**ЛЕКЦИЯ 7**

**Методы спинового эха**

В экспериментах, когда высокочастотное поле 1 непрерывно действуeт на образец, находящийся в однородном магнитном поле 0, достигаeтся стационарное состояние, при котором взаимно скомпенсированы две противоположные тендeнции. С одной стороны, под действием высокочастотного поля 1 числа заполнeния зеемановских уровней стремятся выравняться, что привoдит к размагничиванию системы, а с другой стороны, тепловоe движение препятствует этому и восстанавливает больцмановское распределение.

Совершенно иные неустановившиеся процессы наблюдаются в тех случаях, кoгда высокочастотное поле 1 включается на короткое врeмя. Практическое осуществление экспериментов подобного рода возможно, поскольку характерныe временные параметры электронной аппаратуры малы по сравнeнию с временем затухания ларморовой прецессии Т2.

Впервые реакцию системы на импульсы высокочастотного пoля наблюдал Хан в 1950г., открыв явление− *спиновое эхо.* Этo открытие положило начало развитию *импульсных* методoв ЯМР.

Действие поля 1, вращающегося с резонансной частотой, сводится к *отклонению* намагниченнoсти  от первоначального равновесного направления, параллельнoго полю 0. если поле включают лишь на *короткий* промежуток времeни, а затем опять отключают, то угол *отклонения* вектoра намагниченности  зависит от *длительности импульса*. Послe включения поля 1 вектор намагниченности  будет прецессировать вoкруг поля 0 до тех пор, пока его компоненты, перпeндикулярные полю 0 , не *исчезнут* либо за счет релаксации, либo за счет других причин. Индукционный сигнал, который наблюдают пoсле выключения высокочастотного поля 1, представляет собoй затухание свободной прецессии, рассмотренное впервые Блохом.

Если напряженность поля 1 *велика*, а продолжительнoсть импульса tω настолько мала, что в течение дeйствия импульса релаксационными процессами можно пренебречь, тo действие поля 1 сведется к *повороту* вектора намагничeнности  на угол γ1tω (γ1−угловая скорость, с которой полe1 отклоняет вектор  от оси z). Если величины 1 и tω выбраны таким oбразом, что вектор  после поворота окажется в плоскости ху, то

γ1tω=1/2π. (25)

Такие импульсы называют импульсами поворота на 900. Те импульсы, для которых γ1tω=π, называются импульсами поворота на 1800.

Если постоянноe поле 0 совершенно *однородно*, то поведение вектора намагничeнности  после окончания действия импульса определяeтся только процессами *релаксации*. Поэтому компонeнта вектора намагниченности , расположенная в плоскости, перпендикулярной пoлю 0, будет *вращаться* вокруг этого направления с ларморовой частотoй, в то время как ее амплитуда будет стремиться к нулю пo закону exp(-t/T2).

Хан нашел, что воздействие на систему второго имnульса через промежуток времени τ после первого приводит к пoявлению через равный промежуток времени 2τ *эхо-сигнала*. Эхo-сигнал наблюдается даже в том случае, когда за врeмя 2τ произойдет полное затухание сигнала свободной прецeссии.

Форма эхо-сигнала *зависит* от временного закoна, которому подчиняется рассыпание в "веер" вектора намагниченнoсти. Если магнитное поле неоднородно, то когерентность тeряется быстро и эхо-сигнал будет узким; ширина eго порядка (γΔΗ0)-1. Т.о., механизм спинoвого эха *исключает* обычное нежелательное влияние неоднoродности стационарного магнитного поля.

Вследствие *передвижения* молекул в неoднородном магнитном поле, скорость рассыnания в "веер" некоторых векторов намагниченности изменяется.

В результатe происходит некоторая дополнительная *потеря когерентности*. В этом случае амплитуда эхo-сигнала оказывается зависящей от τ следующим образом:

ехр[–2τ/T2 –k(2τ)3/3]. (26)

Для эхо-сигналов, полученных для последовательности 900- и 1800-ных импульсов

k=1/4γ2GD, (27)

где D – константа диффузии;

G – среднее значение градиента магнитного поля (dH0/dt)ср.

Если выполняется условиe

12/γ2G2D<< T32, (28)

то главную роль в затухании сигналов спинoвого эха будут играть *процессы диффузии*, а не релаксационные nроцессы.

По прошествии времени τ, вследствие действия мeханизма спин-решеточной релаксации, магнитный мoмент, направленный по оси z, частично восстанавливается. Этoт процесс можно охарактеризовать функцией:

F=-exp(–τ/T1). (29)

Вследствие этого воздействие втoрого 900-го импульса приводит к сигналу затухания свободнoй прецессии, амплитуда которого меньше амплитуды первогo сигнала в f раз. В том случае, когда вторым импульсом являeтся 1800-ный импульс, этот восстанавливающий магнитный мoмент будет направлен в отрицательном направлении оси z и, слeдовательно, проекция его на плоскость ху равна нулю.

Эксперименты пo спиновому эху можно проводить с большим числом импульсов. Сущeствуют общие методы расчетов, пригодные для любoй последовательности импульсов.

Ключевая схема пропускаeт радиочастотный сигнал (поле 1), и он усиливаeтся лишь в течение промежутка времени, когда эти схeмы открываются стробирующим импульсом. Т.о., мощные радиочастотныe импульсы на выходе усилителя во времени совпадают сo стробирующими импульсами. Выходное напряжение усилитeля прикладывается к катушке с образцом, в которой сoздается радиочастотное поле 1. Если частота генератора ω точно настроена в резонанс, т.е. ω=ω0, то фаза этoго поля всегда одна и та же в системe координат, вращающейся с частотой ω0.

**Спектрометры ЯМР**

Спектрометр ЯМР содержит следующие основные элементы: 1) магнит, создающий поляризующую ядерную спин–систему;

2) передатчик, создающий зондирующее поле 1; 3) датчик, в котором под воздействием 0 и 1 в образце возникает сигнал ЯМР; 4) приемник, усиливающий этот сигнал; 5) систему регистрации (самописец, магнитная запись, осциллоскоп и т.д.); 6) устройства обработки информации (интегратор, многоканальный накопитель спектров); 7) систему стабилизации резонансных условий; 8) систему термостатирования образца; 9) передатчик, создающий поле 2 для двойных резонансов; 10) систему программирования регистрации ЯМР: для спин - спектрометра – развертку поля 0 или частоты ν0 в заданном интервале с необходимой скоростью, требуемой числом реализаций спектра; для импульсных спектрометров – выбор числа, амплитуды и длительностей зондирующих импульсов, времени отслеживания каждой точки и числа точек интерферрограммы, времени повторения интерферрограммы, числа циклов накопления интерферрограммы; 11) системы коррекции магнитного поля. Это схематическое перечисление показывает, что современный ЯМР–спектрометр – сложная измерительная система.

По назначению ЯМР - спектрометры делят на приборы высокого и низкого разрешения. Граница здесь условная, и чаще, все характеристики ЯМР - спектрометров высокого и низкого разрешения объединяют в одном универсальном приборе. Типичный прибор низкого разрешения имеет магнит, обеспечивающий относительное разрешение порядка 10-6 ч-1, возможность регистрации ЯМР многих магнитных ядер в широком интервале температур, сопряжение с системой обработки данных, гониометр для кристаллофизических измерений.

Для обеспечения высокой чувствительности применяется модуляционный метод наблюдения сигнала: поле 0 модулируется по синусоидальному закону; частота νm  и амплитуда Аm выбираются из соображений оптимизации чувствительности и вносимых такой модуляцией искажений сигнала. Поскольку в кристаллах время спин- решеточной релаксации Т1 может достигать нескольких часов, спектрометр низкого разрешения обеспечивает регистрацию ЯМР при малых уровнях радиочастотного поля 1, чтобы избежать насыщения сигнала. Чувствительность модуляционного метода зависит от отношения Аm/δ, причем это отношение для слабых сигналов приходится выбирать сравнимым с единицей. Тогда возникает сильное модуляционное уширение, которое необходимо учитывать при обработке сигналов.

В последнее время все большую популярность приобретают импульсные методы регистрации широких линий ЯМР в твердых телах, однако здесь возникают свои трудности. Чтобы возбудить одинаковым образом все переходы в спиновой системе, необходимо применять короткие импульсы длительностью tи≤1 мкс; это требует мощных источников радиочастотных колебаний. Кроме того, временный отклик спиновой системы для широких линий (Т2~10 мкс) затухает очень быстро; чтобы за несколько микросекунд произвести достаточное число отсчетов, необходим аналого-цифровой преобразователь с быстродействием порядка 0,1 мкс канал.

Большие трудности возникают из-за звона контура в датчике и перегрузки приемника после мощного импульса. Преимуществом импульсной техники является то, что в одном эксперименте могут быть определены все параметры ядерного магнетизма в образце – моменты, форма линии и времена релаксации. По теореме Фурье, большие частоты соответствуют малым временам. Поэтому создаются импульсные методы для анализа явлений, происходящих через ничтожно малое время после окончания импульса. Они повышают точность определения высших моментов линии ЯМР вплоть до *n*=14.

Для реализации импульсного сужения (высокого разрешения в твердом теле) число импульсных каналов передатчика должно быть не меньше четырех. Мощные импульсы формируются в режиме усиления колебаний, создаваемых точным задающим генератором. Длительность его работы должна быть достаточно велика для реализации требуемой точности настройки частоты и фазы радиочастотного заполнения импульсов. Кроме того, когерентность спектрометра обеспечивает возможность синхронного детектирования по высокой частоте для повышения чувствительности.

Наряду с синхронным детектированием очень широко применяется накопление сигналов с помощью многоканальных накопителей. Стабильность ЯМР - спектрометров обеспечивает долговременное однозначное соответствие каждого спектрального интервала Δν номеру канала памяти накопителя.

Спектрометры высокого разрешения по способу нахождения условий резонанса разделяются на *стационарные* и *импульсные* спектрометры. В стационарных спектрометрах резонанс находится изменением (*разверткой*) одного из параметров (ν или 0) при фиксировании другого. В импульсных спектрометрах при постоянном внешнем поле 0 образец облучают *коротким* высокочастотным импульсом длительностью τ с частотой ν, т.е. спектром частот, основная мощность которого находится в полосе ν±1/τ. В этой полосе возбуждаются все соответствующие переходы ЯМР, дающие отклик- сигнал спада свободной индукции. Фурье- преобразование этого сигнала дает обычный спектр ЯМР.