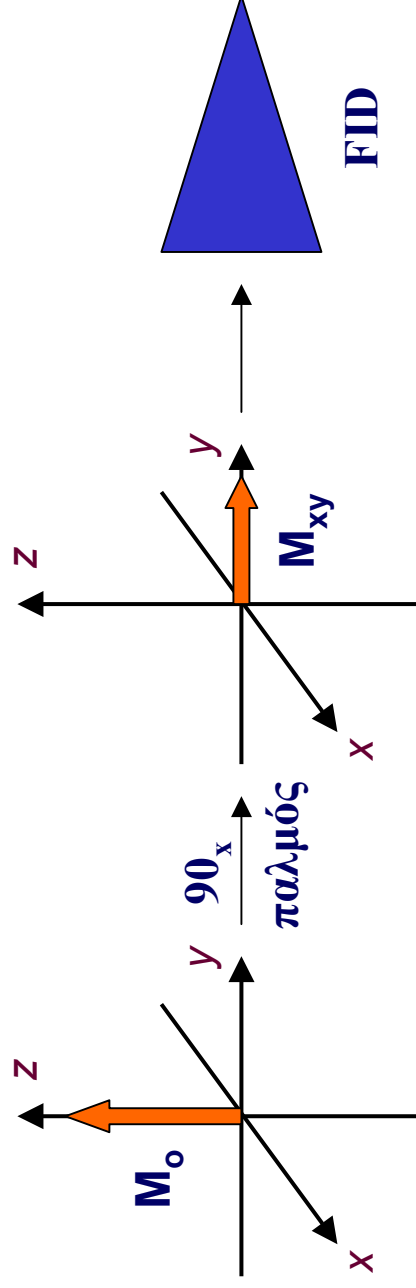
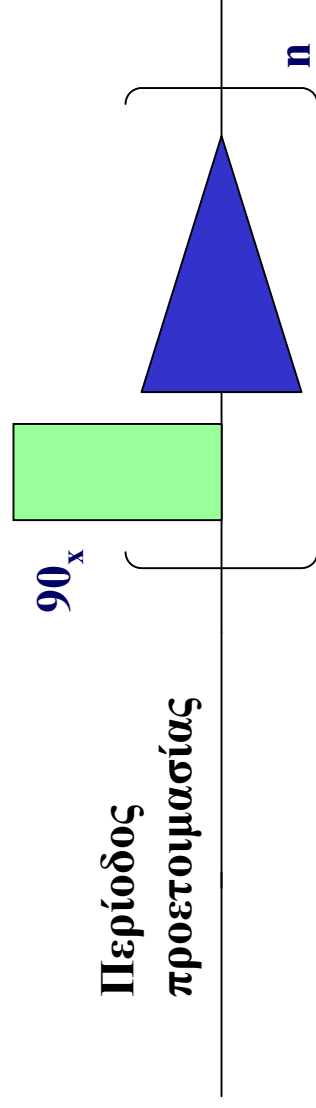


Ακολουθίες παλμών 1D

Η απλούστερη ακολουθία παλμών είναι αυτή με την οποία λαμβάνουμε φάσματα μιας διάστασης (1D).

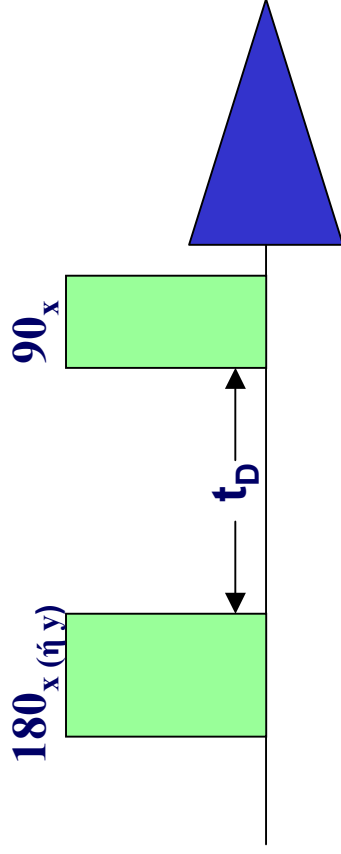


Ο δείκτης στους παλμούς (x, y, ή φ) υποδηλώνει τη φάση τους, δηλαδή τη θέση του πομπού (B_1) ως προς τη μαγνήτιση M_0 .

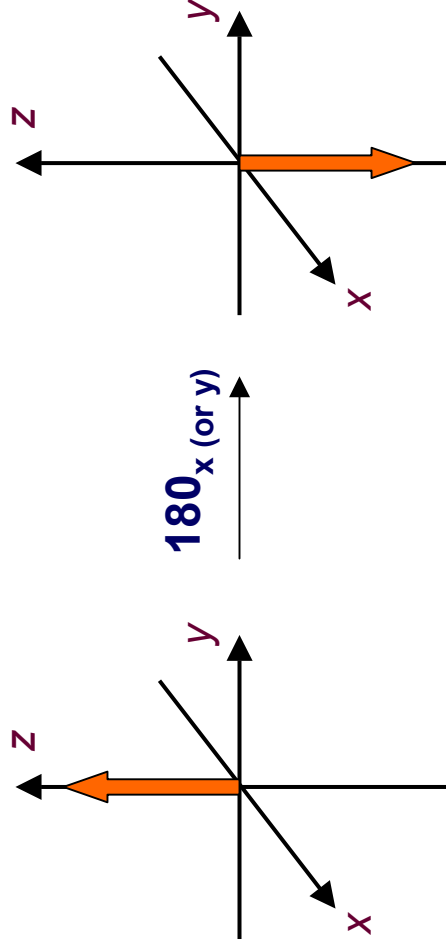


Οι επαναλήψεις του πειράματος (n) οδηγούν σε μεγαλύτερη ευαισθησία (S/N).

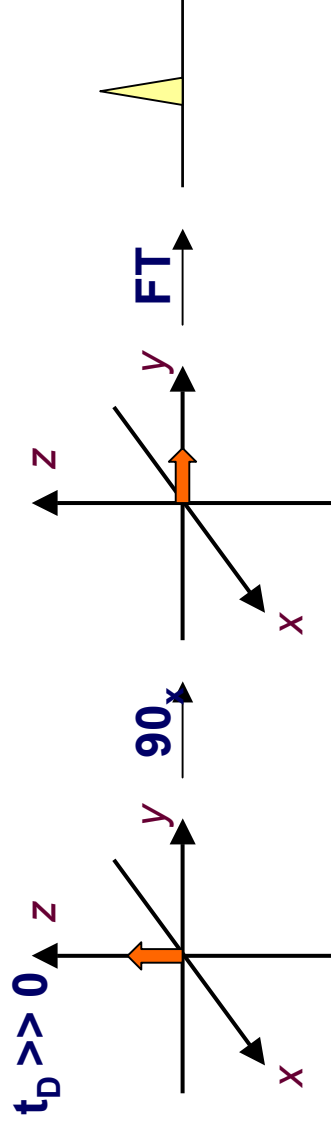
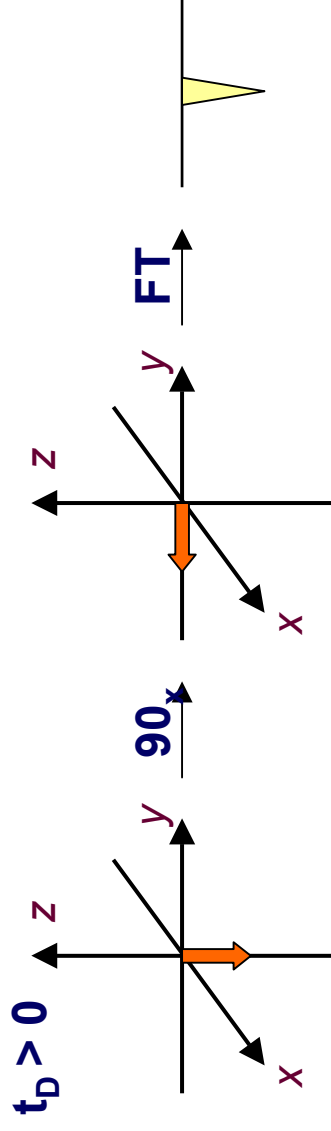
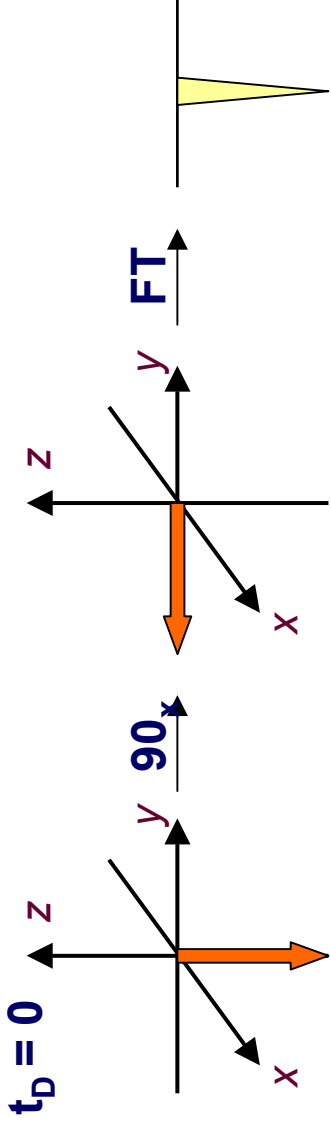
Αναστροφή και επαναφορά της μαγνήτισης (Inversion recovery)



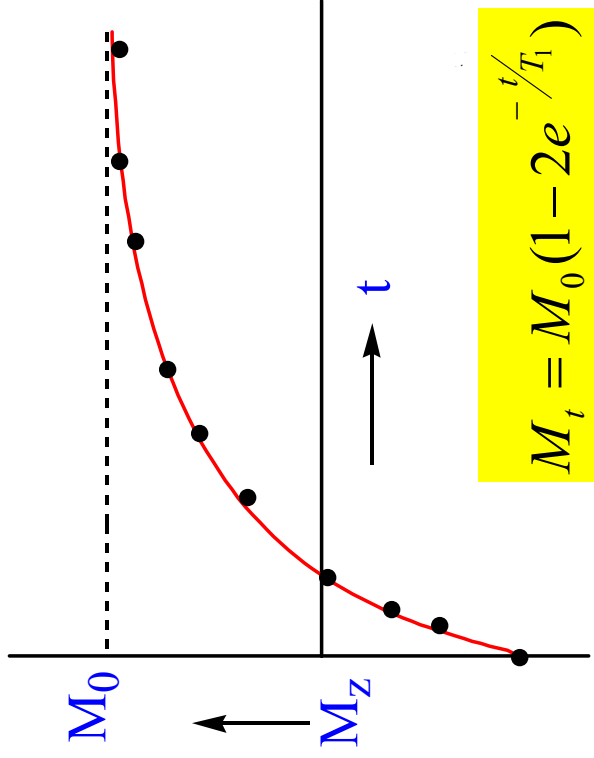
Με την ακολουθία αυτή μετρούμε πειραματικά το χρόνο αποδιέγερσης T_1 . Συνίσταται από δύο παλμούς 180° (φάση x ή y) και 90° (φάση x), οι οποίοι απέχουν μεταξύ τους κατά το χρονικό διάστημα t_D . Ο πρώτος παλμός αναστρέφει τη μαγνήτιση στον άξονα $-z$. Μετά από παρέλευση χρονικού διαστήματος t_D s εφαρμόζεται ο δεύτερος παλμός, ο οποίος τοποθετεί τη μαγνήτιση στον άξονα $+y$ ή $-y$, ανάλογα με τη διάρκεια του t_D . Μετά το μετασχηματισμό Φουριέ, λαμβάνουμε σήμα με μεταβλητή ένταση, η οποία εξαρτάται από το χρόνο T_1 του πυρήνα που εξετάζουμε.



Αναστροφή και επαναφορά της μαγνήτισης (...)



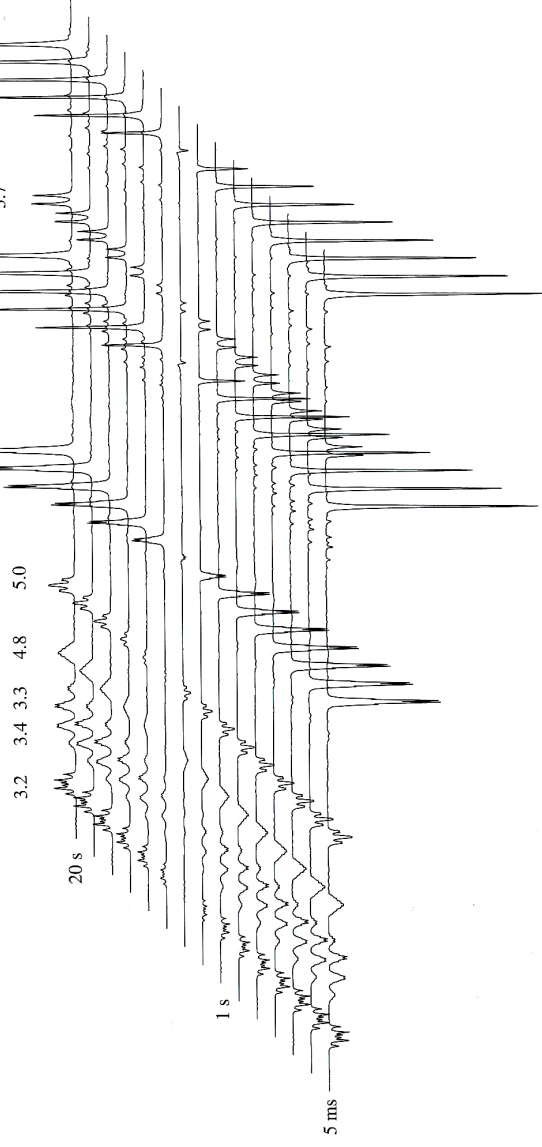
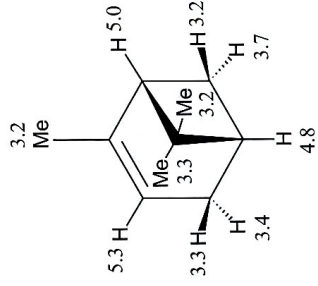
Αναστροφή και επαναφορά της μαγνήτισης (...)



$$M_t = M_0 (1 - 2e^{-t/T_1})$$

$$t_0 = T_1 * \ln 2$$

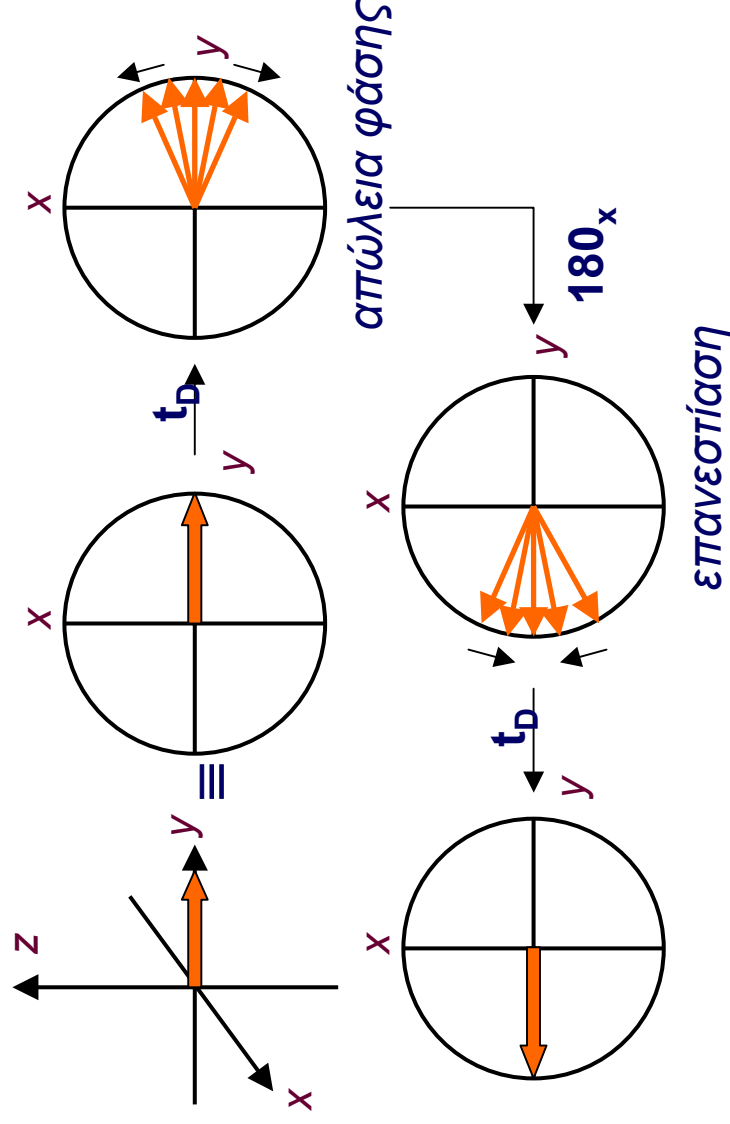
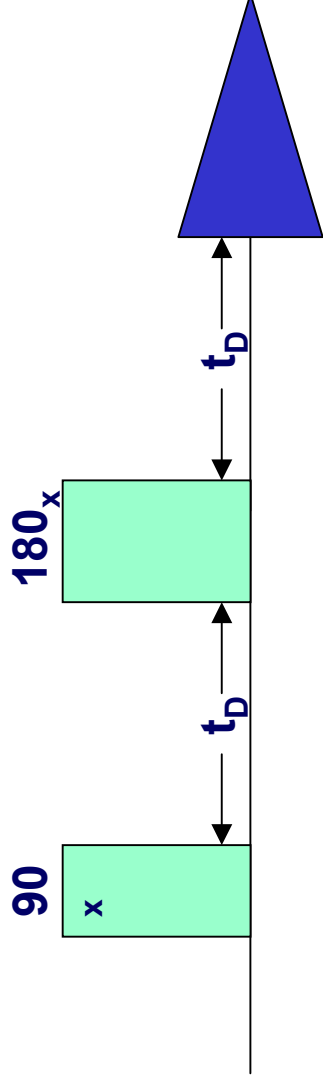
$$T_1 = \frac{t_0}{\ln 2} = 1.443 * t_0$$



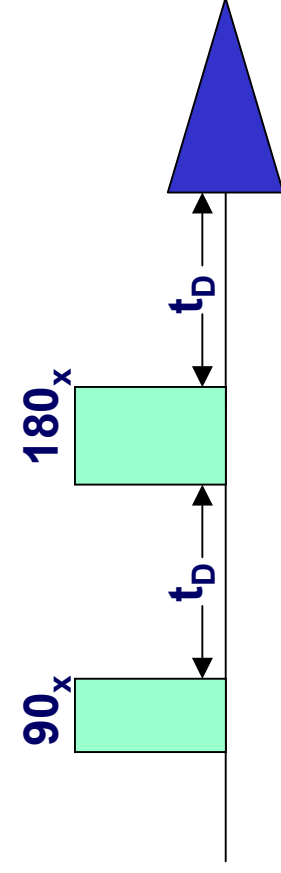
Ακολουθία Spin-echo

- Εάν ανιχνεύσουμε την FID αμέσως μετά την ακολουθία spin-echo, η ένταση του σήματος, μετά τον μετασχηματισμό Φουριέ, επηρεάζεται μόνον από την αποδιέγερση T_2 και όχι από την ανομοιογένεια του πεδίου B_0 .

- Μπορούμε να επαναλάβουμε το πείραμα για διαφορετικές τιμές t_D , και να δημιουργήσουμε διάγραμμα της μεταβολής της έντασης των κορυφών ως προς $2 * t_D$. Το διάγραμμα είναι μία ευθεία γραμμή, από την κλίση της οποίας μπορούμε να υπολογίσουμε το T_2 (μέθοδος Carr-Purcell).

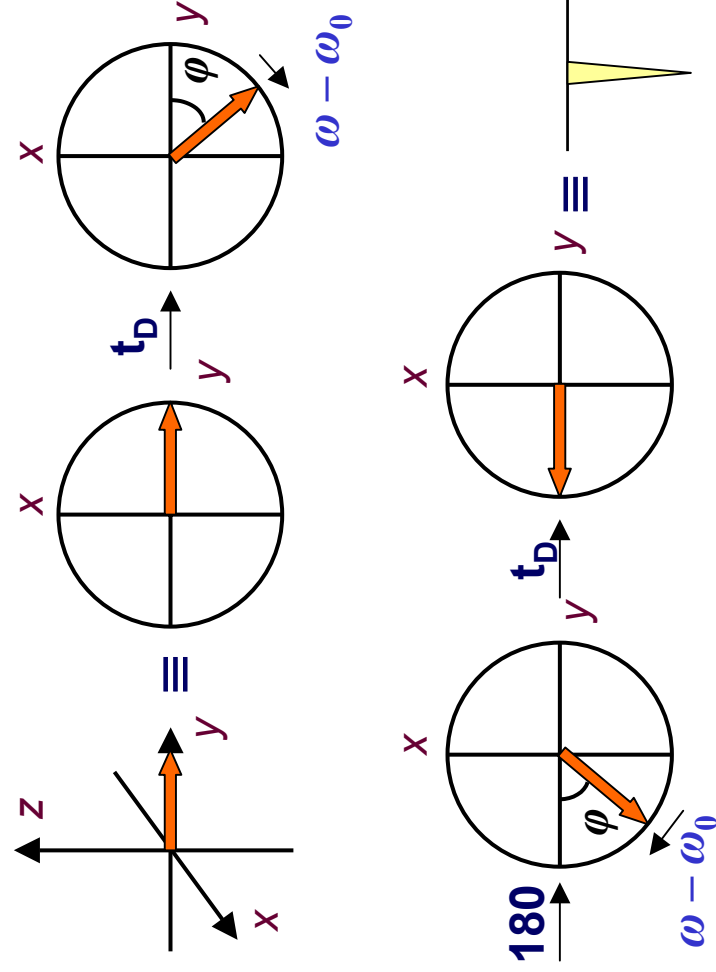


Ακολουθία spin-echo και χημική μετατόπιση

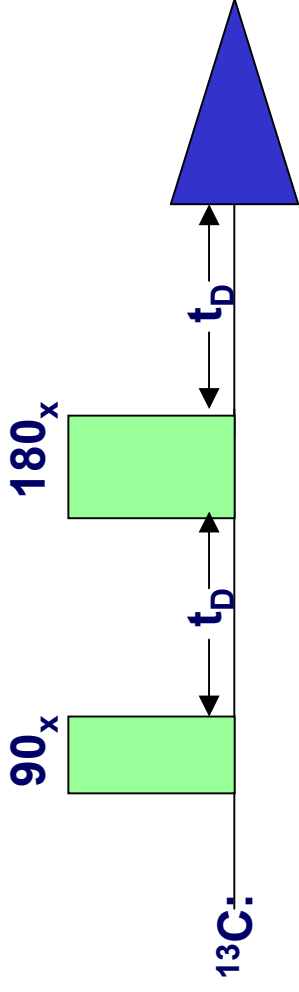


Μια από τις σημαντικές εφαρμογές της ακολουθίας spin-echo είναι η επανεστίαση ή σύγκλιση της χημικής μετατόπισης με την οποία διορθώνεται η φάση του σήματος.

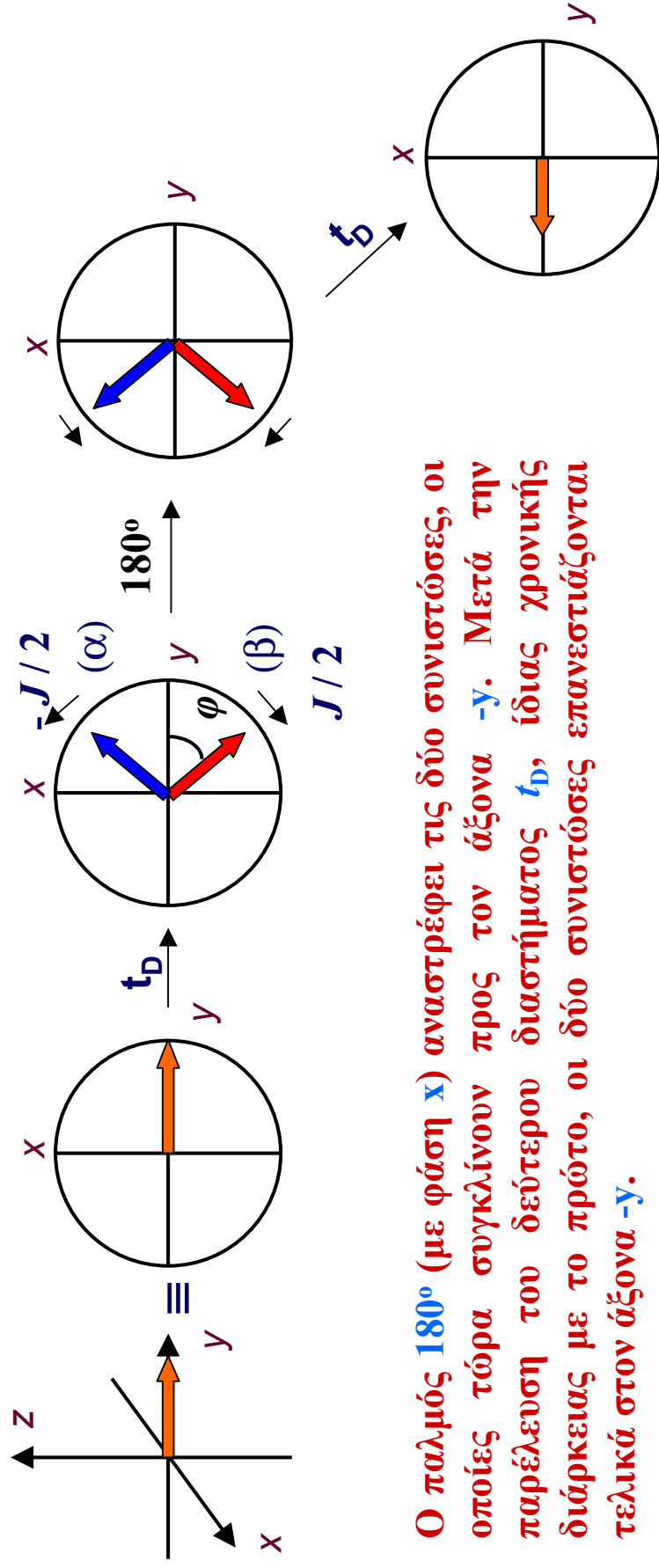
Μετά από χρόνο t_D , η μαγνήτιση περιστρέφεται στο επίπεδο $\langle xy \rangle$ κατά γωνία $\varphi = (\omega - \omega_0) * t_D$. Μετά τον παλμό 180° και τη δεύτερη περίοδο t_D , η μαγνήτιση έχει περιστραφεί κατά την ίδια γωνία πίσω στον άξονα $-y$. Εκτός από το γεγονός ότι η κορυφή είναι ανεστραμμένη, δεν υπάρχει πρόβλημα φάσης, εάν αρχίσουμε την ανίχνευση αμέσως μετά τη δεύτερη περίοδο t_D . Κατά κανόνα, αυτή η ακολουθία δίνει καθαρά φάσματα απορρόφησης.



Ακολουθία spin-echo και ετεροπυρηνική σύζευξη



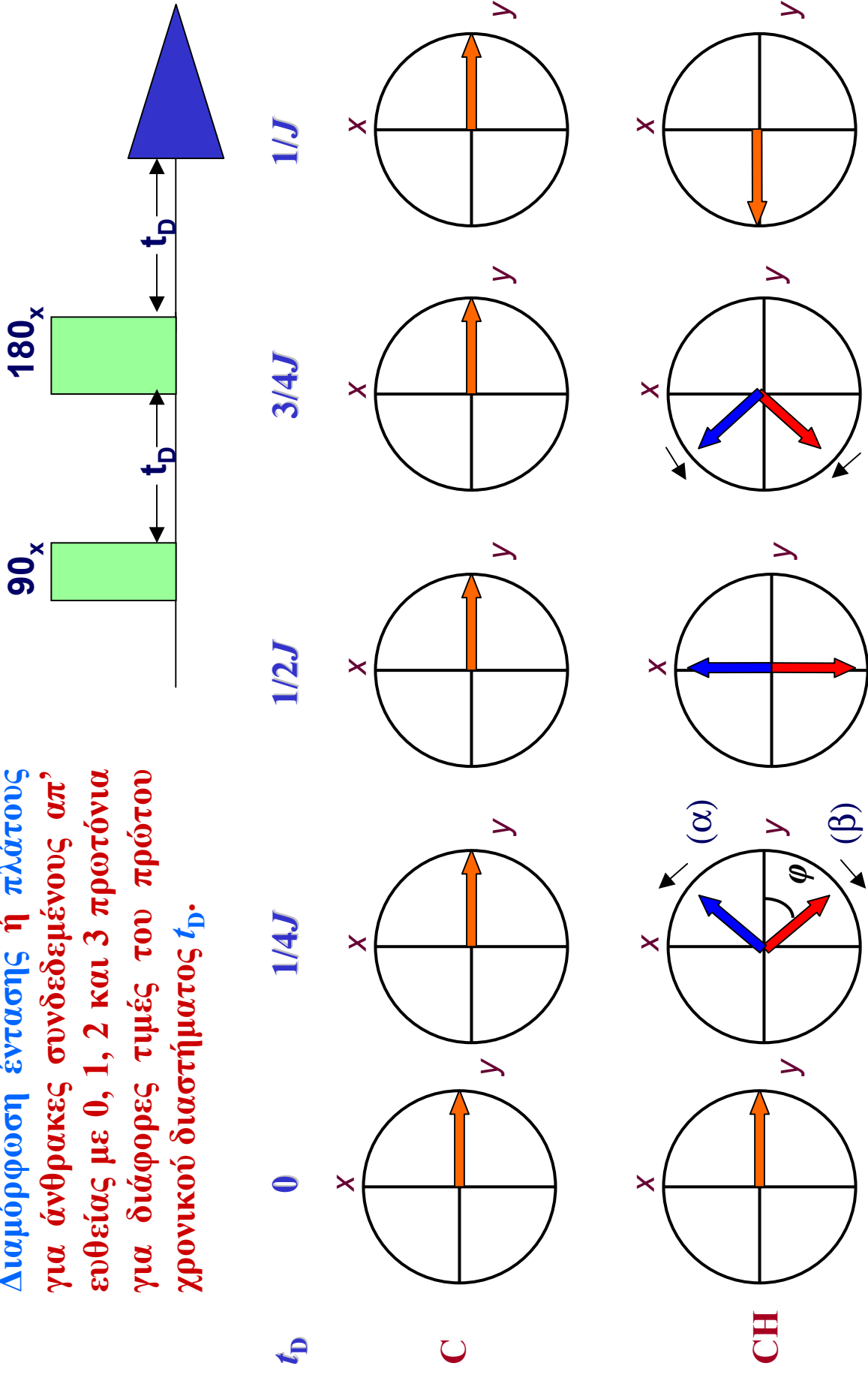
Κατά το πρώτο χρονικό διάστημα t_D , η μαγνήτιση αναλύεται σε δύο συνιστώσες, οι οποίες στο Π.Σ.Α. αποκλίνουν, με συχνότητες $+J/2$ και $-J/2$, λόγω σύζευξης με το ^1H . Οι δύο συνιστώσες ”μαρκάρονται” από τις στάθμες α και β του ^1H .



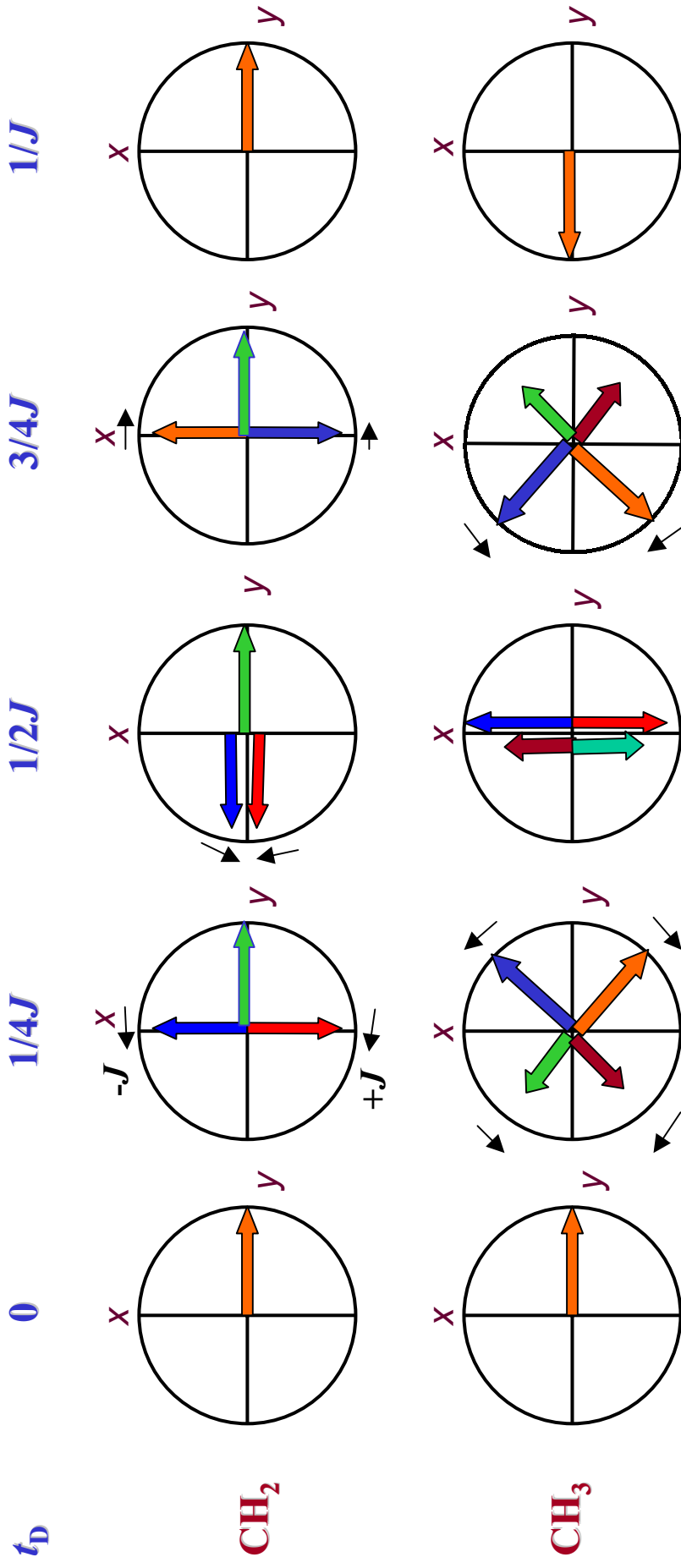
Ο παλμός 180° (με φάση x) αναστρέφει τις δύο συνιστώσες, οι οποίες τώρα συγκλίνουν προς τον άξονα $-y$. Μετά την παρέλευση του δεύτερου διαστήματος t_D , ίδιας χρονικής διάρκειας με το πρώτο, οι δύο συνιστώσες επανεστιάζονται τελικά στον άξονα $-y$.

Διαμόρφωση έντασης (J-modulated spin-echo)

Διαμόρφωση έντασης ή πλάτους για άνθρακες συνδεδεμένους απ' ευθείας με 0, 1, 2 και 3 πρωτόνια για διάφορες τιμές του πρώτου χρονικού διαστήματος t_D .



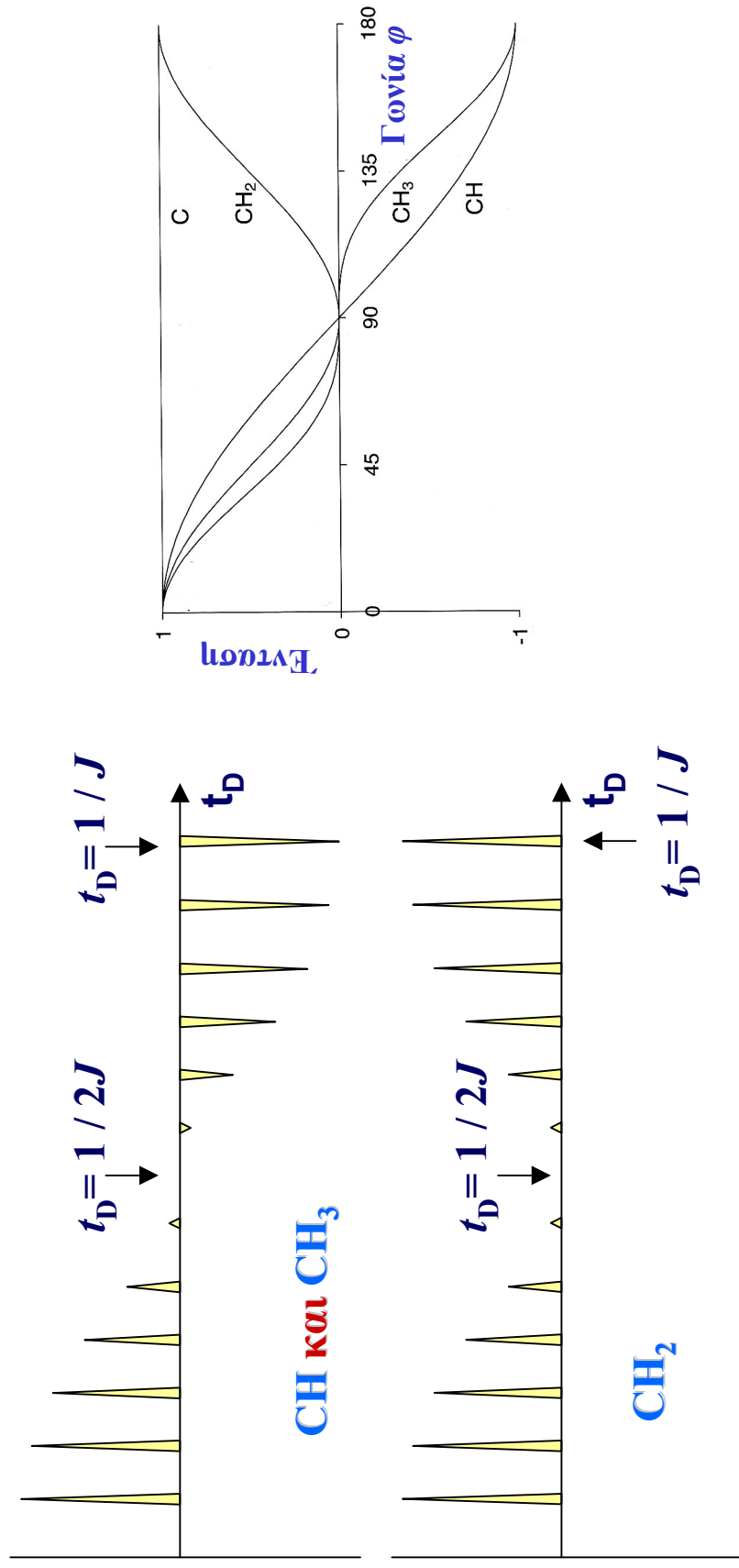
Διαμόρφωση έντασης (J-modulated spin-echo) (...)



C : $I = 1$ **CH** : $I = I_0 * \cos\varphi$
CH₂ : $I = I_0 * \cos^2\varphi$ **CH₃** : $I = I_0 * \cos^3\varphi$

$$\varphi = \pi * t_D * J$$

Διαμόρφωση έντασης (J-modulated spin-echo) (...)

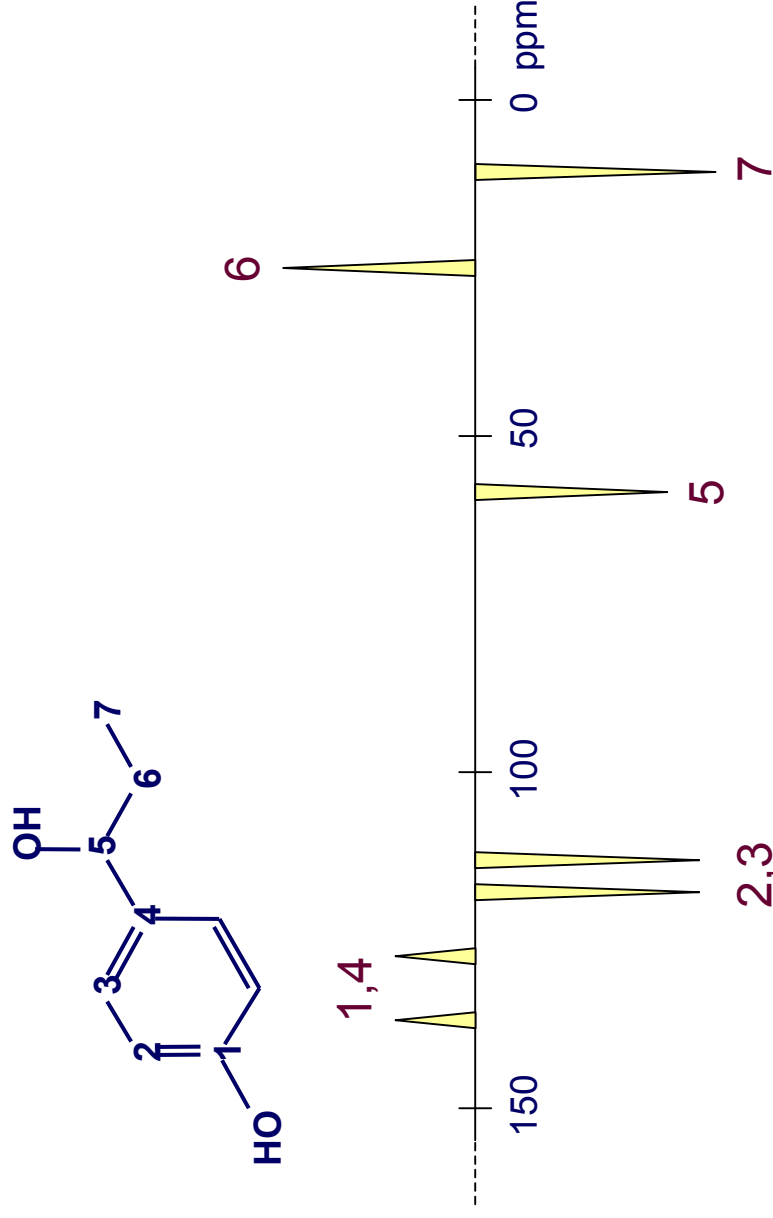


Για $t_D = 1/2J$, δηλαδή για γωνία $\phi = \pi/2$, μηδενίζεται η μαγνήτιση όλων των πρωτονιομένων ανθράκων. Επομένως στο φάσμα παρατηρούμε μόνον τις κορυφές των τεταρτοταγών ανθράκων.

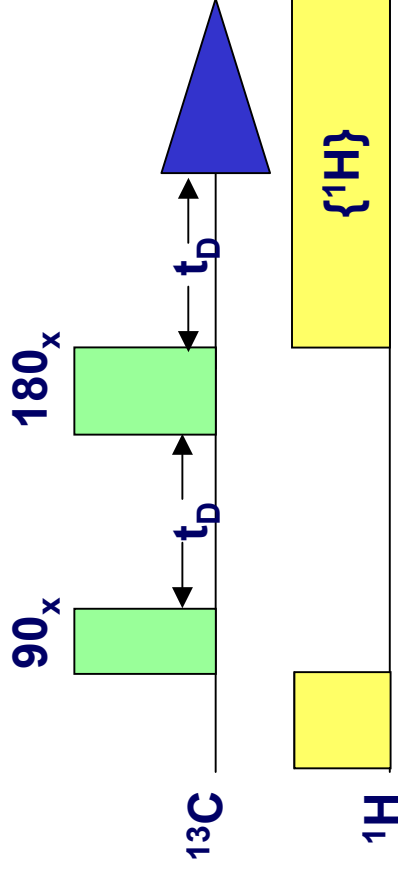
Για $t_D = 1/J$, δηλαδή για γωνία $\phi = \pi$, οι κορυφές των CH₂ είναι ορθές, ενώ των CH και CH₃ είναι ανεστραμμένες.

Εμφάνιση φασμάτων (Spectral editing)

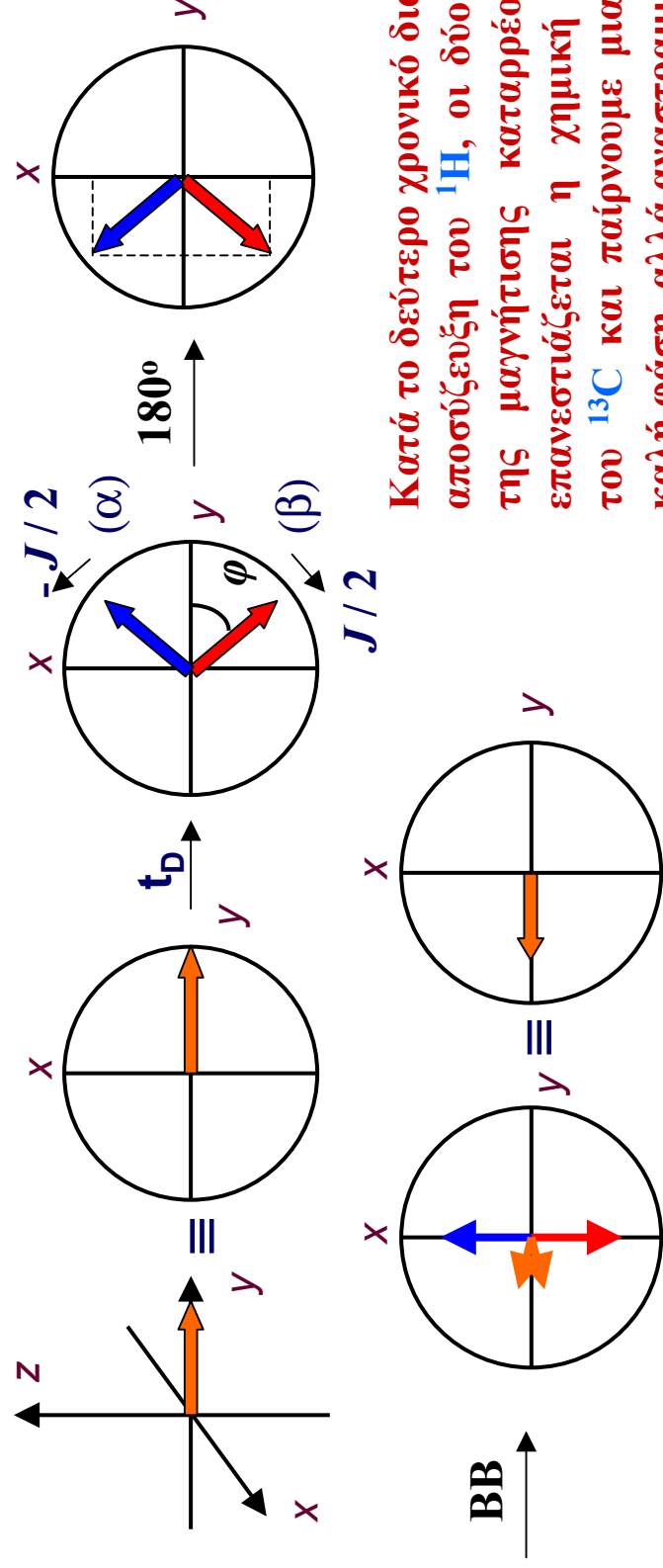
Εάν υποθέσουμε ότι όλες οι σταθερές σύζευξης **CH** είναι λίγο-πολύ οι ίδιες (αλήθεια σε κάποιο βαθμό) και χρησιμοποιήσουμε την ακολουθία παλμών spin-echo στο παρακάτω μόριο με $t_D = 1/J$, θα πάρουμε φάσμα, στο οποίο μπορούμε να διακρίνουμε αμέσως τους διαφόρους τύπους άνθρακα.



Πείραμα APT (Attached Proton Test)



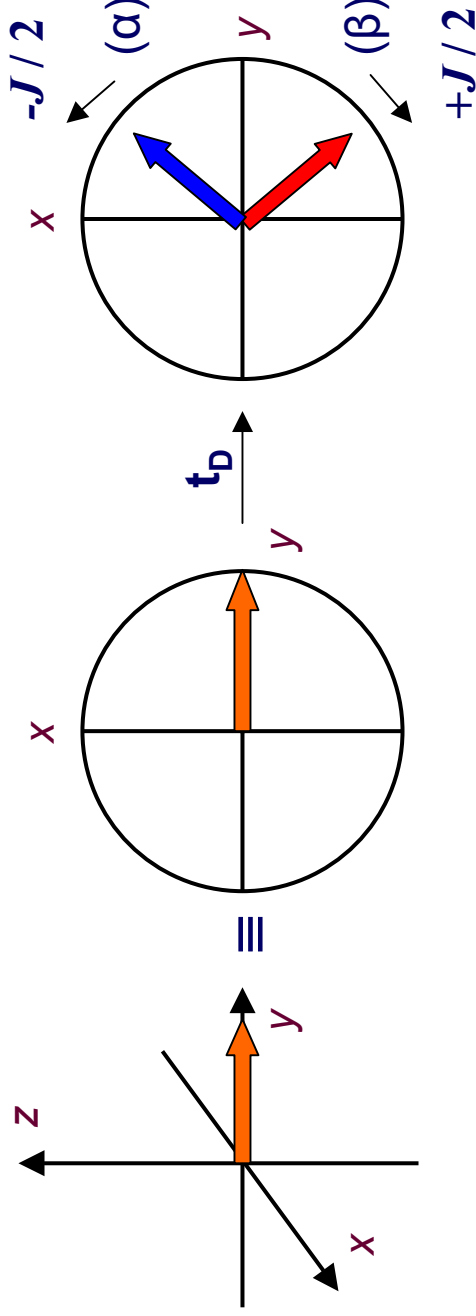
Η ακολουθία spin echo ή οποία εφαρμόζεται στον πυρήνα ^{13}C συνοδεύεται με αποσύζευξη (BB) του πρωτονίου $\{^1\text{H}\}$ κατά τη περίοδο προετοιμασίας, τη δεύτερη χρονική περίοδο t_D και την FID.



Κατά το δεύτερο χρονικό διάστημα t_D με αποσύζευξη του ^1H , οι δύο συνιστώσες της μαγνήτισης καταρρέουν σε μία, επανεστιάζεται η χημική μετατόπιση του ^{13}C και παίρνουμε μια κορυφή με καλή φάση, αλλά αναστραμμένη.

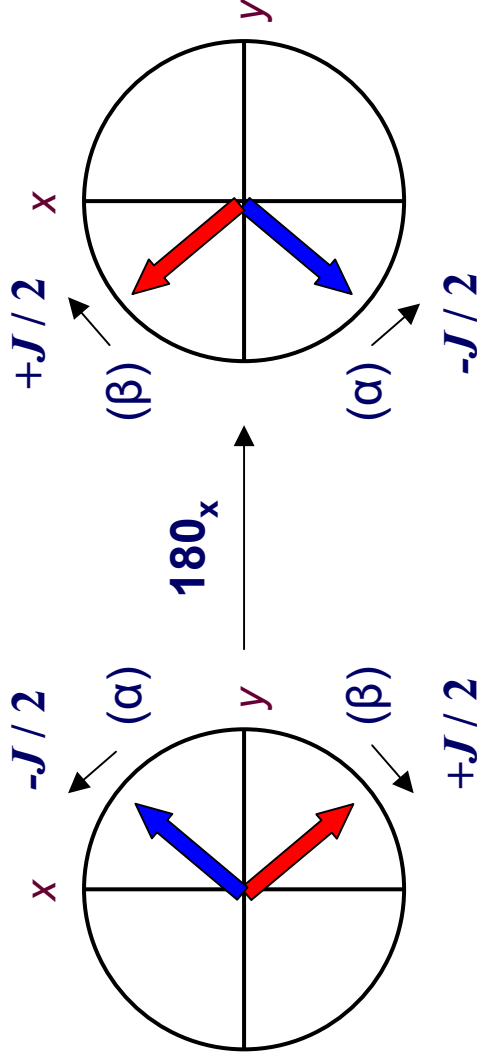
Spin-echo και ομοπορηγική σύζευξη

Ας θεωρήσουμε δύο συζευγμένους πυρήνες ^1H . Μετά τον παλμό $\pi/2$ της spin-echo και τον χρόνο αναμονής t_D , οι δύο συνιστώσες της μαγνήτισης περιστρέφονται στο Π.Σ.Α. υπό την επίδραση της σύζευξης με συχνότητες $-J/2$ και $+J/2$. Κάθε άνυσμα "μαρκάρεται" από τη στάθμη του άλλου πρωτονίου ^1H , με το οποίο συζεύγνυται. Έχουμε:

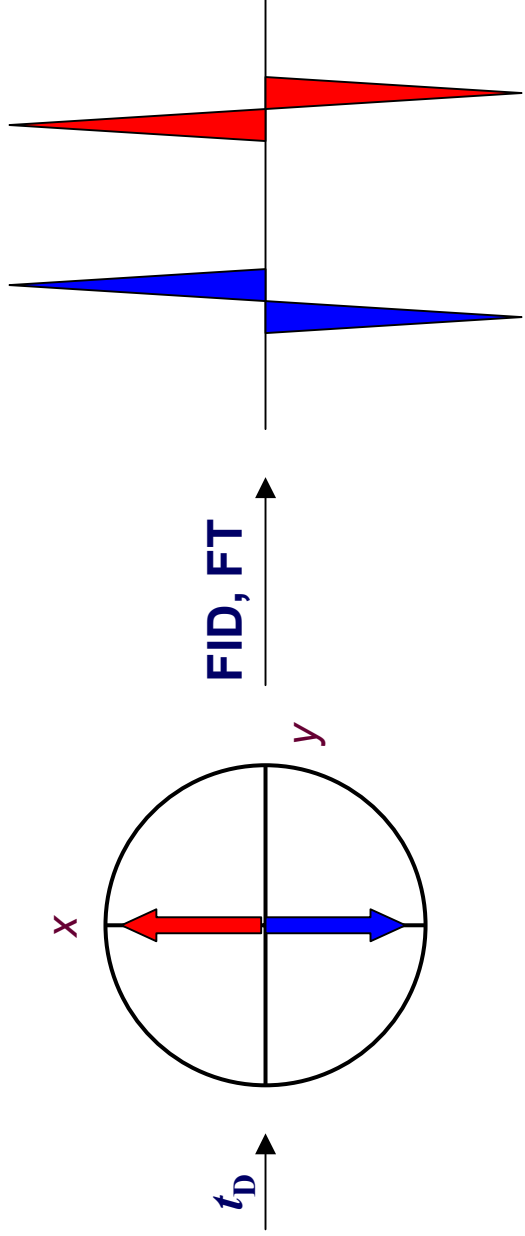


Όταν εφαρμόσουμε τον παλμό π , αναστρέφουμε τους πληθυσμούς όλων των πρωτονίων στο δείγμα. Επομένως, αλλάζουμε το μαρκάρισμα των πρωτονίων.

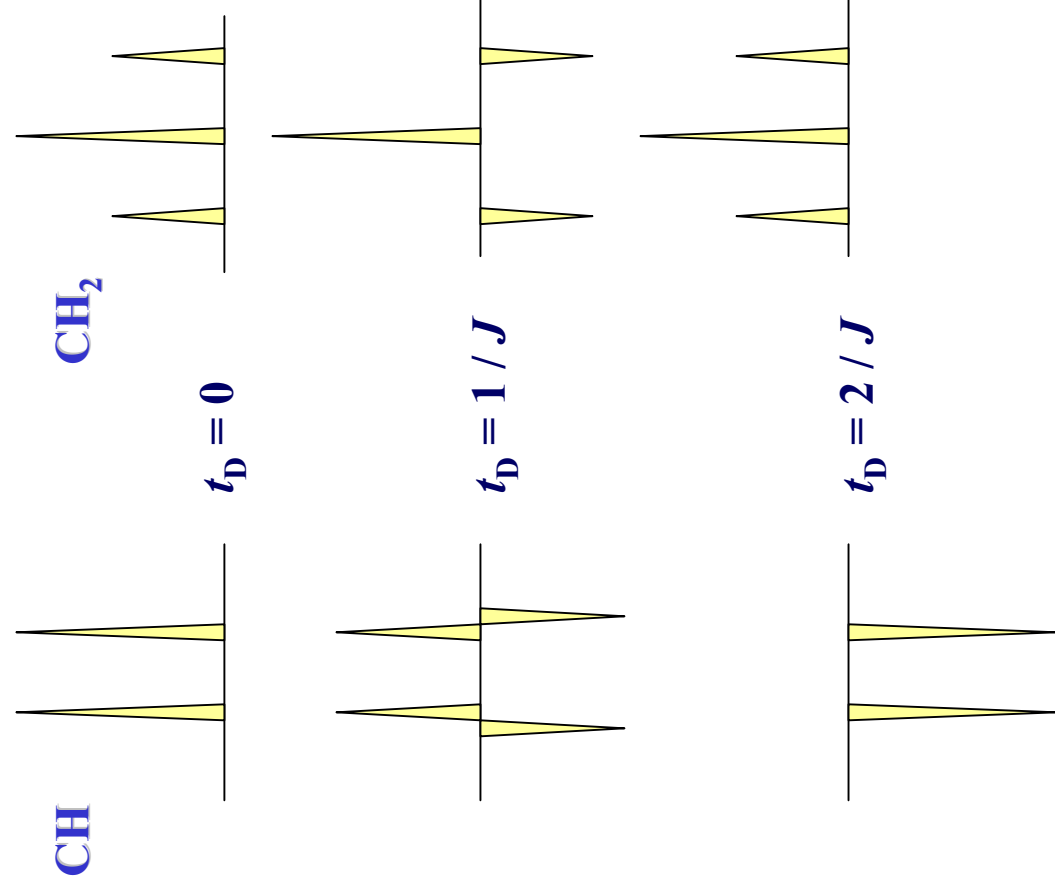
Spin-echo και ομοπορηνική σύζευξη (...)



Έτσι, αντί της επανεστίασης, τα ανύσματα αρχίζουν να περιστρέφονται προς την αντίθετη κατεύθυνση και θα απομακρύνονται περισσότερο κατά τη δεύτερη περίοδο t_D . Εάν συλλέξουμε την **FID**, το λαμβανόμενο σήμα δεν θα είναι σήμα απορρόφησης (αν και αυτό εξαρτάται από τη διάρκεια της t_D).



Spin-echo και ομοπορηνική σύζευξη (...)



Είναι φανερό γιατί η **spin-echo** δεν είναι χρήσιμη. Για διαφορετικές τιμές t_D παίρνουμε τα διπλάνα σχήματα για μια διπλή και μια τριπλή κορυφή (και οι δύο πολλαπλές κορυφές έχουν την ίδια σύζευξη J).

Παρά την αναποτελεσματικότητά της, η γνώση της λειτουργίας της **spin-echo** είναι σημαντική για την κατανόηση της φασματοσκοπίας $2DJ$. Αυτή η συμπεριφορά της μαγνήτισης (έντασης κορυφών) είναι γνωστή ως διαμόρφωση- J ή διαμόρφωση-φάσης.