

УНИВЕРСИТЕТ ИТМО

Квантовая радиофизика

Лекция 13

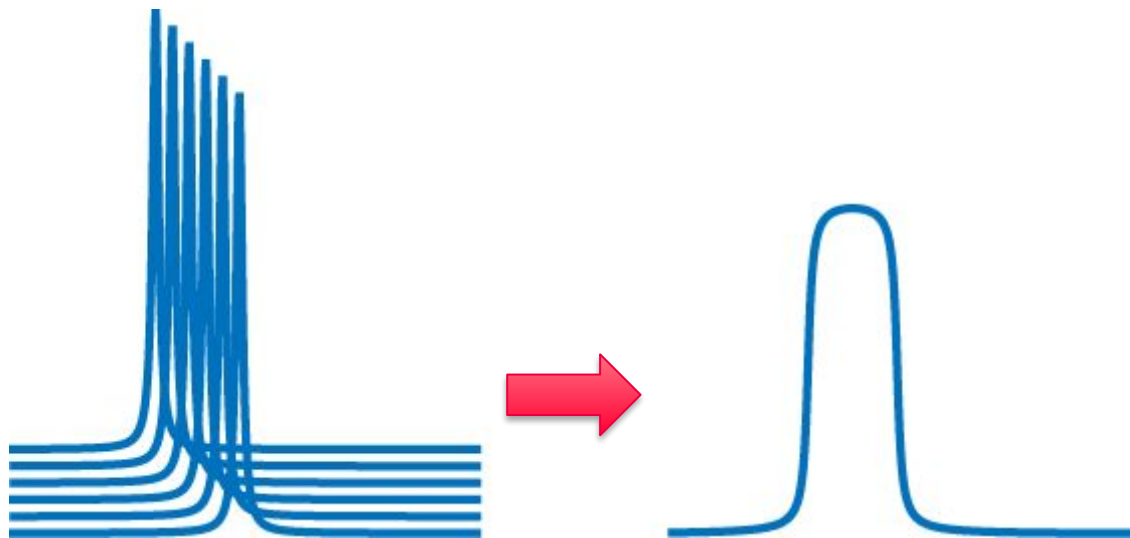
Санкт-Петербург, 2017

Повышение информативности и спектра



Дрейф поля в ходе эксперимента

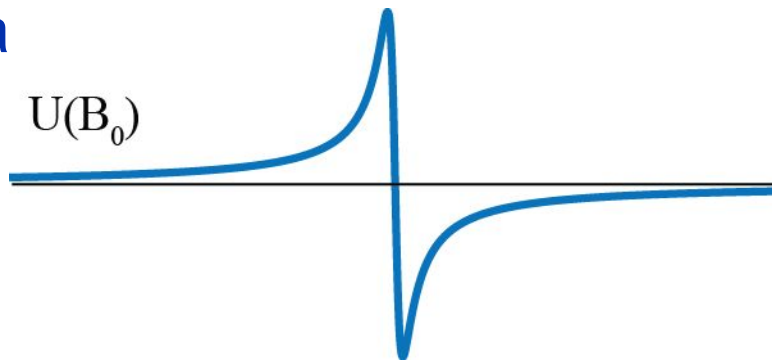
- Спектрометры (на всех типах магнитов) подвержены дрейфу частоты с течением времени
- Сдвиг частоты в ходе длительного эксперимента приводит к искажению спектра





Стабилизация поля (field-frequency lock)

- Наблюдение сигнала дисперсии на резонансной ча



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



Спин-локинг

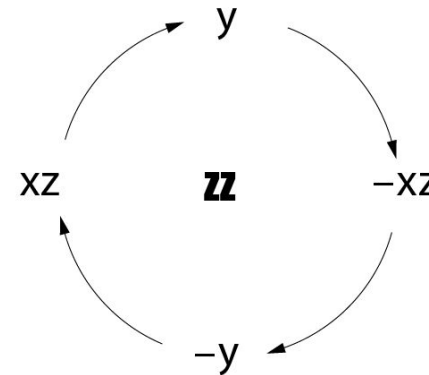
- Непрерывное облучение спиновой системы РЧ полем с фиксированной фазой (неподвижной в вращающейся системе координат)
- Применяется в многоимпульсной спектроскопии, например, для подавления сигналов от растворителя
- Применяется для наблюдения времен релаксации во вращающейся системе координат



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: $I_x S_z$

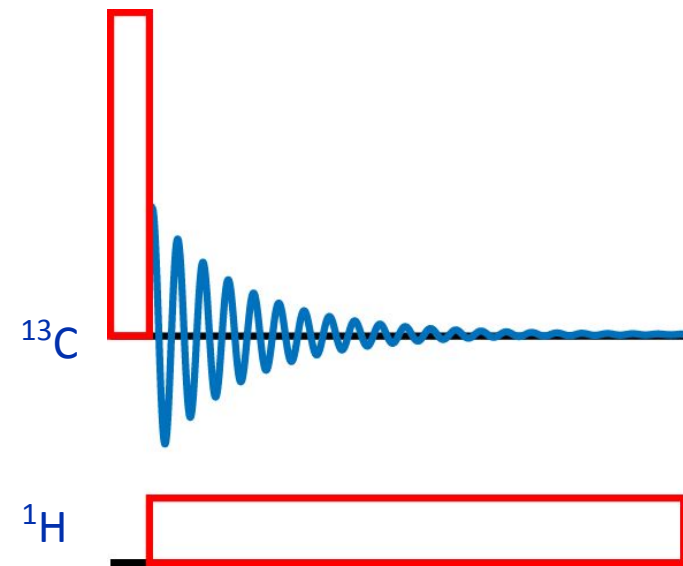


Релаксация $T_{1\rho}$ при спин-локинге

- 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

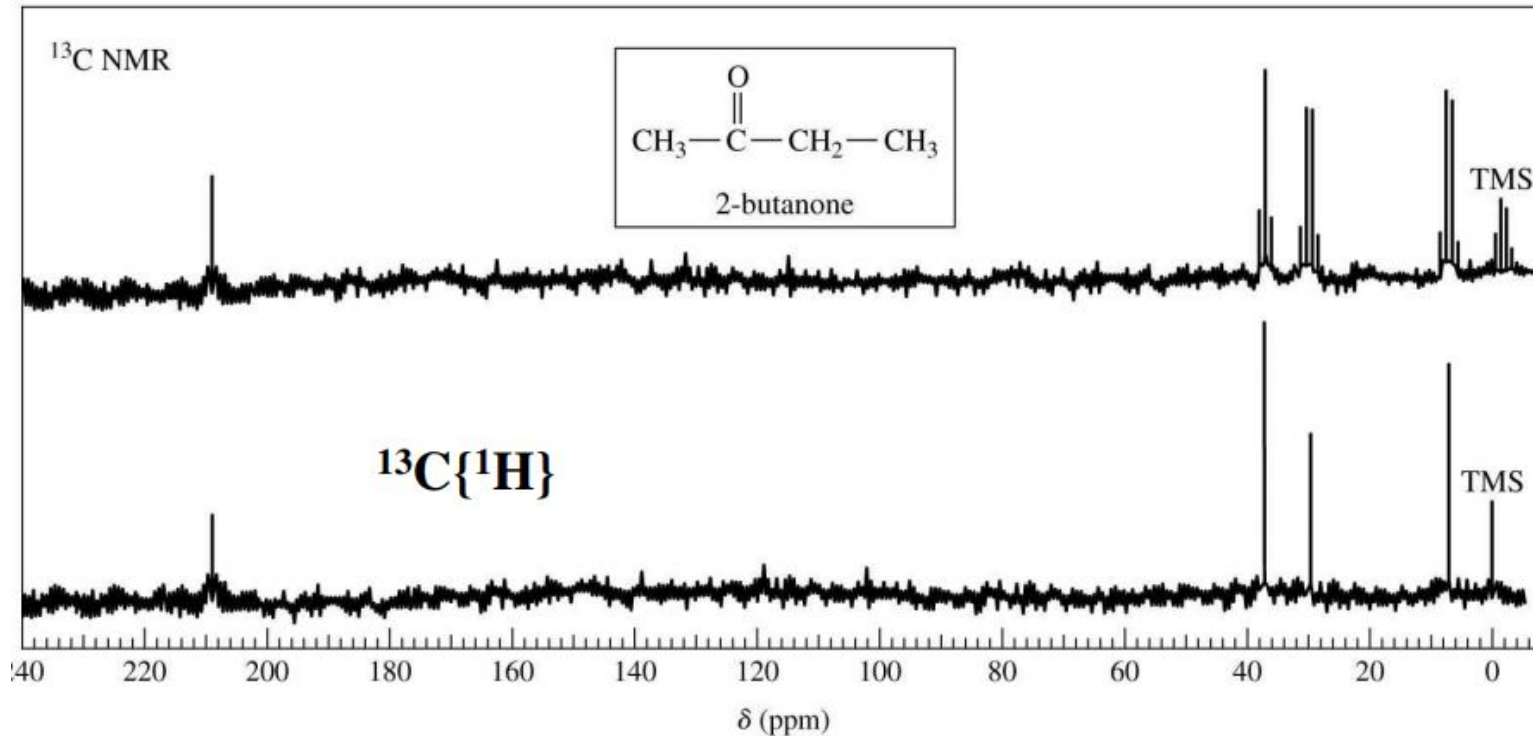
Спиновая развязка, decoupling

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





Спиновая развязка, decoupling

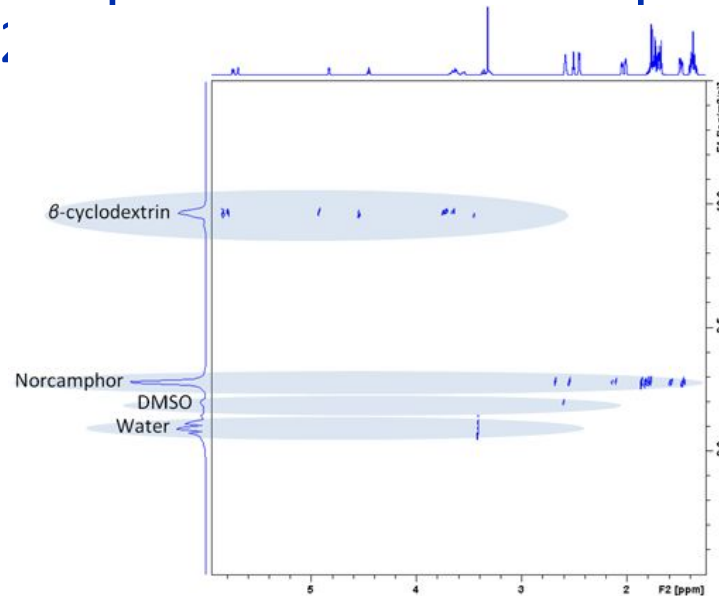
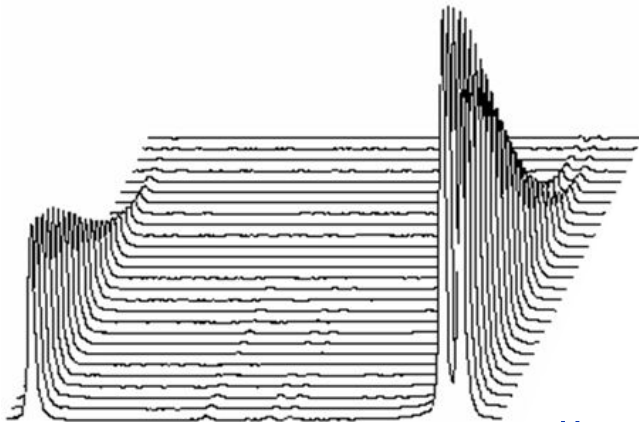


Многомерная спектроскопия



DOSY

- Вид представления экспериментов по измерению диффузии в качестве :

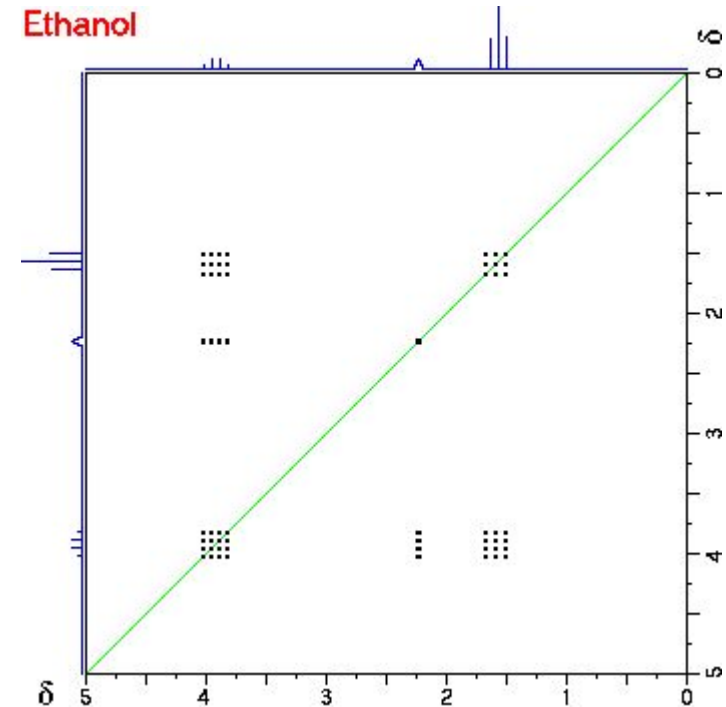


- использует двойное преобразование Фурье/Лапласа



2D COSY

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

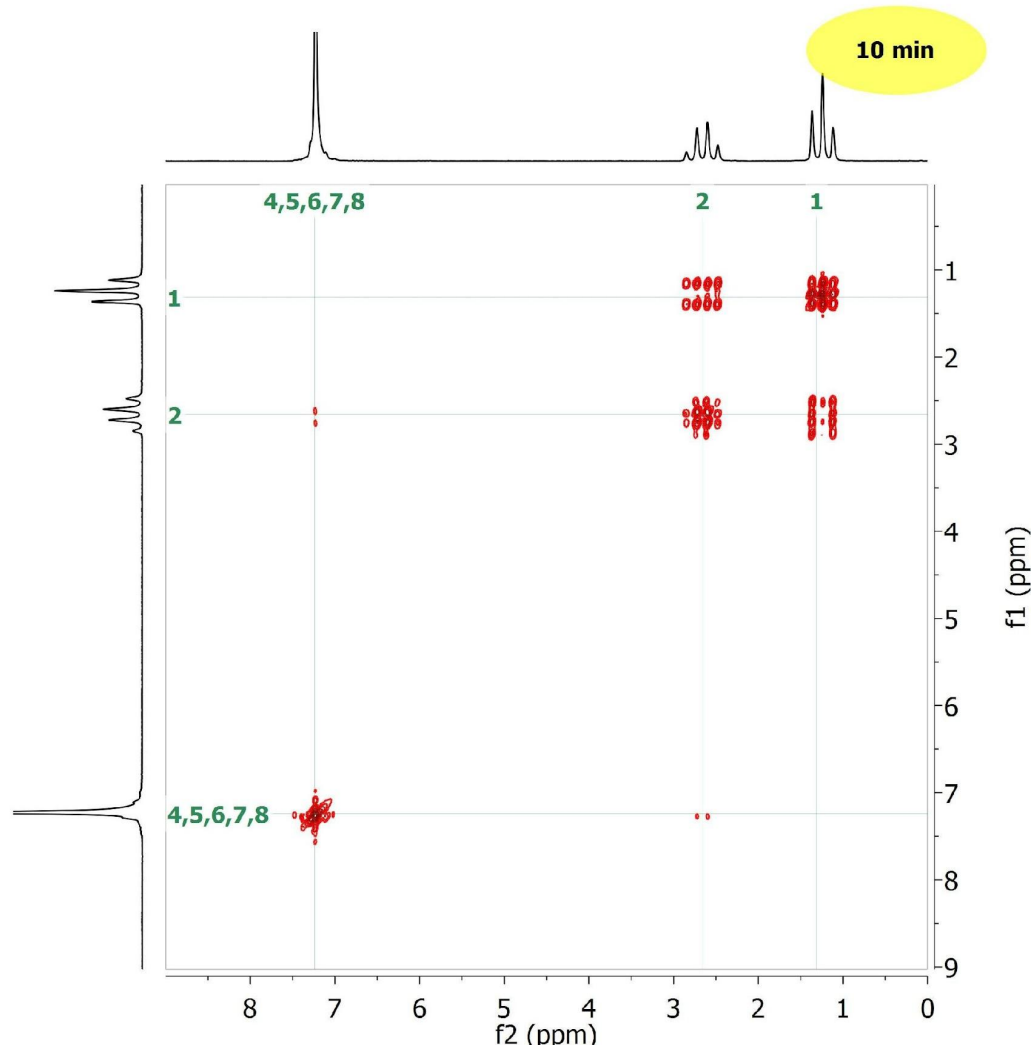
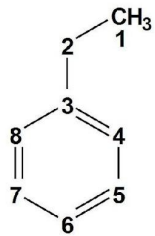




2D COSY – этилбензол



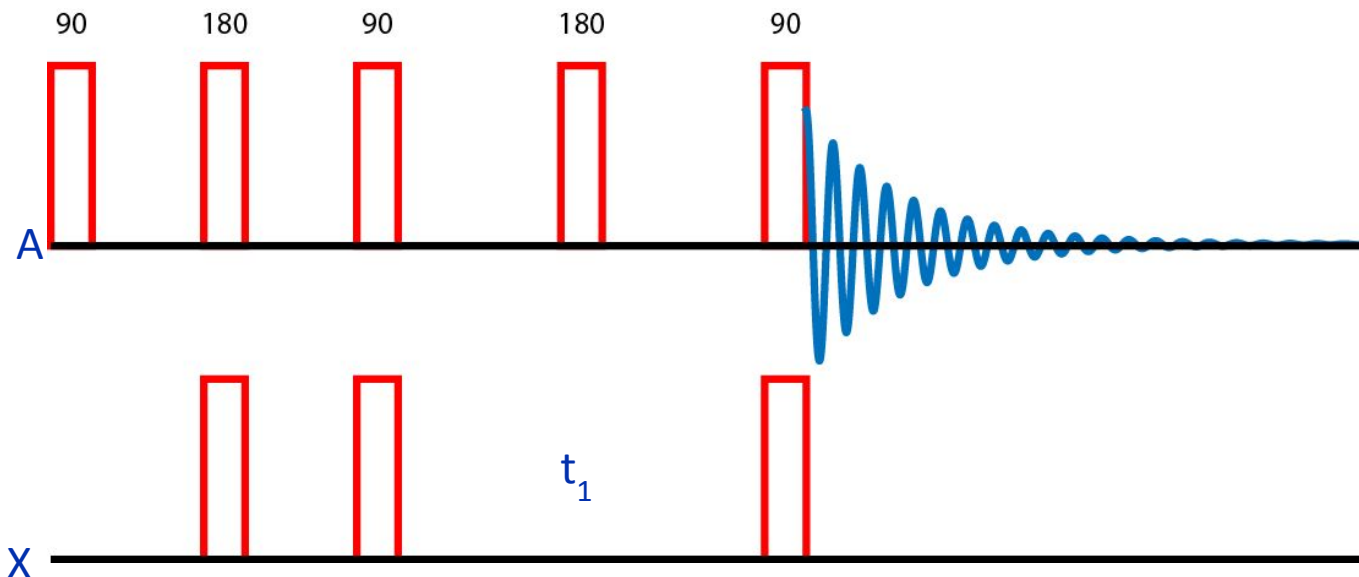
Ethylbenzene
Solvent = CDCl₃
Concentration = 250 mM
Number of scans = 1
Total experimental time = 10 min
Frequency = 61 MHz





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)

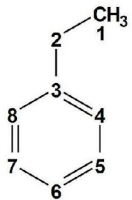


HSQC - этилбензол



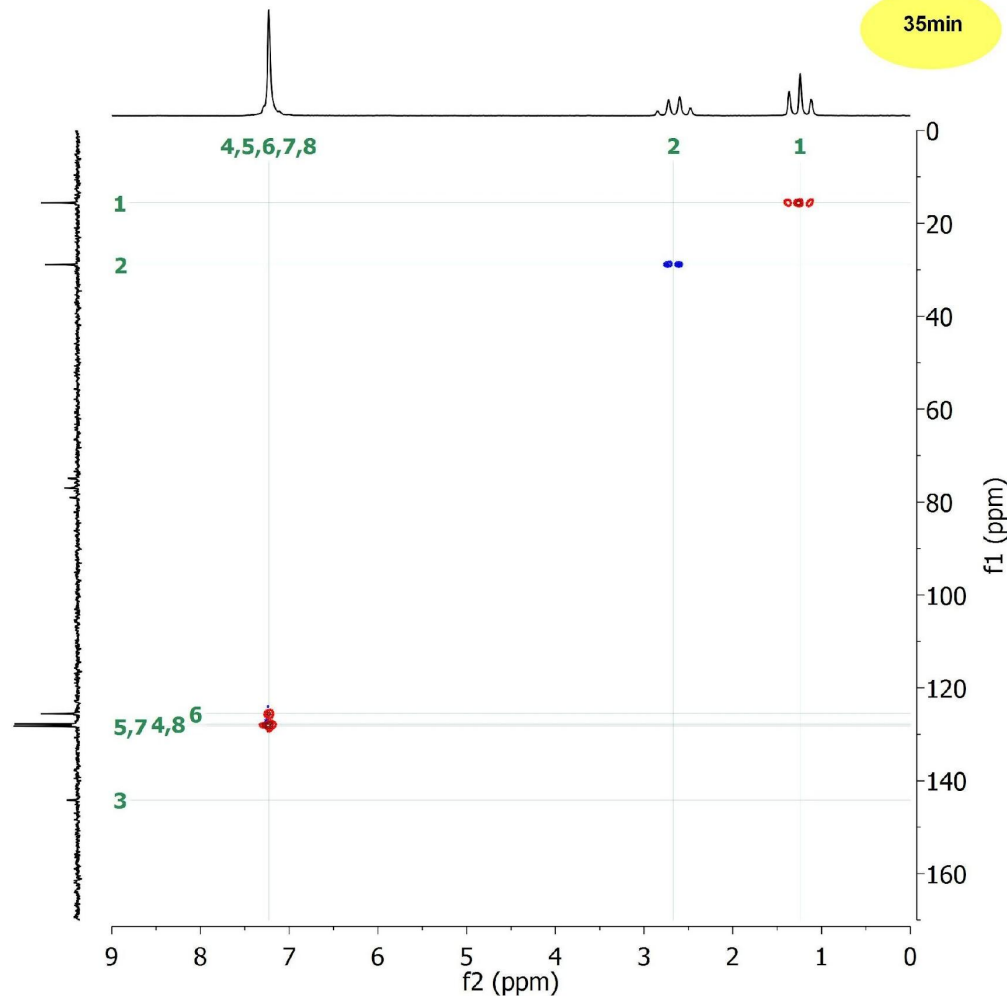
Ethylbenzene

Solvent = CDCl_3
Concentration = 1 M
Number of scans = 4
Repetition time = 2 s
Total experimental time = 35 min
Frequency = 15 MHz



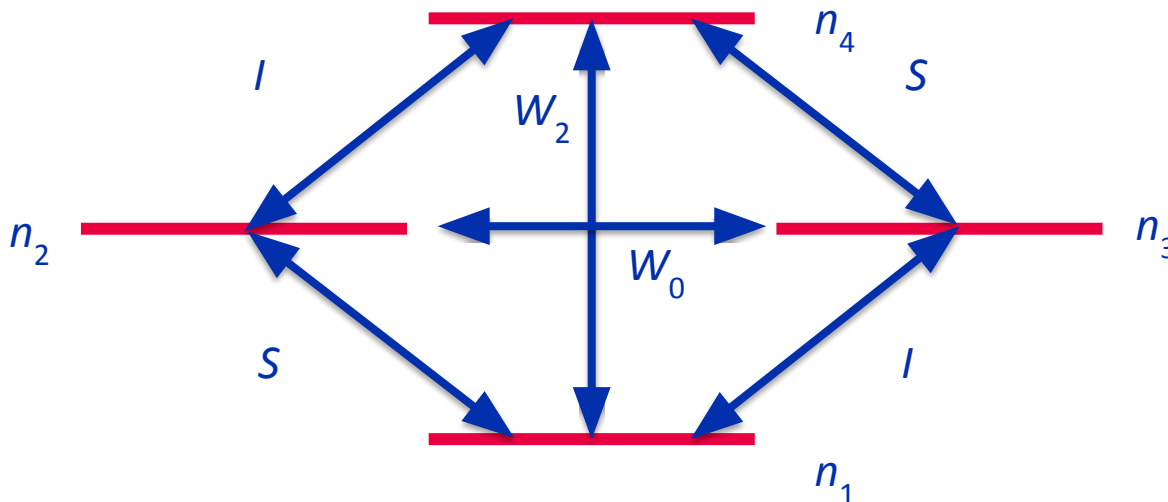
Blue = CH_2

Red = CH and CH_3



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 (τ)

