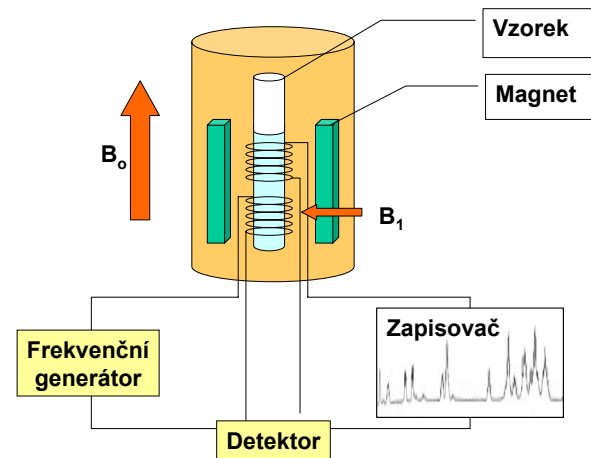


Vybrané kapitoly z praktické NMR spektroskopie



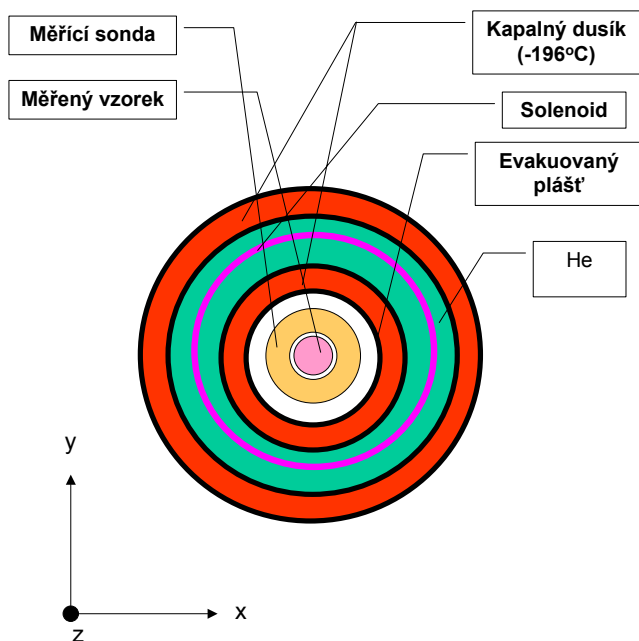
NMR přístroj (schéma)

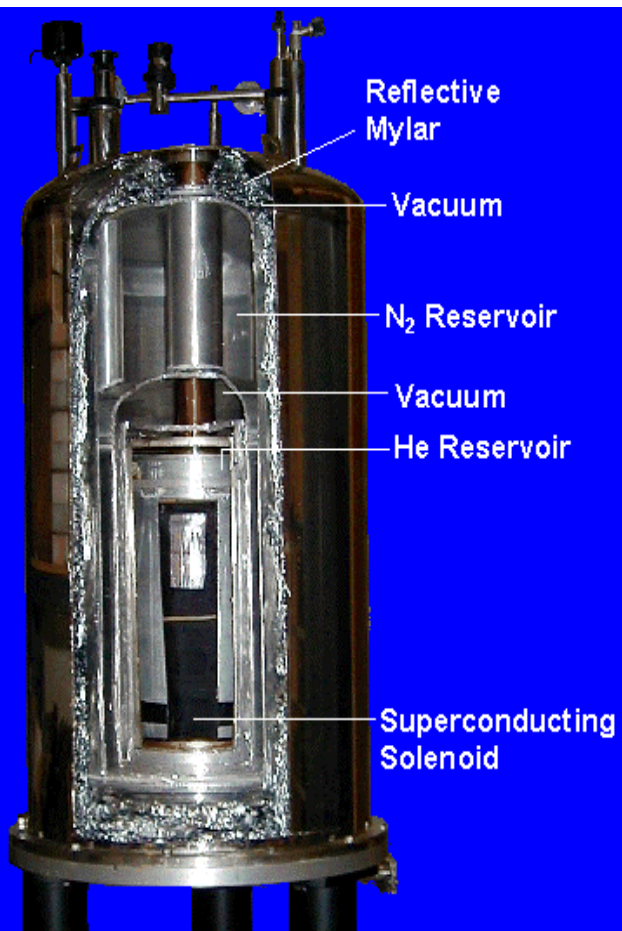


- **Magnet** – Většinou supravodivý. Pro speciální účely se ještě používají elektromagnety nebo permanentní magnety.
- **Zdroj RF záření (frekvenční generátor)** - Generuje střídavý proud (ω_0), který indukuje RF pole B_1 .
- **Detektor** – Detekuje odezvu souboru měřených jader. Odečítá nosnou frekvenci ω_0 (převod systému do rotující soustavy souřadnic).
- **Zapisovač** - XY plotter, osciloskop, počítač...

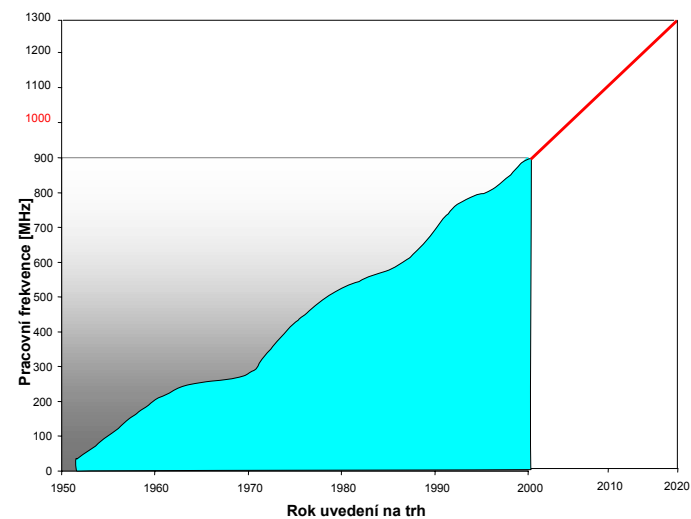
Průřez supravodivým magnetem

Pohled shora





Nárůst velikosti magnetického pole NMR spektrometrů



Příprava místa pro instalaci 900 MHz NMR spektrometru

Technische Universität, Munchen, Germany

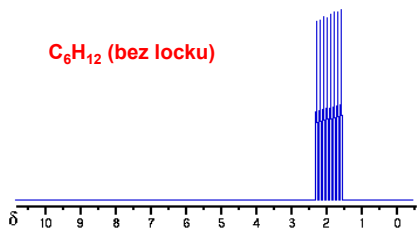


První instalovaný 900 MHz NMR spektrometr

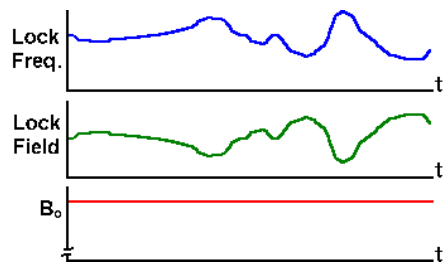
Scripps Clinic, LaJolla, CA, USA



Stabilizace magnetického pole v čase



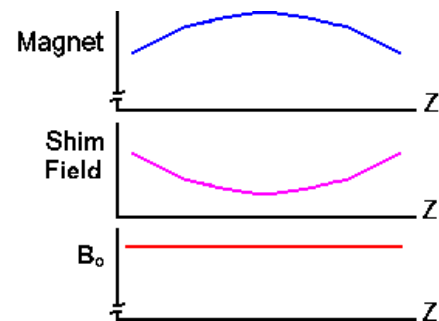
- Vlivem driftu B_0 dochází k postupné změně polohy měřeného signálu.
- Řešením je systém nazývaný „field lock“.



- Jedná se o jakýsi separátní NMR spektrometr, který pracuje nejčastěji se signálem deuteria a podle velikosti změny B_0 a tedy polohy signálu 2H koriguje hlavní pole B_0 .

Homogenizace magnetického pole v prostoru

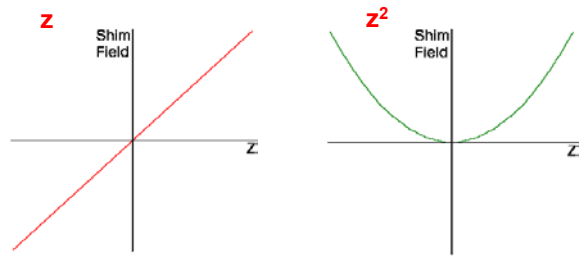
- Nehomogenita B_0 vzniká vlivem nedokonalé konstrukce magnetu, okolních feromagnetických předmětů, nehomogenity vzorku...
- Odstraňuje se malými změnami B_0 pomocí tzv. korekčních cívek. Tento proces se nazývá **shimování**.



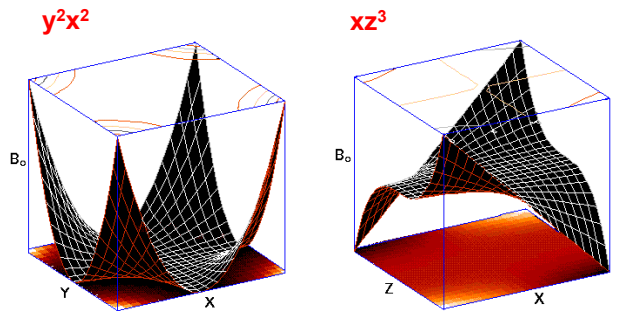
- Korekční cívky jsou umístěny okolo hlavní cívky v různých směrech a lze jimi definovaně modifikovat hlavní pole.

Homogenizace magnetického pole v prostoru

- Cívky označené pouze **z** (jakýmkoliv řádem) jsou **axiální** (lze je ladit za rotace vzorku).

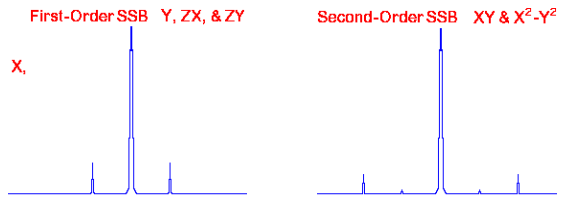


- Cívky označené jakýmkoliv řádem **x** nebo **y** jsou **radiální** (nelze ladit za rotace vzorku).

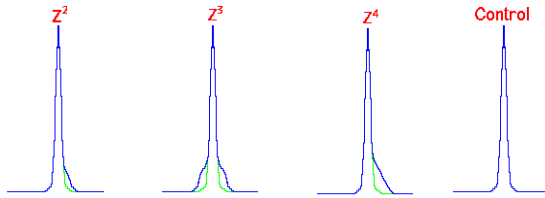


Homogenizace magnetického pole v prostoru

- Kritéria správného nashimování magnetu jsou:
 - velikost signálu deuteria z rozpouštědla
 - šířka čáry vybraného signálu ¹H (rozpouštědlo)
 - velikost FIDu
- Moderní NMR spektrometry mají polo- nebo automatické shimování (nejčastěji na principu využití pulsních gradientů magnetického pole).
- Nejčastější problémy při shimování:

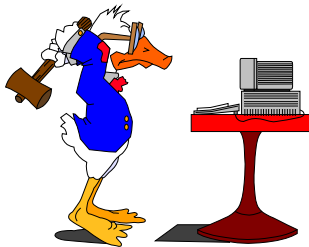


Homogenizace magnetického pole v prostoru

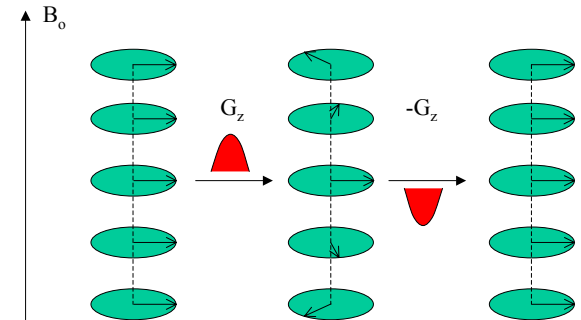


- Pro ladění **z**-tových cívek platí, že liché řády působí na čáru symetricky z obou stran, zatímco sudé řády pouze z jedné strany.

- Shimování vyžaduje **trpělivost!!!!**



Pulsní gradienty magnetického pole



- Po aplikaci pulsního gradientu magnetického pole se efektivní magnetické pole B_{eff} , které působí na určitý spin a tím pádem i jeho rezonanční frekvence ν a fáze \mathbf{f} stanou funkcí polohy.

$$\begin{aligned} B_{\text{eff}} &= f(\mathbf{r}) \\ F &= f(\mathbf{r}) \end{aligned}$$

- Následuje-li po prvním gradientním pulsu druhý puls o stejném směru a velikosti, dojde k refokusaci jednotlivých vektorů magnetických momentů.

Příklady použití gradientních pulsů

Stavební bloky

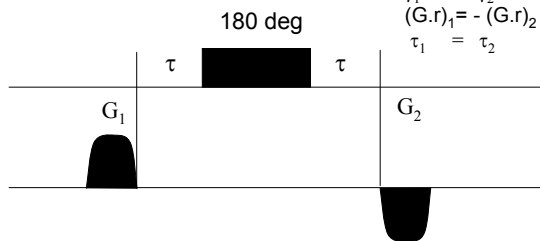
A. 180 deg refokusační puls

$$\begin{aligned} p_1 &= -p_2 \\ \gamma_1 &= \gamma_2 \\ (G.r)_1 &= (G.r)_2 \\ \tau_1 &= \tau_2 \end{aligned}$$



B. 180 deg defokusační puls

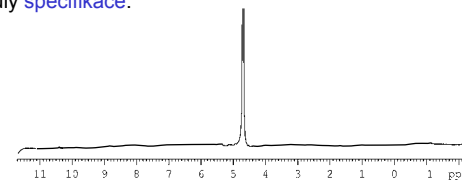
$$\begin{aligned} p_1 &= -p_2 \\ \gamma_1 &= \gamma_2 \\ (G.r)_1 &= -(G.r)_2 \\ \tau_1 &= \tau_2 \end{aligned}$$



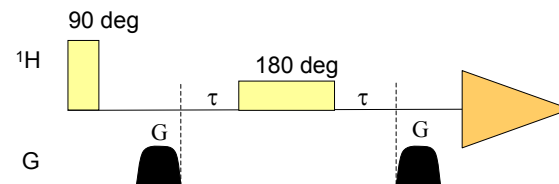
Příklady použití gradientních pulsů

Potlačení signálu (vody)

Signál H_2O je 10^4 - 10^5 násobně intenzivnější než odezva měřené molekuly specifikace.

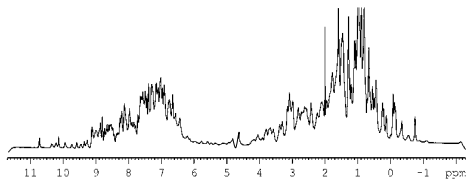
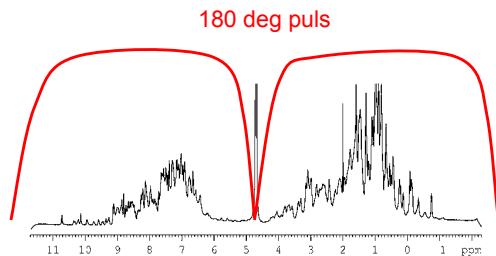


WATERGATE: Založena na selektivní manipulaci signálů vody a rozpuštěné látky spolu s gradientním echem.



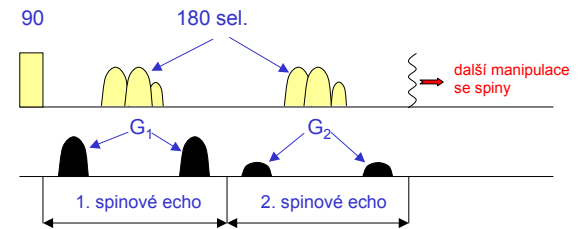
Příklady použití gradientních pulsů

Potlačení signálu (vody)



Příklady použití gradientních pulsů

Selektivní excitace jednoho signálu

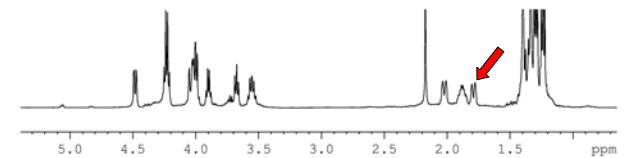


Excitace

DPFGSE sekvencí $\gamma B_1/2\pi \sim 40 \text{ Hz}$

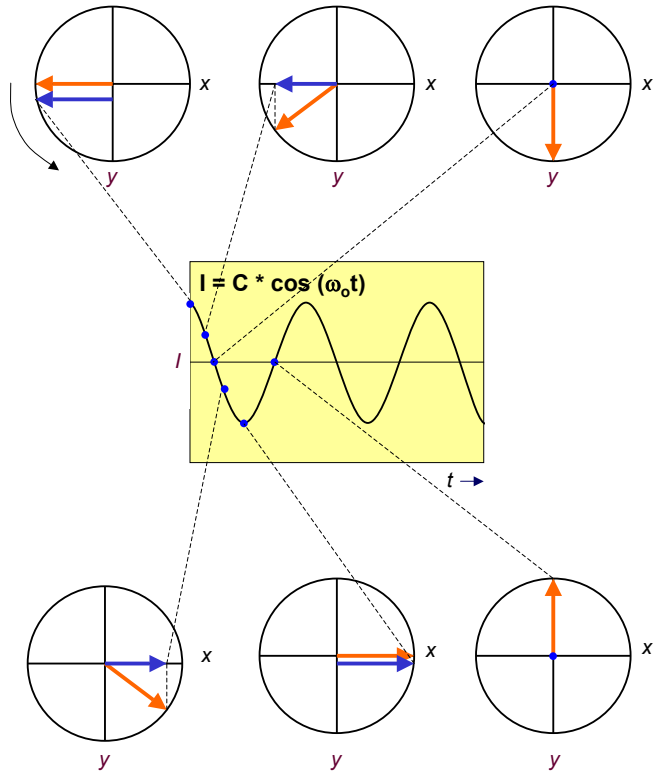
Gausovským pulsem $\gamma B_1/2\pi \sim 10 \text{ Hz}$

Pravouhlejším pulsem $\gamma B_1/2\pi \sim 10 \text{ Hz}$



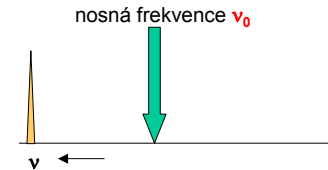
Detekce NMR signálu

Průběh signálu v přijímací cívce (-x):



Detekce NMR signálu

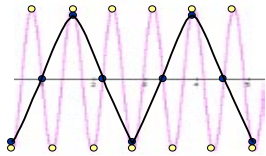
- Signál z přijímací cívky je tzv. **analogový**, to znamená v určitých mezích nabývá libovolných hodnot. Pokud jej převádíme do počítače, je nutné jej převést na signál v **digitální podobě**.
- Podívejme se proto na vztah šířky spektra a rychlosti, kterou musíme data snímat, t. j. tzv. vzorkovací rychlosti (**sampling rate**).



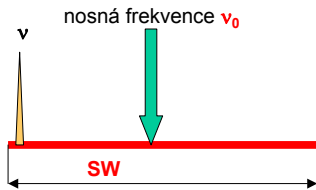
- **Nyquistova teorie** říká, že je nutné vzorkovat minimálně dvojnásobkem rychlosti, která odpovídá signálu s nejvyšší frekvencí. Jinými slovy šířka spektra **SW** v Hz je rovna polovině rychlosti vzorkování **SR**.

$$SR = 2 \cdot SW$$

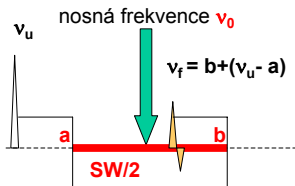
Detekce NMR signálu



- Vzorkujeme-li rychlostí $1/(2 \cdot SW)$ dostaneme následující výsledek:

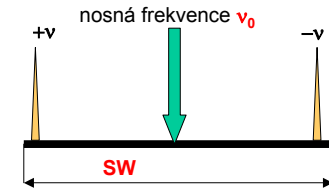


- Budeme-li vzorkovat poloviční rychlostí, šířka spektra bude polovina původního a dojde k tzv. překlopení signálu (aliasing, folding). Dojde též k distorzi fáze signálu.

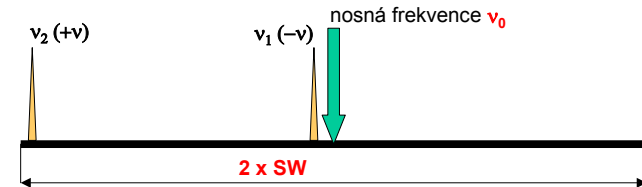


Kvadrurní detekce

- Jak ale můžeme rozlišit signály s vyšší frekvencí než ν_0 od signálů s frekvencí nižší?



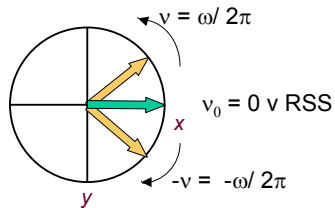
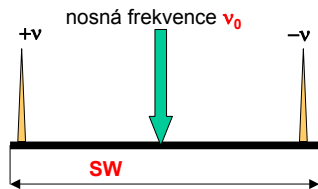
- Jednou z možností je umístění nosné frekvence na jeden konec spektra tak, aby byly všechny signály měly frekvence buď větší nebo menší než ν_0 . V tomto případě není nutné určovat znaménko.



- Při takovémto uspořádání vyvstanou dva následující problémy:
 1. Musíme použít mnohem větší výkon při generování RF pulsu, protože musíme excitovat dvojnásobně velkou oblast ($2 \times SW$). S tím je spojen problém potřeby většího množství bodů paměti pro zachování stejného digitálního rozlišení.

Kvadrurní detekce

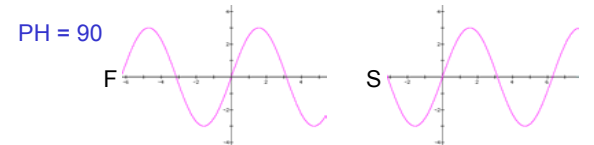
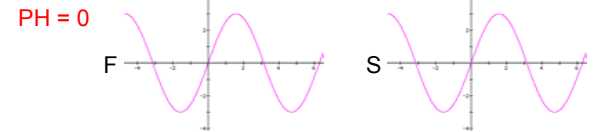
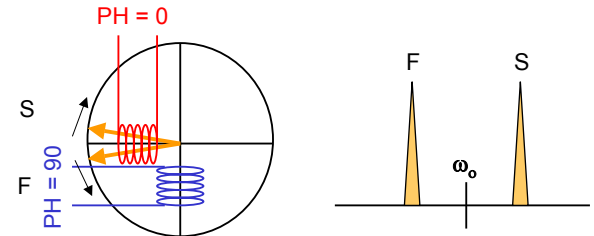
2. Dochází k překládání šumu z prázdné části excitované oblasti. Důsledkem toho je nutnost použití většího počtu průchodů, abychom dosáhli stejné kvality spektra, tj. stejného poměru signál/šum.



- Alternativou je umístit nosnou frekvenci přesně doprostřed spektra a použít tzv. **kvadrurní detekci** pro rozlišení kladného a záporného znaménka.

Kvadrurní detekce

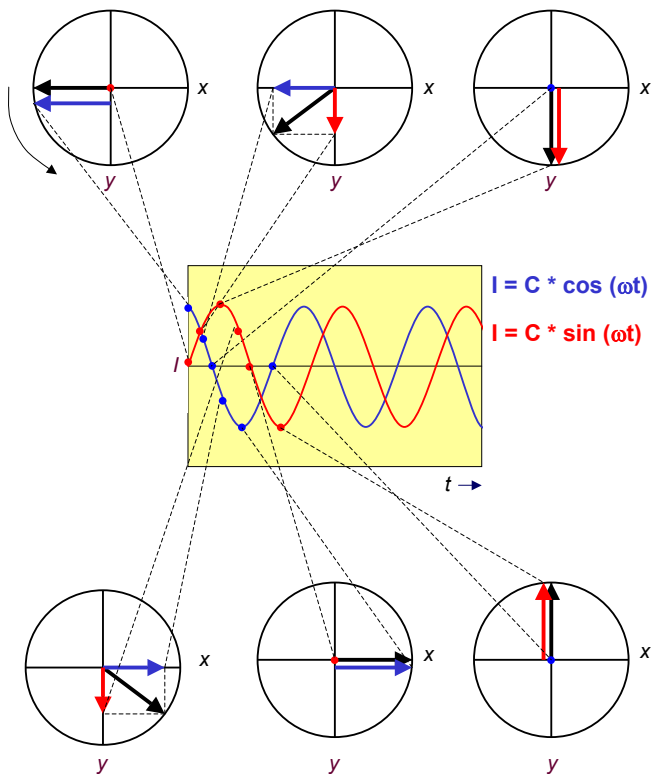
- Základem jsou dva přijímače, jejichž fáze je posunutá o 90° . Ve skutečnosti je použita pouze jedna přijímací cívka a její signál je rozdělen na dvě části.



- Zatímco odezva přijímače s fází 0 je pro oba signály shodná (\cos), přijímač s fází 90° detekuje signál s opačnou polaritou (\sin a $-\sin$).

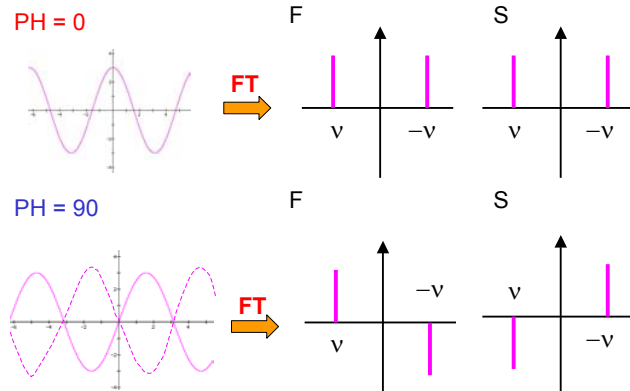
Kvadrurní detekce

Průběh signálu ve dvou přijímačích navzájem posunutých o 90°

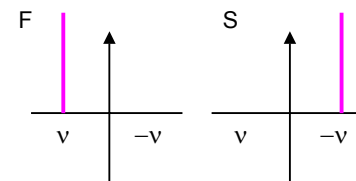


Kvadrurní detekce

Po Fourierově transformaci dostaneme:



Sečteme-li signály z obou přijímačů, můžeme jednoduše rozlišit signály s opačnou fází.





Proč se v NMR spektroskopii využívají PFG?

- Výběr koherencí (eliminace dlouhých fázových cyklů)
- Velmi efektivní potlačení nežádoucích signálů ve spektru (H_2O) bez efektu přenosu magnetizace chemickou výměnou

Jak se v NMR spektroskopii využívají PFG?

A. Výběr žádané koherence v systému

- Při výběru určité koherence se nejprve jedním gradientním pulsem rozfázují všechny koherence, které jsou v daném okamžiku ve spinovém systému přítomné, a následujícím G-pulsem se zřazuje pouze koherence žádaná!!!

$$\sum_i p_i \gamma_i (G \cdot r)_i \tau_i = 0$$

P_i - řád koherence
 g_i - gyromagnetický poměr jádra
 $(G \cdot r)_i$ - vektor G-pulsu
 τ_i - délka G-pulsu

Požadovaná koherence se zrefokusuje pouze je-li součet efektů všech gradientních pulsů na ni působící roven nule.

B. Odstranění žádané koherence ze systému

- Pro odstranění vybrané koherence stačí použít pouze jeden G-puls, aplikovaný ve vhodném okamžiku přítomnosti nežádoucí koherence v systému.