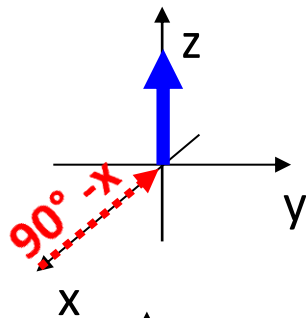
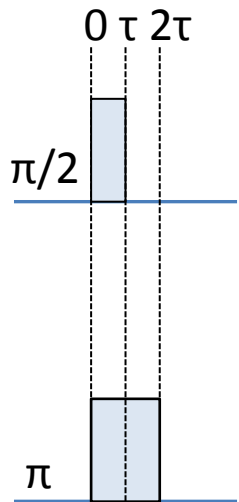
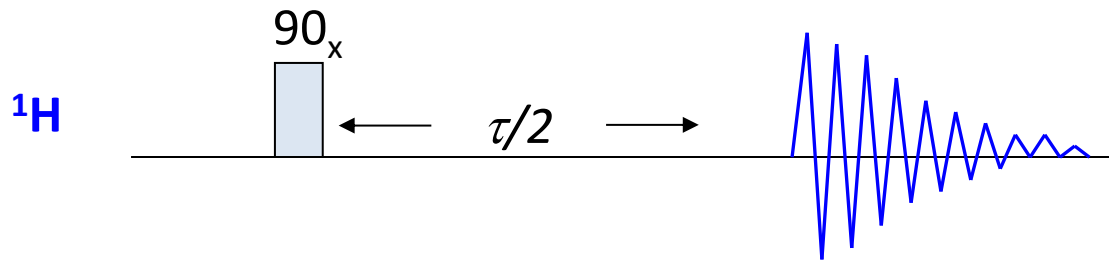


# **Nukleární magnetická rezonance**

Lekce 3

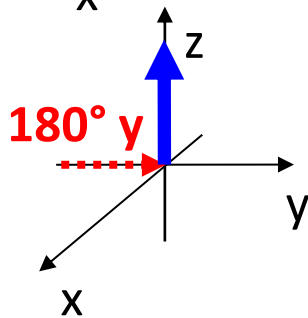
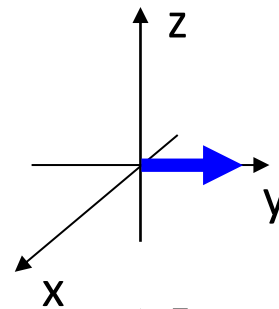
# Pulzní sekvence

- sled pulzů a prodlev

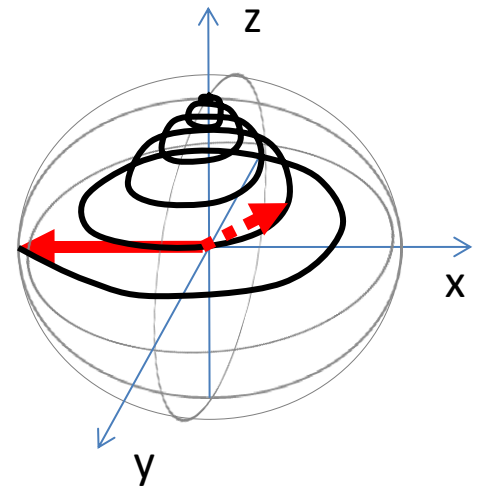
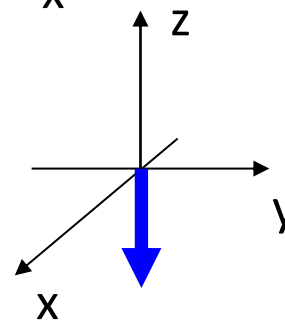


$$\hat{I}_z \xrightarrow{(\pi/2)_{-x}} \hat{I}_y$$

Produktové operátory



$$\hat{I}_z \xrightarrow{(\pi)_y} -\hat{I}_z$$



# Relaxace

Působením RF pole (pulzu) jsou všechny spiny vystaveny prakticky stejnému vnějšímu poli. Během všech časových prodlev v pulzní sekvenci, včetně snímání signálu však, jednotlivé spiny mají tendenci návratu do rovnovážného stavu (**relaxace**).

## Mechanismy relaxace

- **Interakce s paramagnetickými částicemi** – sloučeniny přechodných kovů, rozpuštěný  $O_2$
- **Přímá dipól-dipolární interakce (DD)** – převládají intramolekulární interakce v důsledku měnící se orientace mezijaderného vektoru vůči  $B_0$  relaxace je úměrná druhé mocnině DD interakce:

$$\propto \frac{\gamma_i^2 \gamma_j^2}{r_{ij}^6} \quad \hat{H}_{DD} = -\frac{\mu_0 \gamma_i \gamma_j \hbar}{4\pi r_{ij}^3} (3 \cos^2 \theta - 1) \hat{I}_{iz} \hat{I}_{jz}$$

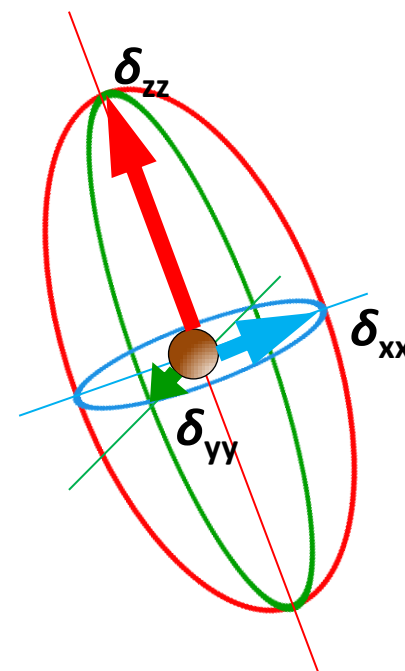
Spinový pár s vysokým gyromagnetickým poměrem relaxuje rychleji ( $^1H$ - $^1H > ^1H$ - $^{13}C$ ). DD interakce umožňuje přenos energie mezi spiny a „mřížkou“ (molekulárním pohybem). Pohyb molekul synchronizovaný s oscilacemi magnetického pole dokáže vyvolat vícekvantový přechod mezi spinovými stavy (podstata NOE efektu).

# Relaxace

## Mechanizmy relaxace

- **Anizotropie chemického posunu (CSA)** – izotropní hodnota CS odpovídá zprůměrované veličině v důsledku dostatečně rychlého molekulárního pohybu v homogenním prostředí
- Fluktuace efektivního pole v důsledku anizotropie chemického stínění – s rostoucí molekulovou hmotností „nestačí“ molekulární pohyb plně kompenzovat anizotropní okolí jednotlivých jader, což vede k relaxaci systému
- **Chemická výměna** – lokální pole ovlivňují i dynamické změny v její prostorové struktuře (vazba ligandu, konformační rovnováha a pod.)

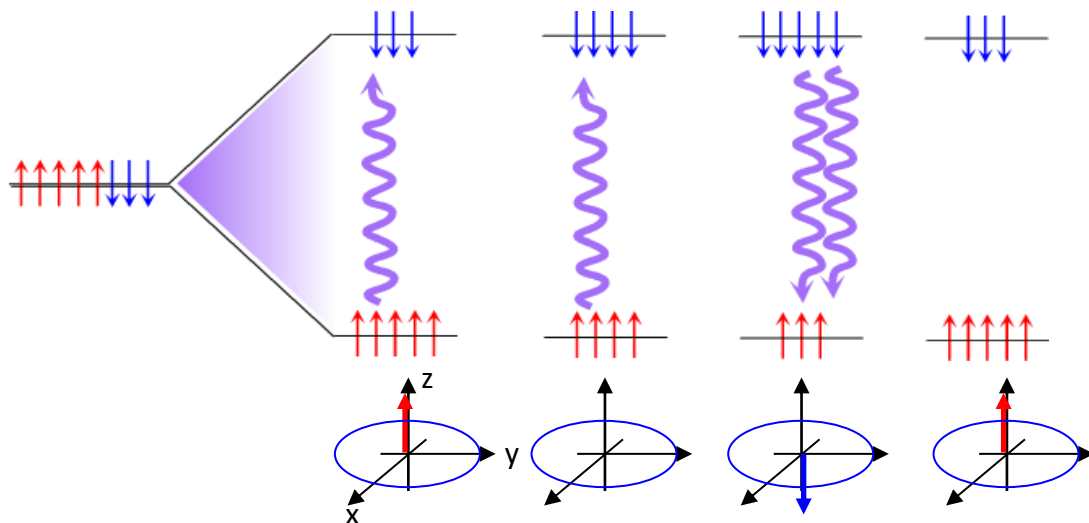
$$\sigma = \begin{pmatrix} \sigma_{xx} & \sigma_{xy} & \sigma_{xz} \\ \sigma_{yx} & \sigma_{yy} & \sigma_{yz} \\ \sigma_{zx} & \sigma_{zy} & \sigma_{zz} \end{pmatrix}$$



# Podélná relaxace – $T_1$

- spin-mřížková relaxace
- vymírání signálu – návrat k rovnovážnému stavu -  $M$  v ose  $z$

Odovídá návratu longitudinální  $M_z$  makroskopické magnetizace k rovnovážné hodnotě  $M_z^0$  dle kinetické rovnice 1. řádu. Uvolněná energie se přenáší na molekulární pohyb okolí.



$$\frac{dM_z}{dt} = -R_z (M_z(t) - M_z^0)$$

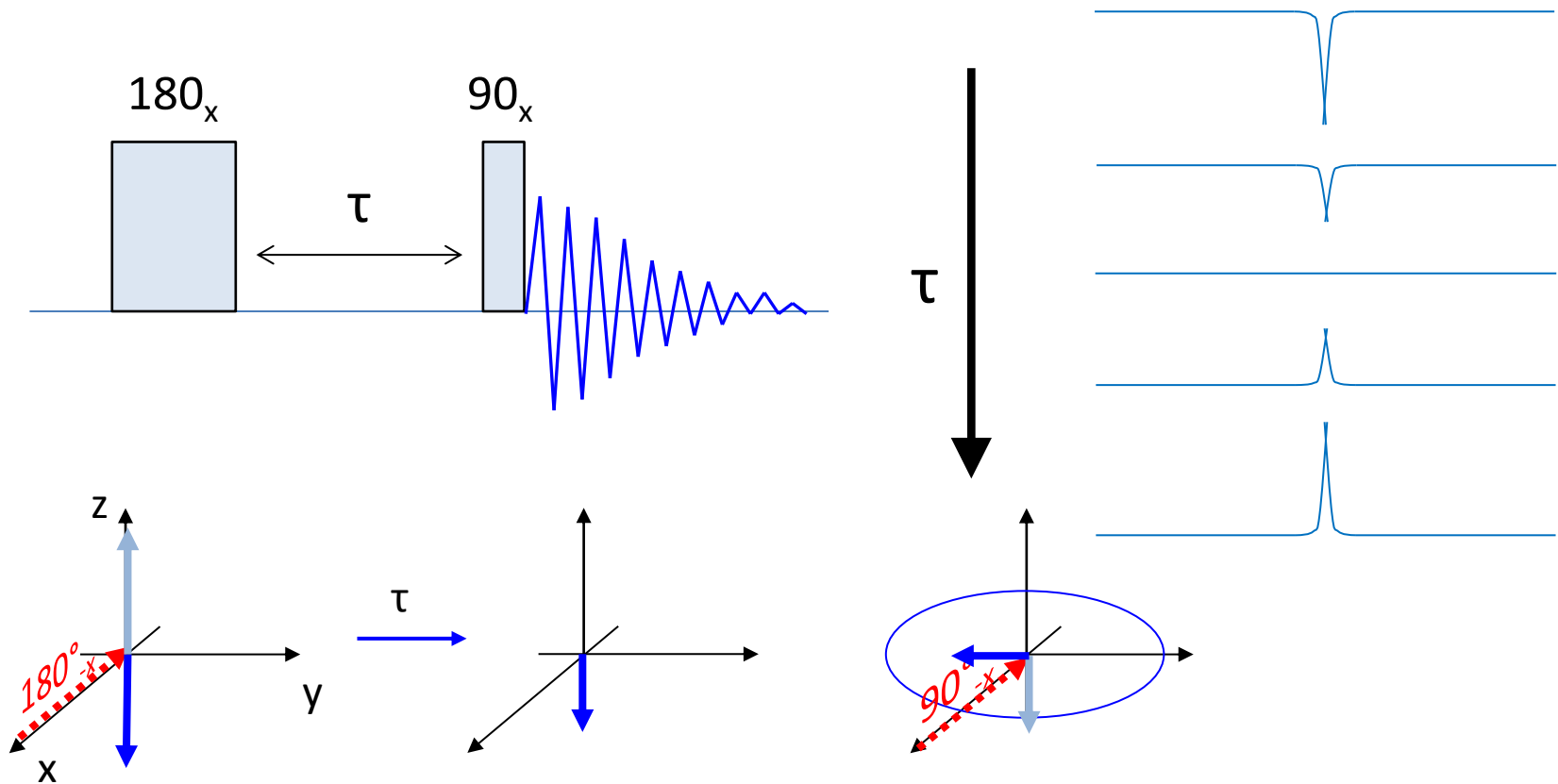
$$M_z(t) = M_z^0 e^{-R_z t} = M_z^0 e^{-\frac{t}{T_1}}$$

## Blochova rovnice

precesního pohybu pro  
longitudinální magnetizaci

$$\frac{dM_z}{dt} = -\frac{M_z(t) - M_z^0}{T_1}$$

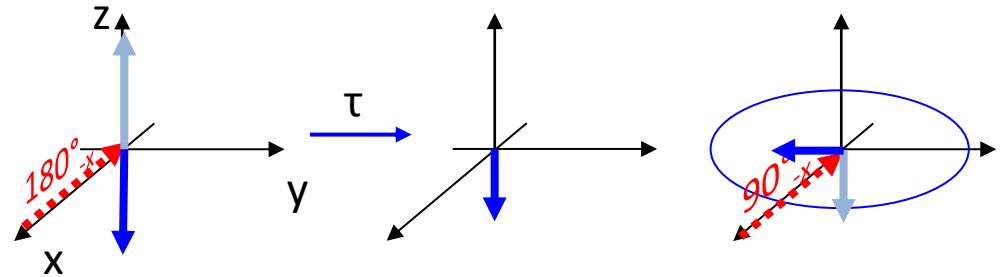
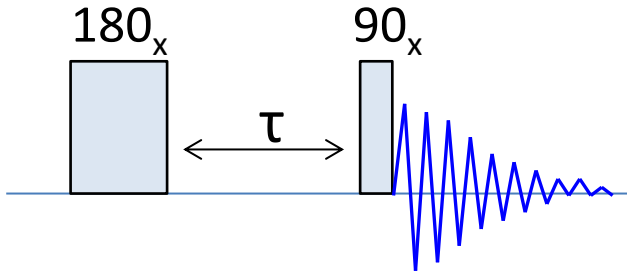
# Podélná relaxace – $T_1$



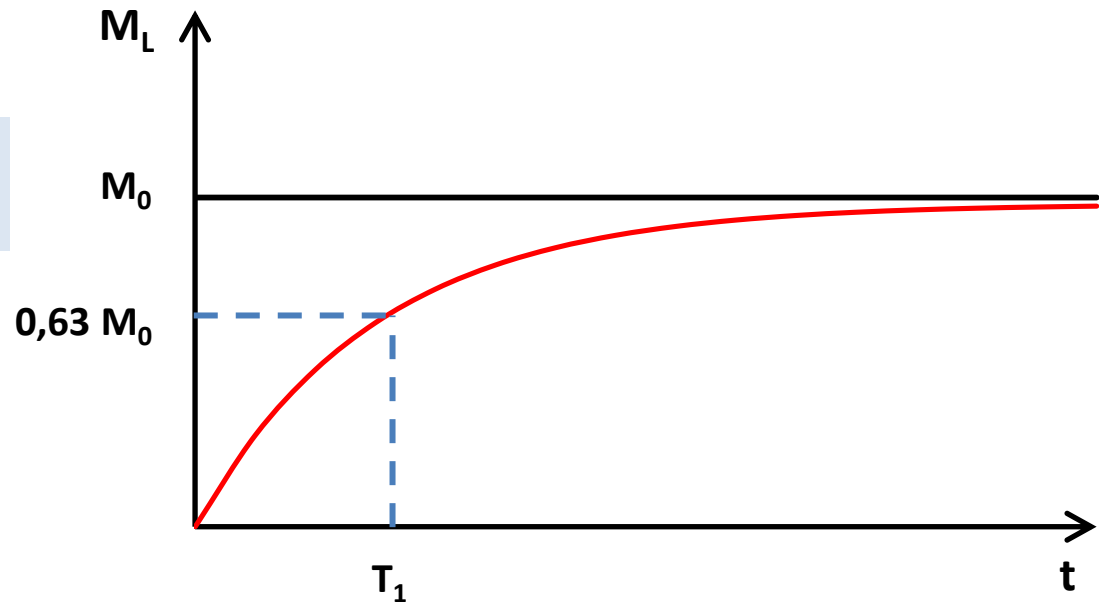
Určení  $T_1$  relaxačního času: **Inversion Recovery Experiment**  
 vynesení intezity detekovaného signálu  $S(\tau)$ :

$$\ln \left[ \frac{S(\tau) - S^0}{-2S_0} \right] = \frac{\tau}{T_1}$$

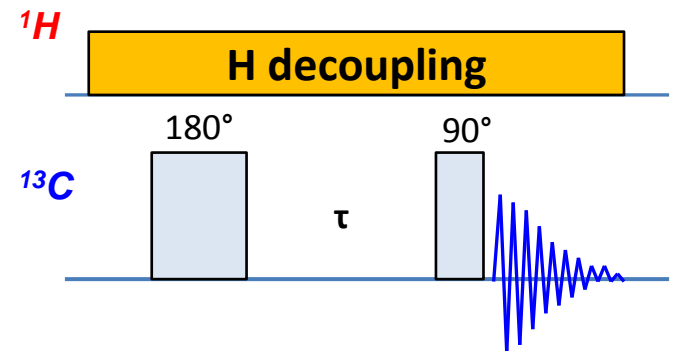
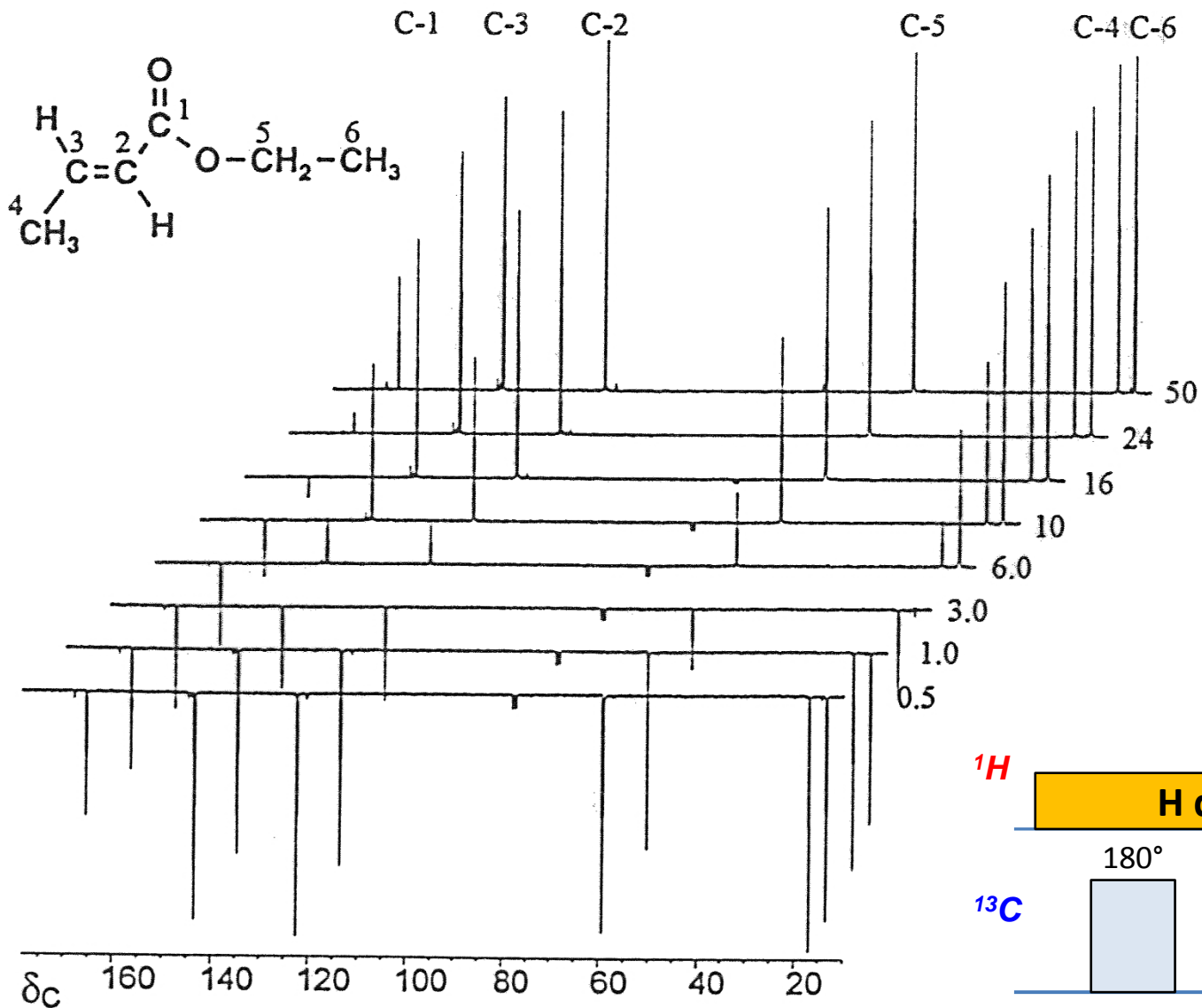
# Podélná relaxace – $T_1$



$$M_L(t) = M_0 \left[ 1 - \exp\left(-\frac{t}{T_1}\right) \right]$$



# Měření podélné relaxace





# Příčná relaxace – $T_2$

- spin-spinová relaxace
- ztráta koherence v rovině xy
- vždy větší jako  $T_1$

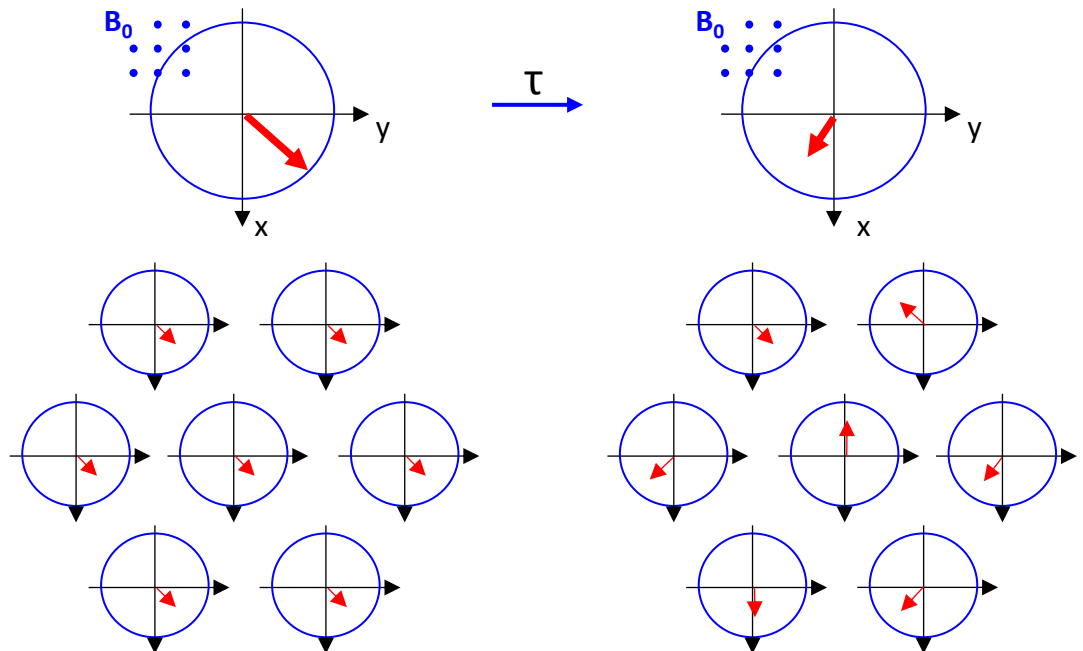
Odpovídá rozfázování transverzální magnetizace  $M_x+iM_y$  z původně koherentního stavu po aplikaci rf pulzu do rovnoměrné distribuce spinů v rovině xy. Kvantitativně charakterizována časem  $T_2$ .

## Blochovy rovnice

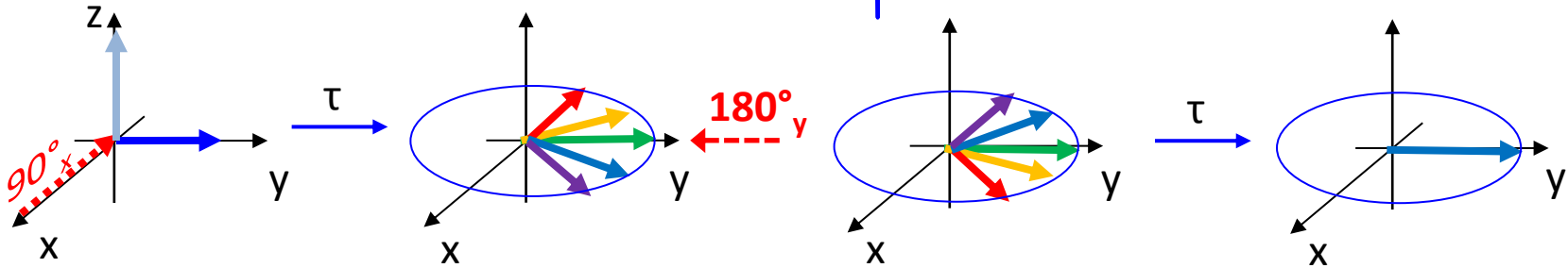
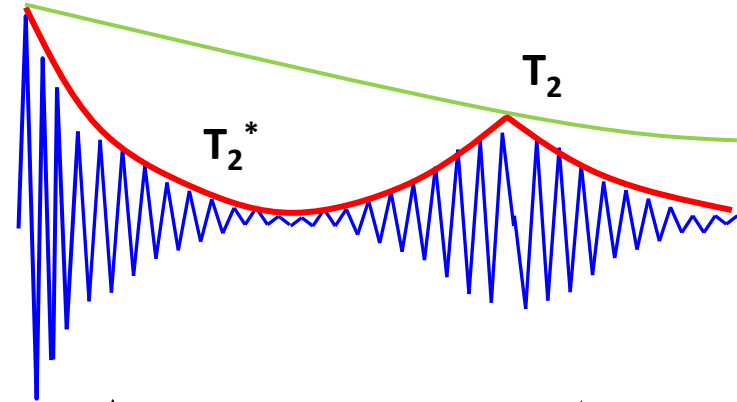
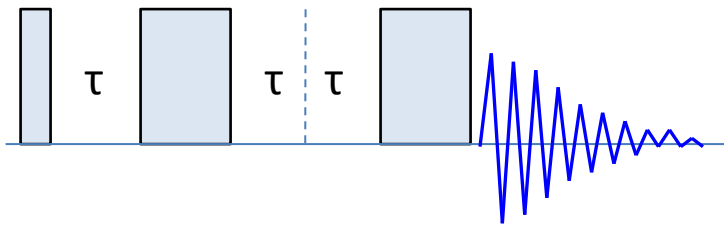
precesního pohybu pro transverzální magnetizaci

$$\frac{dM_x}{dt} = \gamma M_y(t) B_0 - \frac{M_x(t)}{T_2}$$

$$\frac{dM_y}{dt} = -\gamma M_x(t) B_0 - \frac{M_y(t)}{T_2}$$

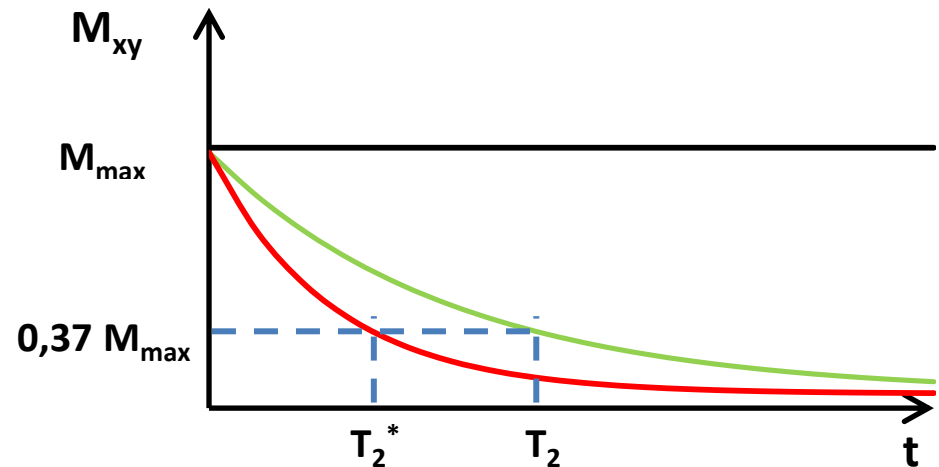


# Příčná relaxace – $T_2$

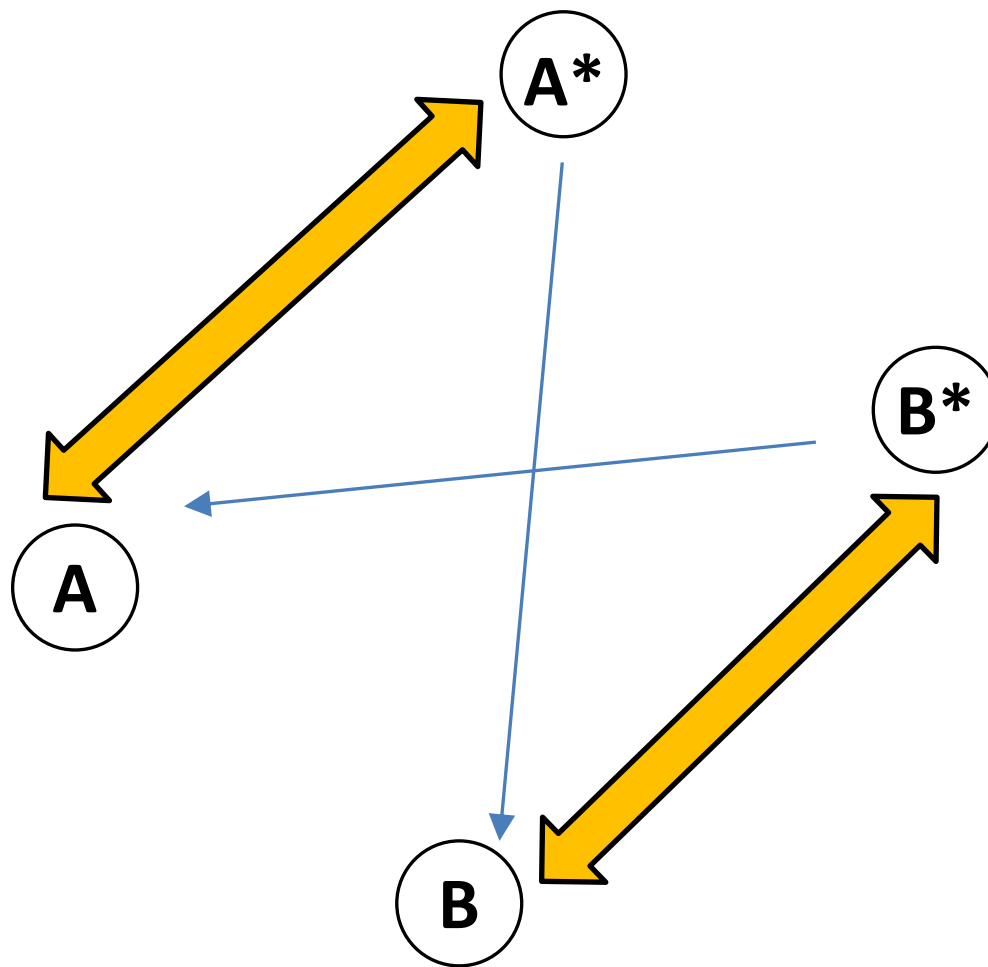


$$M_L(t) = M_T(0) \exp\left(-\frac{t}{T_2}\right)$$

$$T_2^* \ll T_2$$

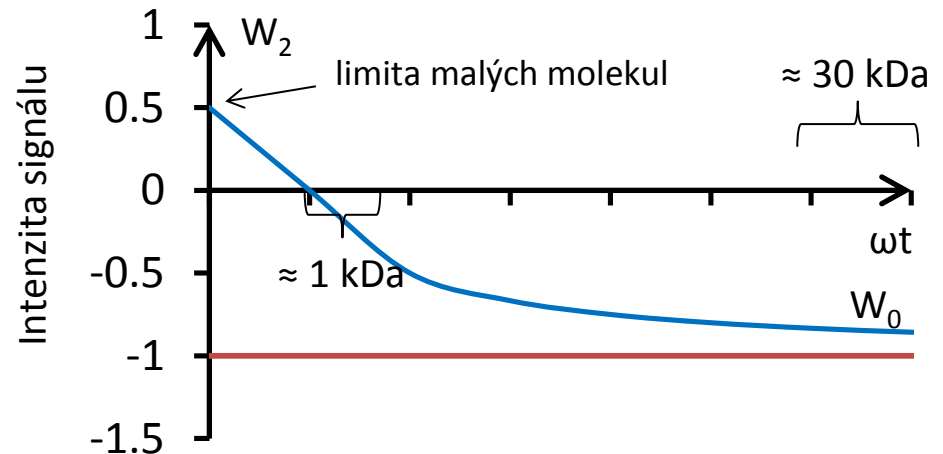
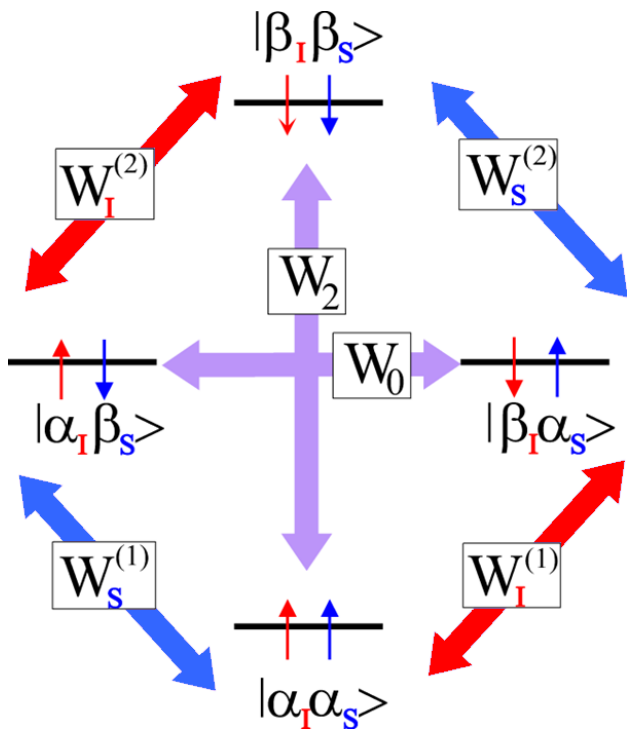


# NOE – Nuclear Overhauser effect



# NOE – Nuclear Overhauser Effect

- přenos energie mezi dvěma blízkými jádry (do  $\sim 5\text{\AA}$ )
- zprostředkováno dipól-dipólovou interakcí
- malé, rychle se pohybující molekuly - DQ, makromolekuly - ZQ



Příklady přechodů spinových stavů – **pouze SQ**  
**jsou v NMR přímo pozorovatelné**

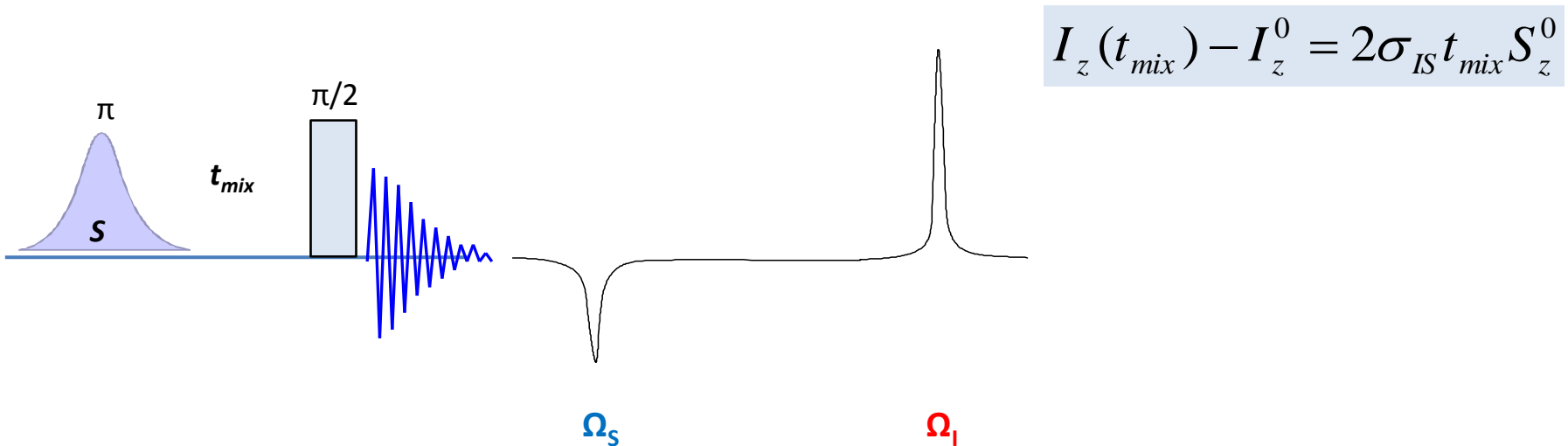
$$|\beta\alpha\rangle \xrightarrow{w_I^{(1)}} |\alpha\alpha\rangle \quad \Delta m_s = 1 \quad SQ_I$$

$$|\beta\beta\rangle \xrightarrow{w_2} |\alpha\alpha\rangle \quad \Delta m_s = 2 \quad DQ$$

$$|\alpha\beta\rangle \xrightarrow{w_0} |\beta\alpha\rangle \quad \Delta m_s = 0 \quad ZQ$$

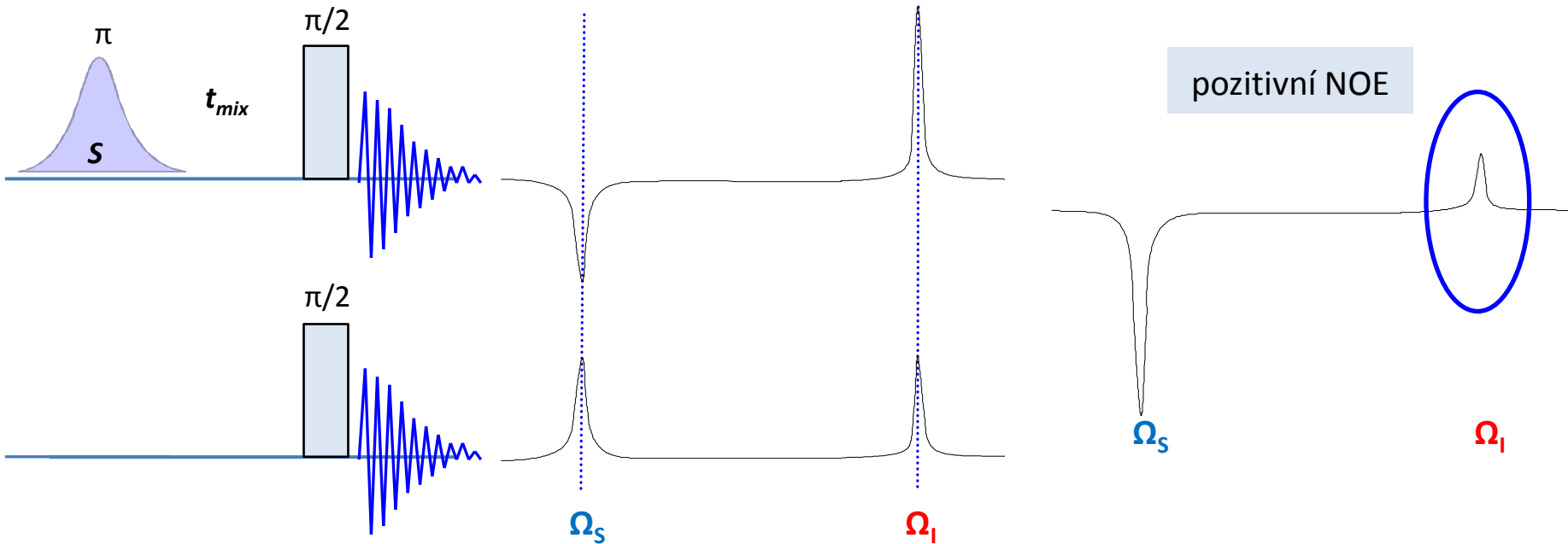
# NOE – Nuclear Overhauser effect

Selektivním rf pulzem je u vybraného spinu  $S$  invertována rovnovážná populace, během směšovací periody  $t_{mix}$  dochází k přenosu magnetizace díky aktivnímu cross-relaxačnímu členu  $\sigma_{IS} 2S_z^0$  na prostorově blízký spin  $I$ . NOE se projeví v diferenčním spektru jako změna intezity.

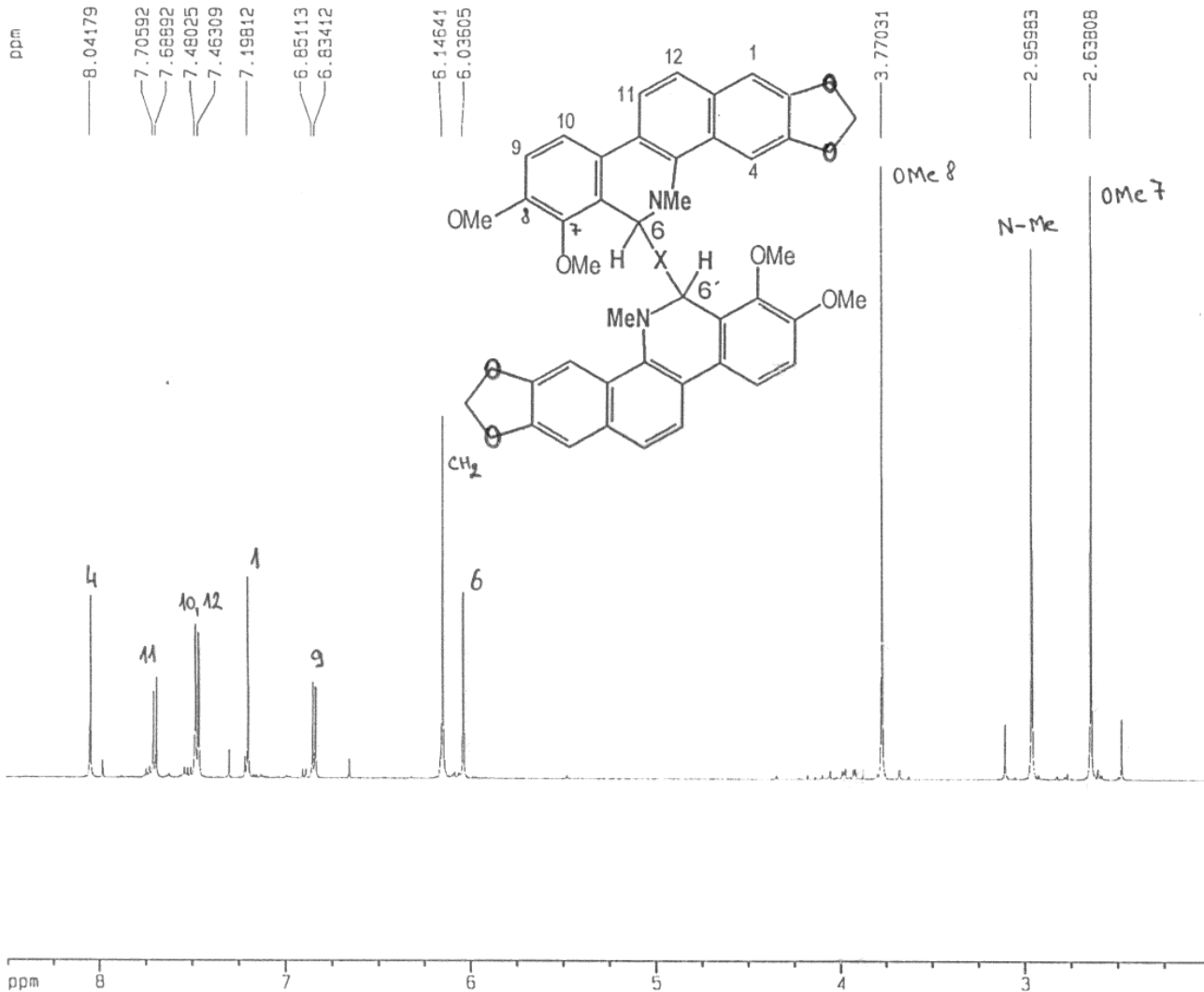


$$\eta_I = \frac{I - I_0}{I_0} = \frac{S_0}{I_0} \cdot \frac{W_2 - W_0}{2W_1^I + W_0 + W_2} \times 100\% - \text{intenzita NOE}$$

# NOE – Nuclear Overhauser effect



$$\eta_I = \frac{I - I_0}{I_0} = \frac{S_0}{I_0} \cdot \frac{W_2 - W_0}{2W_1' + W_0 + W_2} \times 100\% - \text{intenzita NOE}$$



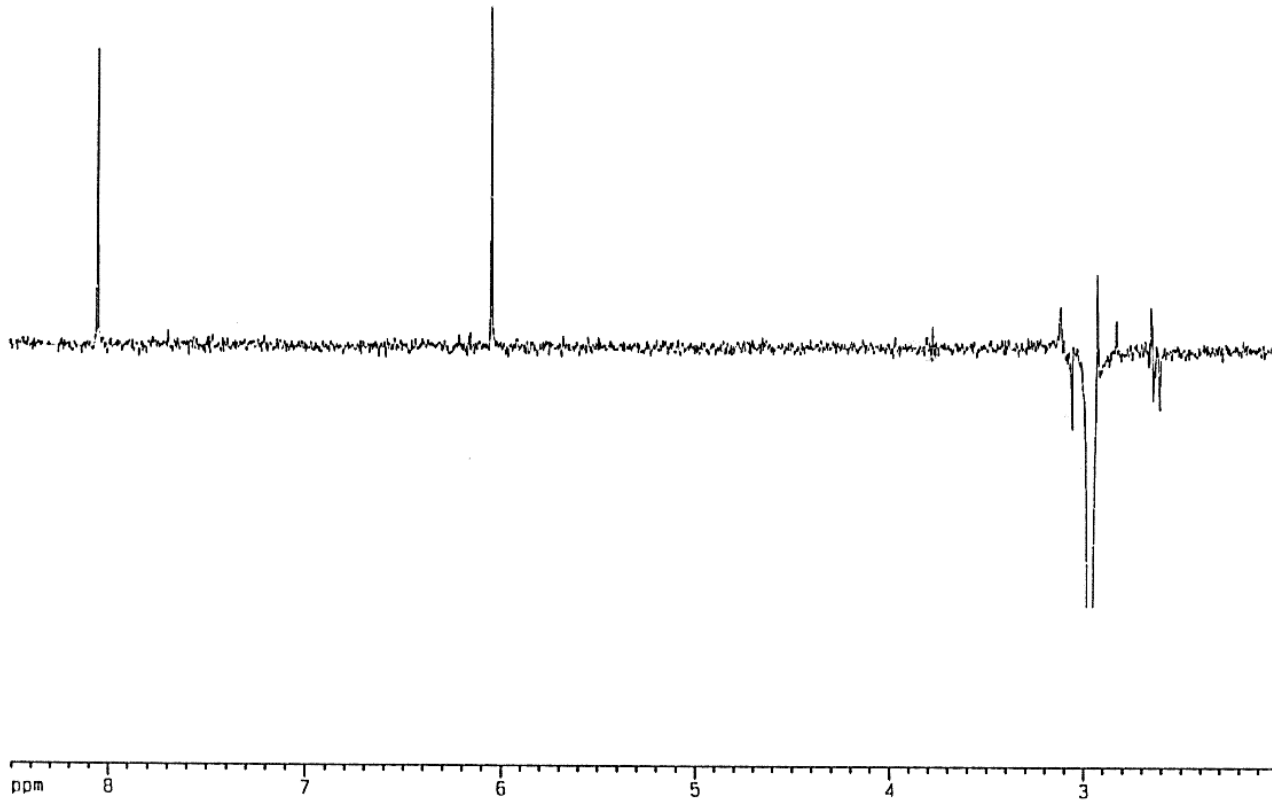
Current Data Parameters  
 NAME GOESY.test  
 EXPNO 1  
 PROCNO 1

F2 - Acquisition Parameters  
 Date\_ 960918  
 Time 9.05  
 INSTRUM drx500  
 PROBHD 5 mm QXI 1H/  
 PULPROG zg  
 TD 16384  
 SOLVENT CDCl3  
 NS 1  
 DS 0  
 SWH 5000.000 Hz  
 FIDRES 0.305176 Hz  
 AQ 1.6384500 sec  
 RG 16  
 DW 100.000 usec  
 DE 4.50 usec  
 TE 303.0 K

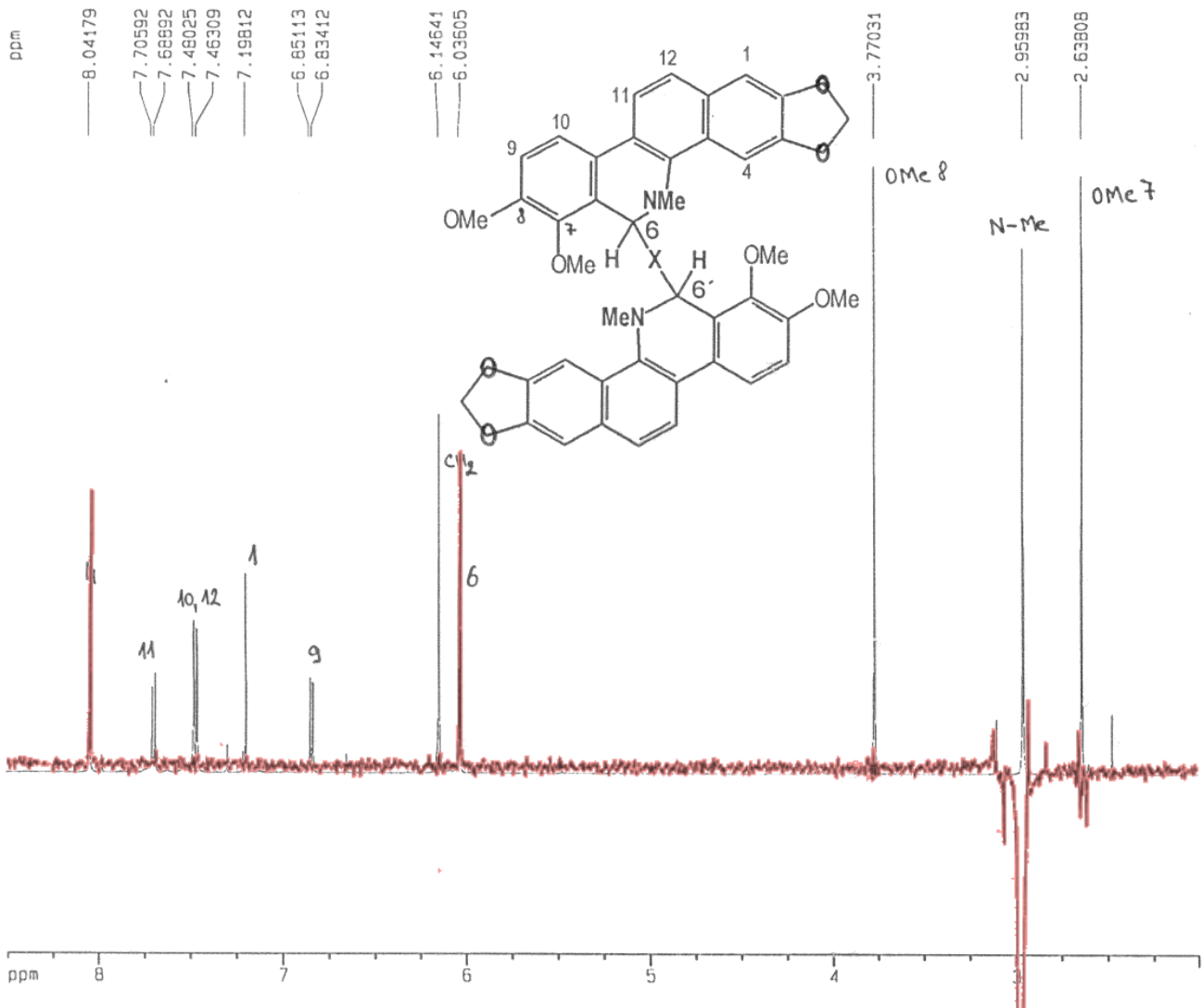
F2 - Processing parameters  
 SI 65536  
 SF 500.1300038 MHz  
 MDW QSINE  
 SSB 2  
 LB 0.00 Hz  
 GB 0  
 PC 1.00

1D NMR plot parameters  
 CX 20.00 cm  
 F1P 8.500 ppm  
 F1 4251.10 Hz  
 F2P 2.000 ppm  
 F2 1000.26 Hz  
 PRMCM 0.32500 ppm/cm  
 HZCM 162.54225 Hz/cm

Current Data Parameters  
NAME GOLSY.test  
EXPNO 7  
PROCNO 1







Current Data Parameters  
 NAME GOESY.test  
 EXPNO 1  
 PROCNO 1

F2 - Acquisition Parameters  
 Date\_ 960918  
 Time 9.05  
 INSTRUM drx500  
 PROBHD 5 mm QXI 1H/  
 PULPROG zg  
 TD 16384  
 SOLVENT CDCl3  
 NS 1  
 DS 0  
 SWH 5000.000 Hz  
 FIDRES 0.305176 Hz  
 AQ 1.6384500 sec  
 RG 16  
 DW 100.000 usec  
 DE 4.50 usec  
 TE 303.0 K

F2 - Processing parameters  
 SI 65536  
 SF 500.1300038 MHz  
 MDW COSINE  
 SSB 2  
 LB 0.00 Hz  
 GB 0  
 PC 1.00

1D NMR plot parameters  
 CX 20.00 cm  
 F1P 8.500 ppm  
 F1 4251.10 Hz  
 F2P 2.000 ppm  
 F2 1000.26 Hz  
 PRMCM 0.32500 ppm/cm  
 HZCM 162.54225 Hz/cm