می‌کند.

۱-۱-۲- توصیف کوانتومی NMR

۱-۱-۲-۱- گشتاور دوقطبی مغناطیسی

هنگامی که ذره‌ی باردار در یک مسیر بسته حرکت می‌کند، میدان مغناطیسی ایجاد می‌کند که هم‌ارز با وجود یک دوقطبی مغناطیسی در مرکز حلقه است. بنابراین الکترون‌ها و پروتون‌ها به‌واسطه بار و اسپین‌شان به‌مانند مغناطیس‌های بسیار کوچکی با دوقطبی‌های جای گرفته در مرکز حرکت آن‌ها رفتار می‌کنند.

در هسته‌هایی که اسپین $\frac{1}{2}$ دارند، بار مثبت به‌گونه‌ای متقارن در هسته پخش شده است به‌طوری‌که می‌توان این هسته‌ها را به‌صورت کره‌هایی با توزیع یکنواخت بار در نظر گرفت. هنگامی که این بار یکنواخت به چرخش درآید، یک میدان مغناطیسی پدید می‌آورد و چون بار متقارن است تنها یک دوقطبی ساده مغناطیسی پدید می‌آید. گشتاور مغناطیسی μ حاصل در جهت محور اسپین قرار می‌گیرد و متناسب با اندازه حرکت زاویه‌ای p است. بنابراین:

^۱Cross Polarization

^۲Magic Angle Spining

$$\mu = \gamma p \quad (1-1)$$

$$p = \hbar I \quad (2-1)$$

که در آن I عدد کوانتومی اسپین هسته است. در نتیجه

$$\mu = \gamma \hbar I \quad (3-1)$$

ثابت تناسب γ ، نسبت ژیرومغناطیسی^۱ است و مقدار آن برای هر هسته معین و متفاوت است.

واحد آن در سیستم SI برابر رادیان برتسلا برثانیه می باشد [۴].

۱-۱-۲-۲- اثر زیمن^۲

بزرگترین برهمکنش در رزونانس مغناطیسی هسته، برهمکنش زیمن می باشد که

برهمکنش بین گشتاور مغناطیسی هسته با میدان مغناطیسی خارجی را توصیف می کند. اگر

میدان اعمال شده در جهت Z در نظر گرفته شود، هامیلتونی چنین برهمکنشی با معادله زیر

بیان می شود:

$$\hat{H}_Z = -B_0 \hat{\mu} \quad (4-1)$$

با جایگذاری رابطه (۳-۱) در (۴-۱) می توان عملگر $\hat{\mu}$ را به صورت زیر به عملگر اسپین هسته ربط داد:

$$\hat{H}_Z = -\gamma \hbar B_0 \hat{I}_Z \quad (5-1)$$

بنابراین برهمکنش زیمن برای هسته های با اسپین بزرگتر از صفر رخ می دهد و در اثر این

برهمکنش همترازی سطوح انرژی هسته از بین می رود و $2I+1$ سطح انرژی ایجاد می گردد. این

برهمکنش با قدرت میدان مغناطیسی به کار رفته رابطه مستقیم و خطی دارد که انگیزه ی کاربرد

میدان مغناطیسی بزرگتر در این طیف سنجی را نشان می دهد. با به کار بردن میدان مغناطیسی

^۱Magnetogyric Ratio

^۲Zeeman Effect

بزرگ‌تر فاصله سطوح انرژی افزایش می‌یابد و منجر به اختلاف جمعیت بزرگ‌تری می‌گردد و در نتیجه نسبت سیگنال به نویز افزایش می‌یابد [۵].

۱-۱-۲-۳- ترازهای انرژی در میدان مغناطیسی

ویژه توابع عملگر \hat{H} ، توابع موجی هستند که تمام حالت‌های ممکن برای سیستم اسپینی را در حضور میدان B_0 توصیف می‌کنند. از آن جایی که در معادله (۵-۱)، \hat{H} متناسب با عملگر \hat{I}_z است، ویژه توابع عملگر \hat{H} ، ویژه توابع \hat{I}_z نیز هستند که در نمایش براکتی به صورت $|I, m\rangle$ و یا به شکل $\Psi_{I,m}$ نشان داده می‌شوند. برای یک هسته با عدد کوانتومی I تعداد حالت‌های اسپین مجاز کوانتایی بوده و با عدد کوانتومی m نشان داده می‌شود که $2I+1$ مقدار $(-I, I-1, \dots, I)$ را دربرمی‌گیرد. ویژه مقادیر عملگر \hat{H} انرژی مربوط به حالت‌های مختلف اسپینی هسته است. این ویژه مقادیر از اعمال عملگر \hat{H} روی توابع موج اسپینی به دست می‌آید:

$$\hat{H}|I, m\rangle = E_{I,m}|I, m\rangle \quad (۶-۱)$$

که $E_{I,m}$ انرژی ویژه حالت $|I, m\rangle$ است. با جایگزینی عبارت \hat{H} در این معادله داریم:

$$\hat{H}|I, m\rangle = -(\gamma\hbar B_0)\hat{I}_z|I, m\rangle = -(\gamma\hbar B_0)m|I, m\rangle \quad (۷-۱)$$

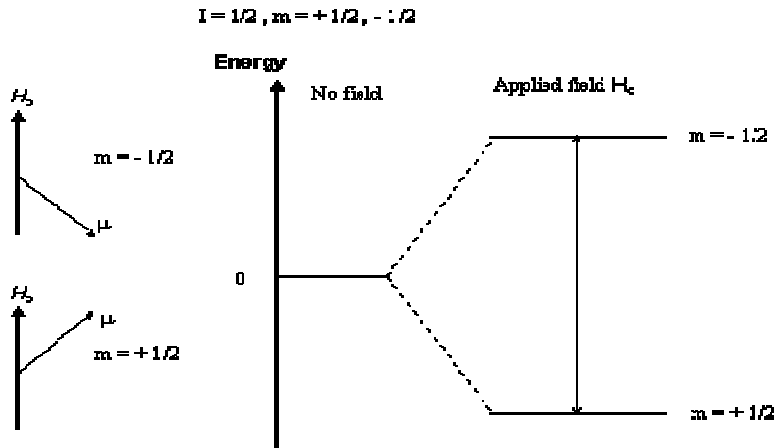
از آن جایی که $|I, m\rangle$ ویژه تابع \hat{I}_z با ویژه مقدار m است، یعنی

$$\hat{I}_z|I, m\rangle = m|I, m\rangle \quad (۸-۱)$$

انرژی ویژه حالت‌های حاصله به صورت زیر به دست می‌آید:

$$E_{I,m} = -\gamma\hbar B_0 m \quad (۹-۱)$$

به این ویژه حالت‌ها، حالت‌های اسپینی یا زمین گویند.



شکل ۱-۱- گشتاورهای مغناطیسی و ترازهای انرژی برای هسته ای با عدد کوانتومی اسپین $\frac{1}{2}$ [۳]

همان گونه که در شکل (۱-۱) نشان داده شده است، وقتی هسته ای با عدد کوانتومی اسپین $\frac{1}{2}$ در داخل یک میدان مغناطیسی خارجی B_0 قرار گیرد، گشتاور مغناطیسی آن نسبت به میدان بسته به حالت کوانتومی مغناطیسی اش، در یکی از دو جهت ممکن قرار می گیرد. انرژی پتانسیل هسته برای حالت پایین تر ($m = +\frac{1}{2}$) عبارت است از:

$$E_{1/2, 1/2} = -\frac{\gamma \hbar B_0}{4\pi} \quad (10-1)$$

و برای حالت $m = -\frac{1}{2}$

$$E_{1/2, 1/2} = \frac{\gamma \hbar B_0}{4\pi} \quad (11-1)$$

در نتیجه اختلاف انرژی ΔE بین دو حالت عبارت است از:

$$\Delta E = \frac{\gamma \hbar}{4\pi} B_0 - \left(-\frac{\gamma \hbar}{4\pi} B_0\right) = \frac{\gamma \hbar}{2\pi} B_0 \quad (12-1)$$

بنابراین اختلاف انرژی تابع قدرت میدان مغناطیسی اعمال شده (B_0) است. هر قدر میدان مغناطیسی اعمال شده افزایش یابد، اختلاف انرژی بین دو حالت اسپین افزایش پیدا می کند. از سوی دیگر اختلاف انرژی بستگی به نوع هسته (γ) نیز دارد.

انتقال بین حالت‌های انرژی، مانند انواع دیگر طیف‌بینی، می‌توانند با جذب یا نشر تابش الکترومغناطیسی با فرکانس ν_0 (متناظر با انرژی ΔE) صورت گیرند. جذب انرژی یک فرآیند کوانتایی بوده و انرژی جذب شده برابر اختلاف انرژی بین دو حالت موجود است. بنابراین، با قراردادن $h\nu_0 = \Delta E$ در رابطه (۱۲-۱)، فرکانس تابش لازم برای انجام انتقال به صورت رابطه‌ی زیر حاصل می‌شود [۶-۸].

$$\nu_0 = \frac{\gamma B_0}{2\pi} \quad (۱۳-۱)$$

۱-۲-۴- توزیع ذرات بین حالت‌های کوانتومی مغناطیسی

در غیاب میدان مغناطیسی، انرژی حالت‌های کوانتومی مغناطیسی یکسان است. در نتیجه، مجموعه بزرگی از پروتون‌ها حاوی تعداد مساوی از هسته‌های با اعداد کوانتومی مغناطیسی $+\frac{1}{2}$ و $-\frac{1}{2}$ خواهد بود. با قرارگرفتن در میدان مغناطیسی، هسته‌ها به گونه‌ای جهت‌گیری می‌کنند که تراز انرژی پایین‌تر ($m = +\frac{1}{2}$) غالب باشد. محاسبه‌ی میزان این غلبه از رابطه‌ی بولتسمان به دست می‌آید:

$$\frac{N_j}{N_0} = \exp\left(\frac{-\Delta E}{kT}\right) \quad (۱۴-۱)$$

که در آن N_j تعداد پروتون‌ها در حالت انرژی بالاتر ($m = -\frac{1}{2}$)، N_0 تعداد در حالت انرژی پایین‌تر ($m = +\frac{1}{2}$)، k ثابت بولتسمان^۱ ($1/38 \times 10^{-23} JK^{-1}$)، T دمای مطلق است، و ΔE با رابطه (۱۲-۱) تعریف شده است. قراردادن رابطه‌ی (۱۲-۱) در رابطه‌ی (۱۴-۱) می‌دهد:

$$\frac{N_j}{N_0} = \exp\left(\frac{-\gamma h B_0}{2\pi k T}\right) \quad (۱۵-۱)$$

^۱Boltzmann Constant