

Γιατί NMR με παλμούς;

- ✓ Ευαισθησία πειράματος (Signal to noise ratio = S/N)
- ✓ Διάρκεια πειράματος (signal averaging)

Πορήνας	Φυσική αφθονία (%)	$\Delta\nu$ (Hz)	Ταχύτητα σάρωσης (Hz/s)	Αριθμός σαρώσεων	Διάρκεια πειράματος (h)
^1H	99,985	1000	1	1	0,28
^{13}C	1,108	5000	1	1	1,38
^1H	99,985	1000	1	4	1,11
^{13}C	1,108	5000	1	4	5,55

Λόγος σήματος προς θόρυβο (S/N)

Καθορίζει την ευαισθησία του πειράματος NMR

$$\frac{S}{N} = \frac{n}{\sqrt{n}}$$

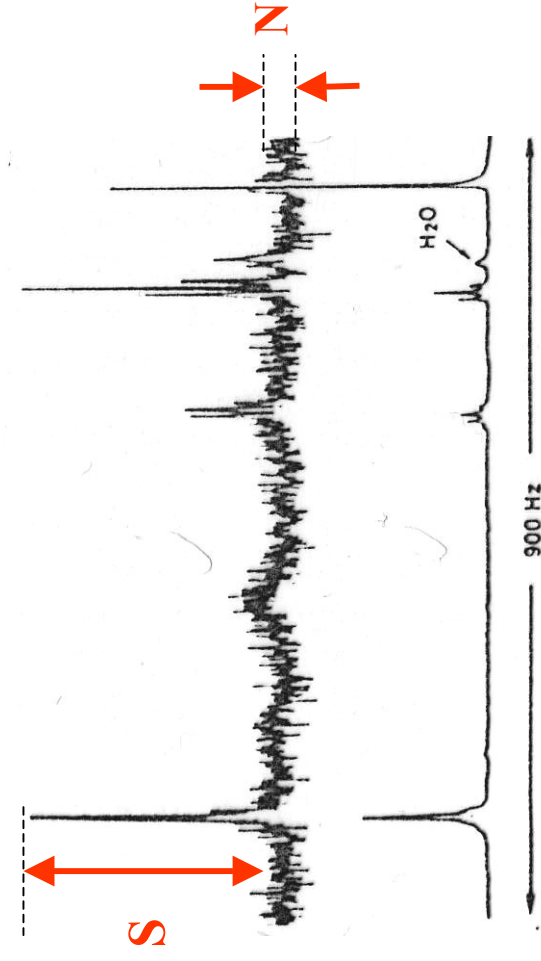
$$n = 4 \Rightarrow \frac{S}{N} = \sqrt{4} = 2$$

n = αριθμός σαρώσεων

Τετραπλασιασμός των αριθμών των σαρώσεων διπλασιάζει την ευαισθησία του πειράματος.

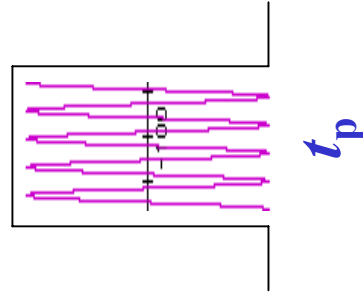
Προτεινόμενη λύση. Σε μια περιοχή, π.χ. 1000 Hz εφαρμόζουμε 1000 πομπούς και 1000 δέκτες, τον ένα δίπλα στον άλλο και σε απόσταση 1 Hz (τεχνικά αδύνατον).

Αποδεκτή λύση. Η εφαρμογή παλμών, οι οποίοι καλύπτουν μια περιοχή συχνοτήτων.

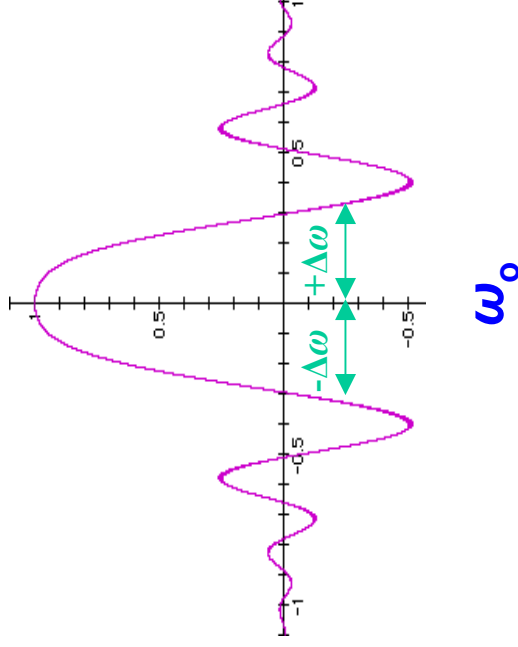


Παλμοί-Παλμικό NMR

Ο παλμός εκπέμπεται από τον πομπό ραδιοσυχνότητων (πεδίο B_1) και είναι ένας συνδυασμός κύματος συχνότητας ω_0 και μιας βηματικής συνάρτησης.



FT



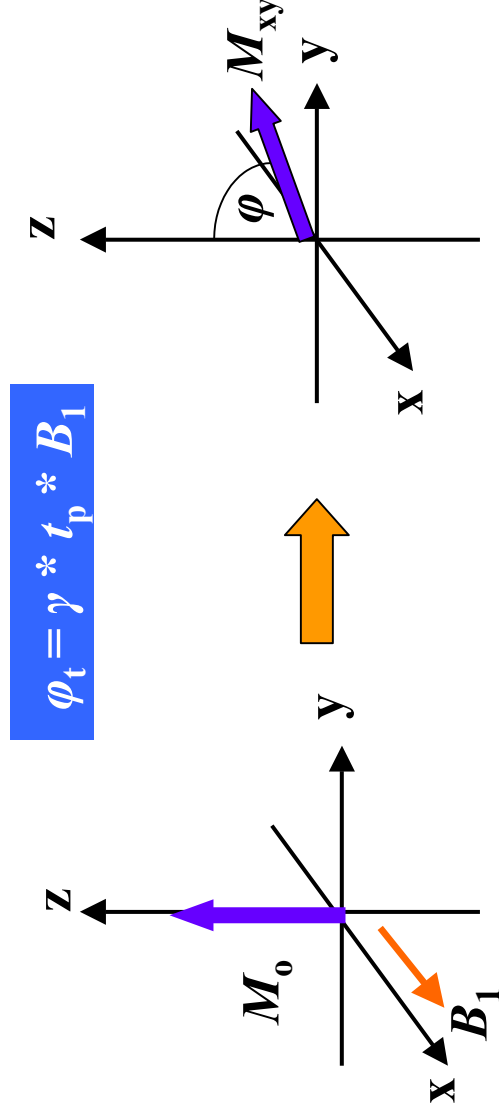
Ο παλμός καλύπτει μια ευρεία περιοχή συχνοτήτων $\pm \Delta\omega$ με κέντρο τη συχνότητα ω_0 . Η περιοχή εξαρτάται από το εύρος t_p του παλμού.

$$t_p \propto 1/\omega_0$$

Για να υπολογίσουμε τη συχνότητα του παλμού και την περιοχή συχνοτήτων που αυτή καλύπτει στο φάσμα, θα πρέπει να αναλύσουμε τον παλμό με Μετασχηματισμό Φουριέ (Fourier Transformation).

Εύρος παλμών και γωνία απόκλισης

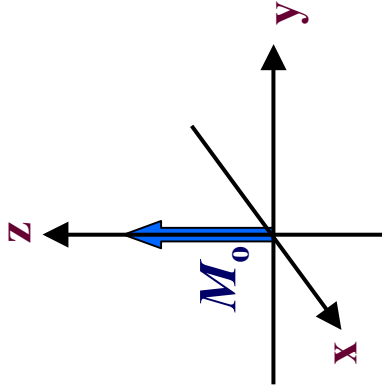
Το εύρος του παλμού δεν συνδέεται μόνο με την περιοχή συχνοτήτων που καλύπτει, αλλά και με τη διάρκεια λειτουργίας του πεδίου B_1 , δηλαδή από τον χρονική διάρκεια εφαρμογής του παλμού. Με την εφαρμογή του πεδίου B_1 εξασκείται μια ροπή στρέψης στη μαγνήτιση M_0 .



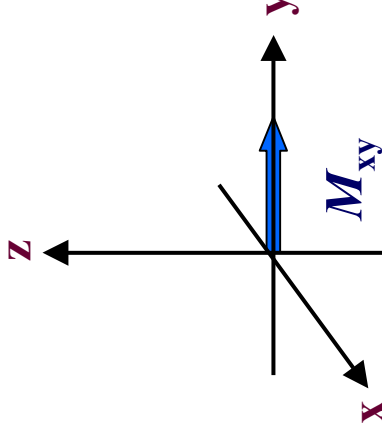
Η γωνία απόκλισης ή περιστροφής φ της μαγνήτισης εξαρτάται από την ένταση του πεδίου B_1 και από τη διάρκεια του παλμού t_p .

Μεταβάλλοντας την ένταση ή τη διάρκεια του παλμού μπορούμε να επιτύχουμε γωνίες απόκλισης $\pi/4$, $\pi/2$ και π . Οι παλμοί ονομάζονται παλμοί $\pi/4$, $\pi/2$ και π , ή 45° , 90° και 180° , αντίστοιχα.

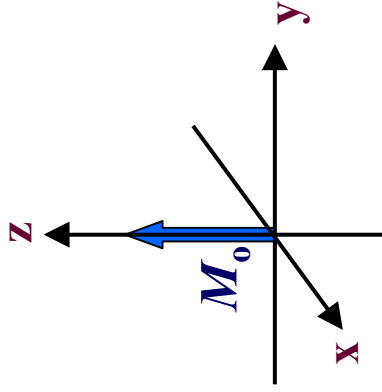
Μερικοί χρήσιμοι παλμοί



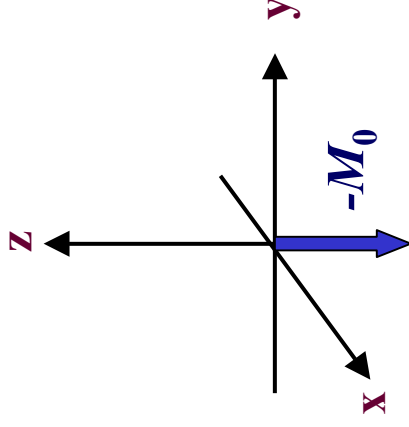
$\pi / 2$ →



Από τους πιο κοινούς παλμούς είναι ο $\pi/2$, ο οποίος τοποθετεί τη μαγνήτιση στο επίπεδο xy .



π →



Χρήσιμος, επίσης, είναι ο παλμός π , ο οποίος προκαλεί αναστροφή της μαγνήτισης και των πληθυσμών των πυρήνων στις ενεργειακές στάθμες.

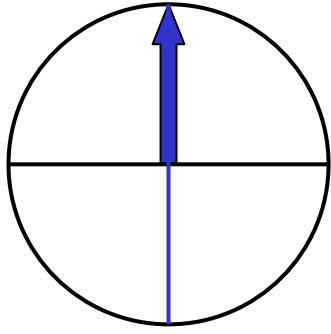
Οι παλμοί διακρίνονται σε μη επιλεκτικούς και επιλεκτικούς παλμούς. Οι μη επιλεκτικοί παλμοί είναι μικρής διάρκειας και διεγείρουν μια μεγάλη περιοχή συχνοτήτων. Αντίθετα οι επιλεκτικοί παλμοί είναι μικρής διάρκειας και διεγείρουν μια μικρή περιοχή συχνοτήτων (π.χ. μια μόνο συνιστώσα μιας πολλαπλής κορυφής).

Ελεύθερη Επαγωγική Απόσβεση (FID)

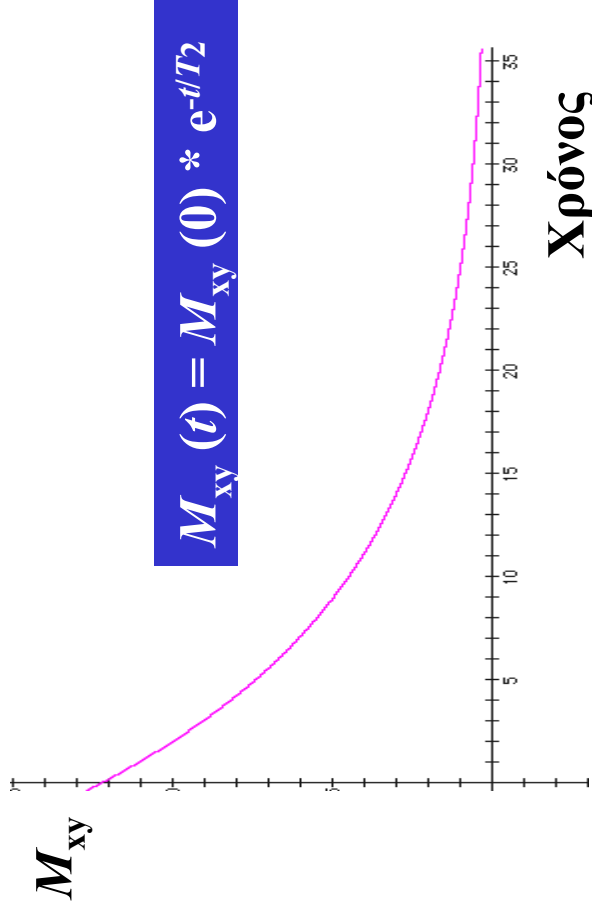
Μετά την εφαρμογή παλμού $\pi/2$, η μαγνήτιση βρίσκεται στο επίπεδο xy του περιστρεφόμενου συστήματος αναφοράς (Π.Σ.Α.).

Διακρίνουμε δύο περιπτώσεις:

1. Η μαγνήτιση M_{xy} παραμένει ακίνητη στον άξονα y ($\omega = \omega_0$), όπου ω_0 η συχνότητα του Π.Σ.Α. Η επαναφορά της μαγνήτισης στην κατάσταση ισορροπίας (αποδιέγερση) είναι εκθετική. Το λαμβανόμενο σήμα στον δέκτη έχει την ίδια μορφή.



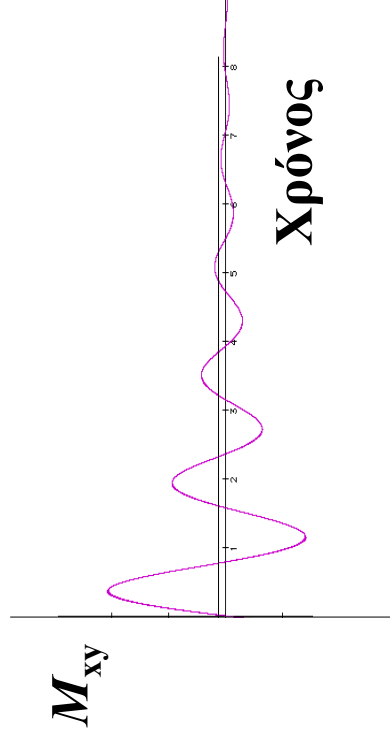
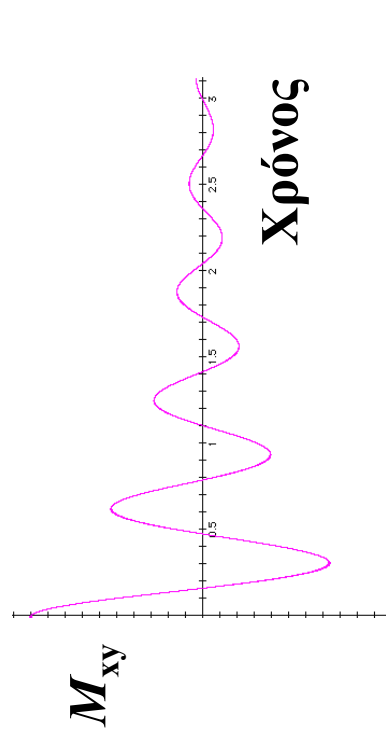
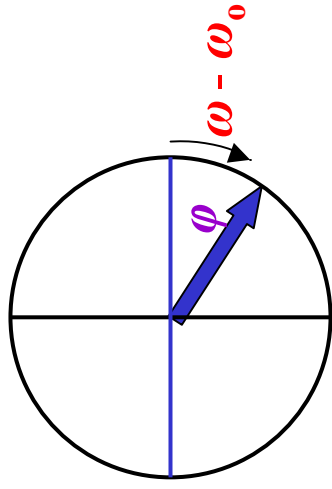
$$\omega = \omega_0$$



Ελεύθερη Επαγωγική Απόσβεση (FID) (...)

2. Η μαγνήτιση M_{xy} περιστρέφεται στο επίπεδο xy με συχνότητα $\omega - \omega_0 > 0$ ($\omega \neq \omega_0$). Η επαναφορά της μαγνήτισης στην κατάσταση ισορροπίας είναι φθίνουσα συνημιτονοειδής ή ημιτονοειδής. Το λαμβανόμενο σήμα στον δέκτη έχει την ίδια μορφή.

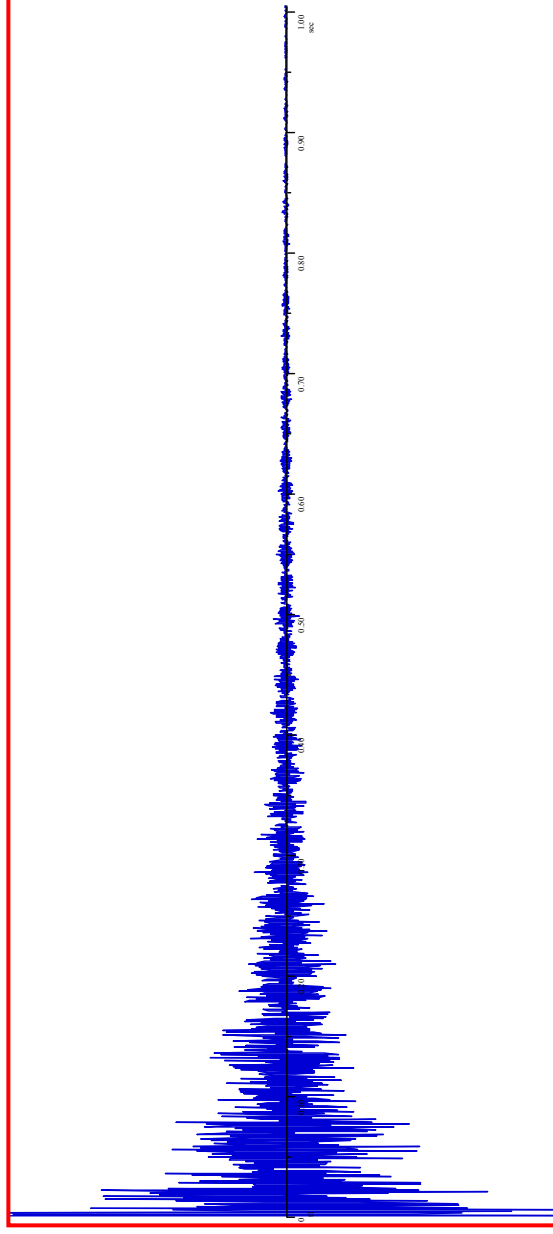
$$M_{xy}(t) = M_{xy}(0) * \cos(\omega - \omega_0) * e^{-t/T_2}$$



$$M_{xy}(t) = M_{xy}(0) * \sin(\omega - \omega_0) * e^{-t/T_2}$$

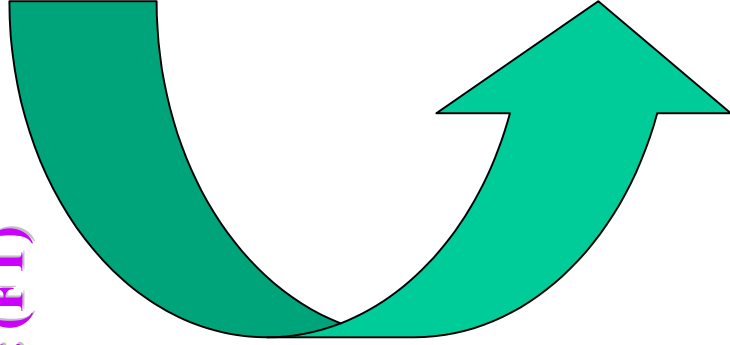
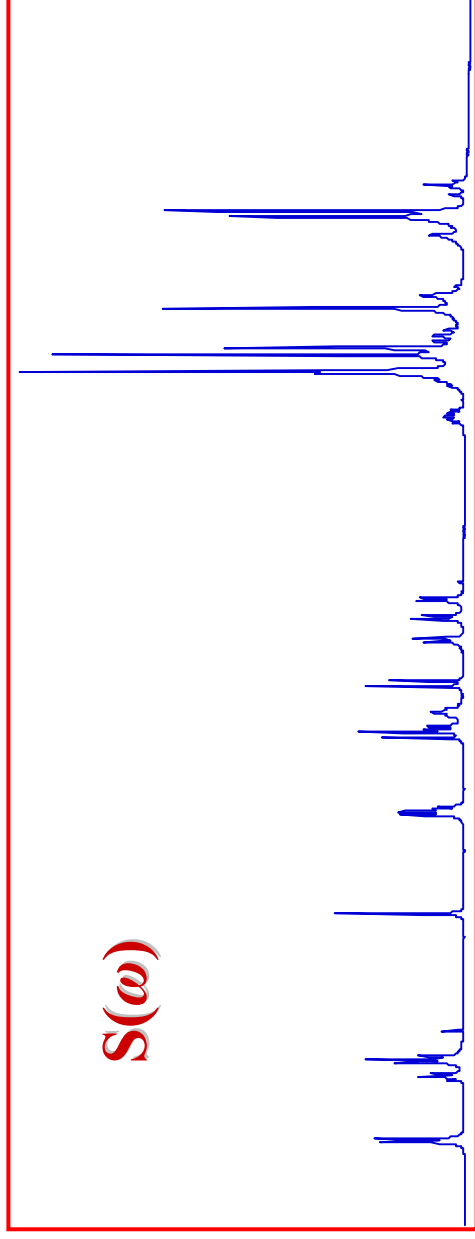
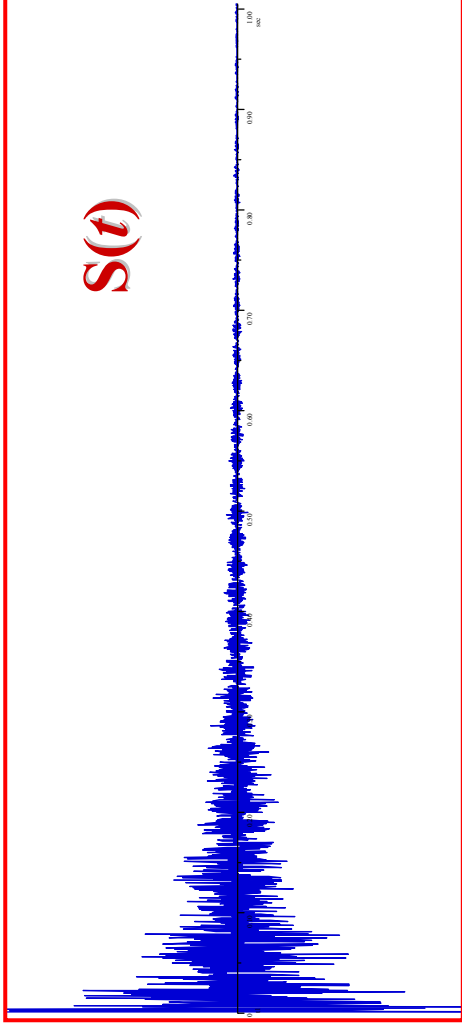
Ελεύθερη Επαγωγική Απόσβεση (FID) (...)

Στο προηγούμενο πείραμα, από το σήμα στο χώρο του χρόνου μπορούμε να προσδιορίσουμε με σχετική ευκολία τη συχνότητα (χημική μετατόπιση) και τη σταθερά σύζευξη (εάν υπάρχει). Όμως ένα πραγματικό δείγμα περιέχει εκατοντάδες πυρήνες με διαφορετικές συχνότητες συντονισμού. Σε αυτήν την περίπτωση, η ελεύθερη επαγωγική απόσβεση (FID) είναι σύνθετη και αποτελείται από τις FID όλων των μεμονωμένων πυρήνων.



Ελεύθερη Επαγωγική Απόσβεση (FID) (...)

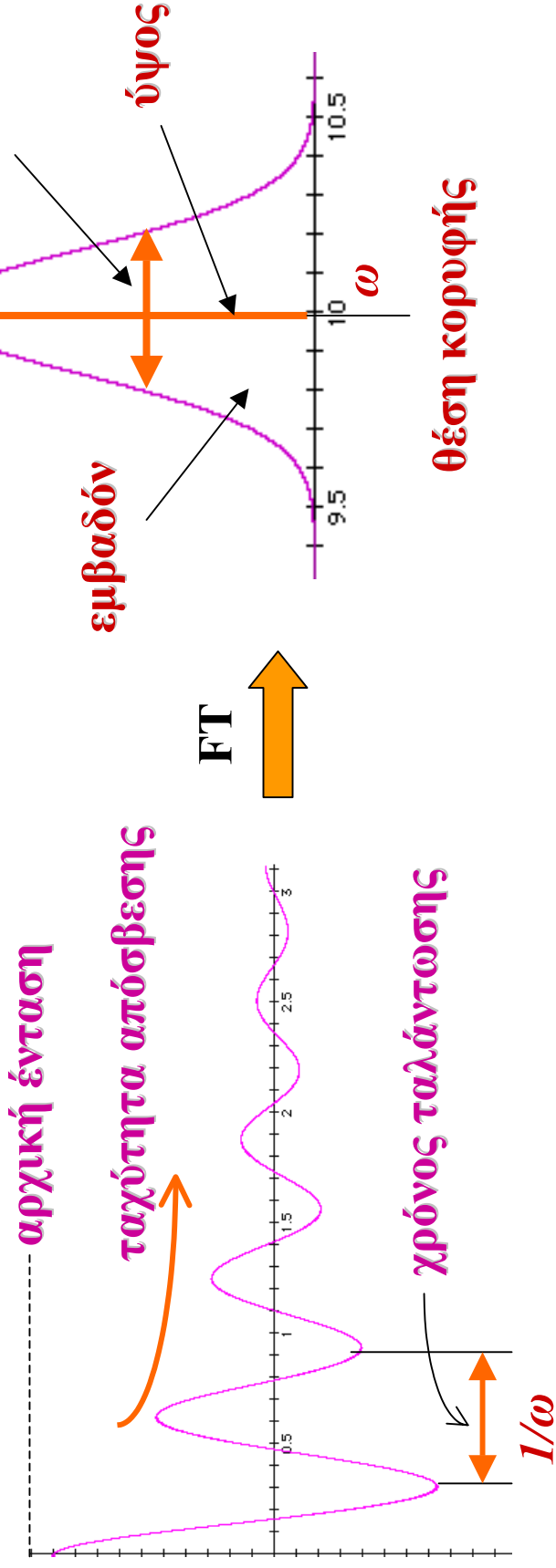
Μετασχηματισμός
Φουριέ (FT)



Ελεύθερη Επαγωγική Απόσβεση και σήμα NMR

Η κορυφή ή το σήμα NMR είναι μια Λορεντσιανή καμπύλη (δεν έχει ουρές) και χαρακτηρίζεται από τρεις παραμέτρους:

- Ένταση (εμβαδόν ή ολοκλήρωμα)
- Συχνότητα ω (θέση στο φάσμα)
- Εύρος στο μέσο ύψος ($\Delta\omega_{1/2}$)



Μετασχηματισμός Φουριέ και σήμα NMR

Είναι μια μαθηματική πράξη, η οποία μετασχηματίζει μια συνάρτηση από την περιοχή του χρόνου στην περιοχή των συχνοτήτων.

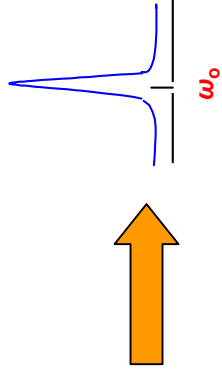
$$S(t) \longrightarrow S(\omega)$$

Στο NMR αυτή η διεργασία έχει σκοπό να μετατρέψει την FID (συνάρτηση στο χώρο του πραγματικού χρόνου) σε ένα φάσμα στην περιοχή των συχνοτήτων, ώστε αυτό να είναι "αναγνώσιμο". Στην πραγματικότητα ο μετασχηματισμός Φουριέ οδηγεί σε ένα ζεύγος φασμάτων. Ένα πραγματικό (φάσμα απορρόφησης) και ένα φανταστικό φάσμα (φάσμα διασποράς)!

$$S(\omega) = \int_{-\infty}^{+\infty} S(t) * e^{-i\omega t} dt$$

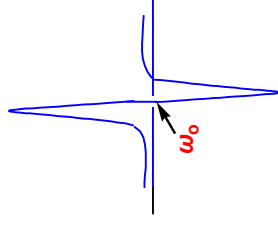
$$e^{-i\omega t} = \cos \omega t - i \sin \omega t$$

$$S(\omega) = \int_{-\infty}^{+\infty} S(t) * \cos \omega t dt$$



Σήμα απορρόφησης

$$S(\omega) = i \int_{-\infty}^{+\infty} S(t) * \sin \omega t dt$$



Σήμα διασποράς

Φάση σήματος NMR

Μπορεί ο δέκτης να ανιχνεύσει είτε το σήμα απορρόφησης, είτε το σήμα διασποράς. Τα δύο σήματα παρουσιάζουν διαφορά φάσης 90° . Έτσι, στην πρώτη περίπτωση ο δέκτης τοποθετείται κατά μήκος του άξονα y , ενώ στη δεύτερη κατά μήκος του άξονα x . Στην πραγματικότητα τα δύο σήματα αναμιγνύονται λόγω μικρών ατελειών στην ανίχνευση (σφάλματα φάσης) και το σήμα εμφανίζεται παραμορφωμένο.

Αυτό οφείλεται στο ότι η ανίχνευση δεν αρχίζει πάντα ακριβώς από την κορυφή του συνιμητονοειδούς κύματος. Έτσι, ο όρος $\cos\omega t$ αντικαθίσταται από $\cos(\omega t + \theta)$, όπου θ είναι η διαφορά φάσης των δύο σημάτων. Όταν $\theta = -90^\circ$ τότε

$$\cos(\omega t - 90^\circ) = \sin\omega t$$

Κατά τον μετασχηματισμό Φουριέ η πραγματική και φανταστική συνιστώσα αναμιγνύονται.

Καθαρό σήμα απορρόφησης λαμβάνεται με τη διόρθωση της φάσης πρώτης και δεύτερης τάξης.

