

УНИВЕРСИТЕТ ИТМО

# Квантовая радиофизика

Лекция 13

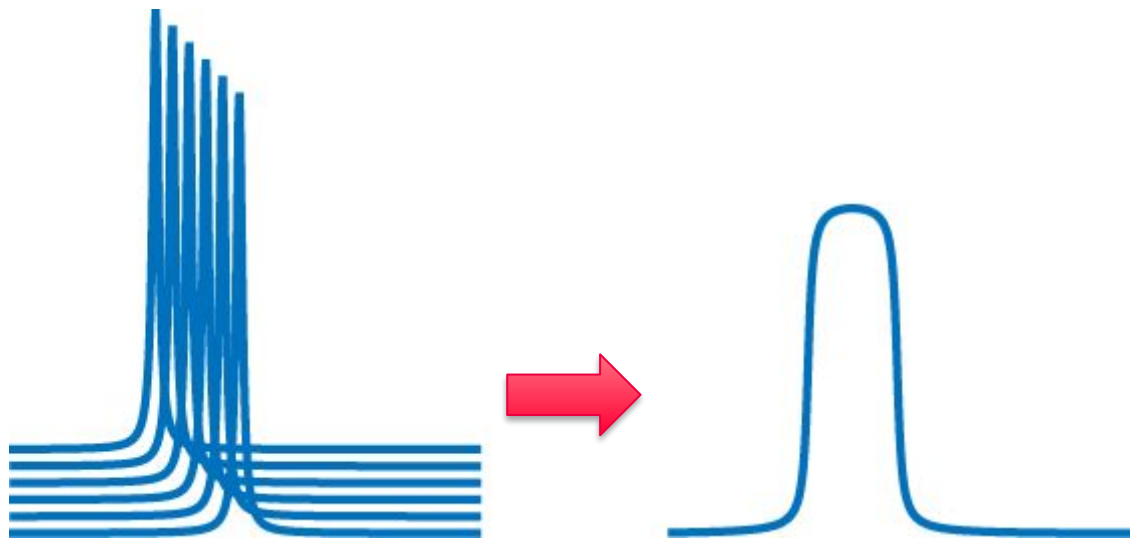
Санкт-Петербург, 2017

# Повышение информативности и спектра

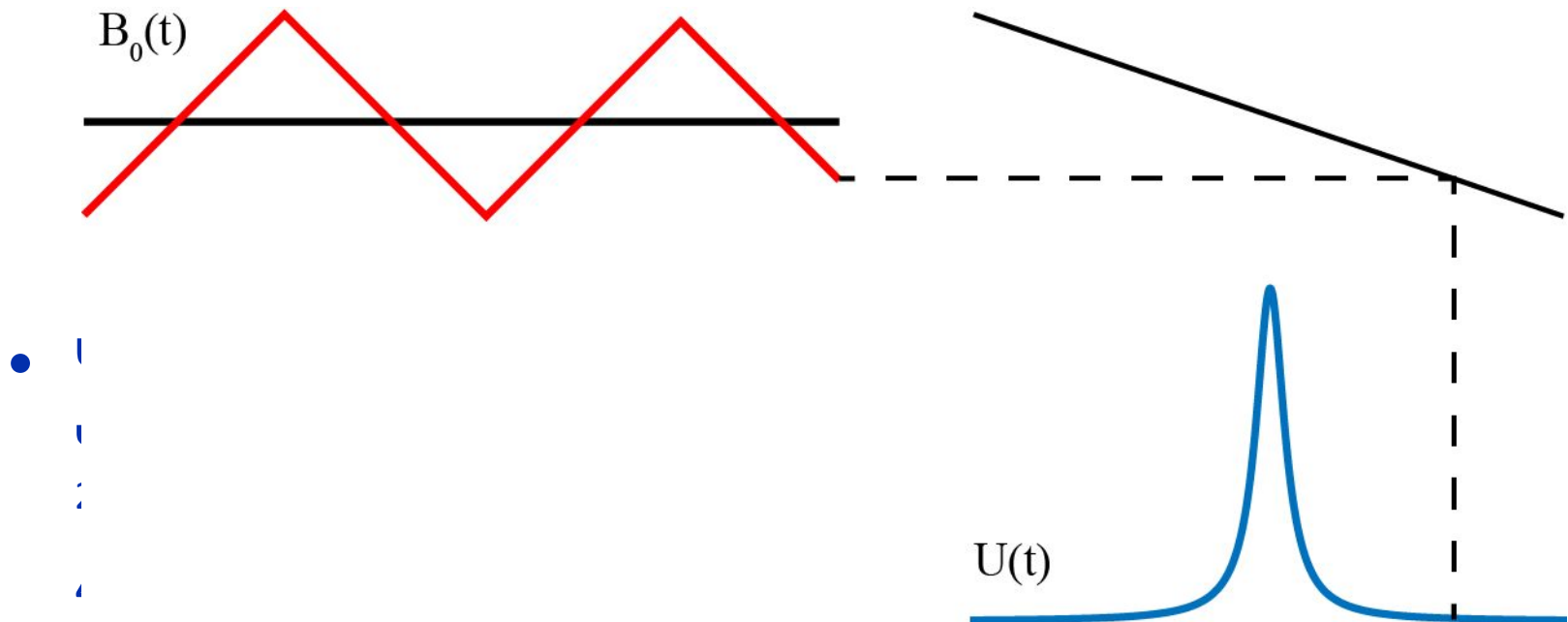


## Дрейф поля в ходе эксперимента

- Спектрометры (на всех типах магнитов) подвержены дрейфу частоты с течением времени
- Сдвиг частоты в ходе длительного эксперимента приводит к искажению спектра



## Постоянное наблюдение сигнала ЯМР

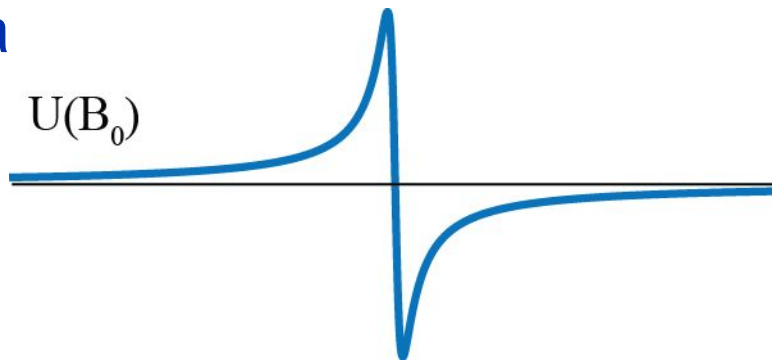


- $\vdots$
- $\vdots$
- $\vdots$
- Настройка однородности поля и параметров сигнала



## Стабилизация поля (field-frequency lock)

- Наблюдение сигнала дисперсии на резонансной частоте



- Требуется точная настройка фазы, амплитуды и отсутствие постоянной составляющей в приёмном тракте



## Спин-локинг

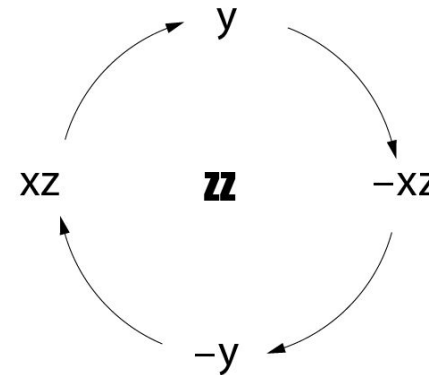
- Непрерывное облучение спиновой системы РЧ полем с фиксированной фазой (неподвижной в вращающейся системе координат)
- Применяется в многоимпульсной спектроскопии, например, для подавления сигналов от растворителя
- Применяется для наблюдения времен релаксации во вращающейся системе координат



# Подавление сигнала методом спин-локинга

- Система с растворителем (не связанным с другими спинами) и растворенным веществом со скалярными взаимодействиями
- Растворитель может не создавать противофазных состояний

$$A_z > 90_x^A > \tau > 180_x^{AS} > \tau$$



- Растворитель:  $I_y$
- Исследуемое вещество:  $I_x S_z$



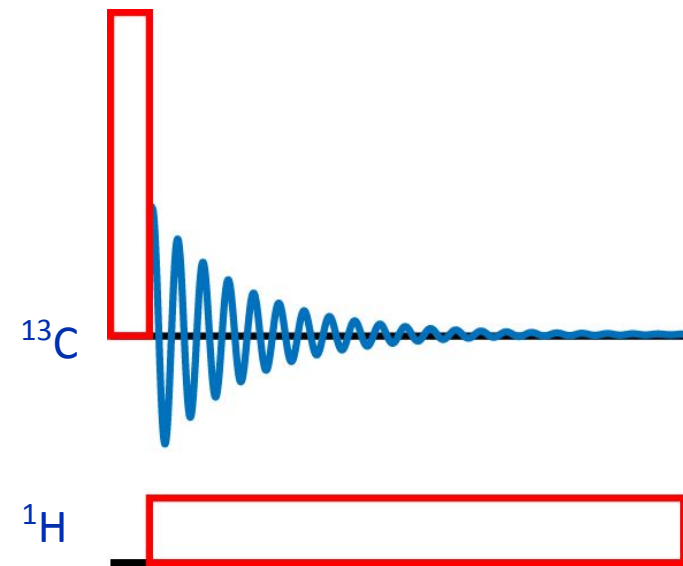
## Релаксация $T_{1\rho}$ при спин-локинге

- При удержании спиновой системы в поле  $B_{eff}$  система находится в относительно слабом поле  $B_{eff} \ll B_0$
- Время релаксации зависит от спектральной плотности молекулярного движения на частоте, соответствующей величине поля
- Соответственно, при спин-локинге релаксация зависит от наличия движения на гораздо более низких частотах, чем при измерении  $T_1$



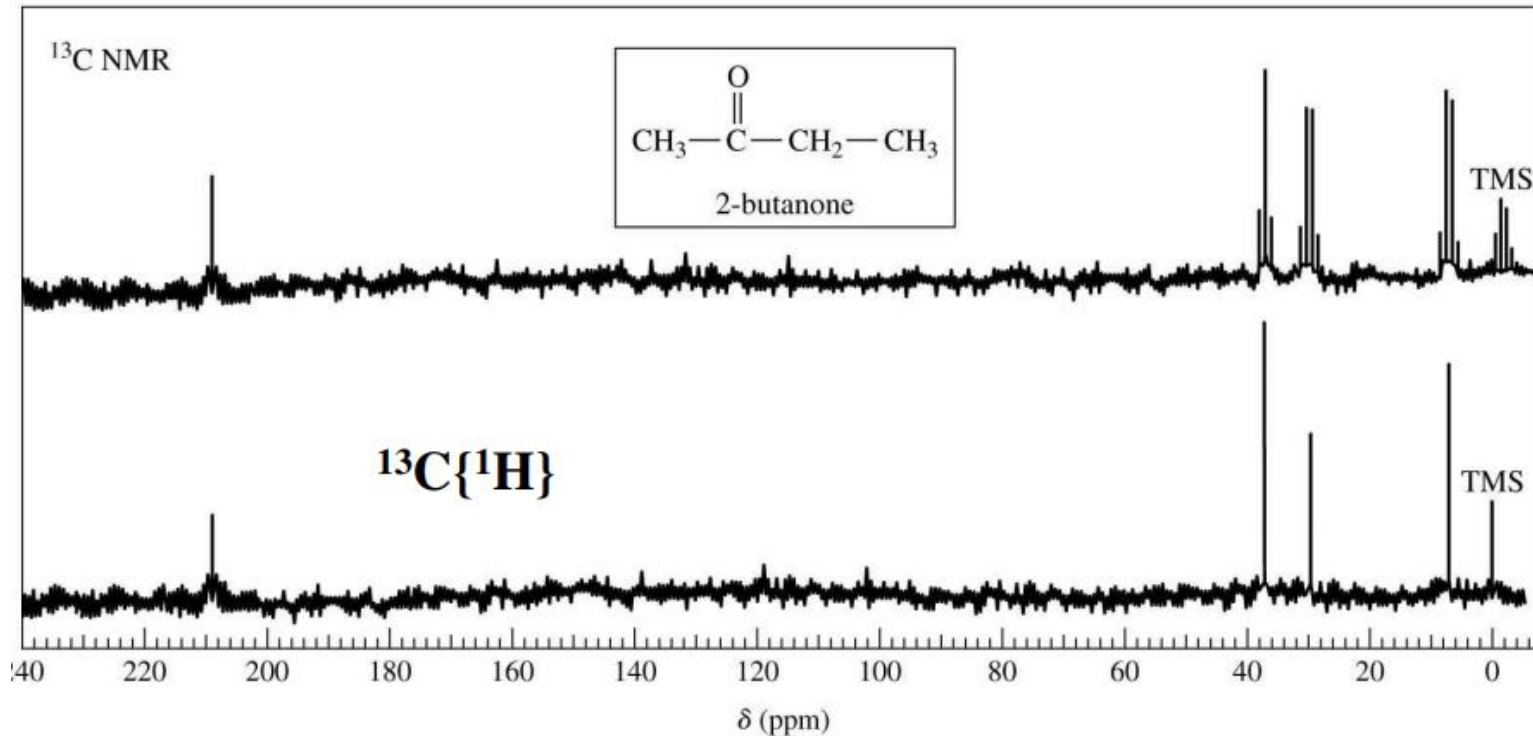
## Спиновая развязка, decoupling

- В связанных спиновых системах (например,  $^1\text{H} + ^{13}\text{C}$ ) наблюдается расщепление линий (из-за малого содержания  $^{13}\text{C}$  – практически не наблюдается в  $^1\text{H}$ -спектре)
- Облучение на частоте связанных спинов во время приёма сигнала приводит к усреднению влияния связанных спинов на наблюдаемые ядра





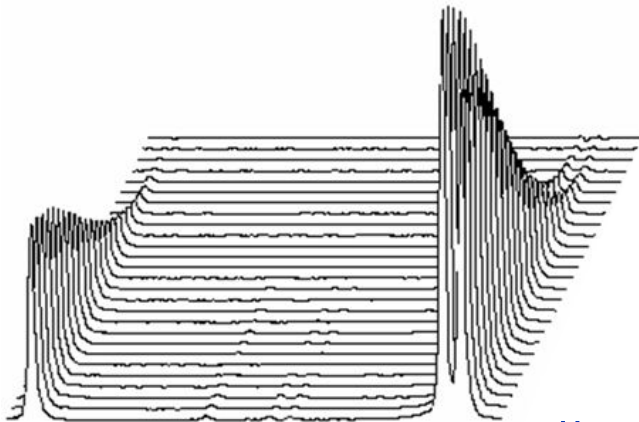
# Спиновая развязка, decoupling



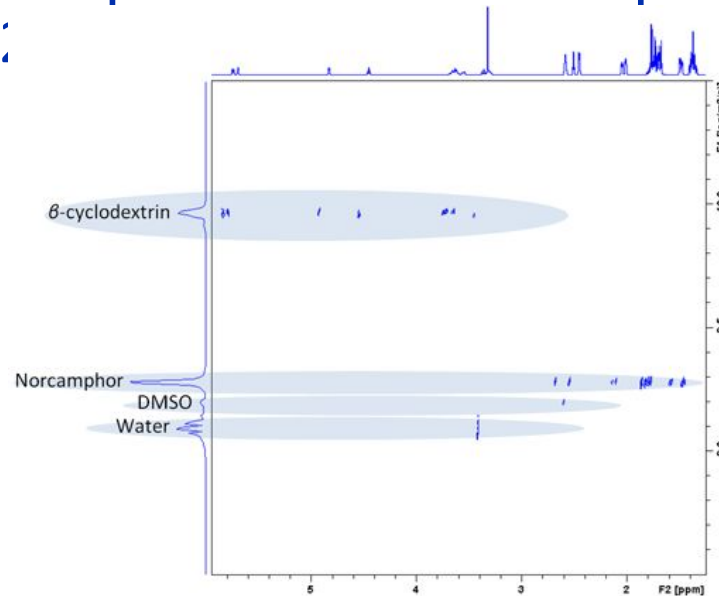
# Многомерная спектроскопия

# DOSY

- Вид представления экспериментов по измерению диффузии в качестве :



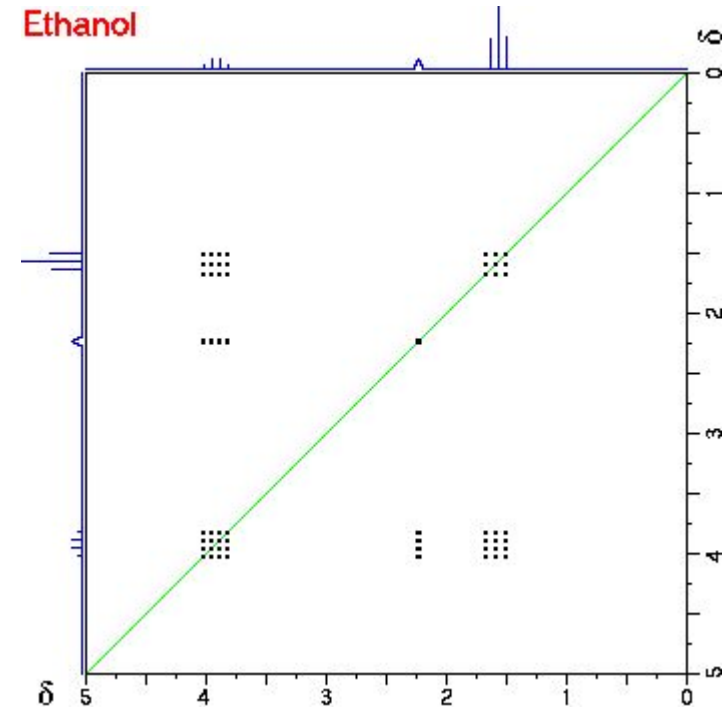
- использует двойное преобразование Фурье/Лапласа





## 2D COSY

- Диагональные и недиагональные пики
- Диагональные содержат информацию, аналогичную 1D-спектру
- Недиагональные показывают связь спиновых популяций

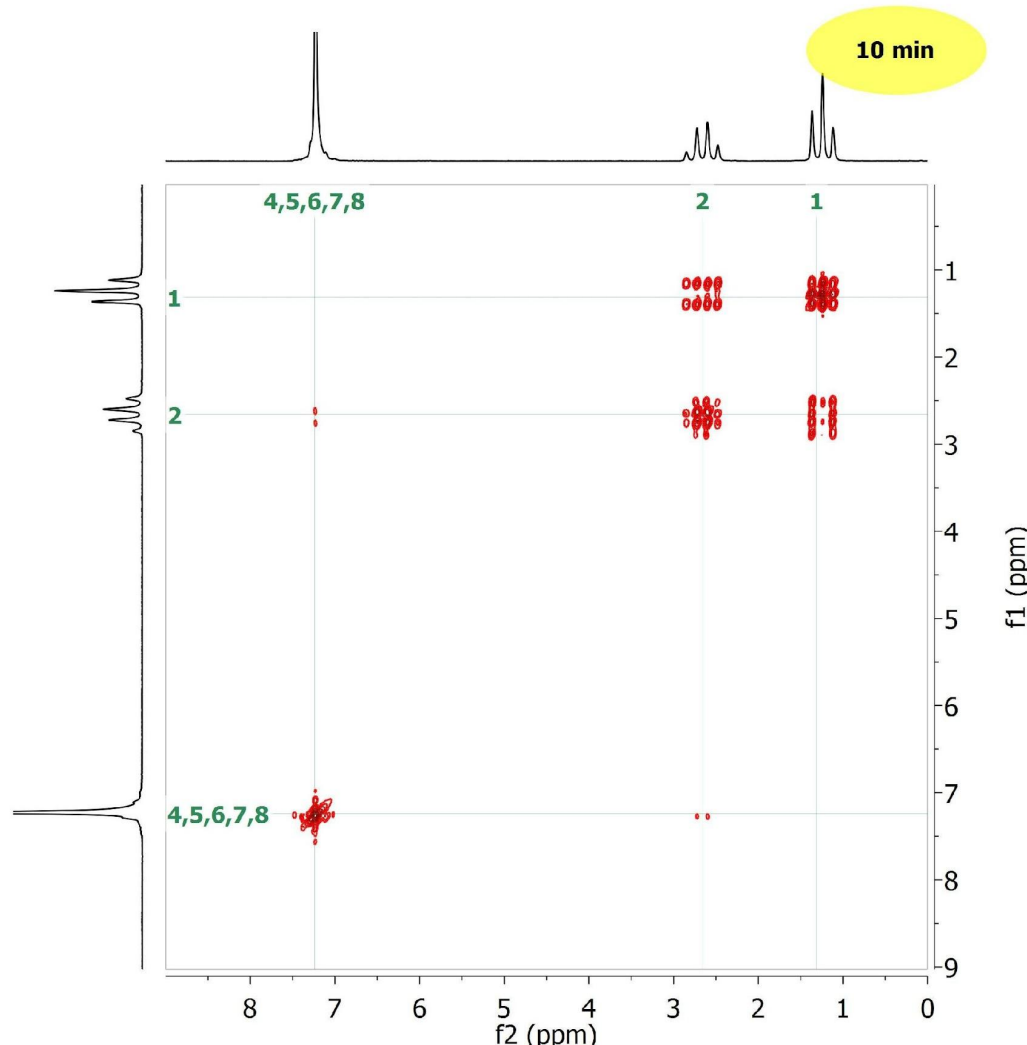
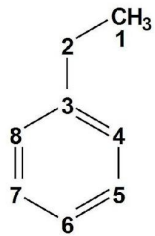




# 2D COSY – этилбензол



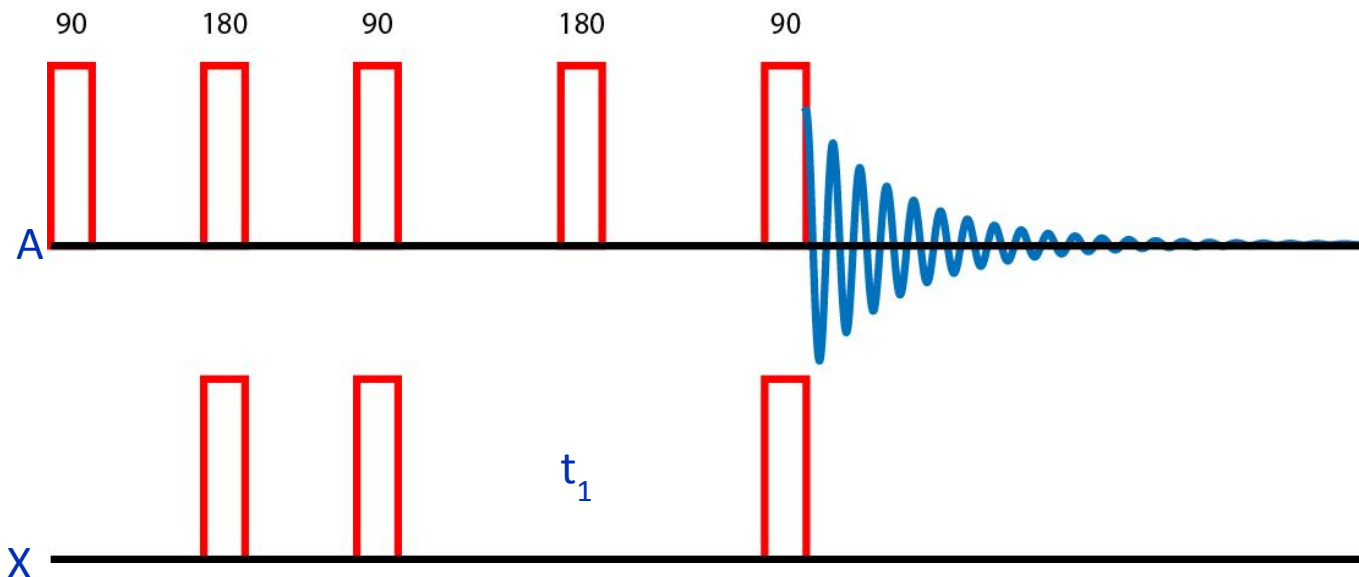
**Ethylbenzene**  
Solvent = CDCl<sub>3</sub>  
Concentration = 250 mM  
Number of scans = 1  
Total experimental time = 10 min  
Frequency = 61 MHz





## COSY для различных ядер - HSQC

- Содержит подготовку противофазной намагниченности на спинах A, перенос намагниченности на спиновую систему X, эволюцию системы X ( $t_1$ ) и обратный перенос на систему A





## HSQC

- По оси  $t_1$  – спектр спиновой системы X
- По оси FID – спектр спиновой системы A (возможно, необходима развязка спиновых систем во время приёма)
- Интенсивность сигнала модулирована синусом произведения константы связи и времени подготовки противофазной намагниченности (нет связи – нет пика)





## HSQC

- По оси  $t_1$  – спектр спиновой системы X
- По оси FID – спектр спиновой системы A (возможно, необходима развязка спиновых систем во время приёма)
- Интенсивность сигнала модулирована синусом произведения константы связи и времени подготовки противофазной намагниченности (нет связи – нет пика)

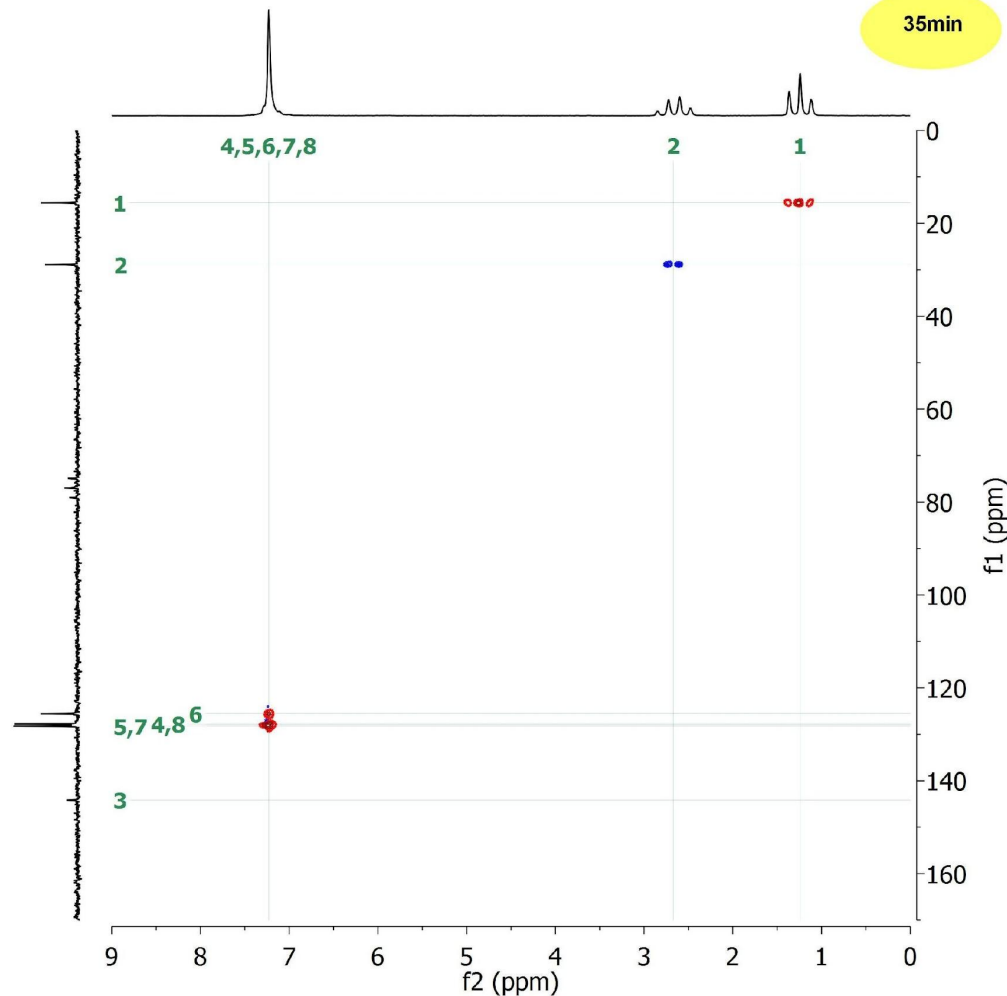
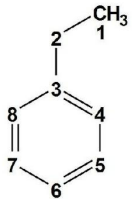


# HSQC - этилбензол



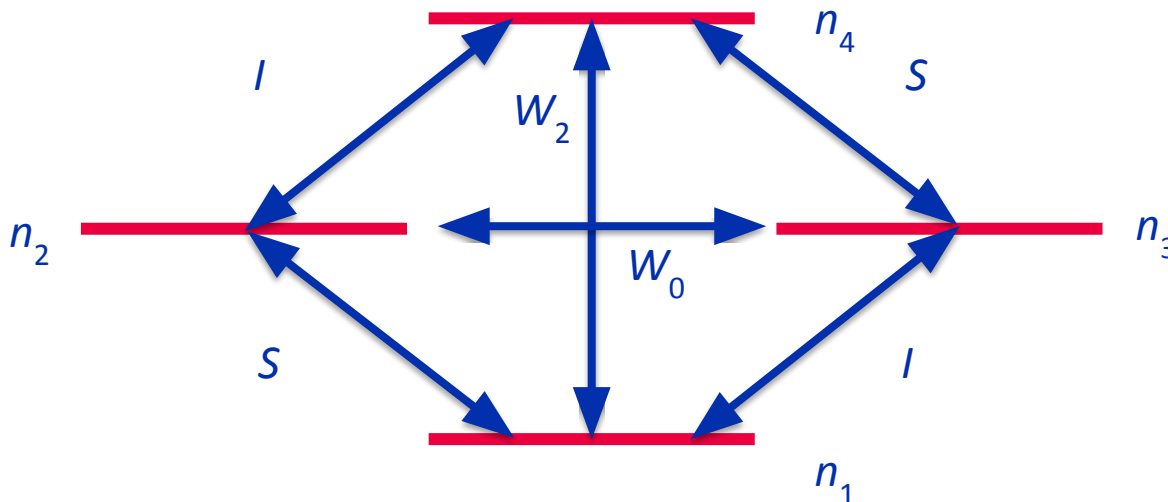
## Ethylbenzene

Solvent =  $\text{CDCl}_3$   
Concentration = 1 M  
Number of scans = 4  
Repetition time = 2 s  
Total experimental time = 35 min  
Frequency = 15 MHz



# Ядерный эффект Оверхаузера

- Релаксационный механизм (диполь-дипольное взаимодействие)
- После насыщения S:  $W_0$  – отрицательный NOE,  $W_2$  – положительный NOE





# NOESY

- Модуляция продольной намагниченности по частоте химического сдвига ( $t_1$ )
- Перенос намагниченности ( $\tau$ )

