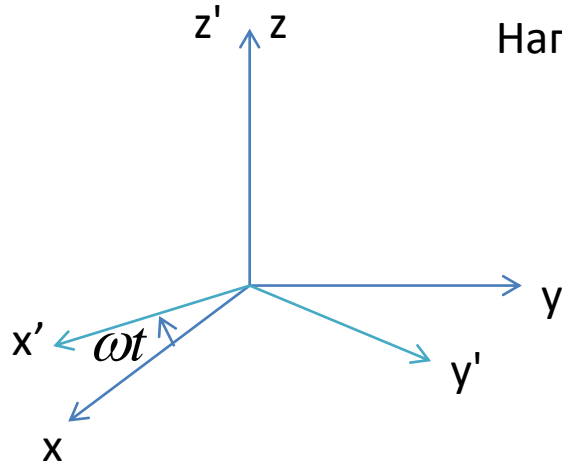


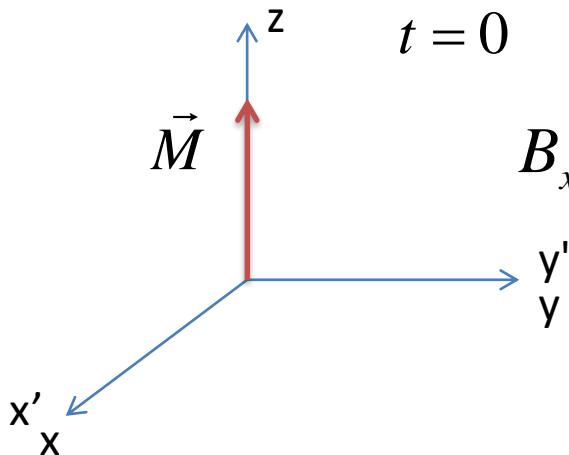
Действие коротких импульсов



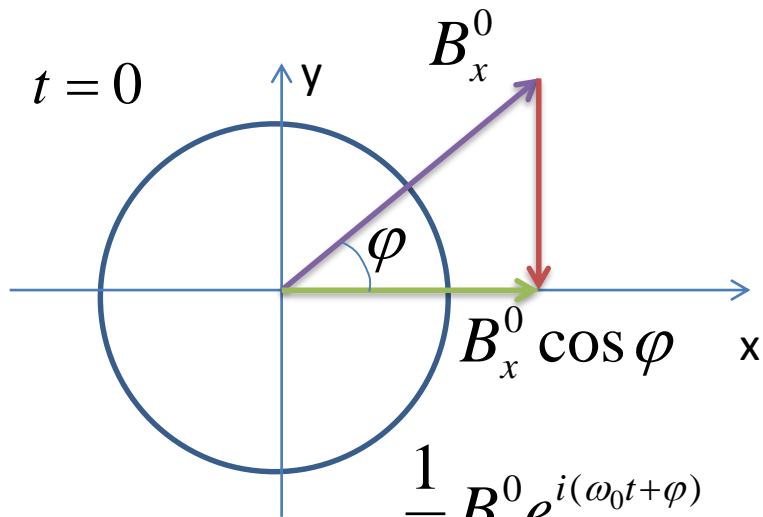
Напоминаем понятие вращающейся системы координат

В случае строгого резонанса $\omega = \omega_0$

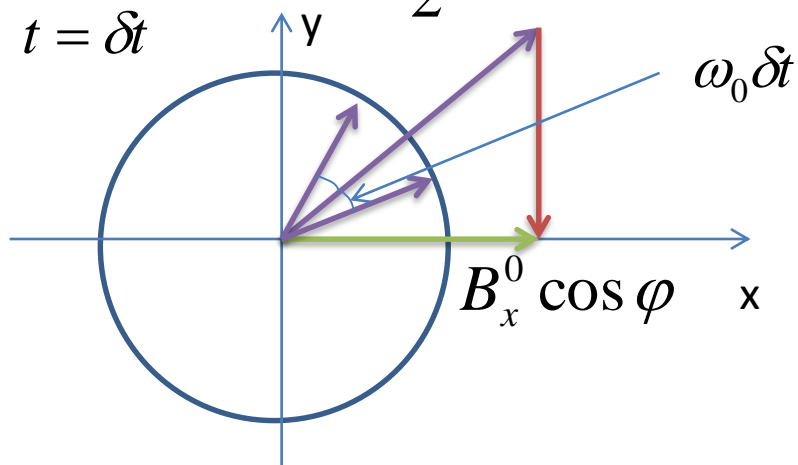
Рассмотрим поведение суммарной ядерной намагниченности
(векторная модель)



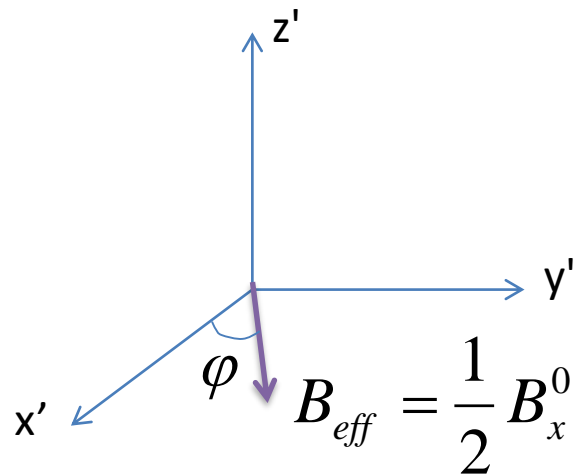
$$B_x = B_x^0 \cos(\omega_0 t + \varphi) = \frac{1}{2} B_x^0 e^{i(\omega_0 t + \varphi)} + \frac{1}{2} B_x^0 e^{-i(\omega_0 t + \varphi)}$$

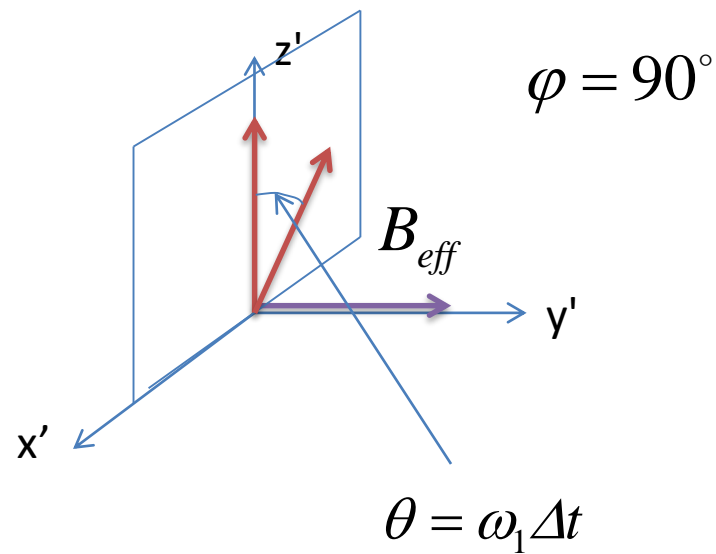
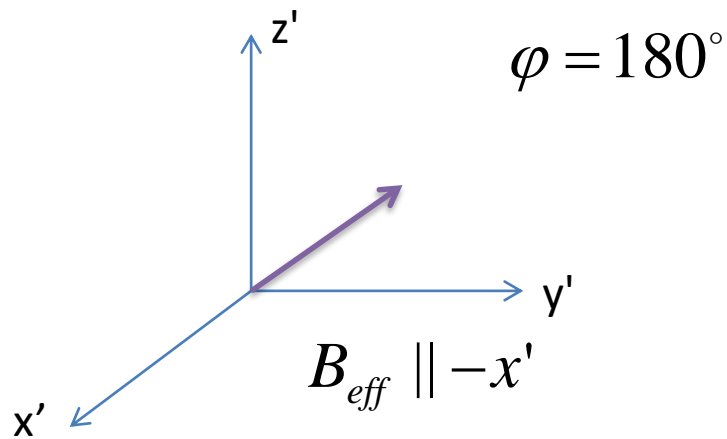
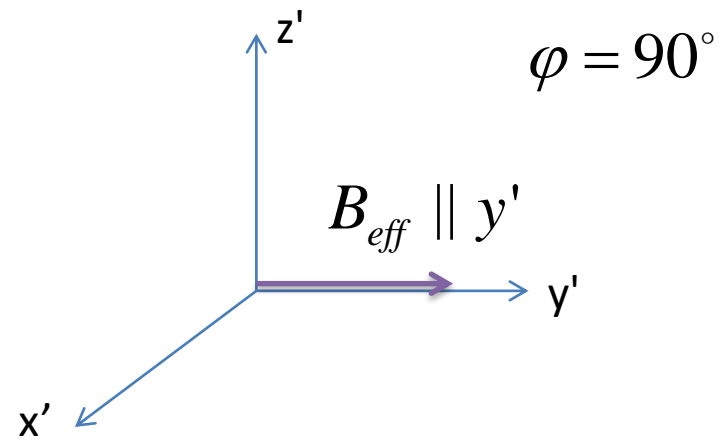
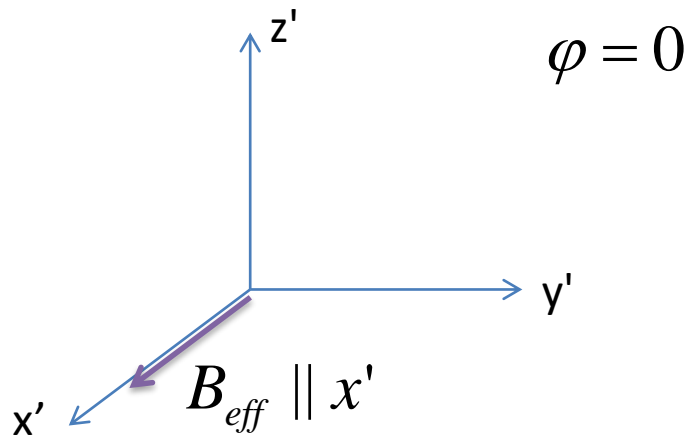


$$\frac{1}{2} B_x^0 e^{i(\omega_0 t + \varphi)}$$



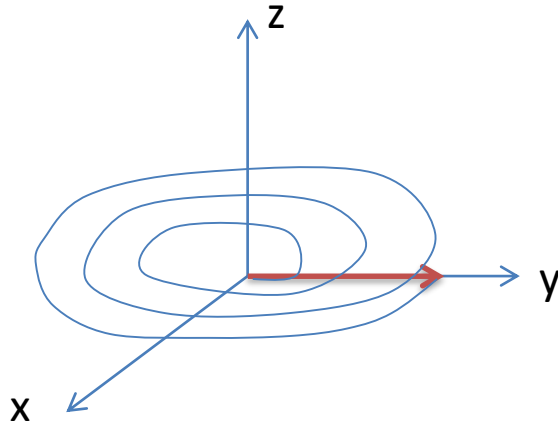
$$\frac{1}{2} B_x^0 e^{-i(\omega_0 t + \varphi)}$$





Δt - длительность импульса

$$\theta = 90^\circ \quad \varphi = 0$$



$$t > T_2^* \quad M=0$$

После импульса индуцируется сигнал электромагнитной индукции в катушке спектрометра = сигнал свободной прецессии

Связь сигнала свободной прецессии и форма линии ЯМР

θ - произвольный малый угол.

Во вращающейся системе координат

$$M_{z'}(\Delta t) = M_z(\Delta t) = M_z^0 \cos \theta$$

$$M_{\perp'}(\Delta t) = M_z^0 \sin \theta$$

В лабораторной системе координат в момент времени t после импульса

$$M_{\perp}(t) = M_z^0 \sin \theta e^{i(\omega_0 t + \varphi)}$$

Учтем разброс частот из-за уширения уровней (неоднородное уширение):

$$M_{\perp}(t) = M_z^0 \sin \theta \int_0^{\infty} e^{i(\omega t + \varphi)} g(\omega) d\omega$$



Сигнал свободной прецессии и форма линии ЯМР связаны преобразованием Фурье.

$$G(t) = \int_0^{\infty} e^{i(\omega t + \varphi)} g(\omega) d\omega$$

Это справедливо и в общем случае.

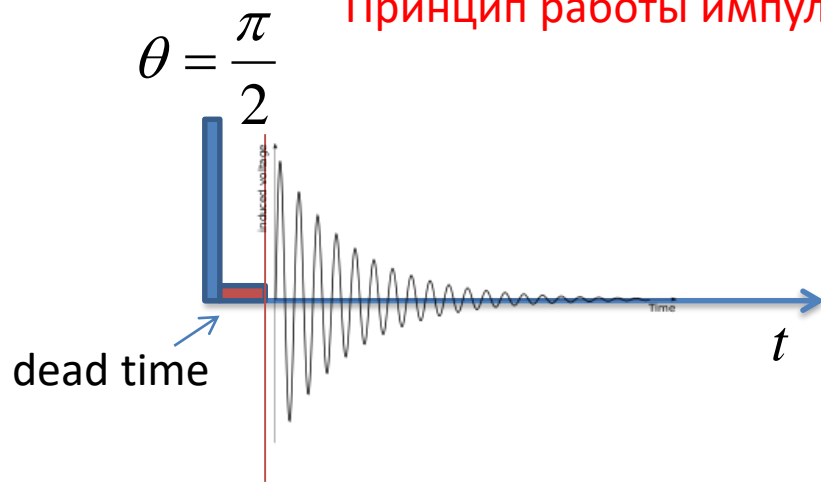
Гауссовская форма линии

$$g(\omega) = \frac{1}{\delta \sqrt{2\pi}} e^{-\frac{(\omega_0 - \omega)^2}{2\delta^2}} \quad G(t) = e^{-\frac{1}{2}\delta^2 t^2} = e^{-\frac{t^2}{2(T_2^*)^2}} \quad T_2^* = \frac{1}{\delta}$$

Лоренцевская форма линии

$$g(\omega) = \frac{\Delta}{\pi} \frac{1}{(\omega_0 - \omega)^2 + \Delta^2} \quad G(t) = e^{-\Delta t} = e^{-\frac{t}{T_2}} \quad T_2 = \frac{1}{\Delta}$$

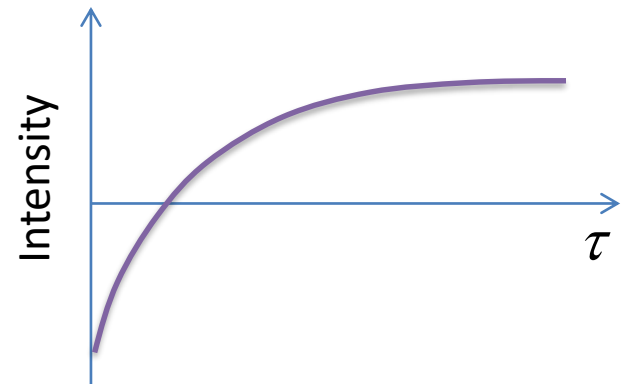
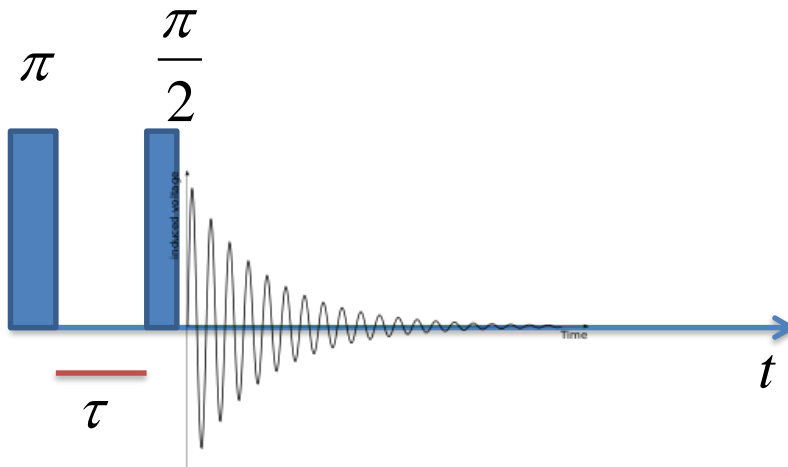
Принцип работы импульсных спектрометров ЯМР



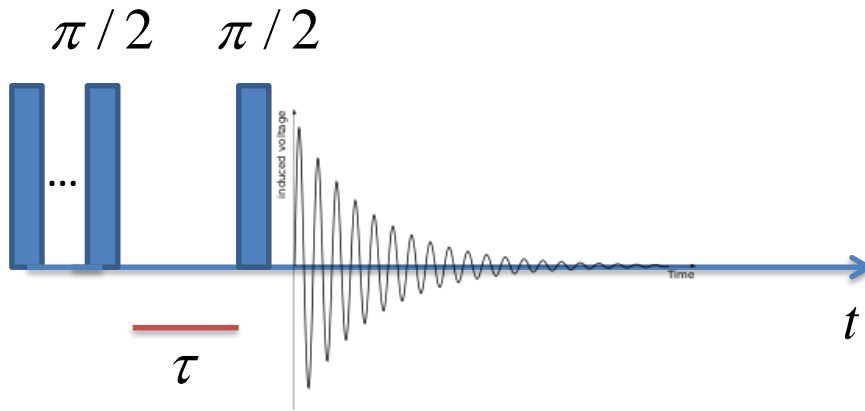
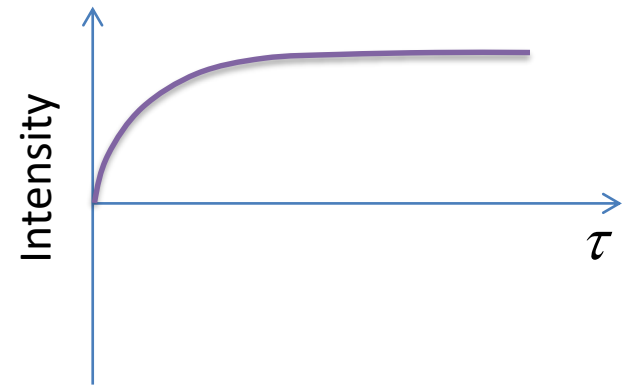
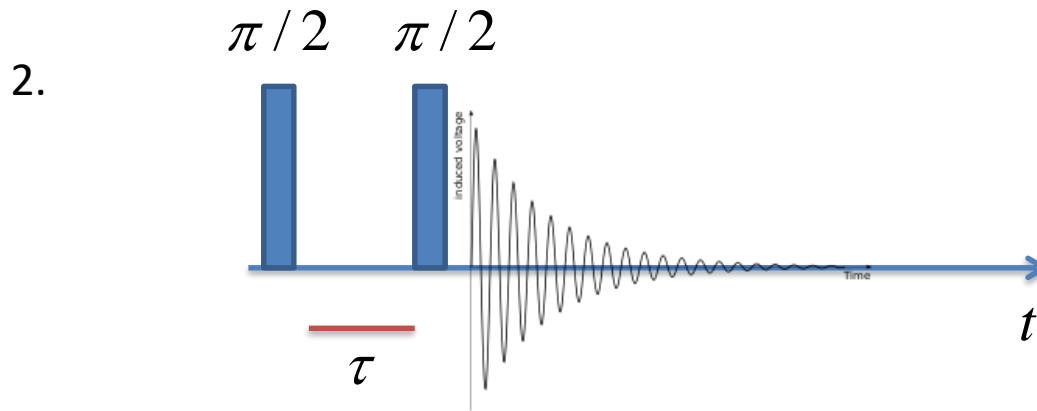
free induction decay
acquisition time
dwell time
dummy scan
processing
Fourier transform
line shape

Измерение времени спин-решеточной релаксации

1.



inversion recovery



saturation recovery

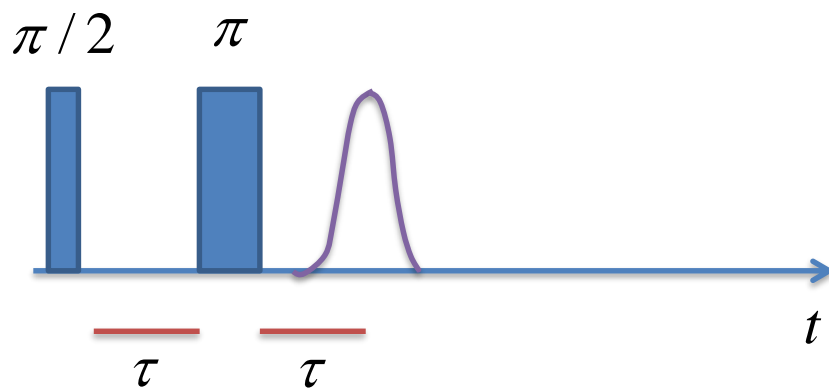
1.
$$\text{Intensity} = \frac{M_z(\tau)}{M_z^0} = 1 - 2e^{-\frac{t}{T_1}}$$

2.
$$\text{Intensity} = \frac{M_z(\tau)}{M_z^0} = 1 - e^{-\frac{t}{T_1}}$$

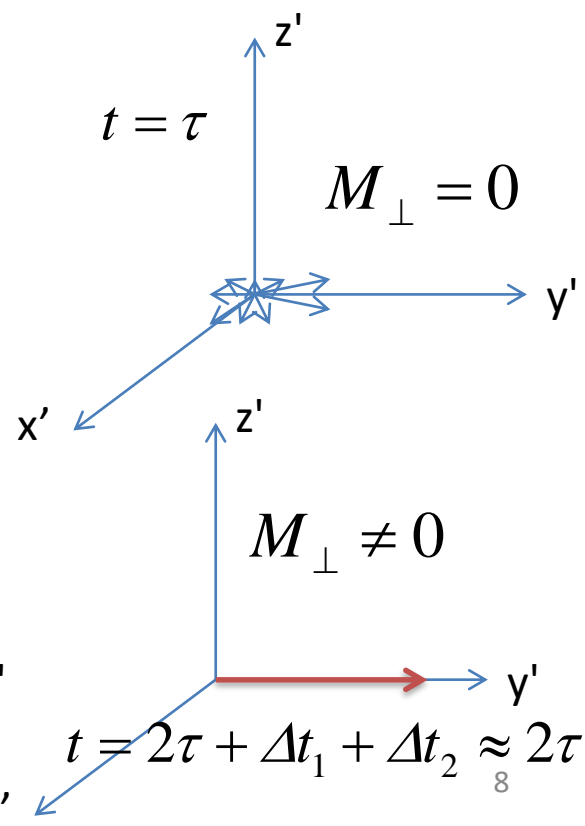
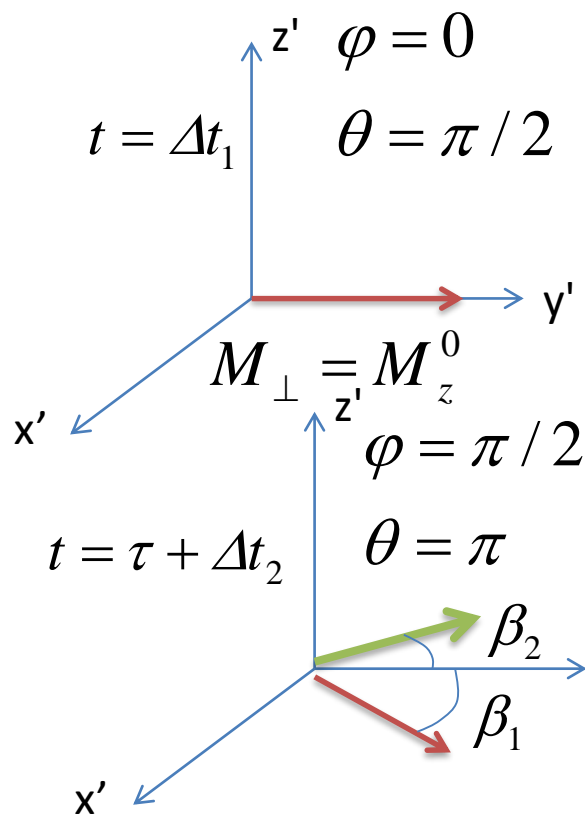
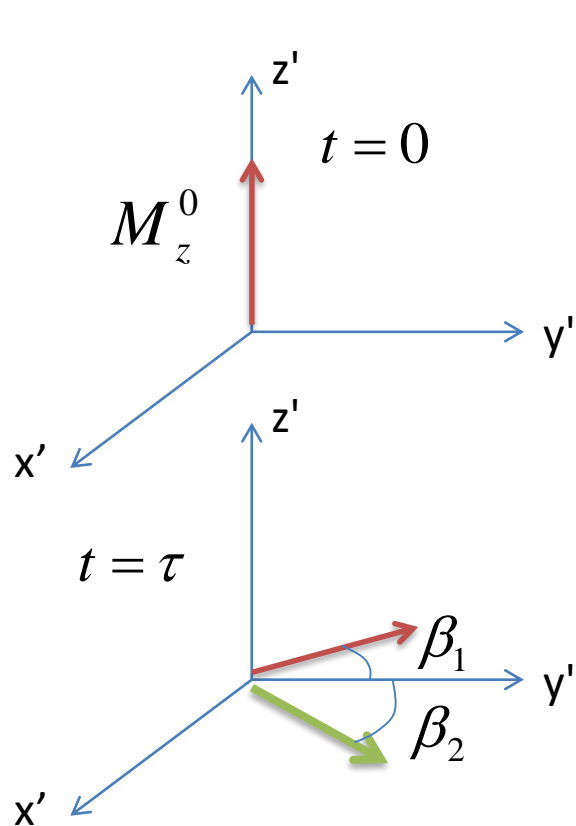
реально

$$\frac{M_z(\tau)}{M_z^0} = 1 - ae^{-\frac{t}{T_1}}$$

Спиновое эхо (эхо Хана)



$$T_2^* < \tau < T_2$$



Амплитуда эха спадает со временем

Крылья эха спадают со временем T_2^*

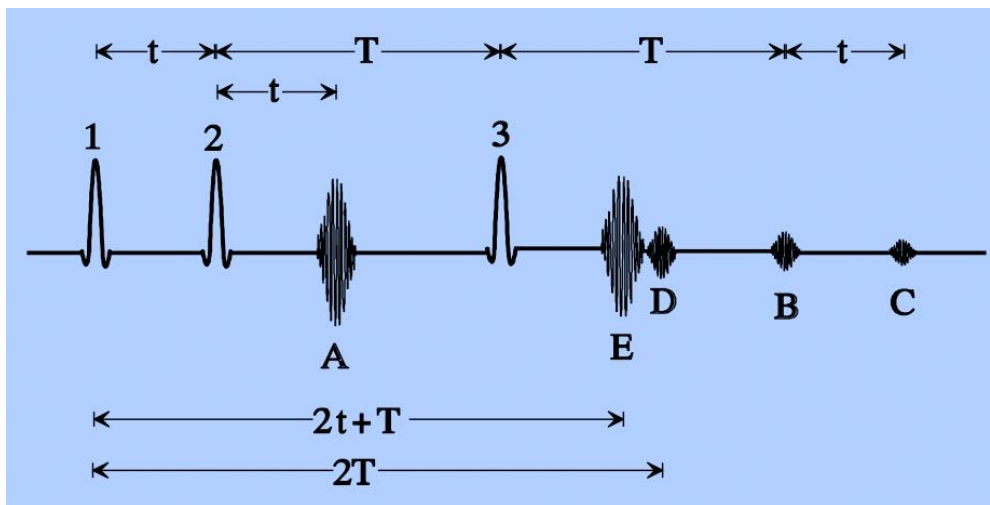
$$M_{\perp}(t) = M_z^0 \sin \theta_1 \sin^2 \frac{\theta_2}{2} e^{-\frac{(t-2\tau)^2}{2(T_2^*)^2}} e^{-\frac{t}{T_2}}$$

Наблюдение спинового эха позволяет измерять T_2

Смысл понятий *обратимой* и *необратимой* спин-спиновой релаксации

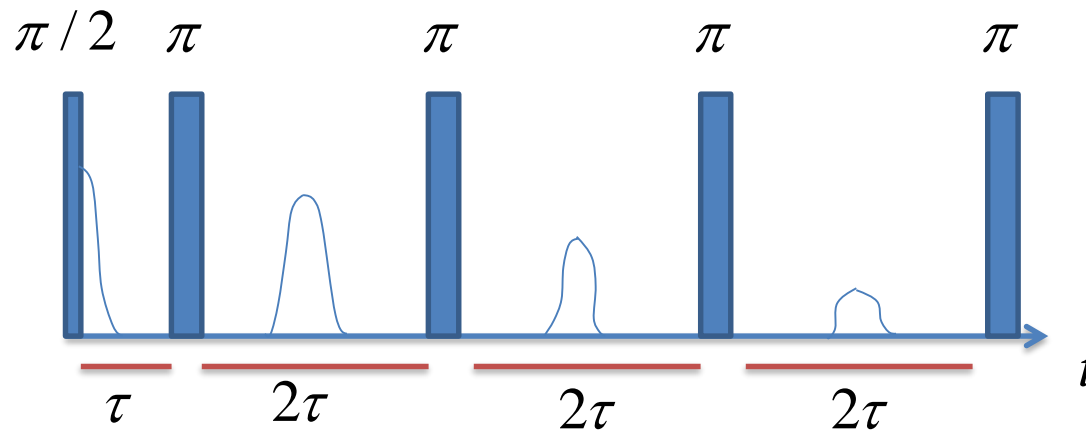
Солид-эхо – два $\pi / 2$ импульса.

Стимулированное эхо



A train of three radiofrequency pulses (1,2,3) creates three primary spin echoes (A,B,C), one secondary spin echo (D), and one stimulated echo (E).

Последовательность Карра-Парселла для измерения T_2

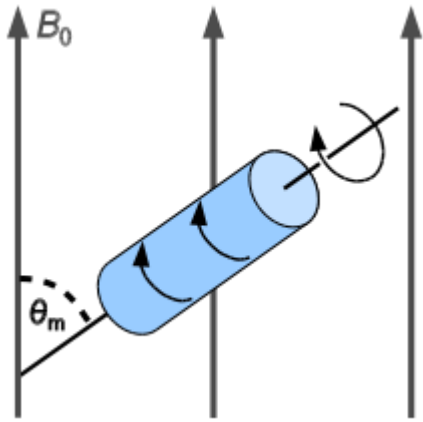


Вращение под магическим углом

Magic angle spinning (MAS)

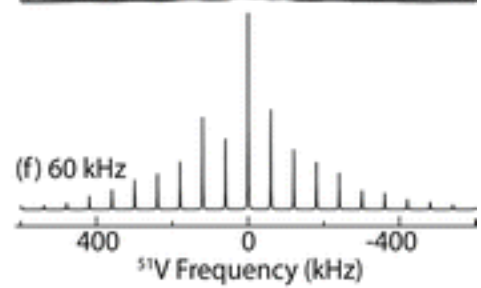
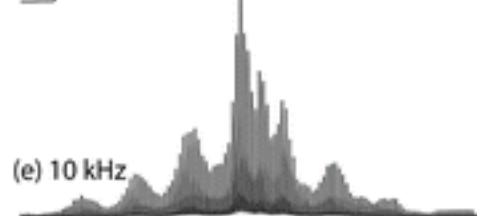
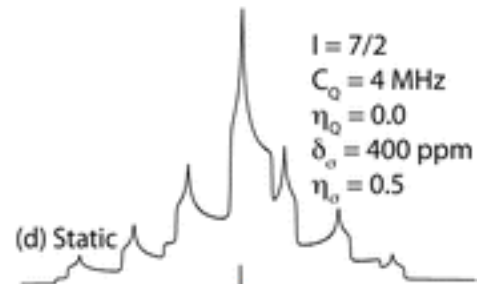
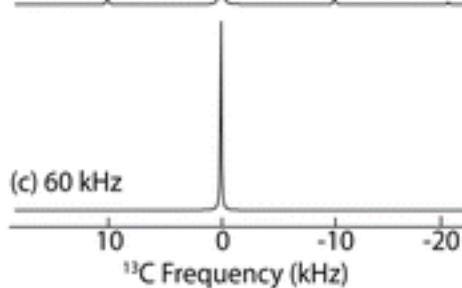
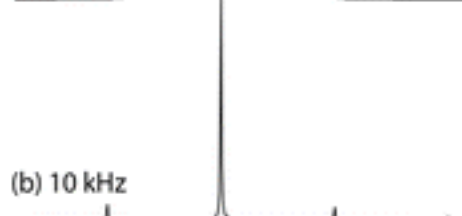
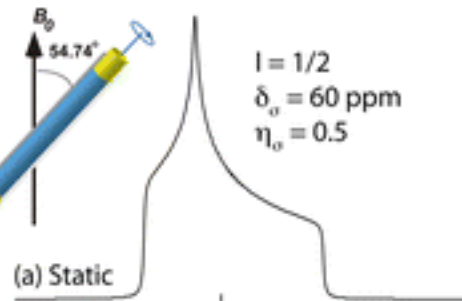
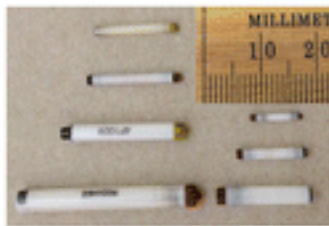
Способ повысить разрешающую способность ЯМР за счет сужения резонансных линий

$$3\cos^2\theta - 1$$

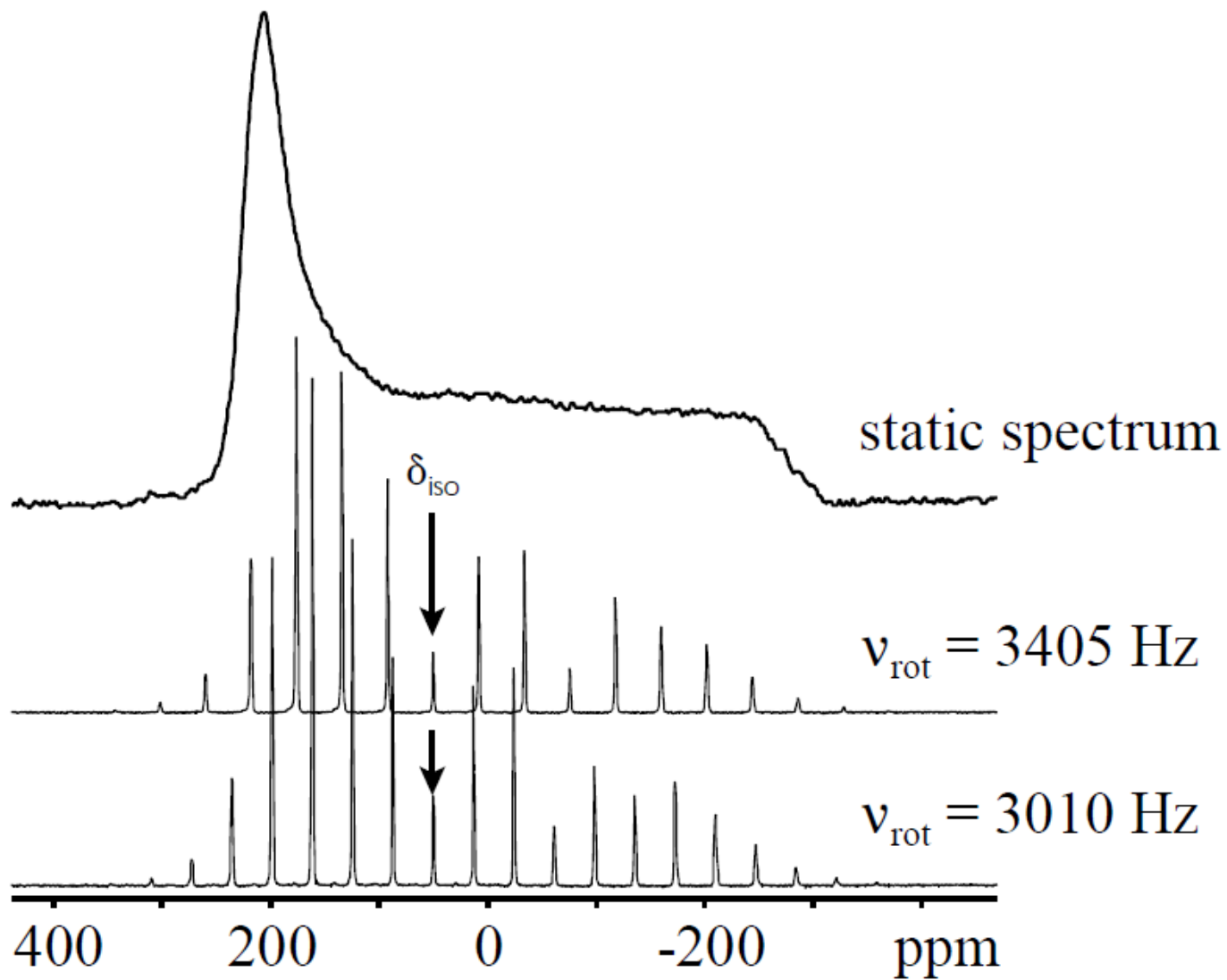


Подавляется анизотропное взаимодействие:
диполь-дипольное и квадрупольное уширение

Common MAS spinning rate: 10 – 62 kHz up to 100 kHz



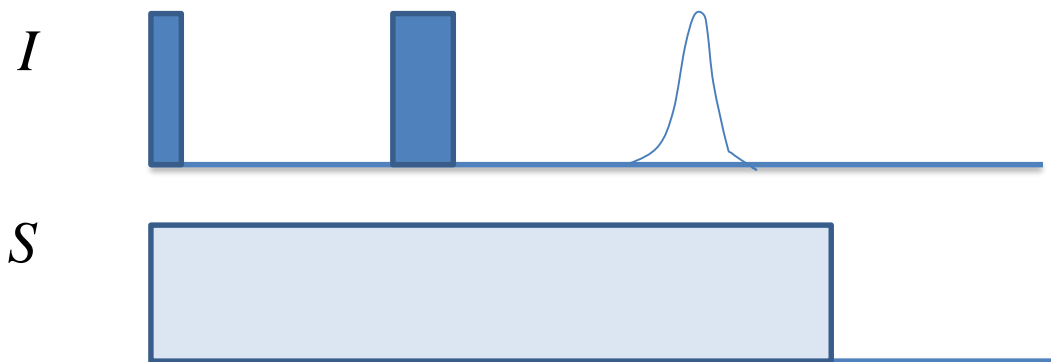
Central band, sidebands



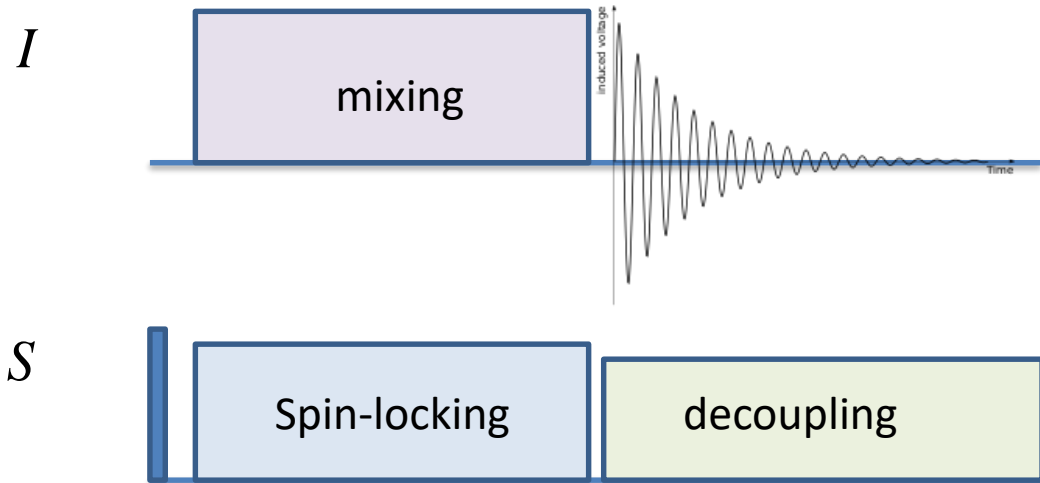
Спиновая развязка (spin decoupling)

Двойной резонанс: смотрим I , взбалтываем S
Обычно смотрим ^{13}C , ^{15}N , ^{29}Si и др.
Взбалтываем ^1H

Цель – уменьшить уширение из-за взаимодействия I и S .



Кросс-поляризация (cross-polarization)



Для спинов S:
$$T_S = \frac{\omega_1^S}{\omega_0^S} T_l = \frac{B_{eff}}{B_0} T_l \quad \Rightarrow \quad T_S \ll T_l$$

Для спинов I тоже квантование во вращающейся системе координат.

Если расстояние между уровнями во вращающейся системе координат для спинов I и S одинаковое, то будут происходить взаимные опрокидывания спинов разного сорта.

Условие Хартмана-Хана:
$$\omega_1^I = \omega_1^S \quad \text{или} \quad \gamma_I B_{eff}^I = \gamma_S B_{eff}^S$$

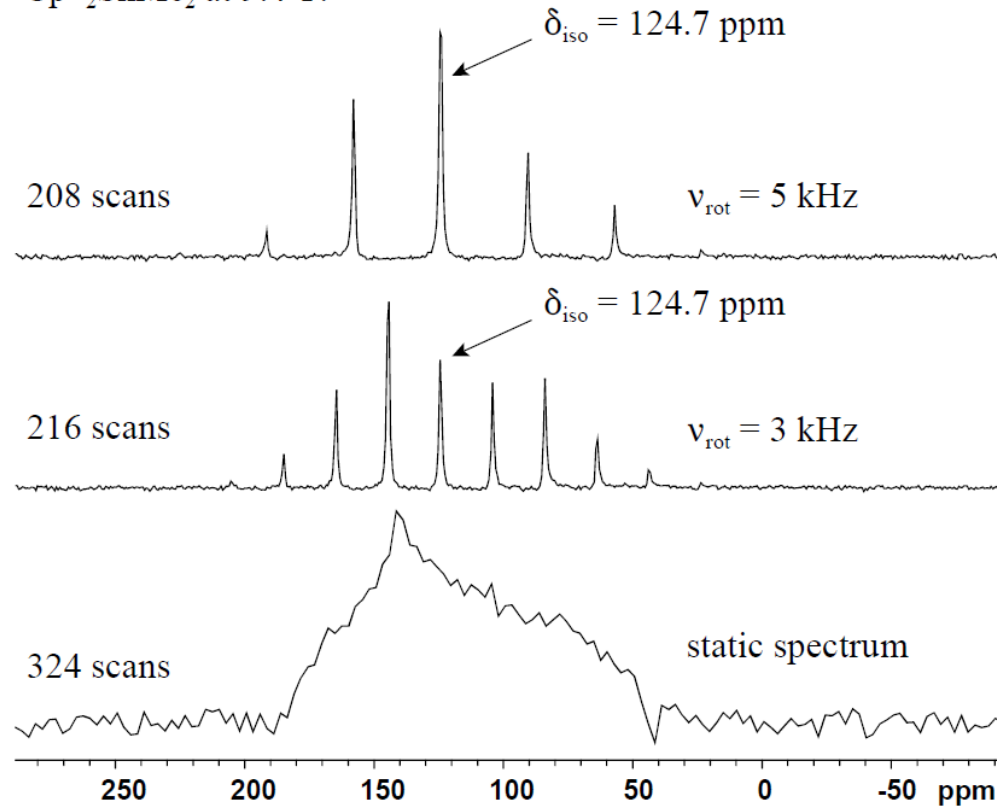
В результате
$$T_S = T_I$$

Так как $N_S \gg N_I$ то $T_I = \frac{\omega_1^S}{\omega_0^S} T_l = \frac{B_{eff}}{B_0} T_l$

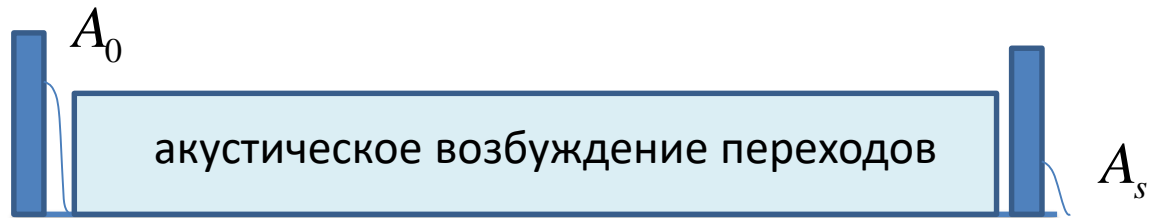
Спин-система ядер сорта I охлаждается и сигнал ЯМР вырастает.
Оценки дают рост на 3 порядка величины

CP часто объединяют с MAS = CPMAS NMR

Here is an example of a ^{119}Sn CPMAS NMR spectrum of Cp^*SnMe_2 at 9.4 T:



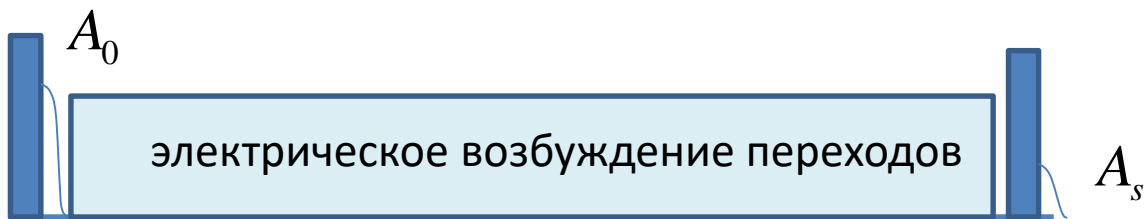
Акустический и электрический ядерный резонанс (АЯР и ЭЯР)



$\frac{A_s}{A_0}$ характеризует акустическое насыщение линии ЯМР в зависимости от частоты

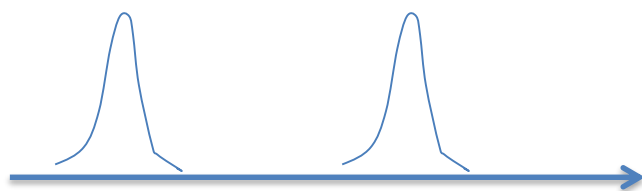
$\Delta m = \pm 1, \pm 2$ - особенность АЯР

Аналогично – электрическое насыщение линии ЯМР



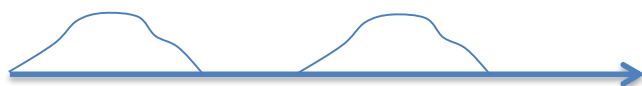
$\Delta m = \pm 1, \pm 2$

Влияние подвижности атомов на спектр ЯМР



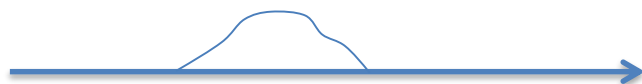
$\delta\omega$

$$\tau\delta\omega \gg 1$$

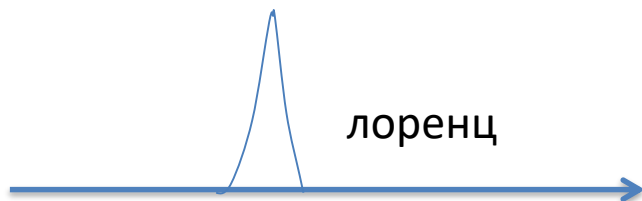


$$\tau\delta\omega \approx 10$$

$$\tau = \tau_0 e^{\frac{E_a}{k_B T_l}}$$



$$\tau\delta\omega = 1$$



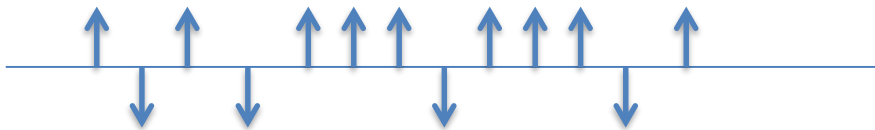
$$\tau\delta\omega \ll 1$$

Для непрерывного спектра: низкие температуры – широкие линии,
высокие температуры – узкие линии

$$\tau\Delta \cong 1$$

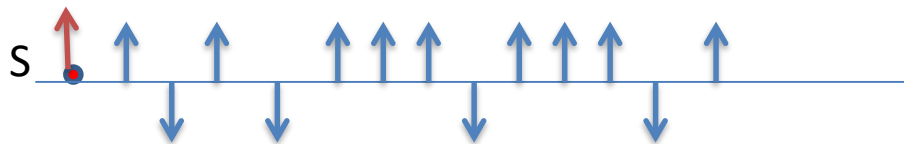
Спин-решеточная релаксация через парамагнитные примеси

1. Спиновая диффузия

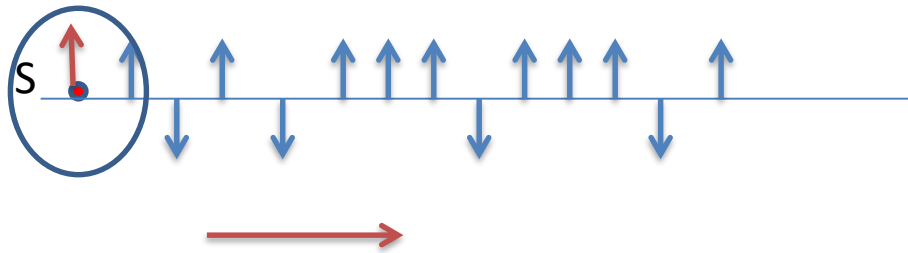


flip-flop
флип-флоп

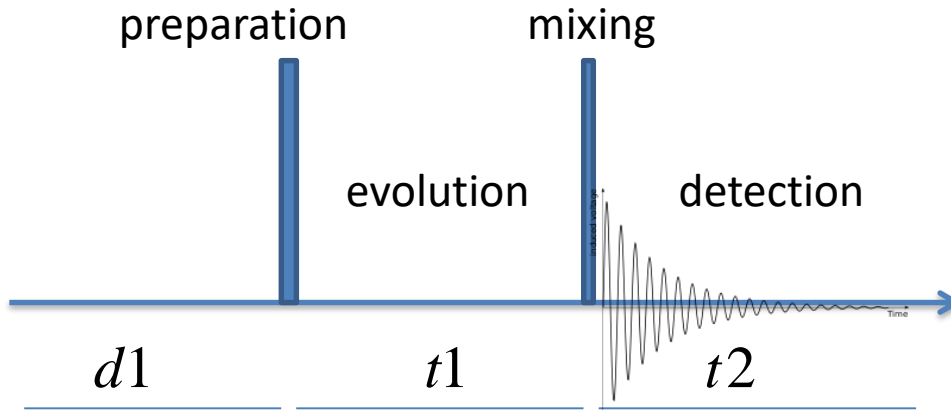
2. Релаксация

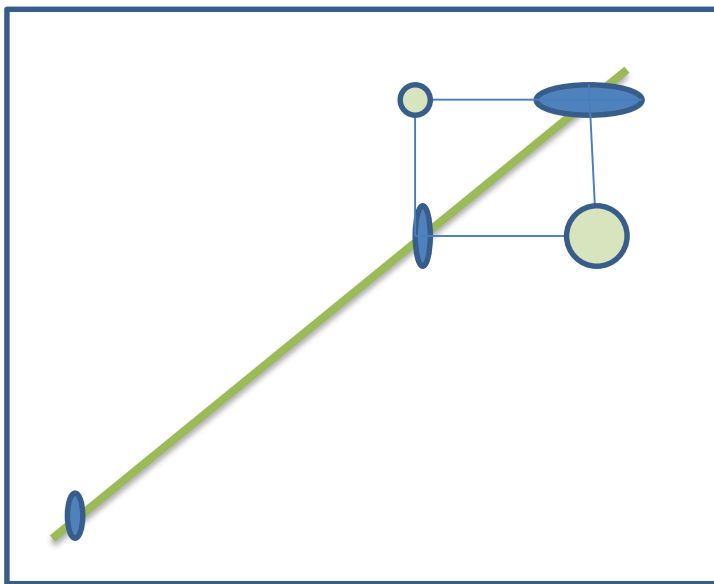


3. Насыщение через парамагнитные примеси



Понятие двумерной (2D) фурье-спектроскопии





Двумерный спектр

ω_1

ω_2

3D спектроскопия

Электронный парамагнитный резонанс

$$\vec{L} \quad \vec{S}$$

Изолированный атом

$$\vec{J} \quad \vec{J} = \vec{L} + \vec{S} \quad \vec{\mu}_J = \vec{\mu}_L + \vec{\mu}_S = -g\mu_B\vec{J}$$

Атом в кристаллическом поле

1. Сильная LS связь (слабое кристаллическое поле)
2. Слабая LS связь (промежуточное кристаллическое поле)
3. Сильное кристаллическое поле: рассматриваются одноэлектронные состояния

1. Редкоземельные ионы: $\vec{J} = \vec{L} + \vec{S} \quad \hat{H} = g\mu_B(\hat{J}\vec{B}_0)$
2. Часто ионы группы железа: $\vec{L}, \vec{S} \quad \hat{H} = g\mu_B((\hat{L} + g_S\hat{S})\vec{B}_0)$

Понятие эффективного спина