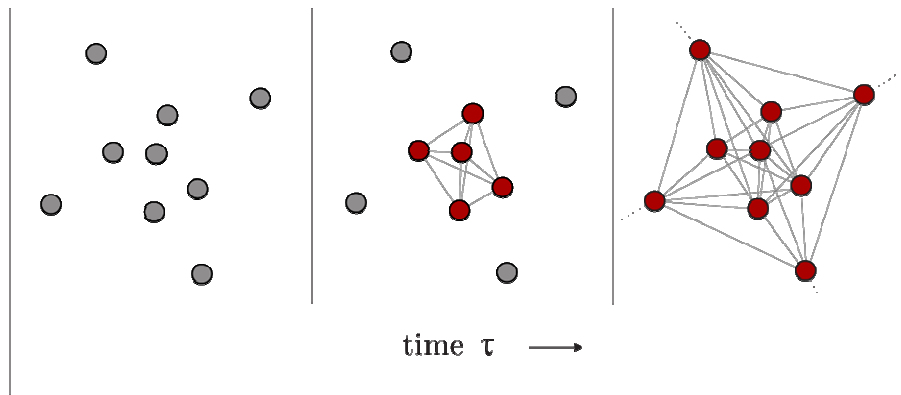




Динамика многоквантовых когерентностей ЯМР в гибридных органо-неорганических материалах на основе кремнезема

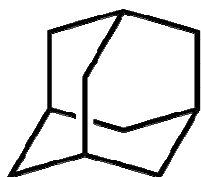
Васильев Сергей Геннадьевич

Многоквантовая (МК) спектроскопия ЯМР

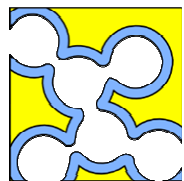


- Анализ интенсивностей МК когерентностей ЯМР позволяет определить число ядер связанных диполь-дипольным взаимодействием в изолированных кластерах
- Скорости релаксации МК когерентностей дают информацию о коррелированном движении атомных групп различных размеров
- Упрощение обычных спектров ЯМР

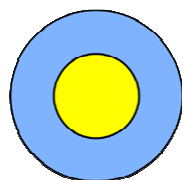
Объекты



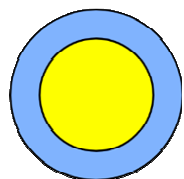
1) Адамантан



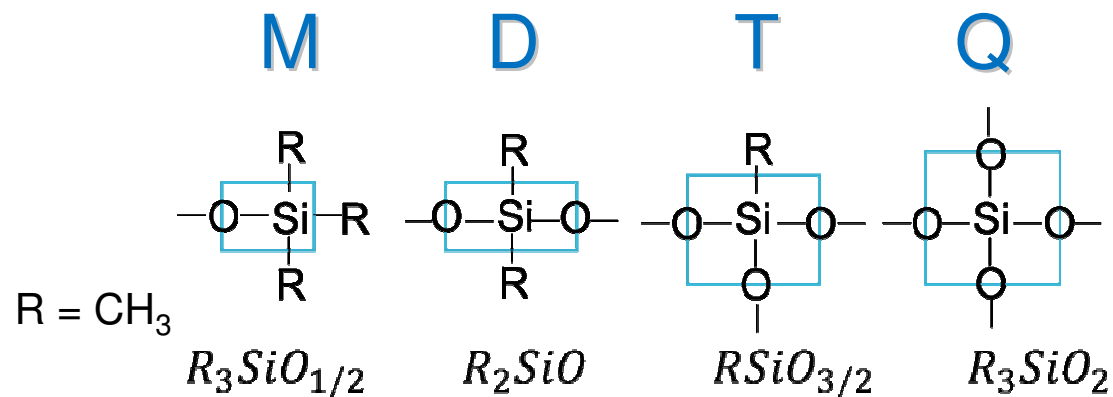
2) Т - аэрогель



3) QM смола 1:1

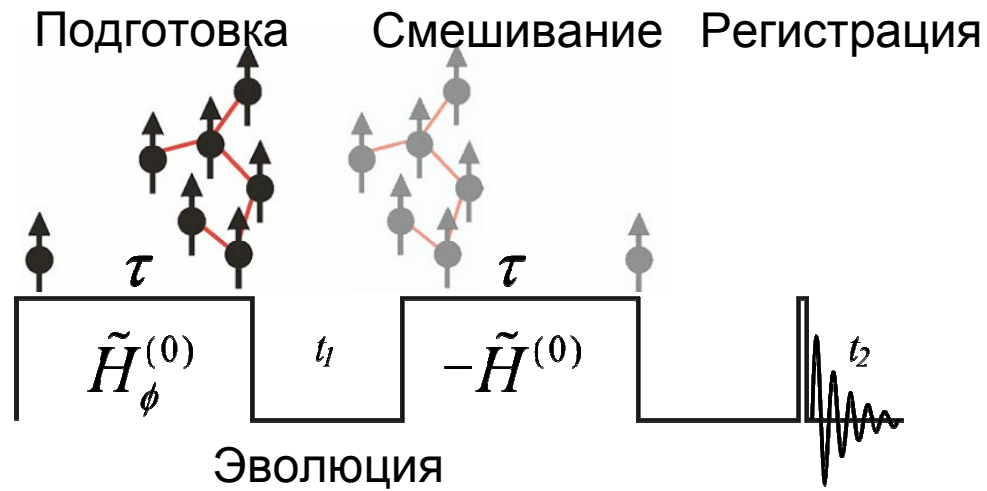


4) QM смола 2:1



	1	2	3	4
Состав	$C_{10}H_{16}$	T	1Q:1M	2Q:1M
М, г/моль	136	67	141	201
Кол-во 1H	16	3	9	9
Сигнал 1H (теор)	1	0,381	0,542	0,381
Сигнал 1H (эксп)	1	0,368	0,685	0,347

МК эксперименты



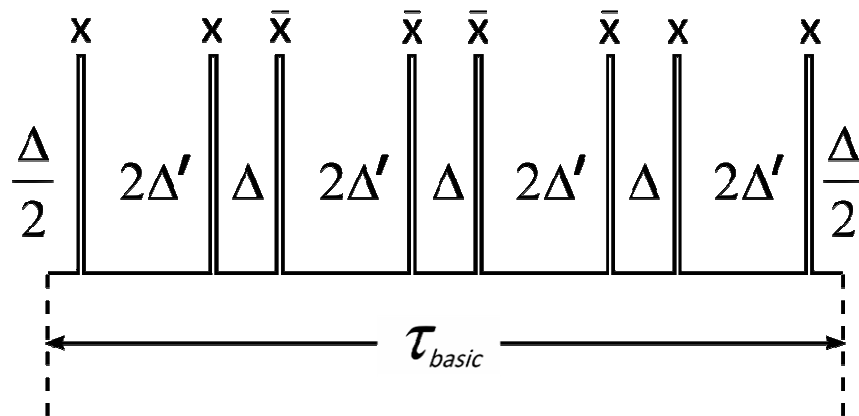
$$\tilde{H}^{(0)} = \frac{1}{3} (H_{yy} - H_{xx}) =$$

$$= -\frac{1}{2} \sum_{i < j} d_{ij} (I_{i+} I_{j+} - I_{i-} I_{j-})$$

$$H_{dz} = -\sum_{i < j} d_{ij} (3I_{zi} I_{zj} - \vec{I}_i \cdot \vec{I}_j)$$

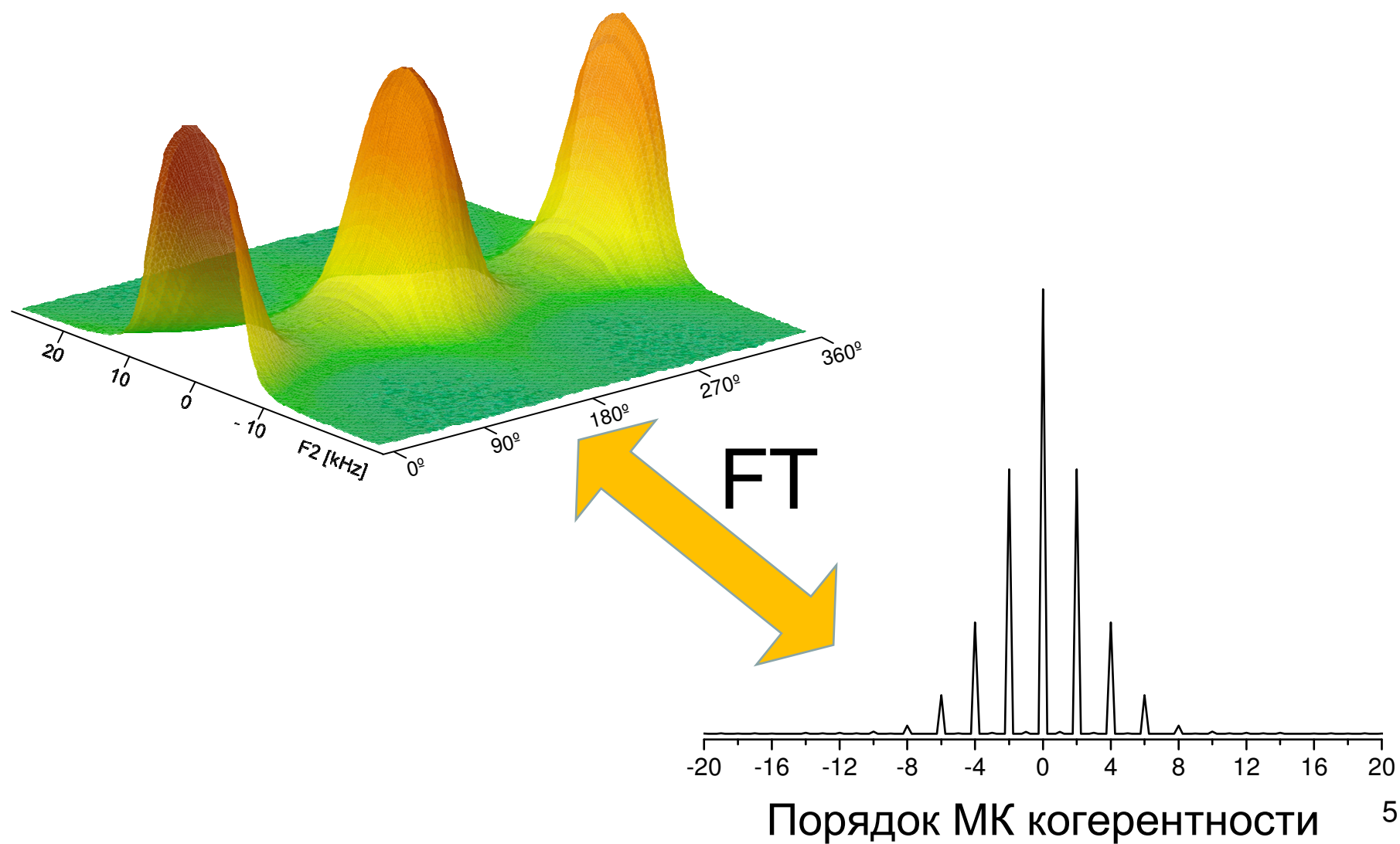
$$\Delta' = 2\Delta + t_p \quad \tau_{basic} = 12(t_p + \Delta)$$

$$\tau = n\tau_{basic}$$

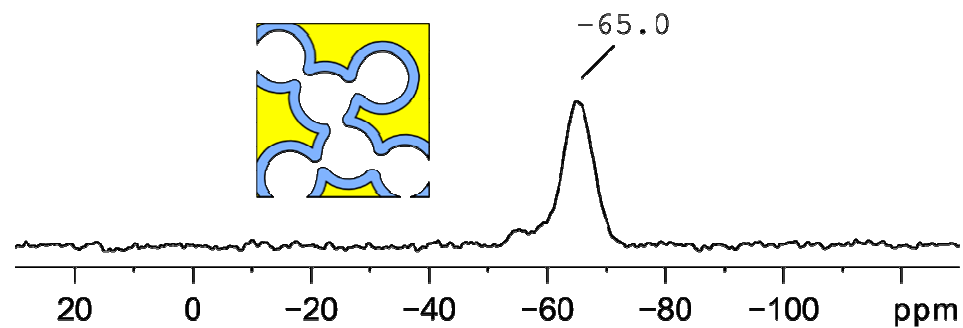


Инкремент фазы $\Delta\phi \leq 2\pi / 2k_{\max}$

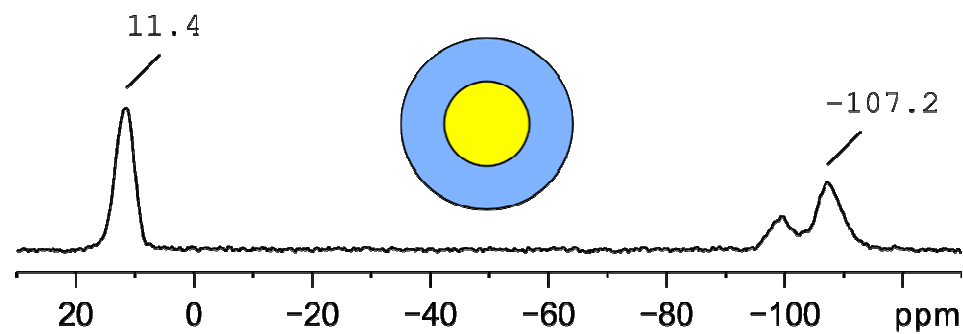
МК спектры ЯМР



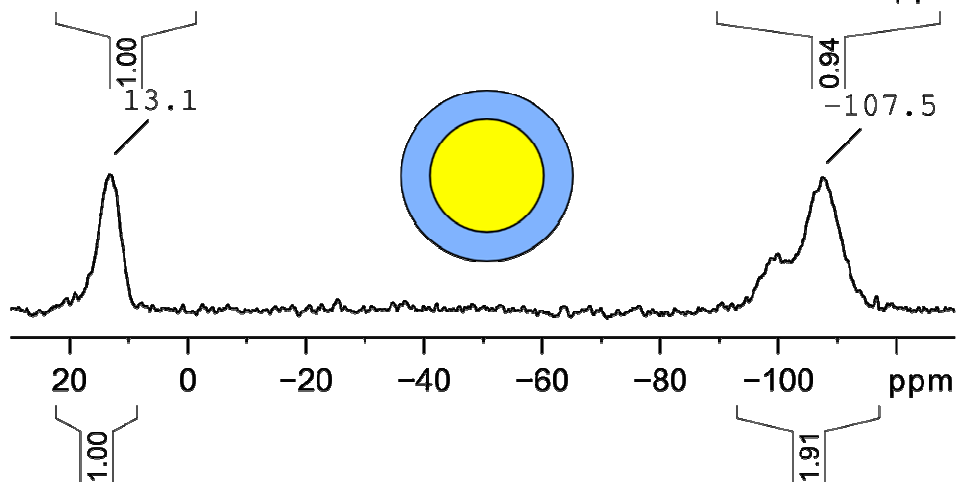
Спектры ^{29}Si



T-аэрогель



QM смола 1:1



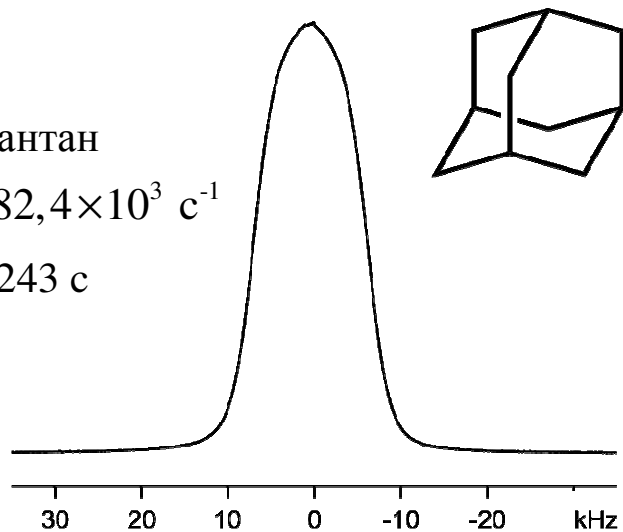
QM смола 2:1

Спектры ^1H

Адамантан

$$\omega_{1/2} = 82,4 \times 10^3 \text{ c}^{-1}$$

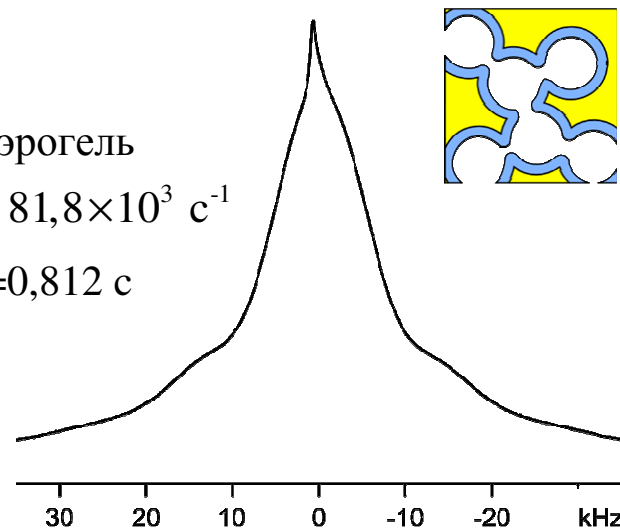
$$T_1 = 1,243 \text{ c}$$



T-аэрогель

$$\omega_{1/2} = 81,8 \times 10^3 \text{ c}^{-1}$$

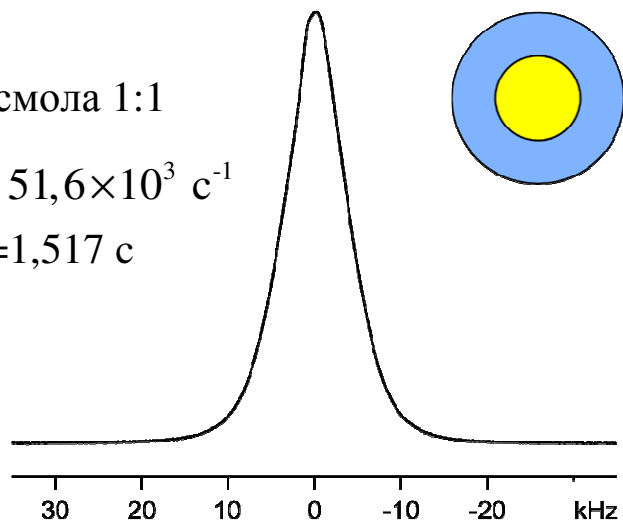
$$T_1 = 0,812 \text{ c}$$



QM смола 1:1

$$\omega_{1/2} = 51,6 \times 10^3 \text{ c}^{-1}$$

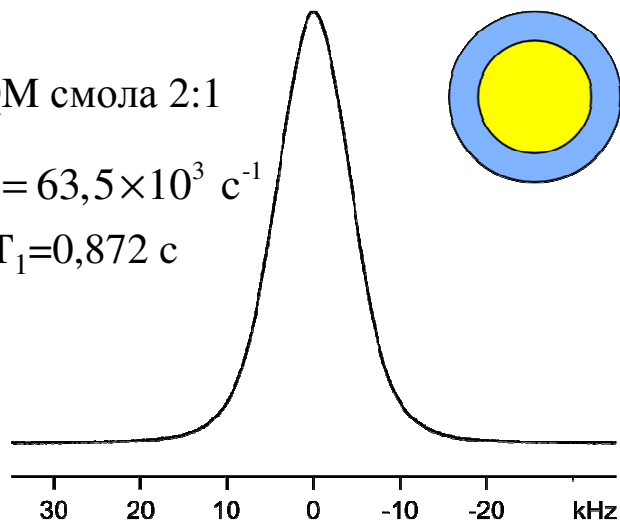
$$T_1 = 1,517 \text{ c}$$



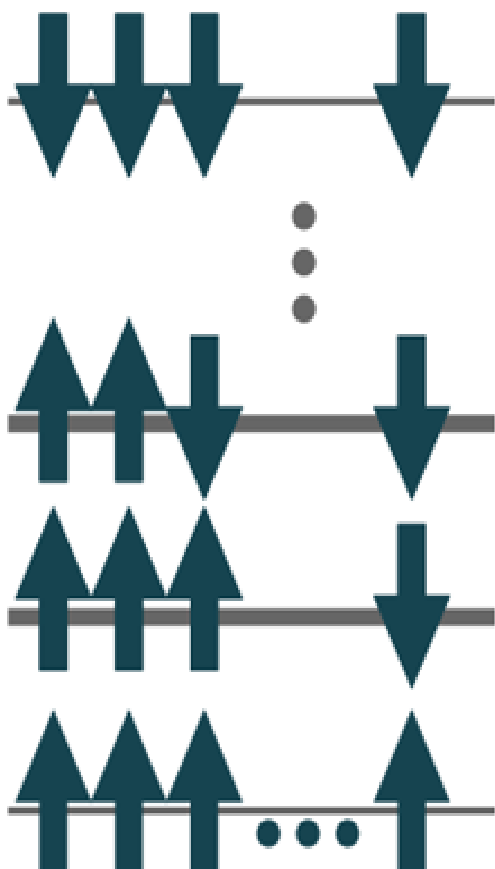
QM смола 2:1

$$\omega_{1/2} = 63,5 \times 10^3 \text{ c}^{-1}$$

$$T_1 = 0,872 \text{ c}$$



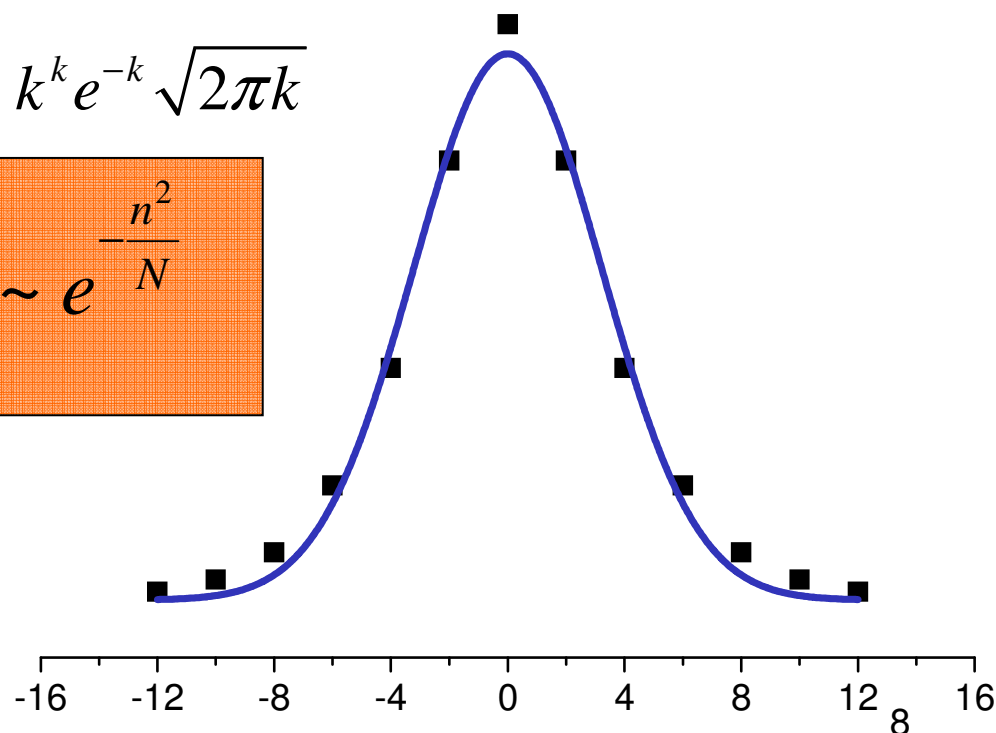
Профиль интенсивностей МК когерентностей



$$J_n \sim \sum_{k=0}^{N-n} C_N^k \cdot C_N^{k+n} = C_{2N}^{N+n} = \frac{(2N)!}{(N+n)!(N-n)!}$$

$$k! \approx k^k e^{-k} \sqrt{2\pi k}$$

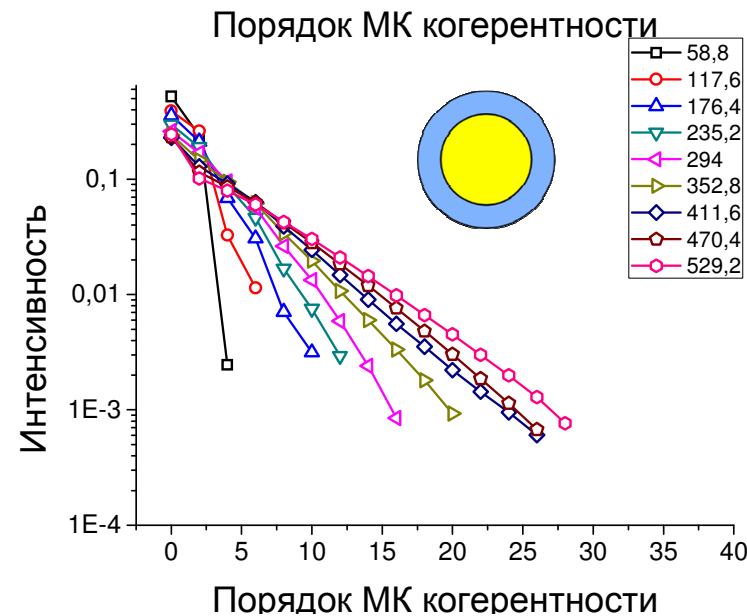
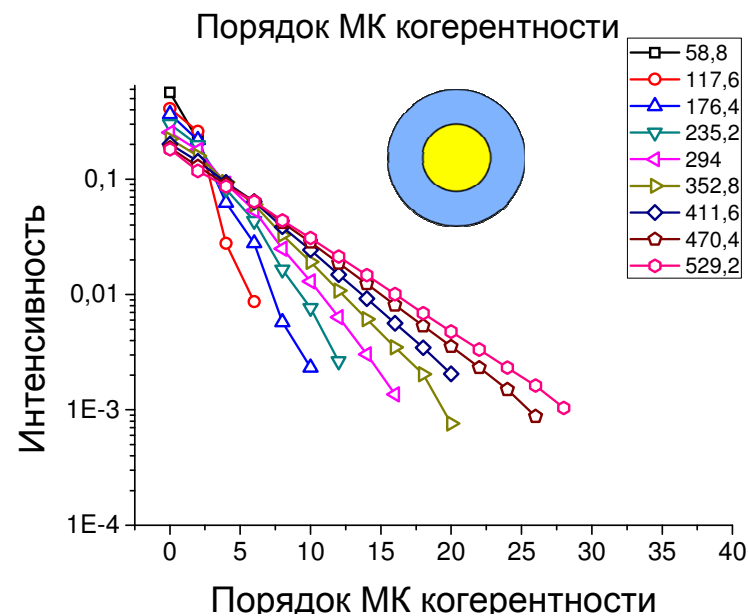
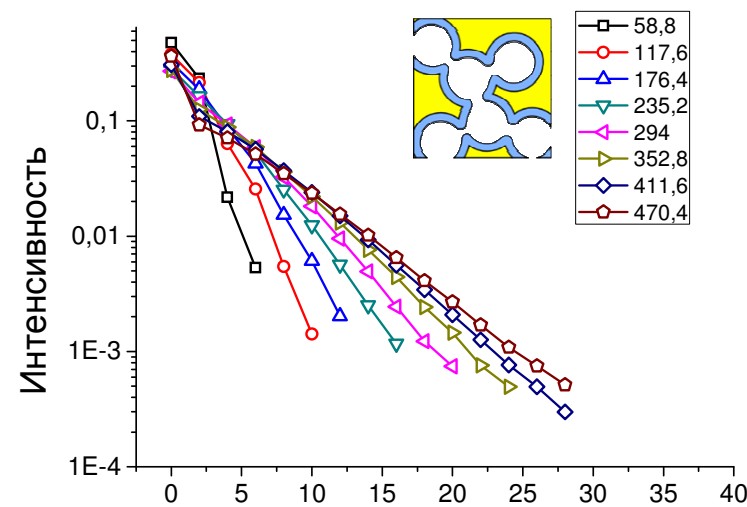
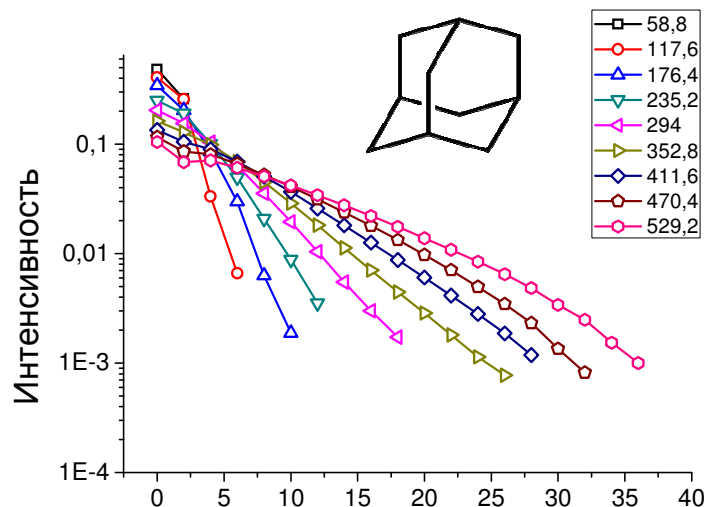
$$J_n \sim e^{-\frac{n^2}{N}}$$



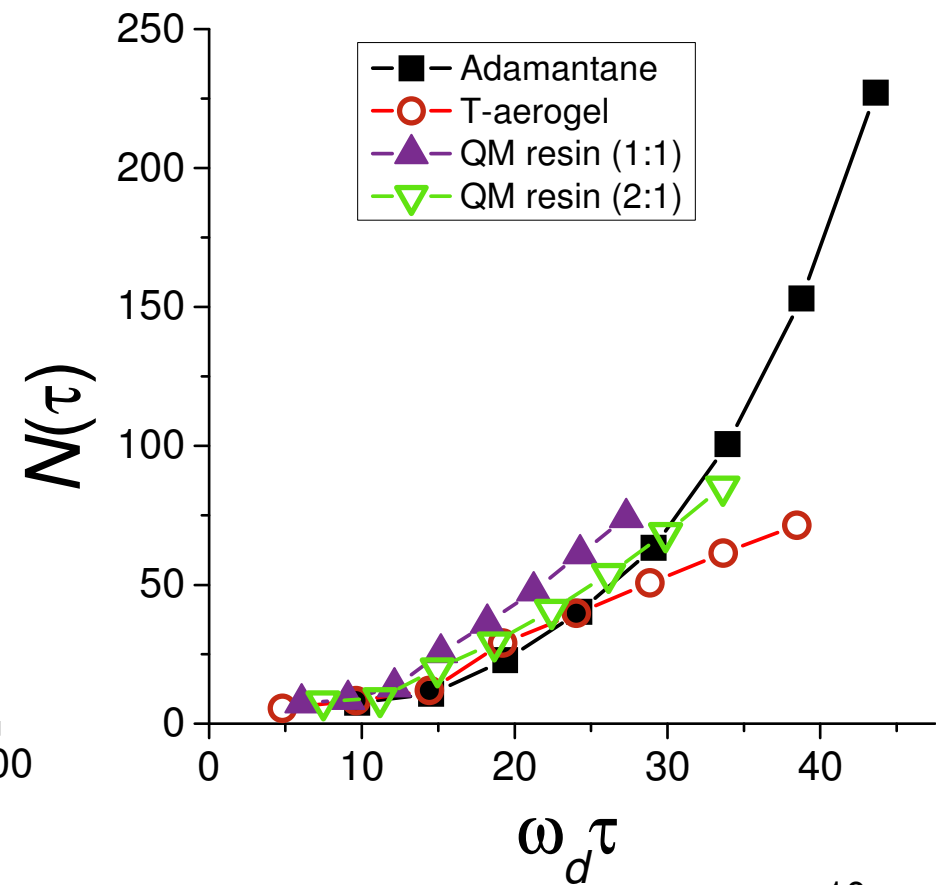
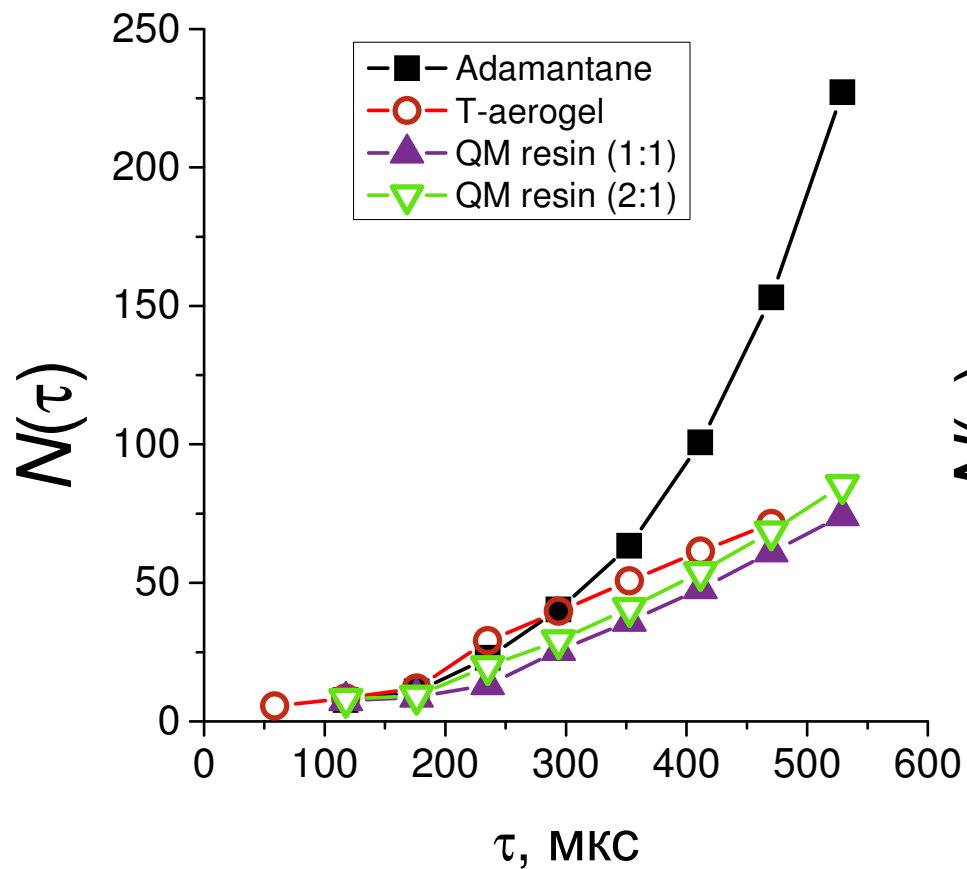
J.Baum, M.Munovitz, A.N.Garroway,
A.Pines, J.Chem.Phys.**83**, 2015 (1985)

Порядок МК когерентности

Профили МК когерентностей



Динамика роста спиновых кластеров



Выводы

- Распределение спинов ^1H в исследованных системах является непрерывным и однородным.
- На динамику роста МК когерентностей в гибридных органо-неорганических влияет как распространенность спинов ^1H , так и особенности их взаимного расположения (влияние размерности).

Благодарности

Лаборатория ЯМР ИПХФ РАН

Волков В.И., д.ф-м.н.

Забродин В.А., к.ф-м.н

Черняк А.В., к.х.н.

Авилова И.А.

Лаборатория спиновой динамики и спинового компьютеринга ИПХФ РАН

Фельдман Э.Б. д.ф-м.н.

Доронин С.И. к.ф-м.н.

Бочкин Г.А.

Лаборатория новых синтетических методов ИФАВ РАН

Лермонтов С.А., д.х.н

Сипягина Н.А.

Лаборатория синтеза элементоорганических полимеров ИСПМ РАН

Музафаров А.М., д.х.н., акад.

Татаринова Е.А., к.х.н.



Спасибо за внимание!



Российская Академия Наук