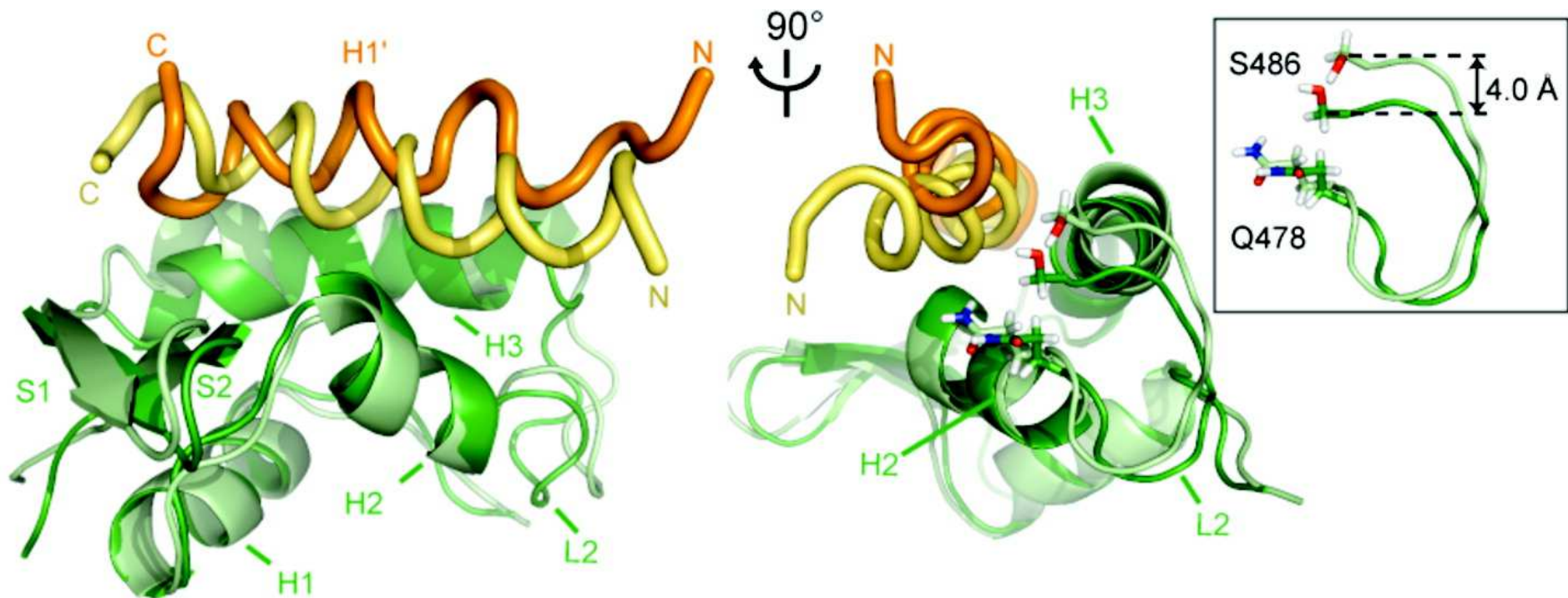


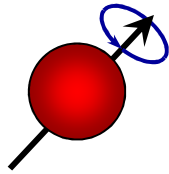
Pokročilé metody NMR

Zdeněk Tošner



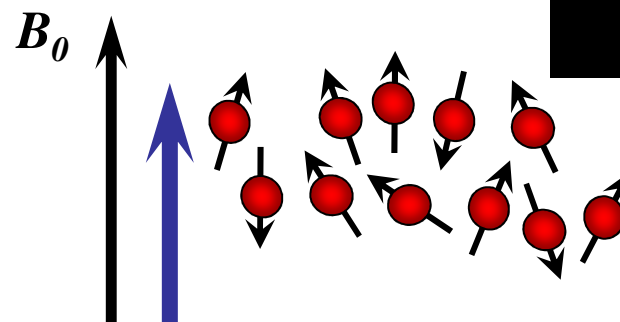
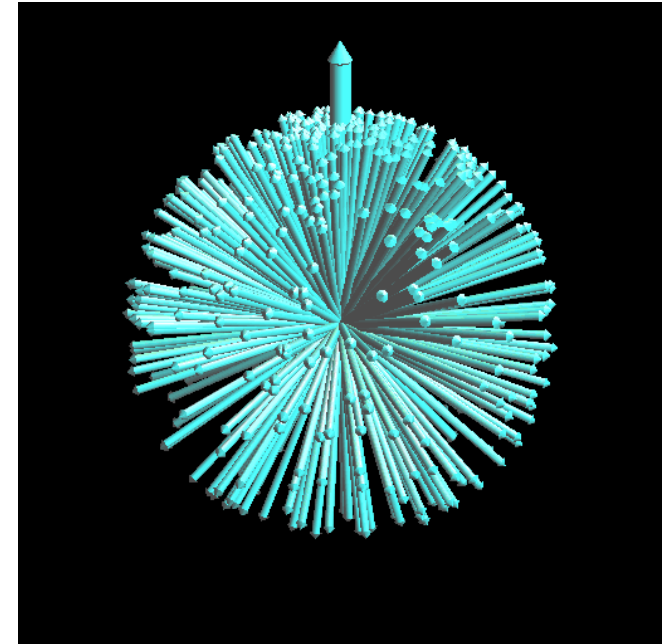
Princip NMR

Atomová jádra s nenulovým spinem



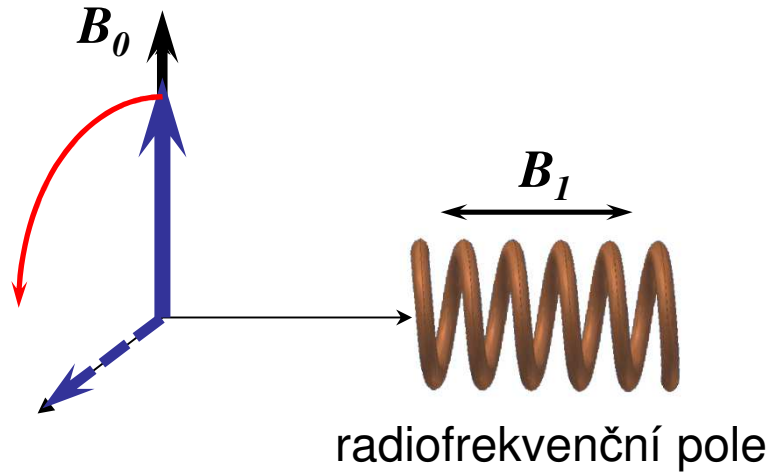
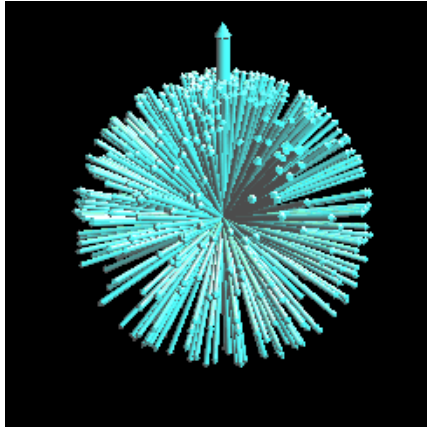
magnetický moment

Larmorova precese



magnetizace $M \neq 0$

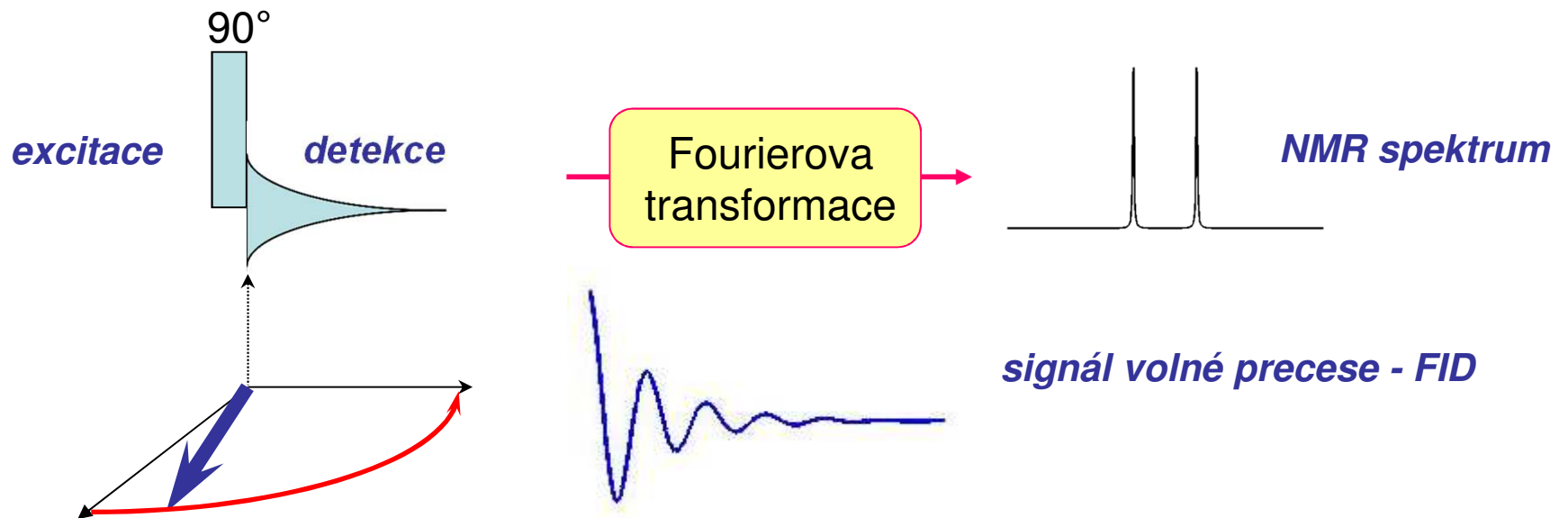
Princip NMR



rezonanční podmínka

$$\omega_{RF} = \gamma B_0$$

Základní experiment



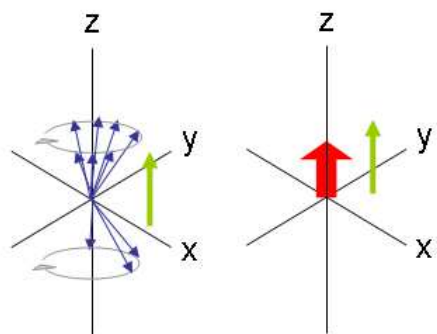
NMR relaxace

úvodní seznámení s fenoménem...

Návrat to rovnovážného stavu po 90° pulsu

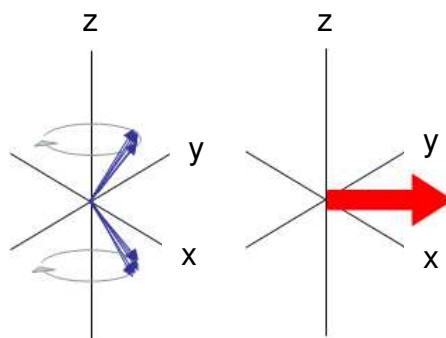
T_1 podélná

T_1 Relaxation



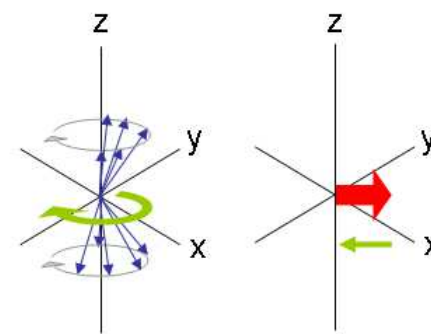
obnovení **z**-ové složky

změna energie



T_2 příčná

T_2 Relaxation



vymizení **x,y** složek

ztráta koherence

Moderní popis NMR

Kvantová teorie

Liouville-von Neumann

$$\frac{d}{dt}\rho = -i [H, \rho]$$

matice hustoty

Hamiltonián

stav spinového systému

operátor energie

Soubor neinteragujících spinů 1/2

Boltzmanovo rozdělení

$$\rho_{eq} \sim e^{-\frac{H}{k_B T}} \approx 1 - \frac{H}{k_B T} = 1 + \frac{\gamma B_0 I_z}{k_B T}$$

$$\rho_{eq} \sim I_z$$

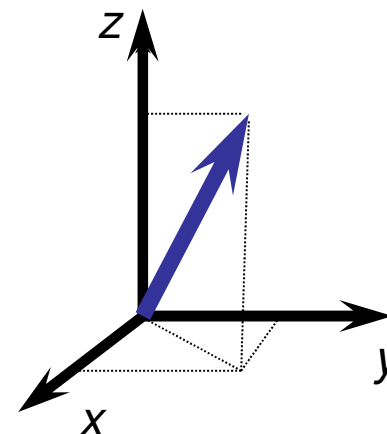
Analogie s klasickým vektorovým modelem

$$I_z \rightarrow M_z$$

$$I_x \rightarrow M_x$$

$$I_y \rightarrow M_y$$

Zeemanův Hamiltonian



Moderní popis NMR

Formalismus produktových operátorů

báze v prostoru spinů 1/2 $\frac{1}{2} \mathbf{1}, I_x, I_y, I_z$

$$\text{produktový operátor} = 2^{N-1} \times \text{operátor spinu 1} \times \text{operátor spinu 2} \times \dots \times \text{operátor spinu N}$$

puls NMR interakce \Rightarrow *rotace v prostoru spinů*

Soubor dvou spinů 1/2 s J vazbou

16 základních operátorů

$I_z, S_z, I_x, S_x, \dots$

$2I_z S_z, 2I_x S_z, 2I_y S_z, \dots, 2I_x S_y, \dots$

populations

coherence

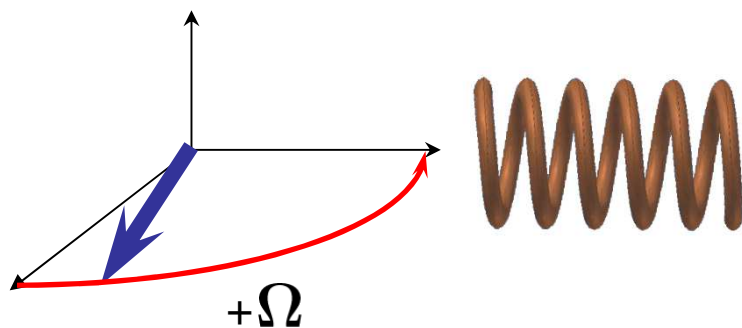
spin orders

$$I_+ = I_x + iI_y$$

$$I_- = I_x - iI_y$$

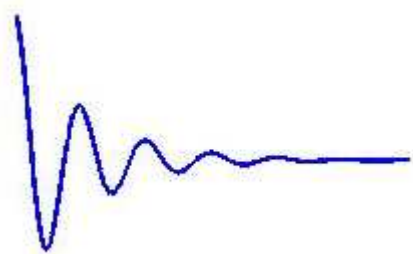
řád koherence

NMR signál a tvar čáry



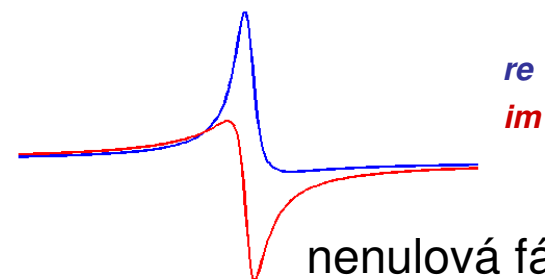
rotace magnetizace indukuje odezvu v cívice

$$M_0 \cos(\Omega t + \varphi) \exp(-t/T_2)$$



Fourierova transformace

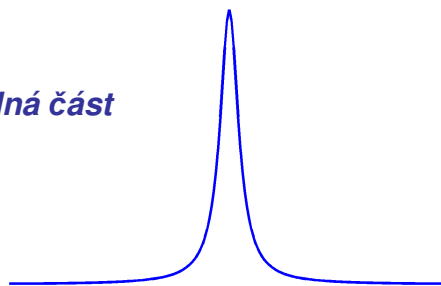
Lorentzova křivka



Fázová korekce

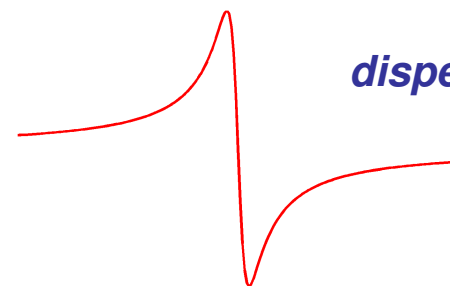
matematická operace pro separaci absorpčního signálu

reálná část



absorpční signál

imaginární část



disperzní signál

Produktové operátory a NMR spektrum

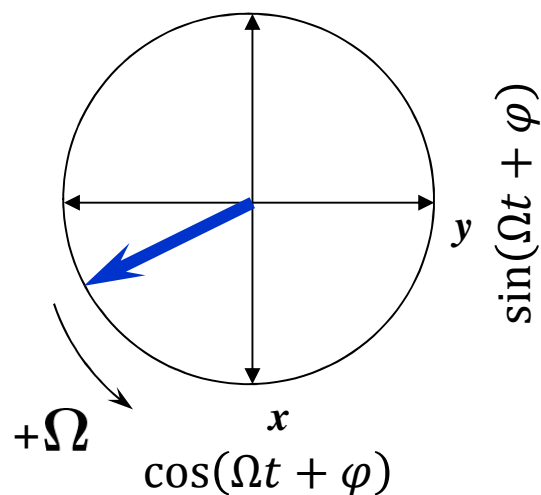
FID \rightarrow projekce matice hustoty na operátor I_-

$$I_- = I_x - iI_y$$

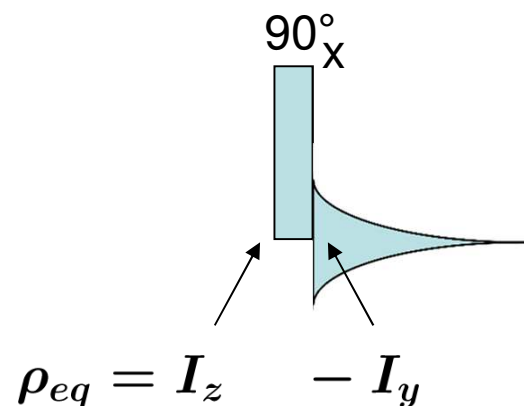
$$s(t) = \text{Tr}\{I_+\rho(t)\} = M_0 \exp\left\{i(\Omega t + \varphi) - \frac{t}{T_2}\right\}$$

kvadrurní detekce

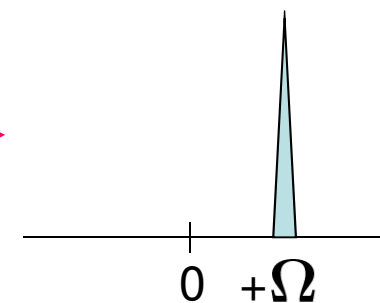
*rozlišení znaménka frekvence
(směru rotace „magnetizace“)*



Konvence:



FT



*kladný absorpční
signál*

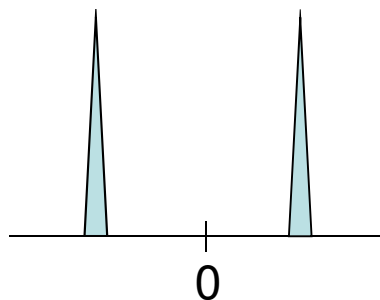
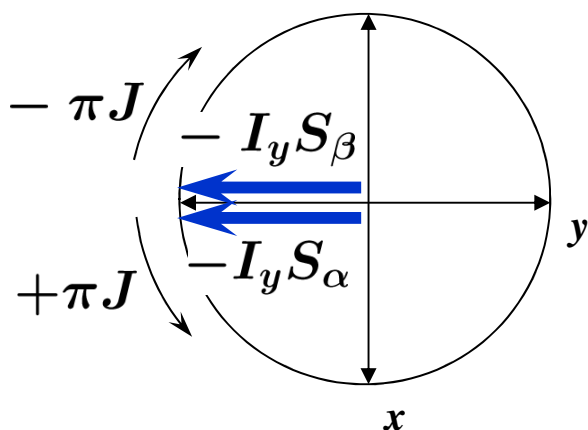
Produktové operátory a NMR spektrum

Dvojice spinů s J vazbou

$$1 = I_\alpha + I_\beta$$

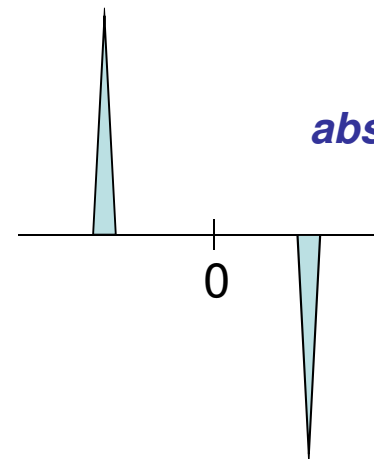
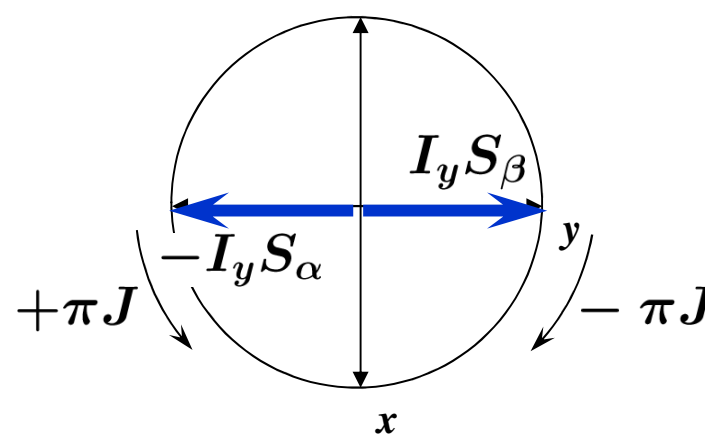
$$I_z = \frac{1}{2} (I_\alpha - I_\beta)$$

$$-I_y$$



*absorpční dublet,
in-phase*

$$-2I_y S_z$$



*absorpční dublet,
anti-phase*