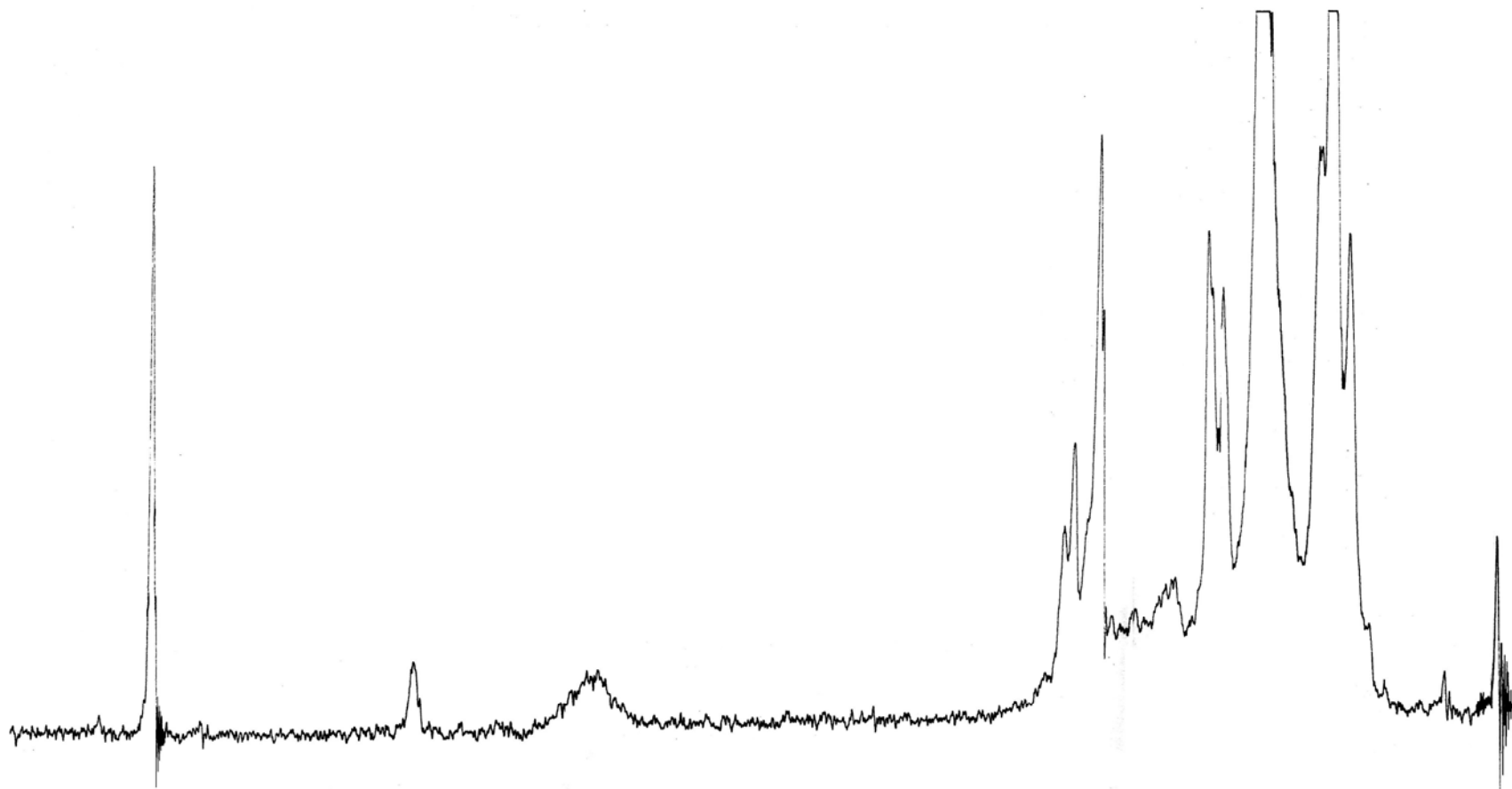
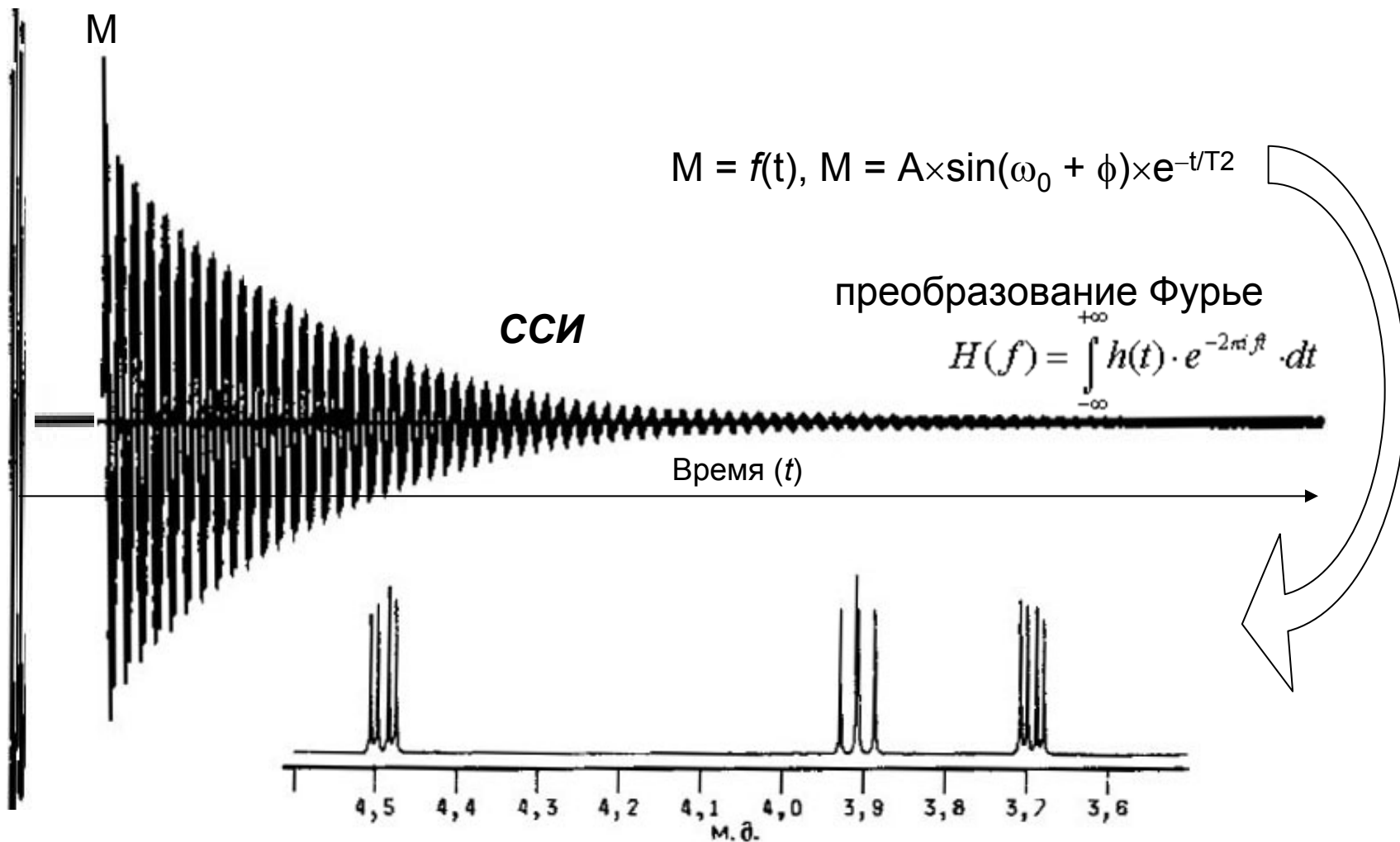


Основы импульсной спектроскопии ЯМР

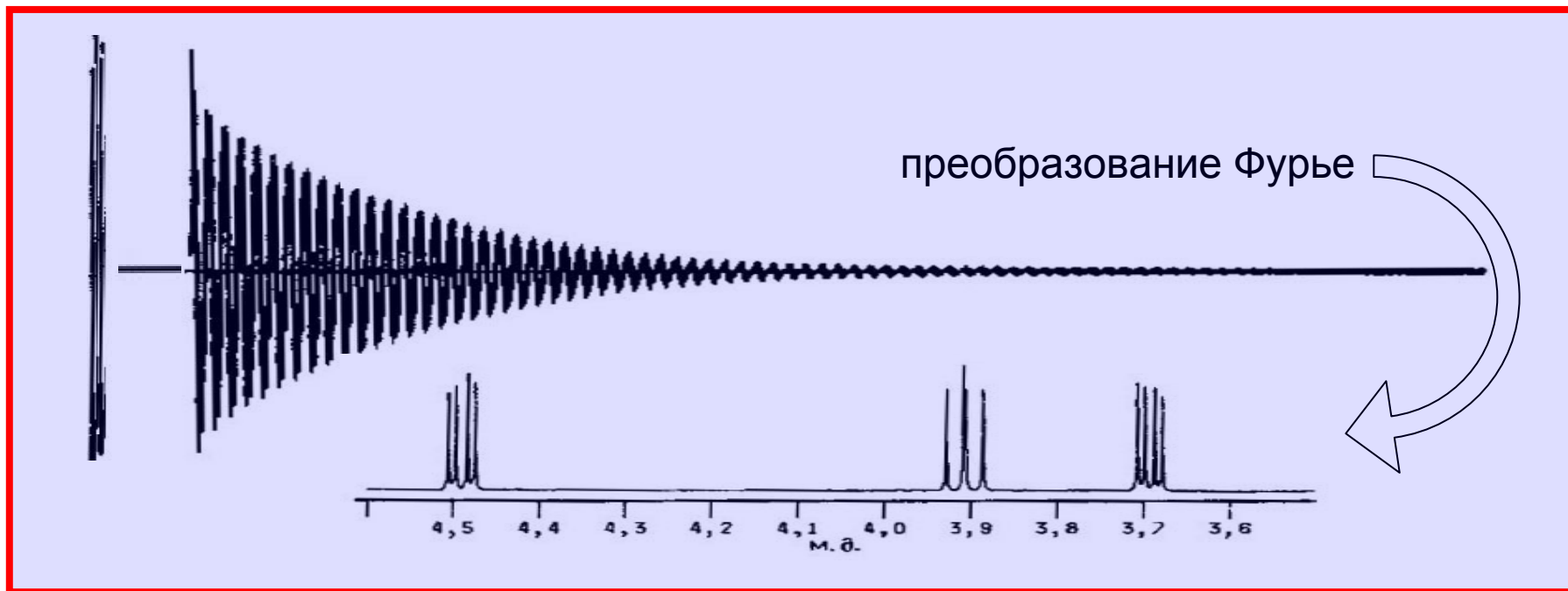
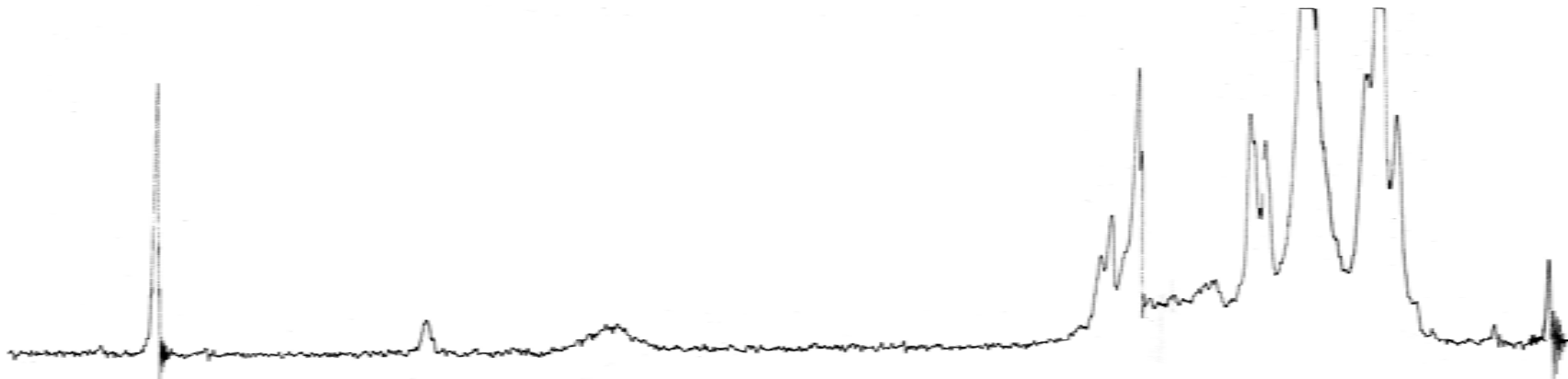
Регистрация спектра ЯМР режиме непрерывной развёртки



Регистрация спектра ЯМР в импульсном режиме

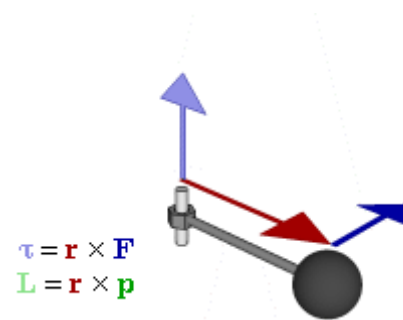


Регистрация спектров ЯМР в режиме непрерывной развёртки и в импульсном режиме



Момент импульса

Момент импульса (кинетический момент, угловой момент, момент количества движения) характеризует количество вращательного движения. Величина, зависящая от того, сколько массы вращается, как она распределена относительно оси вращения и с какой скоростью происходит вращение.



Момент импульса \mathbf{L} частицы определяется векторным произведением ее радиус-вектора и импульса:
 $\mathbf{L} = \mathbf{r} \times \mathbf{p}$, где \mathbf{r} — радиус-вектор частицы, а \mathbf{p} — импульс частицы.

Момент импульса объектов микромира

собственный момент импульса элементарных частиц (и ядер атомов) - **спин** (от англ. *spin*)

спин имеет квантовую природу и измеряется в единицах \hbar (*постоянная Дирака* или *приведённая постоянная Планка*) и равен $\hbar J$, где J — квантовое спиновое число — $0, \frac{1}{2}, 1, \frac{3}{2}, 2 \dots$

квантовые свойства **спина**:

проекция спина частицы на выбранное направление (ось) может принимать только дискретные значения:

при $J = 0$: проекция спина 0

при $J = \frac{1}{2}$: проекции спина $-\frac{1}{2}\hbar$ и $+\frac{1}{2}\hbar$

при $J = 1$: проекции спина $-\hbar, 0$ и $+\hbar$

...

Магнитный момент объектов микромира

Вращение заряда порождает магнитный момент.

Магнитный момент частицы (и ядер атомов) определяется как

$$\mu = \gamma \times P$$

где γ - гиромагнитное отношение, P – момент импульса (спин)

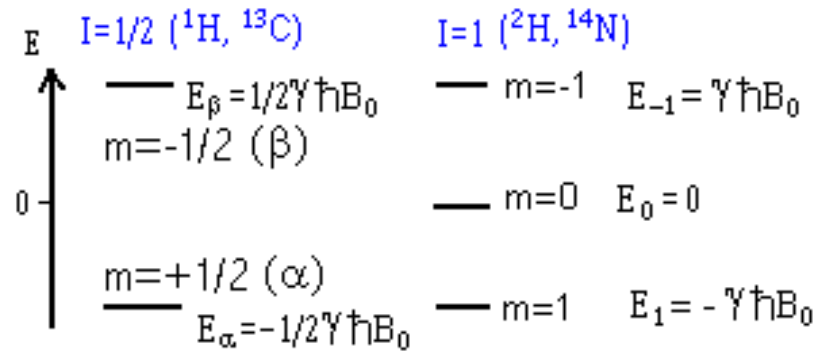
гиромагнитные отношения для некоторых ядер:

^1H :	$\gamma = 26.7519 \times 10^{-7} \text{ рад} \times \text{Т}^{-1} \times \text{сек}^{-1}$
^{13}C :	$\gamma = 6.7283$
^{14}N :	$\gamma = 1.9338$
^{15}N :	$\gamma = -2.712$
^{19}F :	$\gamma = 25.181$
^{31}P :	$\gamma = 10.841$

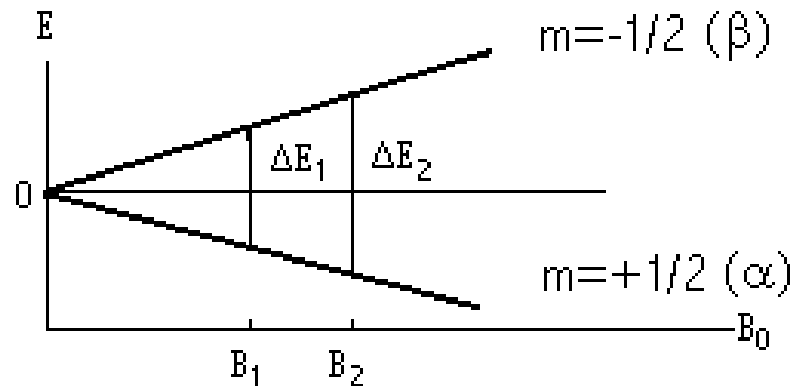
Магнитный диполь в постоянном магнитном поле

Магнитный диполь, попадая в магнитное поле с плотностью потока (магнитной индукцией) B_0 , обладает энергией $E = -\mu \times B_0$.

Проекции на ось Z :



Различие в энергиях между двумя соседними энергетическими уровнями составляет $\Delta E = \gamma \hbar B_0$ и зависит, таким образом, от плотности магнитного потока



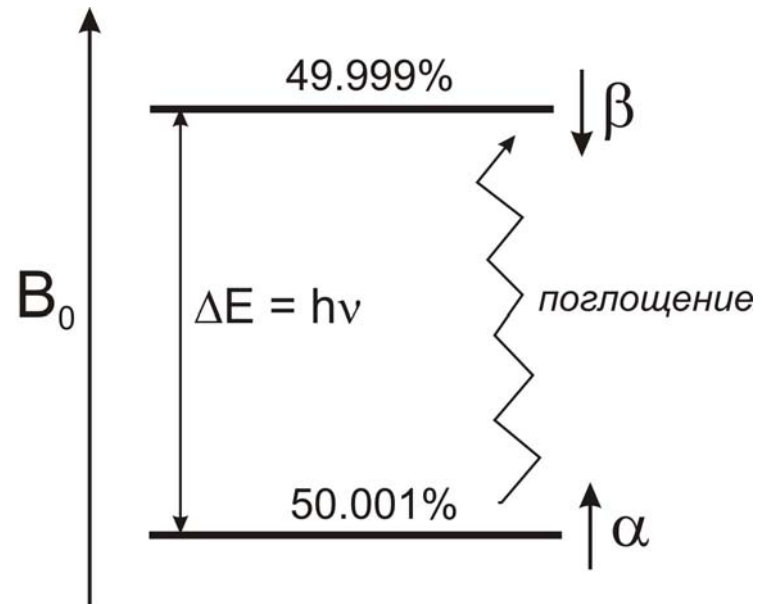
Магнитный диполь в постоянном магнитном поле: заселенность уровней и условия резонанса

При большом количестве ядер (в макроскопическом образце) в состоянии равновесия ядра распределяются по энергетическим уровням в соответствии со статистикой Больцмана, и соотношение заселенностей верхнего (N_β) и нижнего (N_α) энергетических уровней можно рассчитать по формуле:

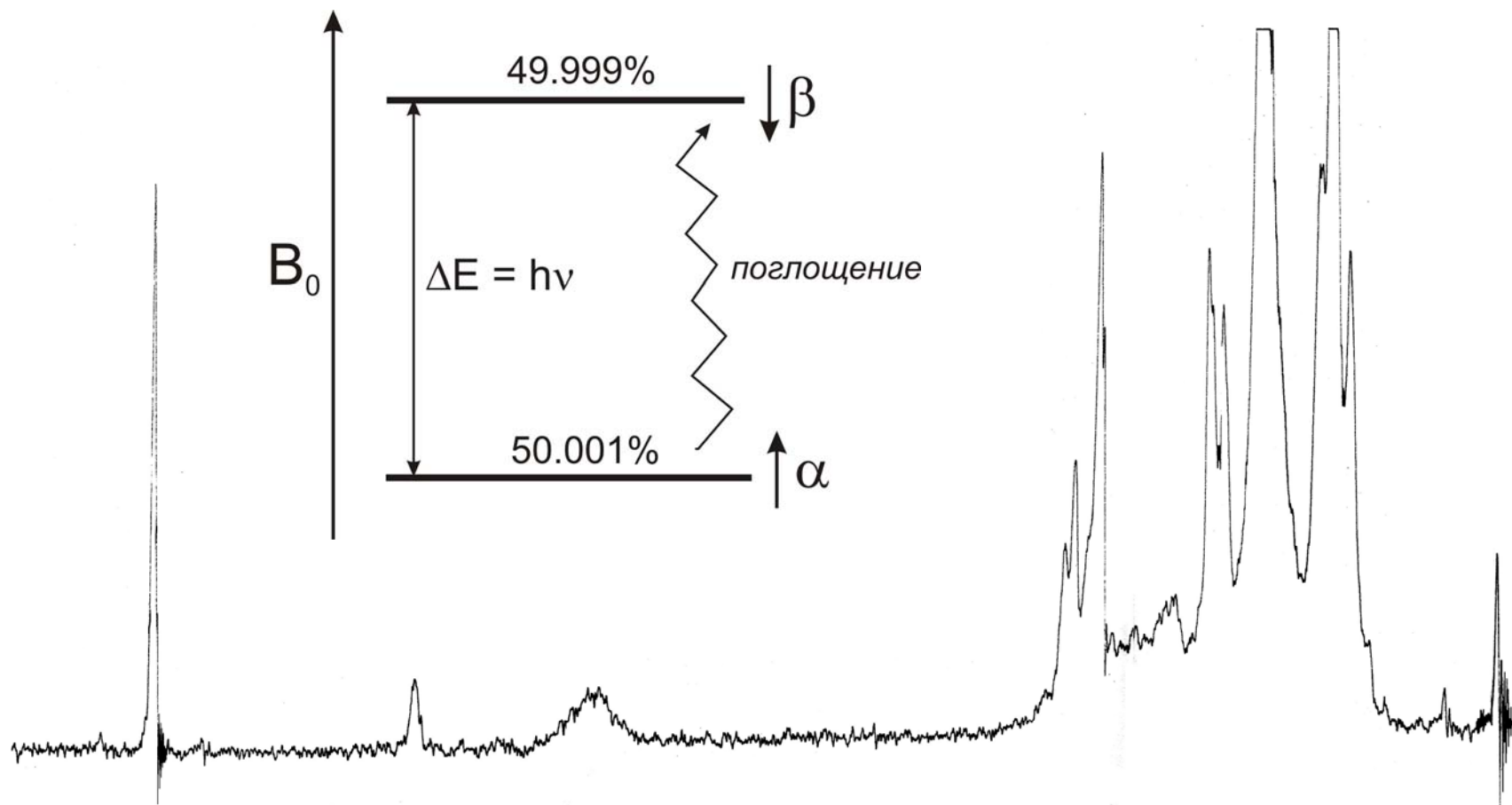
$$N_\beta/N_\alpha = \exp(-\Delta E/k_b T)$$

Для ^1H при $B_0 = 7.05 \text{ Т}$ (300 МГц):

$$N_\alpha = 50.001\% \quad N_\beta = 49.999\%$$

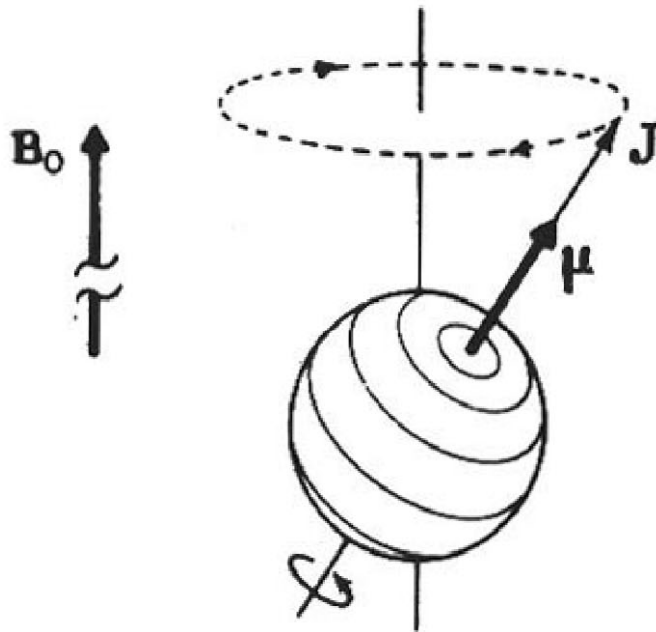


Регистрация спектра ЯМР в режиме непрерывной развёртки



Магнитный диполь

В постоянном магнитном поле: прецессия

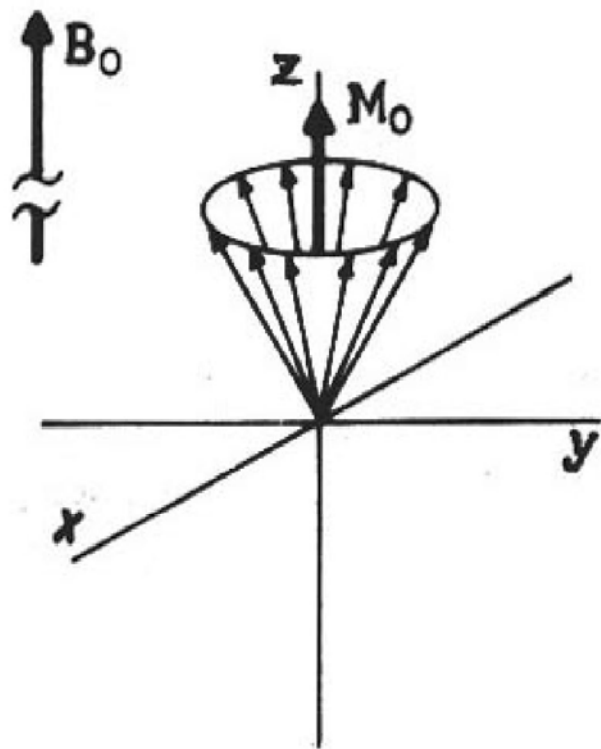


Вращающийся заряд с угловым моментом J создает магнитный момент μ .

В магнитном поле его ось вращения будет прецессировать вокруг направления поля как гироскоп.

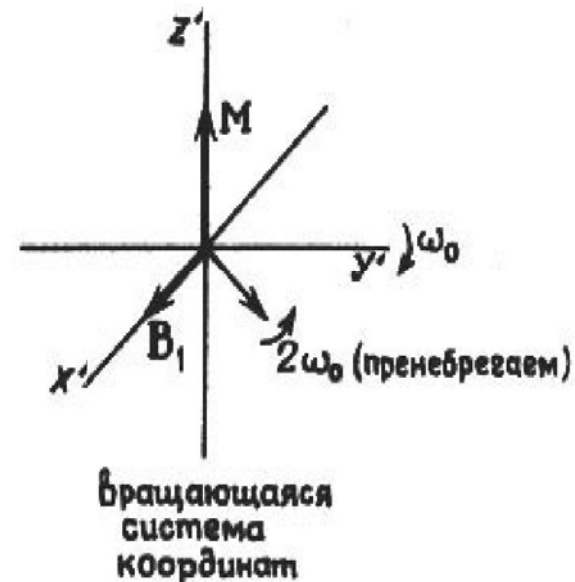
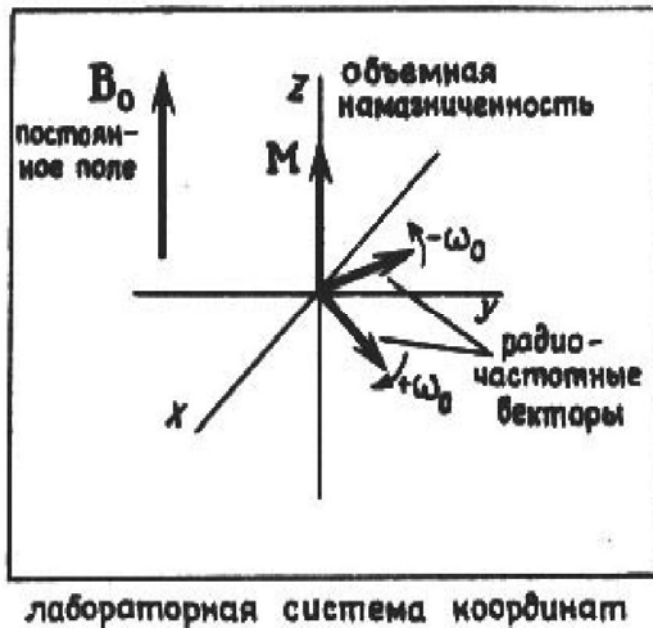
- Частота прецессии – Ларморова частота (=частота ЯМР поглощения ω)
- Угол наклона $\phi = 54^\circ 44'$ (для ядер со спиновым квантовым числом $1/2$)
- Направление вращения различается для ядер с разным знаком гиромагнитного отношения

Магнитный диполь в постоянном магнитном поле: объёмная намагниченность образца



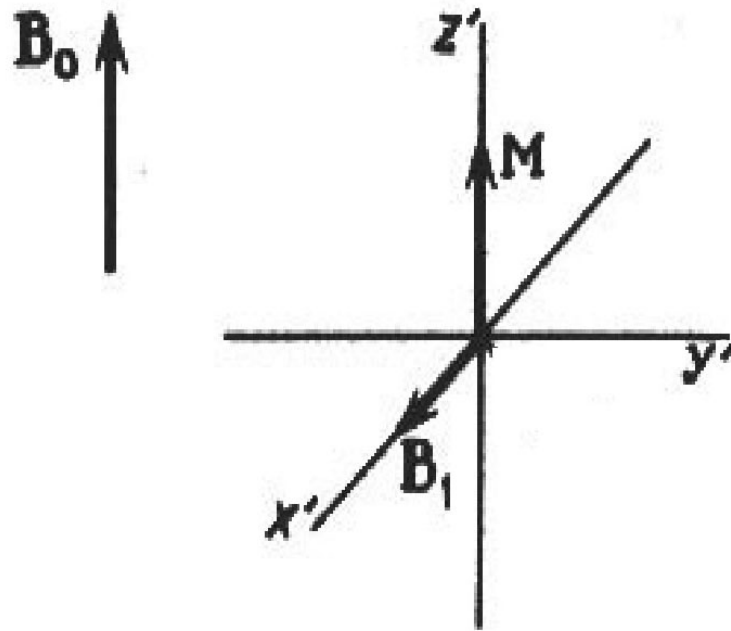
При большом количестве магнитных моментов возникает избыточная намагниченность, направленная вдоль оси z . В этом направлении образец оказывается намагниченным.

Переход от лабораторной к вращающейся системе координат



1. Дополнительное переменное радиочастотное поле B_1 (напряженностью в несколько тысяч раз меньше постоянного) перпендикулярно постоянному с осью в плоскости X-Y (лабораторная система)
2. Вращающая система координат – вращение в том же направлении и с той же частотой, что и прецессия ядра

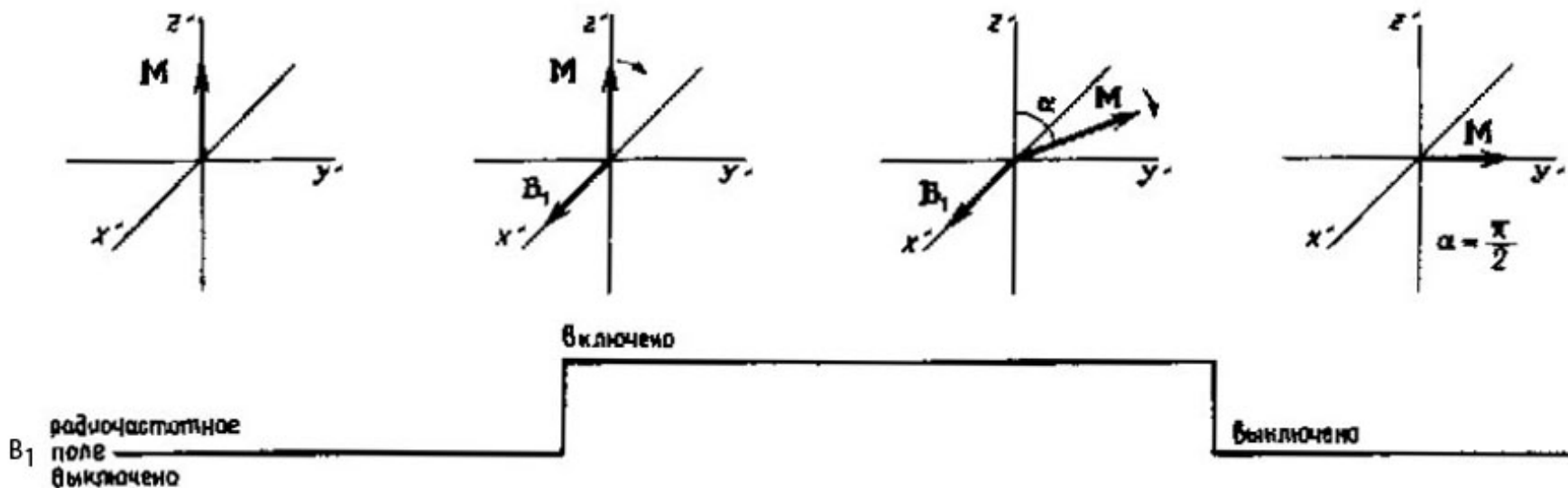
Объёмная намагниченность образца и дополнительное радиочастотное поле



Типичная ориентация полей в эксперименте ЯМР:

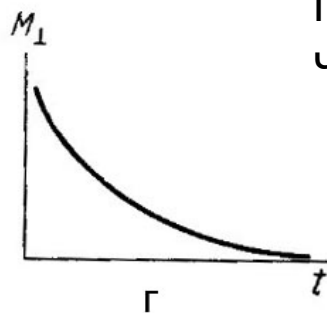
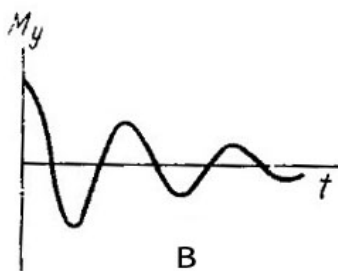
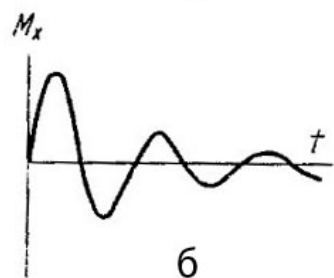
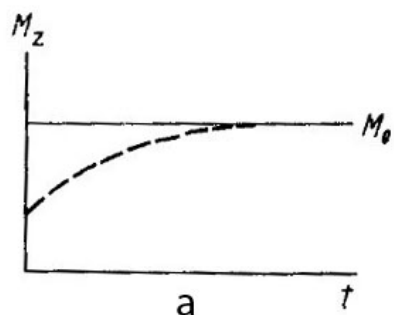
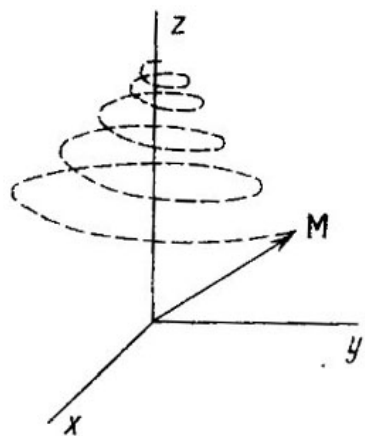
1. Вектор объемной намагниченности и вектор постоянного магнитного поля B_0 направлены вдоль оси Z'
2. Дополнительное переменное радиочастотное поле B_1 (напряженностью в несколько тысяч раз меньше постоянного) перпендикулярно постоянному и направлено вдоль оси X'

Дополнительный радиочастотный импульс (вращающаяся система координат)



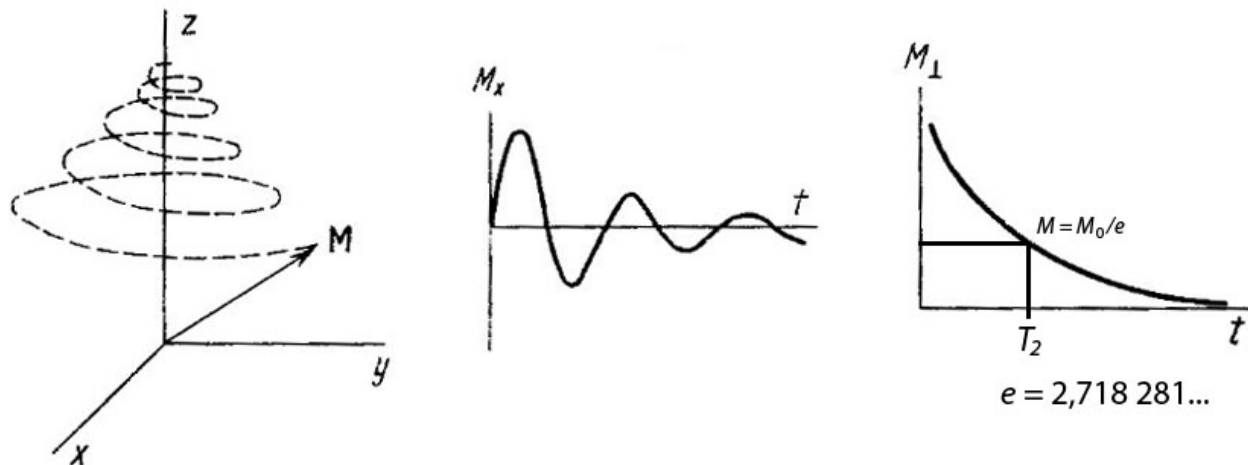
При включении дополнительного радиочастотного поля \mathbf{B}_1 вектор намагниченности \mathbf{M} начинает вращаться с Ларморовой частотой около оси X' против часовой стрелки. Угол поворота α пропорционален длительности воздействия поля \mathbf{B}_1

После импульса



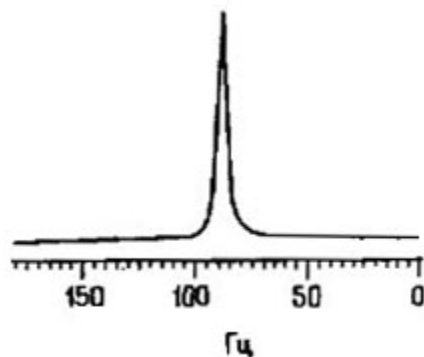
а: Z-намагниченность
б: X- намагниченность
в: Y- намагниченность
г: суммарная намагниченность в плоскости XY

Спад свободной индукции и его преобразование



$$M = A \times \sin(\omega_0 t + \phi) \times e^{-t/T_2}$$

Фурье-преобразование: преобразование функции $I(t) \rightarrow I(\omega)$



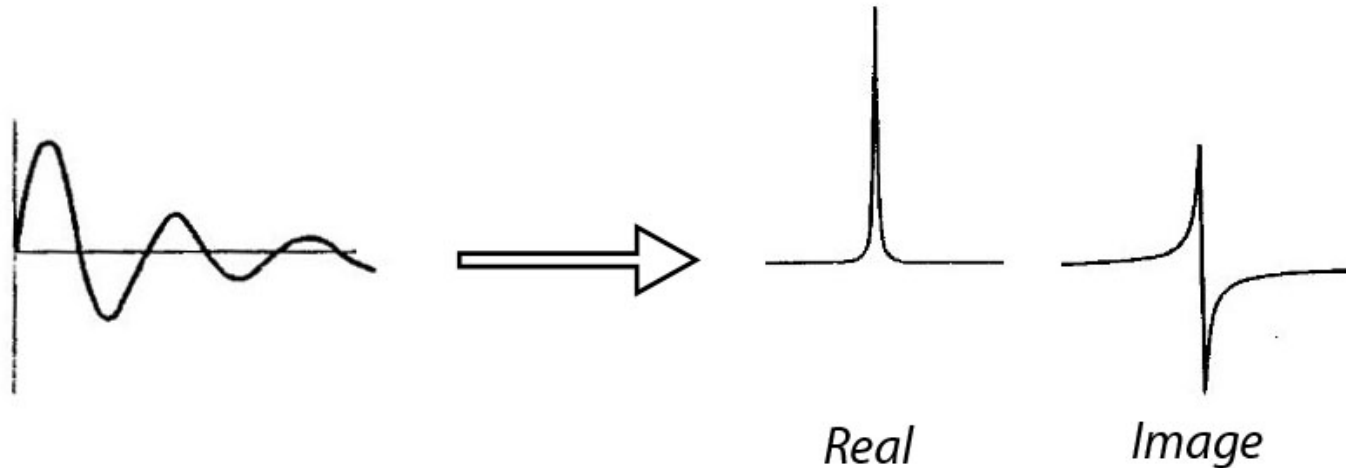
Фурье-преобразование $I(t) \rightarrow I(\omega)$ (одиночная линия)

$$f(\omega) = \int_{-\infty}^{+\infty} f(t) e^{i\omega t} dt \quad f(\omega) - \text{частотное и } f(t) \text{ временное представления спектра}$$

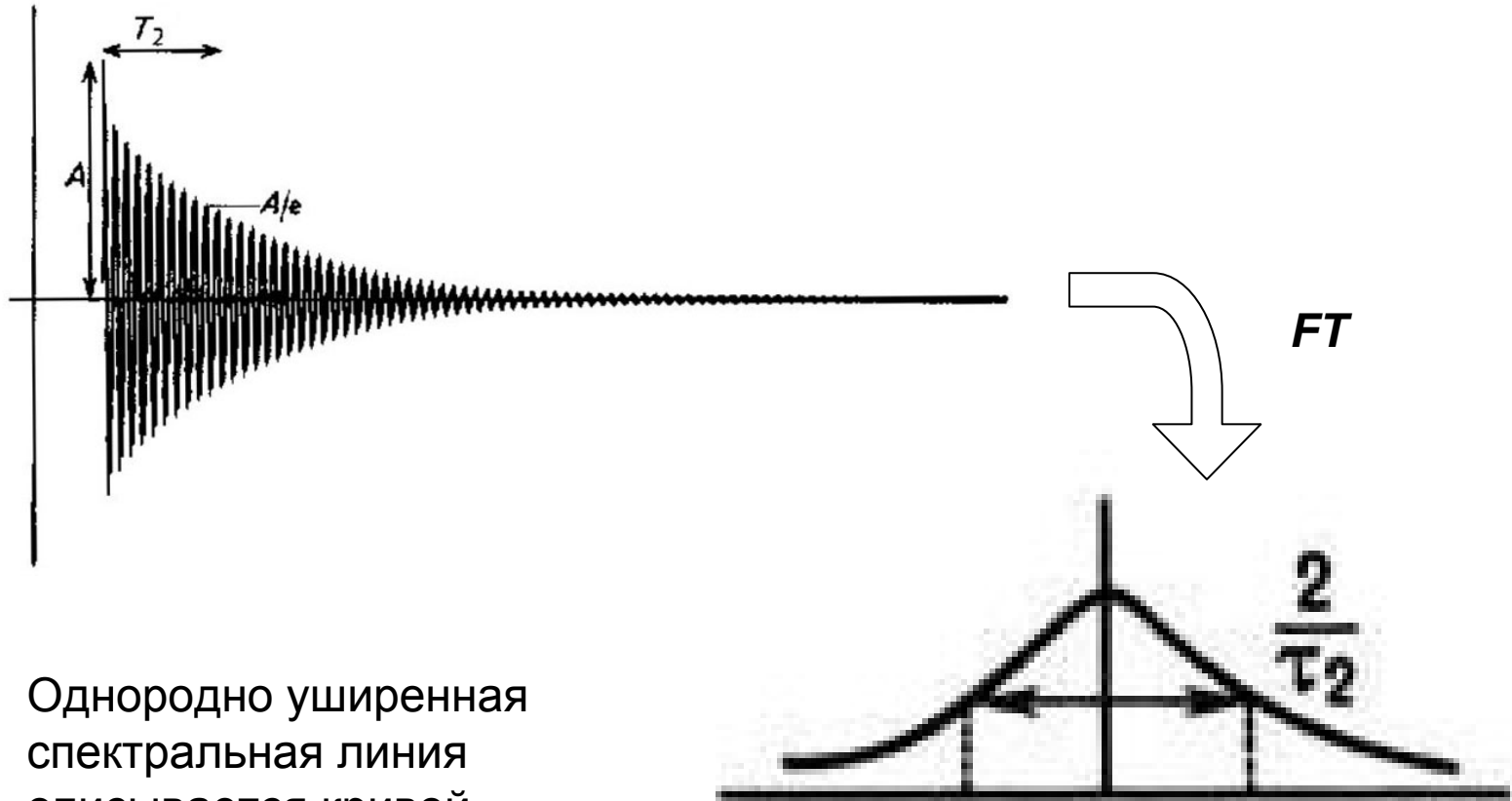
$$e^{i\omega t} = \cos(\omega t) + i \sin(\omega t)$$

$$\text{Re}[f(\omega)] = \int_{-\infty}^{+\infty} f(t) \cos(\omega t) dt \quad \text{Реальная часть спектра (сигнал поглощения)}$$

$$\text{Im}[f(\omega)] = \int_{-\infty}^{+\infty} f(t) \sin(\omega t) dt \quad \text{Мнимая часть спектра (сигнал дисперсии)}$$



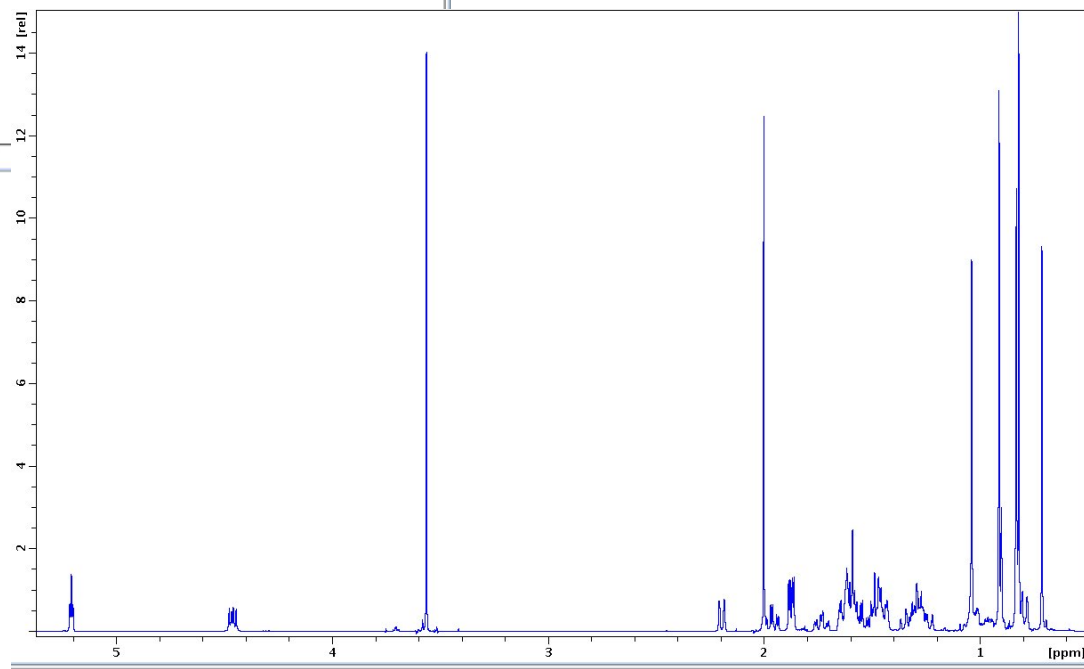
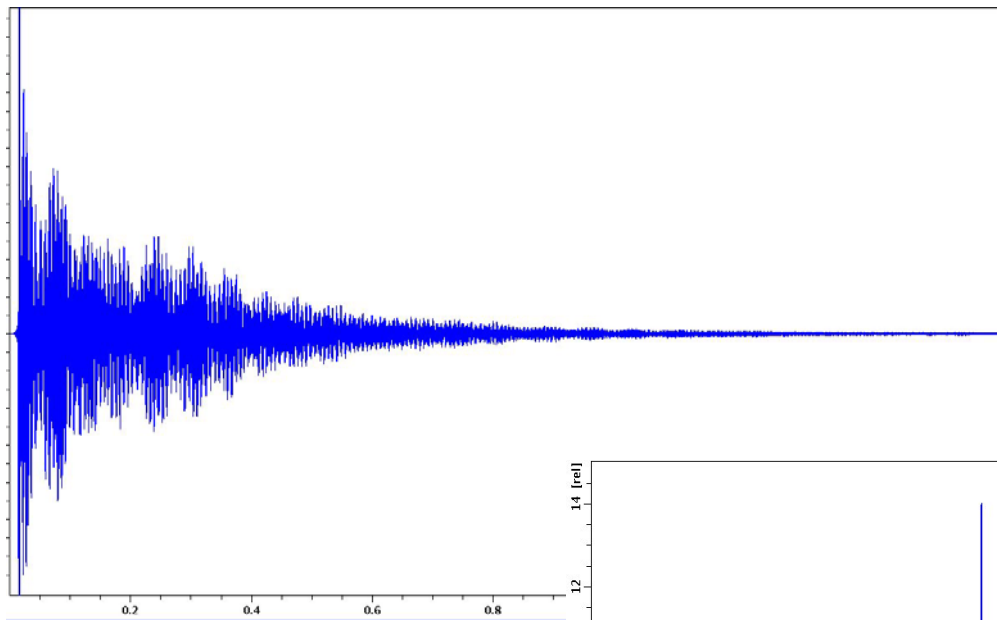
Форма линии после Фурье-преобразования



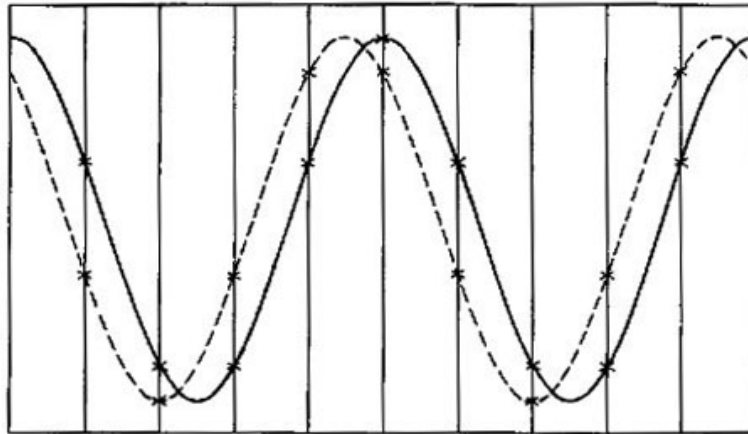
Однородно уширенная спектральная линия описывается кривой Лоренца, характеризующей затухающие колебания осциллятора:

$$f(\nu) = \frac{2\tau_2}{1 + 4\pi^2(\nu - \nu_0)^2\tau_2^2} = \frac{1}{\pi} \frac{\Delta\nu}{(\Delta\nu)^2 + (\nu - \nu_0)^2}$$

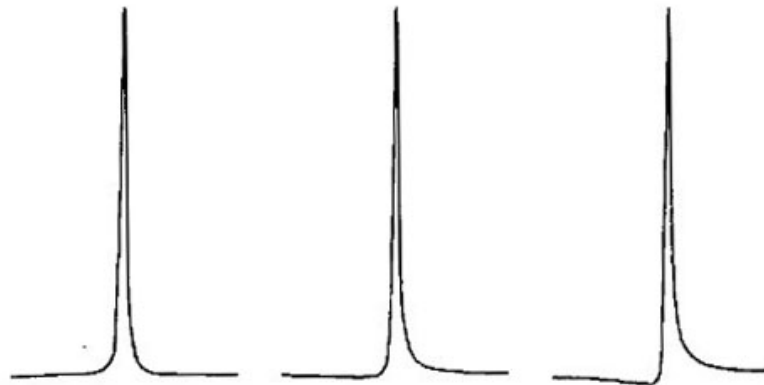
Фурье-преобразование $I(t) \rightarrow I(\omega)$



Дефект фазы

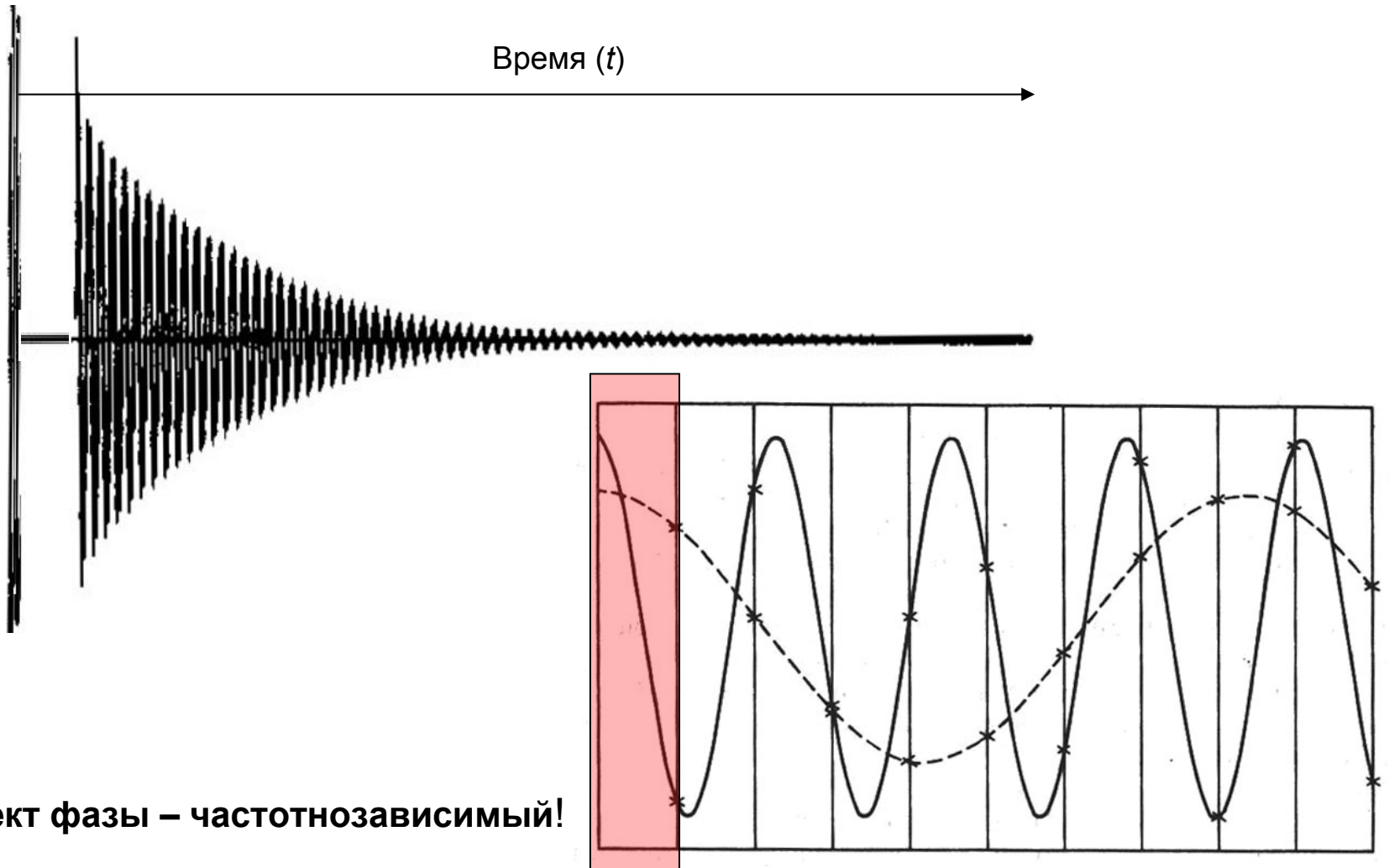


Два колебания с равными частотой и амплитудой могут различаться по фазе (в данном случае на $\pi/5$ рад).

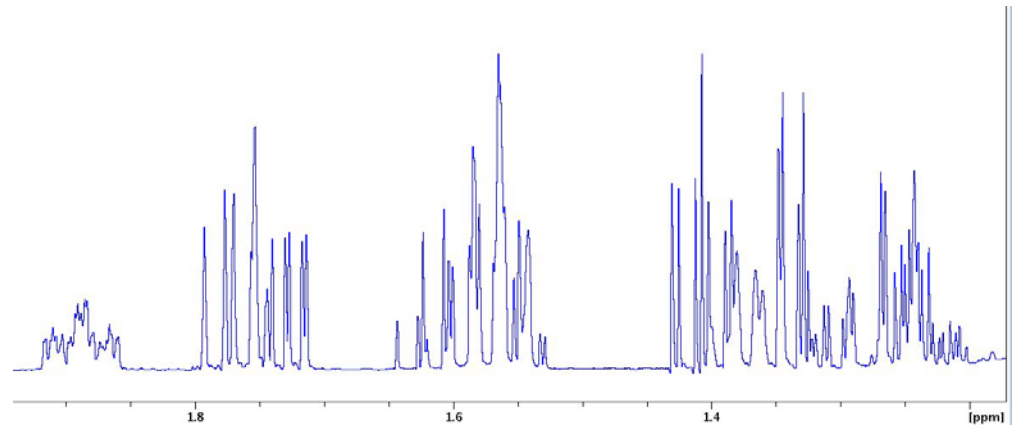
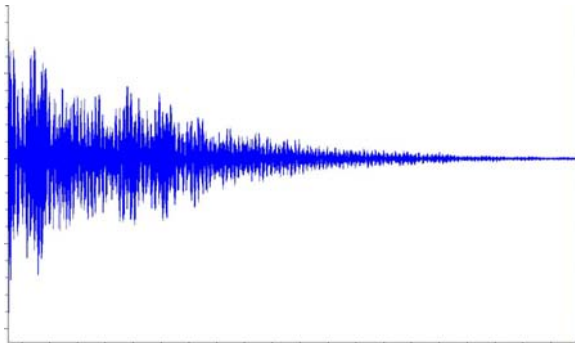
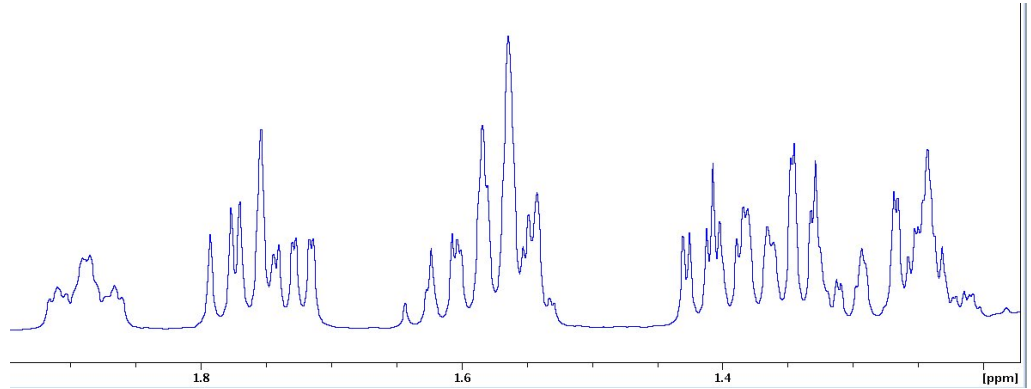
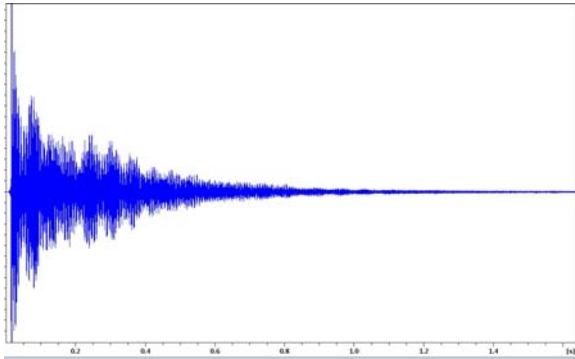


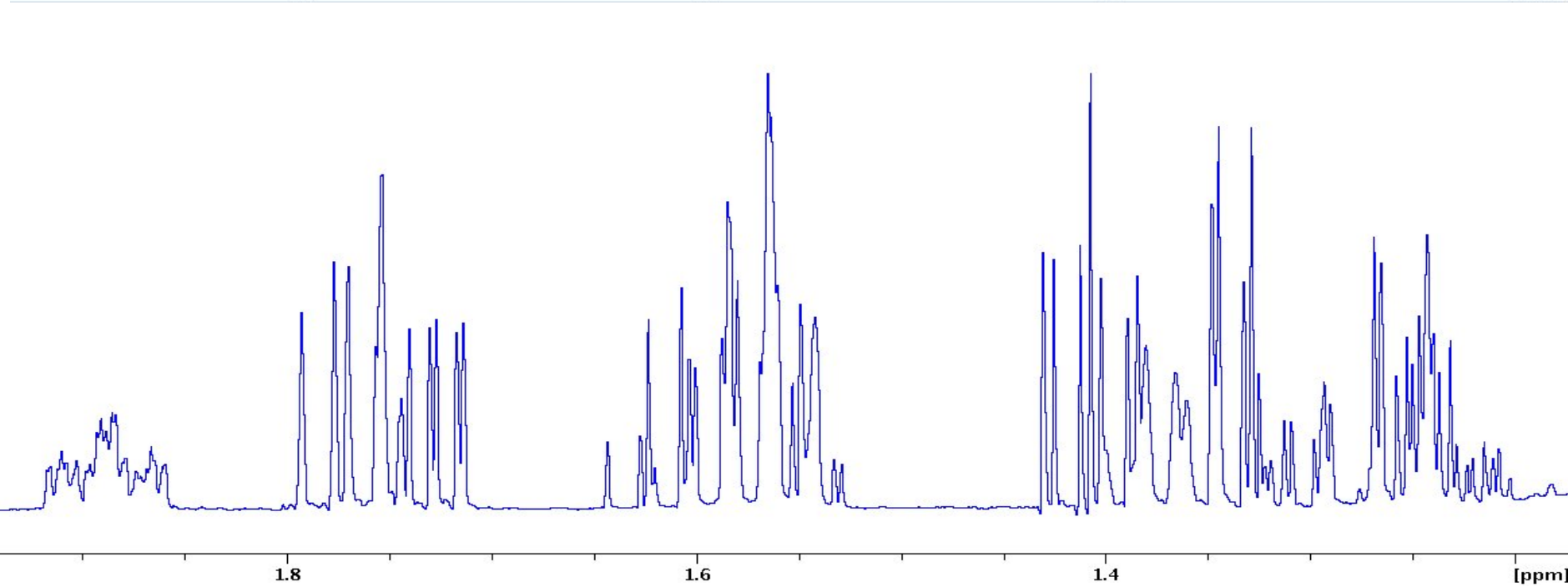
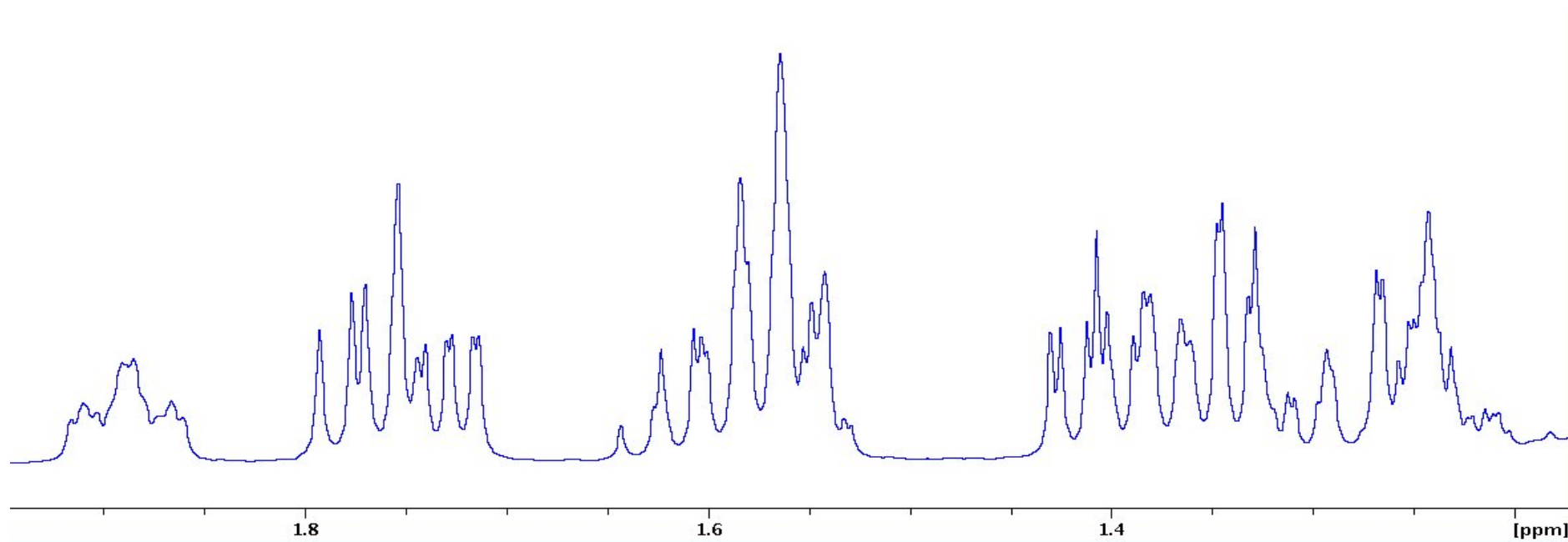
При изменении фазы сигнала во временном представлении (здесь шагами в 10°) в частотном спектре к сигналу поглощения присплавается сигнал дисперсии, что приводит к изменениям формы линии.

Причина появления дефекта фазы



сужение/уширение линий





Точечное разрешение

