

Mit jelent az, hogy NMR spektroszkópia ?

- Mit jelent az, hogy NMR ?
- N nuclear
- M magnetic
- R resonance
- Mit jelent az, hogy spektroszkópia ?

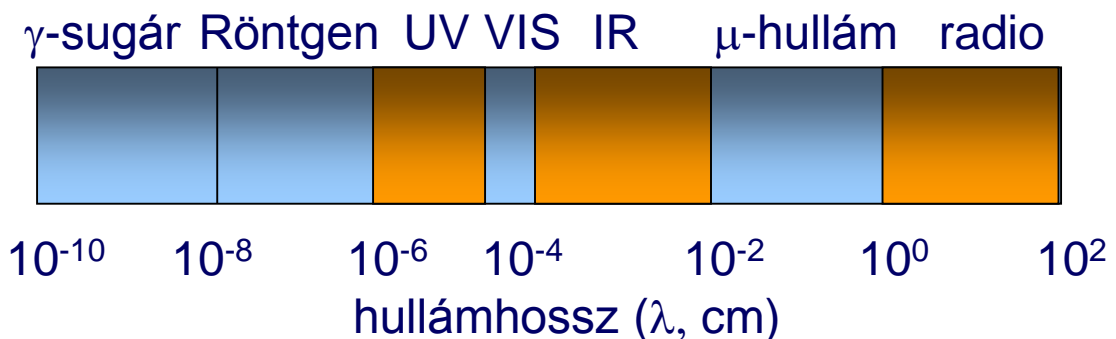
<http://tonga.usp.edu/gmoyna>

Spektrum = színekép ?

Az anyag (minta, vizsgált molekula) és az elektromágneses sugárzás kölcsönhatását vizsgáljuk.

Kölcsönhatás leggyakoribb formája : abszorpció

Az elektromágneses sugárzás típusai :



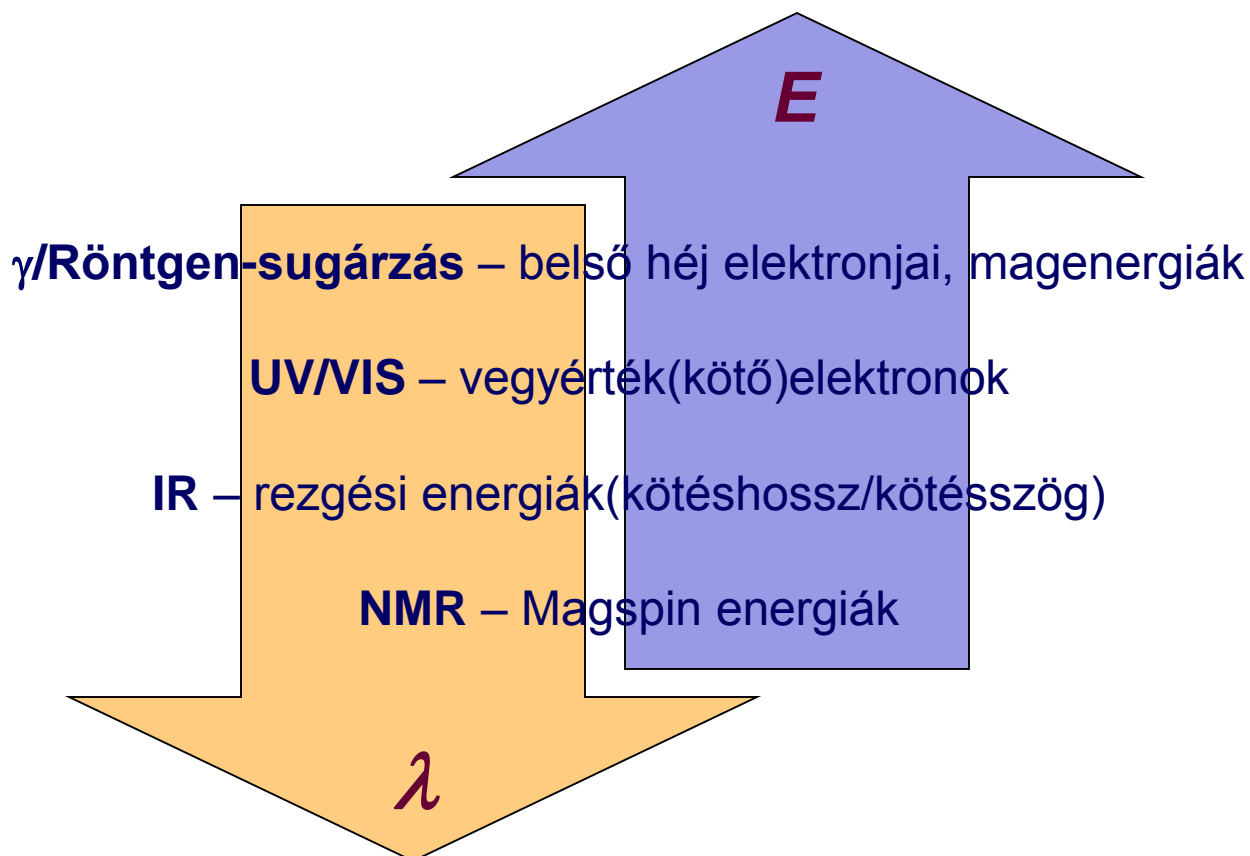
A molekulák (elemi részecskék) nem vehetnek fel tetszőleges energiaállapotot. (Kvantumelmélet)

$$\Delta E = h \nu$$

Magasabb frekvencia – nagyobb energia

Hullámhossz-energia : fordított arányú összefüggés. A hullámhossz/frekvencia függvényében minőségileg más – más típusú kölcsönhatások jönnek létre, más jellegű belső energiák változnak meg. :

„Kvantumlétra.”



Az NMR spektroszkópia jelentősége

- Szerkezeti kémia
 - Szerves kémia: Minőségi analízis. Új vegyületek szerkezetvizsgálata. Enantiomer tisztaság vizsgálata.
 - Természetes vegyületek szerkezetvizsgálata..
 - Metabolitok vizsgálata
- Fizikai-kémiai vizsgálatok
 - Gazda-vendég kölcsönhatások.
 - Reakciókinetika
- Makromolekulák háromdimenziós szerkezete
 - Peptidek, fehérjék, enzimek
 - DNS/RNS, DNS/RNS komplexek
 - Poliszaharidok
- Gyógyszerkutatás
 - Receptor kötődési vizsgálatok
- Orvostudomány: diagnosztika
Magnetic Resonance Imaging (MRI)

Elméleti alapok

Az atommagok egy makroszkópiusan nehezen értelmezhető sajátsággal, ún. spinnel rendelkeznek

Az NMR spektroszkópia számára csak azok az atommagok érdekesek,

ahol a **spinkvantszám** (I) $\neq 0$

Az atommagok csoportosítása :

Páros tömegszám és rendszám $\Rightarrow I = 0$ (^{12}C , ^{16}O)

Páros tömegszám és páratlan rendszám
 $\Rightarrow I =$ **egész szám** (^{14}N , ^2H , ^{10}B)

Páratlan tömegszám $\Rightarrow I = 1/2, 3/2, 5/2 \dots \text{stb}$
(^1H , ^{13}C , ^{15}N , ^{31}P)

Másik lehetséges csoportosítás NMR szempontból:
természetes előfordulás szerint

Egy mag lehetséges **spinállapotai** (m)

$$m = I, (I - 1), (I - 2), \dots, -I$$

m neve: **mágneses kvantszám**

A legfontosabb (és általunk tárgyalt) magok (^1H , ^{13}C , ^{15}N , ^{31}P) esetén $I = 1/2$, tehát

$$m = 1/2, -1/2$$

Ennek eredményeképpen csak két energiaszintet kell figyelembe vennünk

Az atommagok további fontos paramétere az un. **mágneses momentum** (μ), amelyet kifejezhetünk:

$$\vec{\mu} = \gamma I h / 2\pi$$

Ez egy vektormennyiség, amely megadja a mag által reprezentált „elemi mágnes” irányát és nagyságát, ahol

h a Planck konstans

γ a **giromágneses állandó**, amely függ a mag anyagi minőségétől.

Minden egyes mag mágneses momentuma (és természetesen giromágneses állandója) különböző.

Egy spin energiája egy polarizáló külső mágneses térben (B_0) a tér nagyságától és a mágneses momentumtól (μ) függ.

A külső B_0 tér bekapcsolásakor a spinek energiája felhasad. Két energiaszint lép fel, a külső térrel paralell és antiparalell állapot. Az energia a két vektor szorzataként írható le a következőképpen

$$E = -\mu \cdot B_0$$

$E_\alpha = -\gamma h B_0 / 4\pi$ $E_\beta = \gamma h B_0 / 4\pi$

Az energiakülönbség a két nívó, α és β , között

$$\Delta E = \gamma h B_0 / 2\pi$$

Az energiakülönbség a polarizáló B_0 , tértől függ. A nívók. **benépesítettsége** ΔE függvénye, amit egy Boltzmann típusú eloszlásból kiszámíthatunk

A ΔE ^1H esetén 400 MHz-en ($B_0 = 9.4 \text{ T}$) $4 \times 10^{-5} \text{ Kcal / mol}$.

$$N_\alpha / N_\beta = e^{\Delta E / RT}$$

• Az N_α / N_β arány csak **1.000064**.

Tehát 2 000 064 spin esetén 1 000 000 van a felső, 1 000 064 az alsó nívón, összesen 64 a különbség!

Az NMR mérés érzékenysége

Az érzékenységet befolyásoló tényezők:

- Giromágneses tényező $\gamma^3 \cdot (\mu, N_\alpha / N_\beta, \text{a tekercs mágneses fluxusa})$
- Természetes előfordulás

$$\gamma^{13\text{C}} = 6,728 \text{ rad / G}$$

$$\gamma^1\text{H} = 26,753 \text{ rad / G}$$

^{13}C mérés 64-szer érzéketlenebb a giromágneses tényező értéke miatt

Amennyiben a természetes előfordulást ^{13}C (~1%) is figyelembe vesszük, 6400 –szer kevésbé érzékeny !

A rezonancia-frekvencia az energiakülönbség értékéből számítható:

$$\left. \begin{aligned} \Delta E &= h \nu_o \\ \Delta E &= \gamma h B_o / 2\pi \end{aligned} \right\}$$

$$\nu_o = \gamma B_o / 2\pi$$

Az ^1H magokra a jelenleg forgalmazott mágnesek (2.35 – 23.49 T) esetén a rezonanciafrekvencia 100 MHz és 1.00 GHz közötti érték.

Néhány fontos NMR- aktív mag

Név	Spin	Természetes előfordulás (%)	Relatív érzékenység	Larmor frekvencia 11.7 T térerő esetén (MHz)
¹ H	1/2	99.98	1	500.13
¹³ C	1/2	1.07	1.76*10 ⁻⁴	125.75
² H	1	0.015	1.45*10 ⁻⁶	76.77
³¹ P	1/2	100	6.6*10 ⁻²	161.97
²³ Na	3/2	100	9.25*10 ⁻²	132.29
¹⁹ F	1/2	100	8.22*10 ⁻¹	470.59
¹⁰ B	3	19.58	3.89*10 ⁻³	53.73
¹¹ B	3/2	8.42	1.33*10 ⁻¹	160.46
¹⁴ N	1	99.63	1.00*10 ⁻³	36.14
¹⁵ N	1/2	0.37	3.85*10 ⁻⁶	50,69
¹⁷ O	5/2	0.037	1.08*10 ⁻⁵	67.80
²⁹ Si	1/2	4.7	3.68*10 ⁻⁴	99.36
¹⁹⁵ Pt	1/2	33.8	3.36*10 ⁻³	107,51

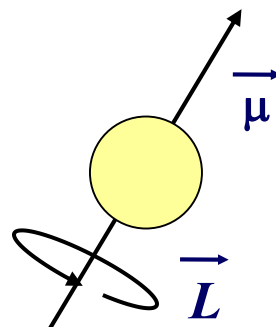
Precesszió

ν_0 értékéből adható meg a **precesszó** sebessége, az un. **Larmor** frekvencia ω_0

$$\omega_0 = 2\pi\nu_0 \Rightarrow \omega_0 = \gamma \mathbf{B}_0 \text{ (radian)}$$

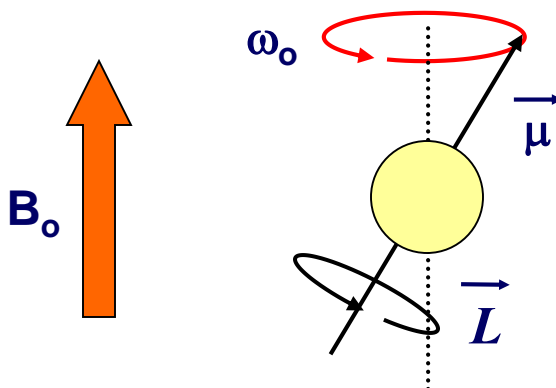
A precesszió magyarázata : minden mag (mágneses és nem-mágneses) rendelkezik **szögmomentummal** (L)

A magokat mint kis mágneseket képzeljük el, melyek tengelyük körül forognak

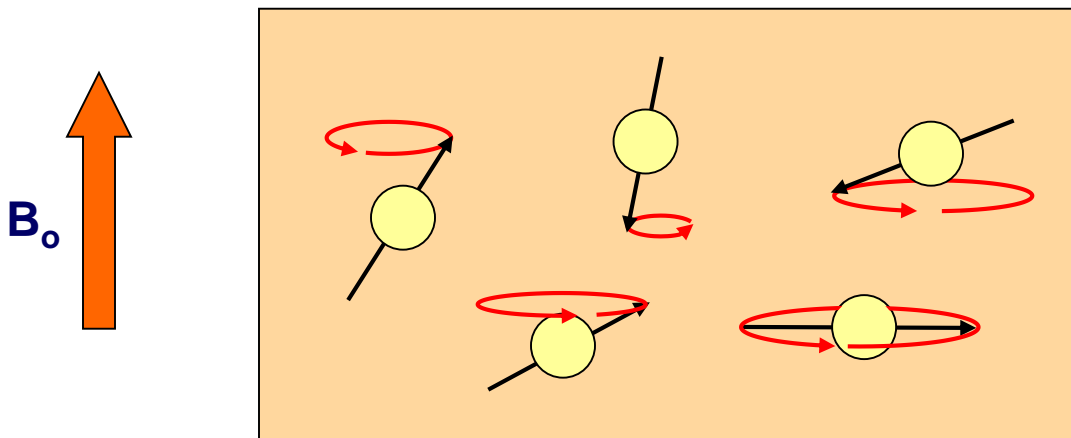


A mágneses momentum vektorokra két erő hat a polarizáló mágneses térben

- \mathbf{B}_0 , kényszeríti a térirányba történő beállást
- igyekeznek megtartani a szögmomentumot



- A precesszió ténye ellentmond annak a gyakori és pontatlan megfogalmazásnak, hogy a „spinek beállnak a \mathbf{B}_0 térrel azonos és ellentétes irányba”. Nincsenek „felfelé” és „lefelé” mutató spinek!
- A spinek a \mathbf{B}_0 polarizáló mágneses tér bekapcsolása után precessziós mozgást végeznek a spinállapotuknak megfelelő szögben

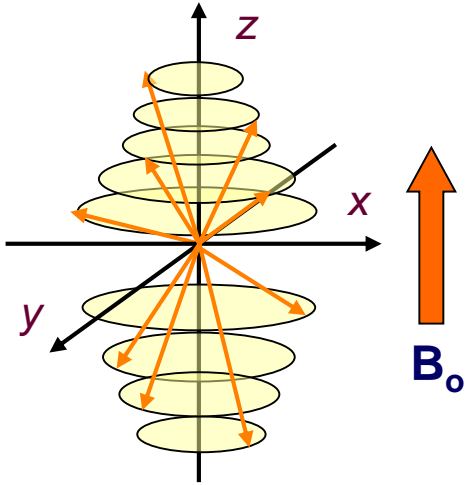


A mágneses momentum vektorokra (spinekre) több mágneses tér is hatást gyakorol. Legfontosabb az időben állandó külső polarizáló \mathbf{B}_0 tér, amelynek következménye az ω_0 szögsebességgel létrejövő precesszió. Más, a spinekre ható fluktuáló mágneses terek a molekuláris anizotrópiából és a környezet dipólus-dipólus kölcsönhatásaiból származnak.

- A külső, \mathbf{B}_0 térrel azonos orientációjú spinek energiaszintje alacsonyabb. A tér bekapcsolása után bizonyos idővel kifejlődik az eredő mágnesezettség (\mathbf{M}_0), amely \mathbf{B}_0 irányba mutat.

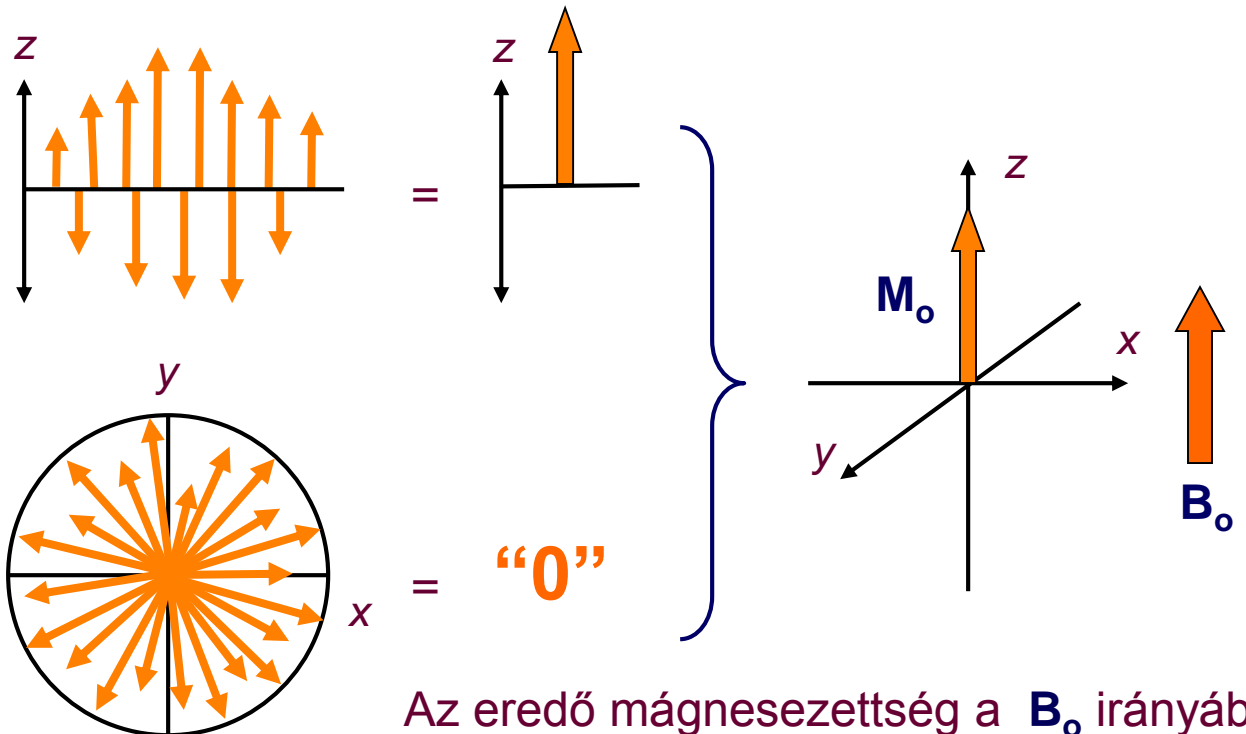
Eredő mágnesezettség

- A mintát alkotó elemi mágneses momentumok a B_0 bekapcsolása után rendezettséget mutatnak. Ennek eredménye az eredő mágnesezettség megjelenése, melyet egy koordináta-rendszerben ábrázolva érthetünk meg



A mágneses térrel parallel és antiparallel beállású vektorok aránya N_α / N_β .

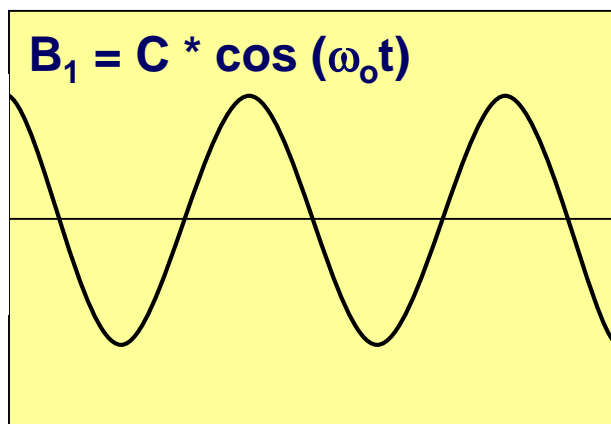
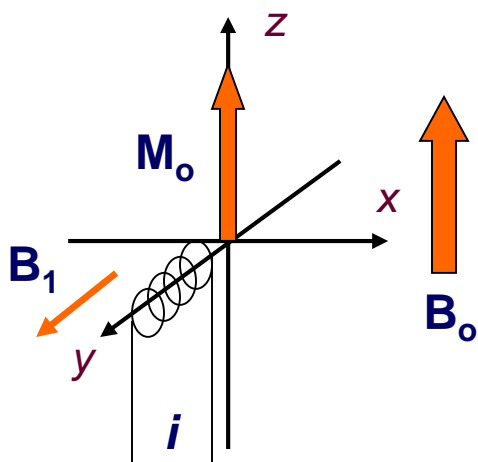
- Ha felbontjuk a μ vektort a z and $\langle xy \rangle$, komponensekre



Az eredő mágnesezettség a B_0 irányába mutat, ezt használjuk az NMR -ben!

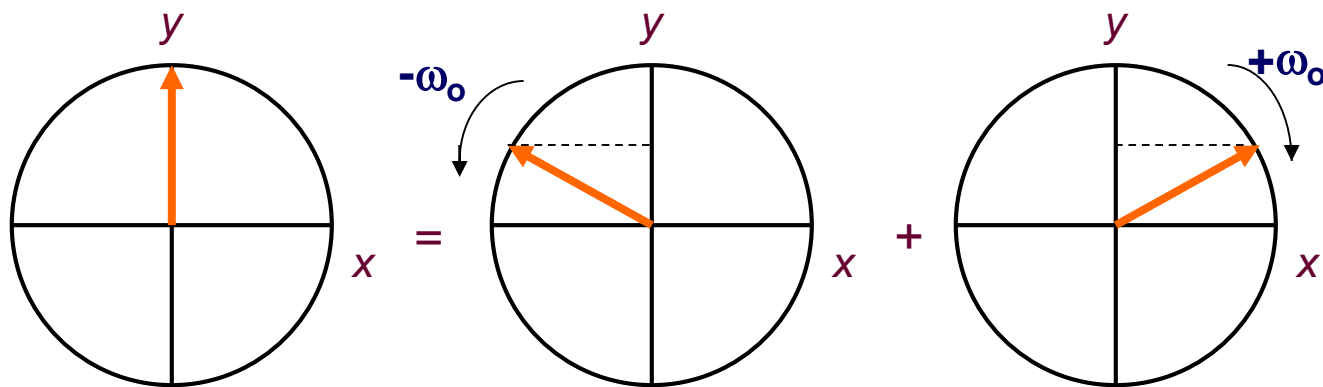
Gerjesztés az NMR spektroszkópiában

- A minta B_0 polarizáló mágneses térbe helyezésével még nem kapunk NMR jelet. Ehhez az kell, hogy megváltoztassuk az energiaeloszlást, azaz gerjesszük, idegen szóval **perturbáljuk** a rendszert.
- A méréshez arra van szükségünk, hogy a rendszer energiát nyeljen el (abszorpció). A gerjesztő energiaforrás egy váltakozó áram által kiváltott oszcilláló elektromágneses sugárzás

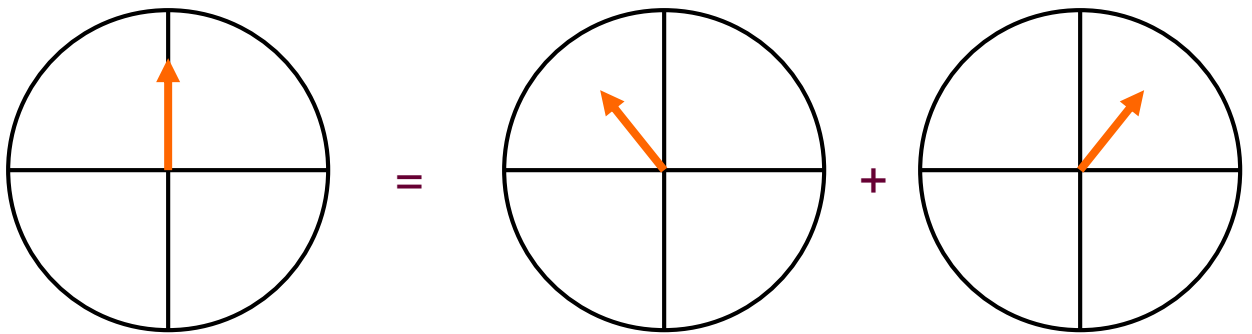
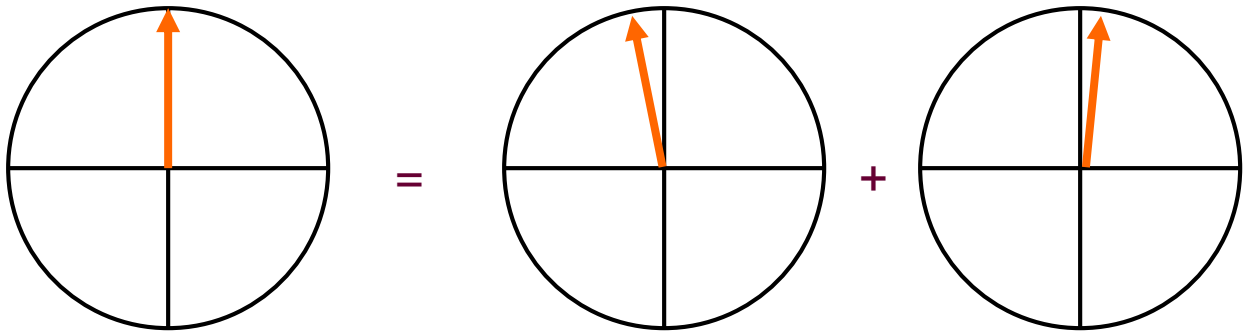


Gerjesztő (transzmitter) tekercs (y)

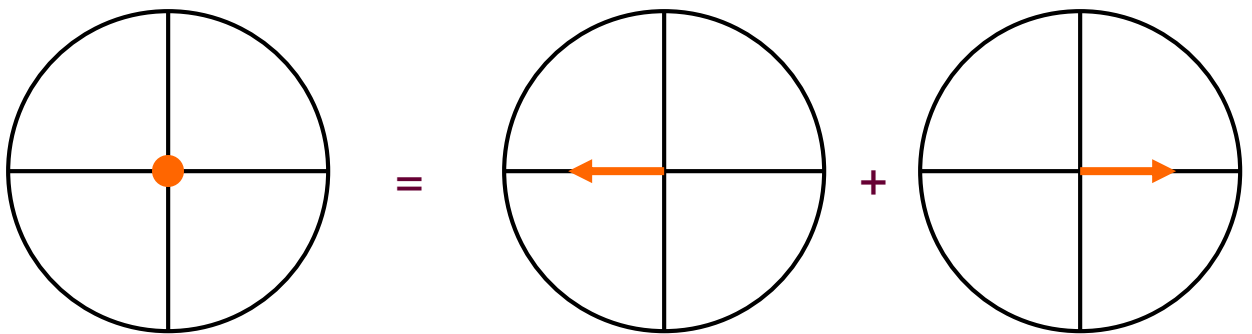
- Hogy képzeljük el a lineáris B_1 vektort, mint forgó teret? Egy y irányú vektor leírható, mint két, egymással szemben ω_0 szögsebességgel forgó oszcilláló tér (analógia: fény)



Az oszcilláció periódusai:



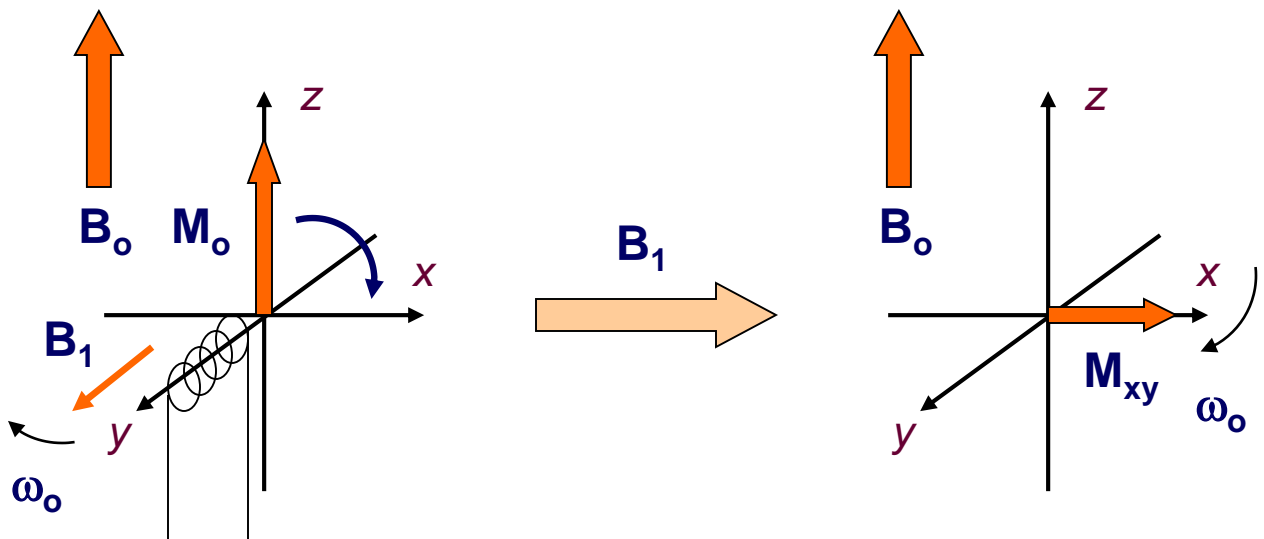
- Egy pillanatban az érték zérus lesz...



- Csak az egyik vektor forog az $+\omega_0$ körfrekvenciával (az \mathbf{M}_0 precessziójával azonos irányban) és ez lép kölcsönhatásba a makroszkópikus mágnesezettség vektorral.

A B_1 tér és az M_0 vektor kölcsönhatása

- Amennyiben a tekercsben a váltakozó áram frekvenciája ω_0 , a megfelelő vektor B_1 frekvenciája is ω_0 , létrejön a **rezonancia**. A mágneses tér és mintában levő μ mágneses momentumok kölcsönhatása révén létrejövő forgatónyomaték hatására a makroszkópikus mágnesesség vektor elfordul.. Az elfordulás az y tengely körül jön létre és ez az xy síkban M_{xy} **transzverzális mágnesezettséget** hoz létre

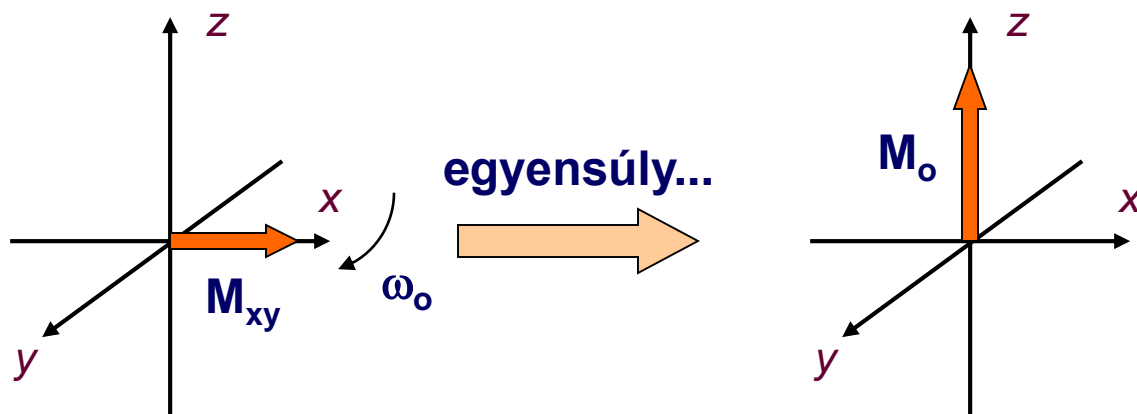


- Mivel megváltoztattuk az energianívók közötti egyensúlyi (N_α / N_β) eloszlást, a rendszer energiát fog elnyelni azaz abszorpció történik...

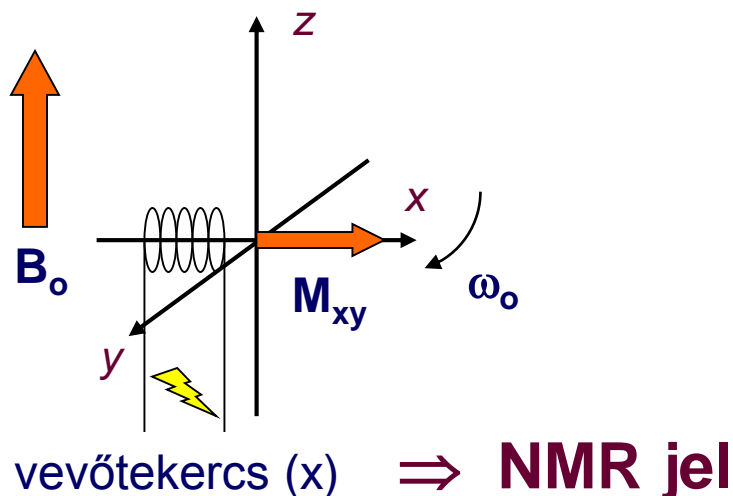
Mivel az egyes spinek a B_0 tér hatása alatt továbbra is precessziós mozgást végeznek, az M_{xy} transzverzális mágnesezettség vektor ω_0 szögsebességgel forog a z tengely körül

Az M_{xy} mágnesezettség detektálása

- A külső B_1 gerjesztő tér megszűnése után az M_{xy} vektor megpróbál a visszatérni a z tengely irányába, hogy visszaálljon az eredeti N_α / N_β . Ez a folyamat az úgynevezetn **relaxáció**.
- Az M_{xy} vektor visszatér a z tengely irányába az $\langle xy \rangle$ síkban létrejövő precesszió útján:

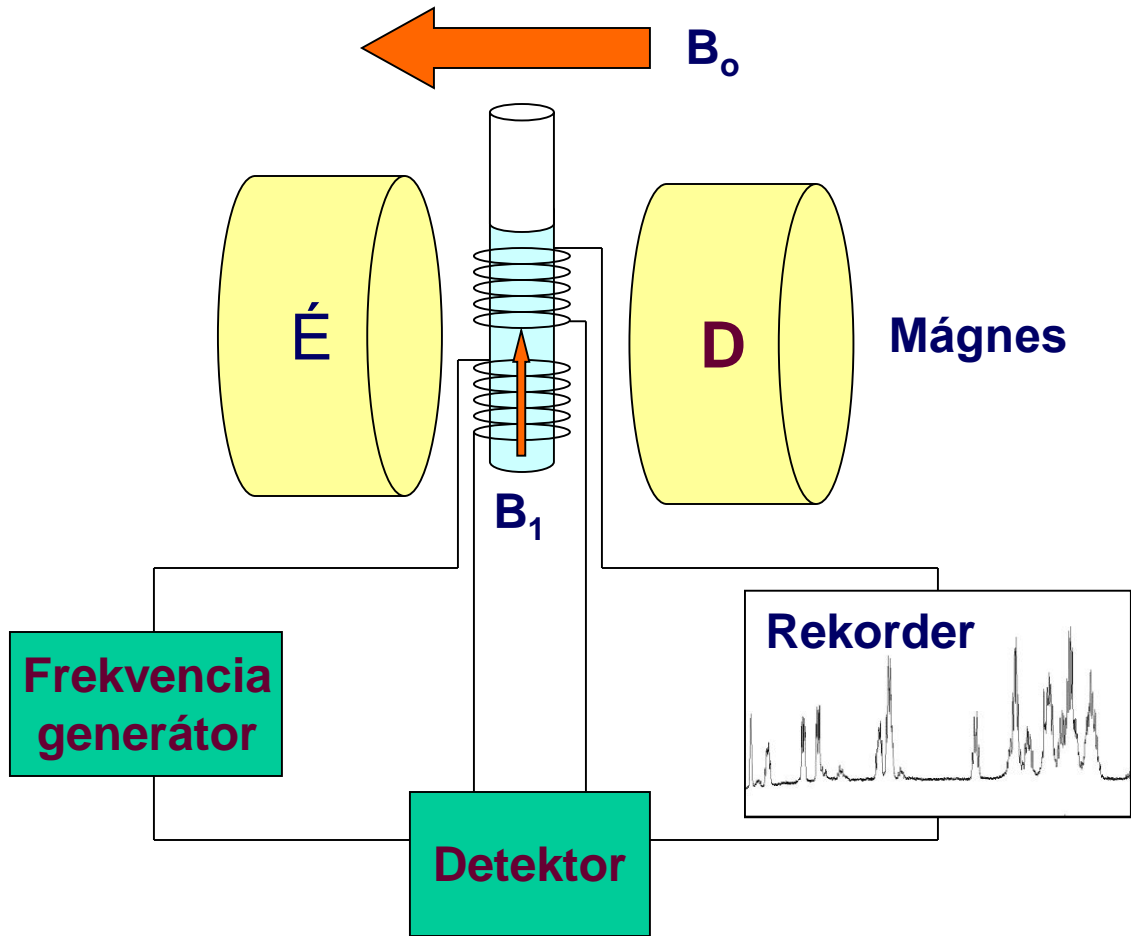


- Az M_{xy} vektor oszcillációja egy váltakozó mágneses teret gerjeszt, amely egy alkalmasan elhelyezett tekercsben áramot indukál:



Az NMR spektrométer

- Az NMR spektrométer alapvetően egy nagy és drága FM rádió.

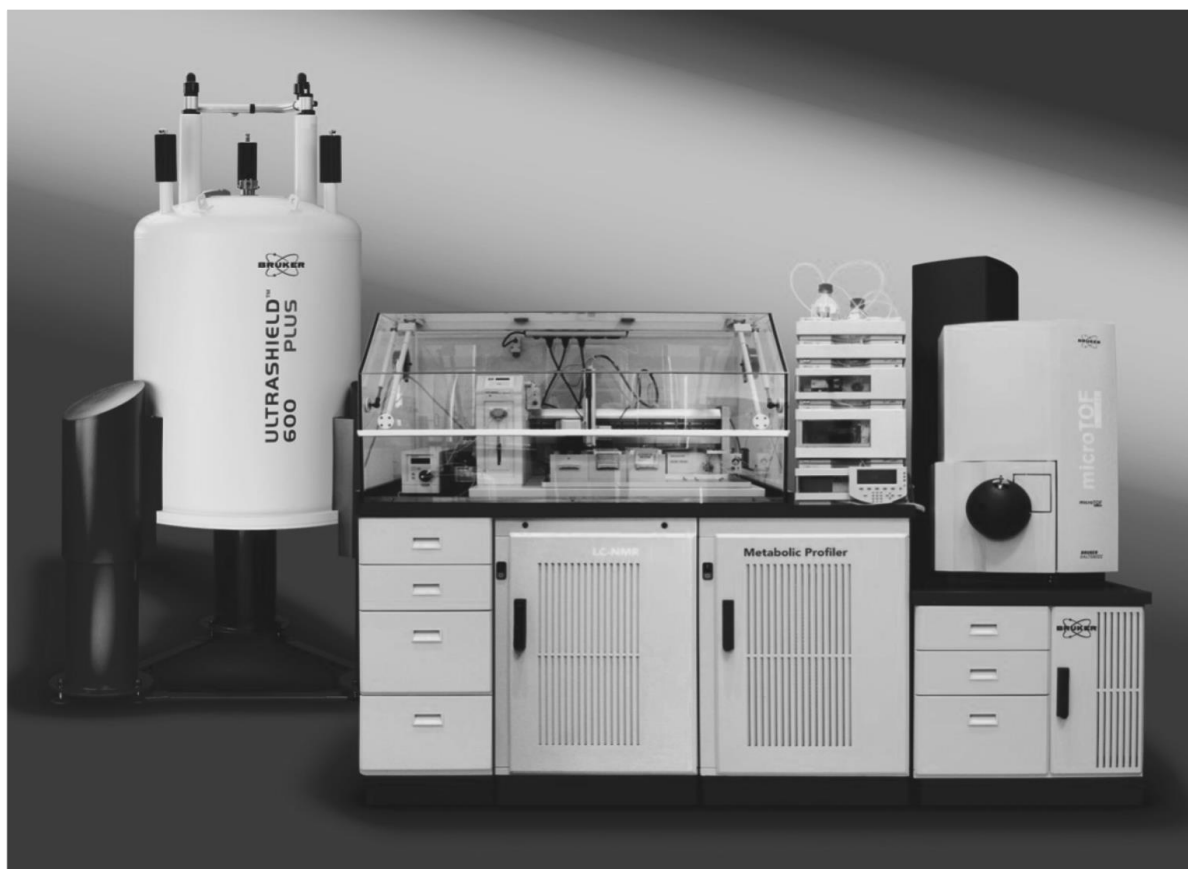


- **Mágnes**- Ma döntően szupravezető mágnesek.
- **Frekvenciagenerátor** – Előállítja az ω_0 frekvenciát, amely a B_1 teret indukálja. CW és pulzustechnika.
- **Detektor** - érzékeli a mágnesezettséget az $\langle xy \rangle$ síkban
- **Recorder** - XY plotter, oszcilloszkóp, számítógép, stb

NMR spektrométerek egykor és ma



Az NMR spektroszkópia jövője



A kémiai eltolódás jelensége

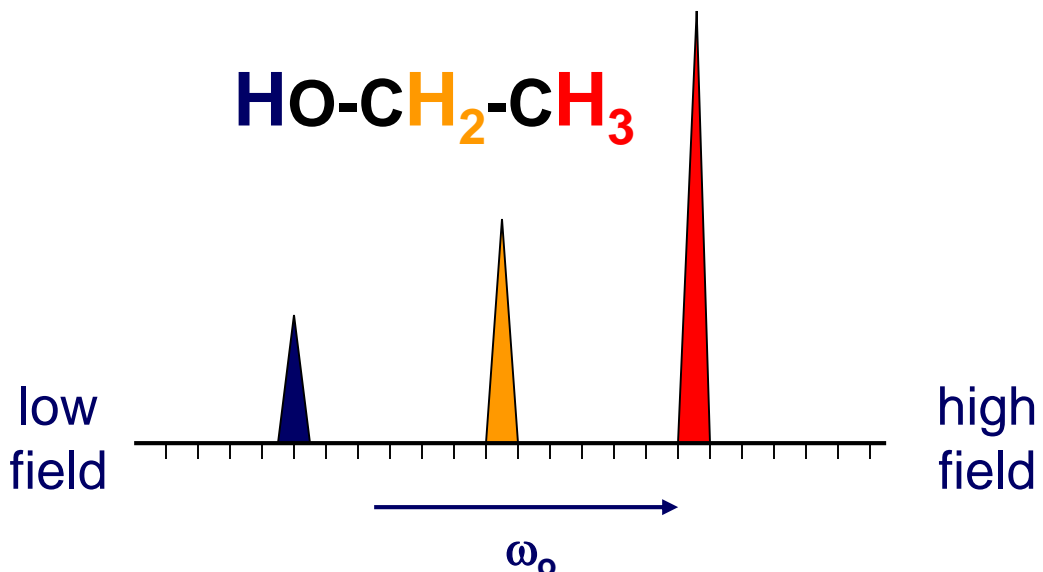
- Ha minden magnak egy jellemző ω_0 Larmor frekvenciája van egy adott mágneses térben, mire jó az NMR spektroszkópia?

Minden egyes mag megérzi azt a **kémiai környezetet**, amely befolyásolja a körülötte kialakuló effektív mágneses teret, mely a polarizáló és a helyi mágneses tér együttes hatására alakul ki körülötte

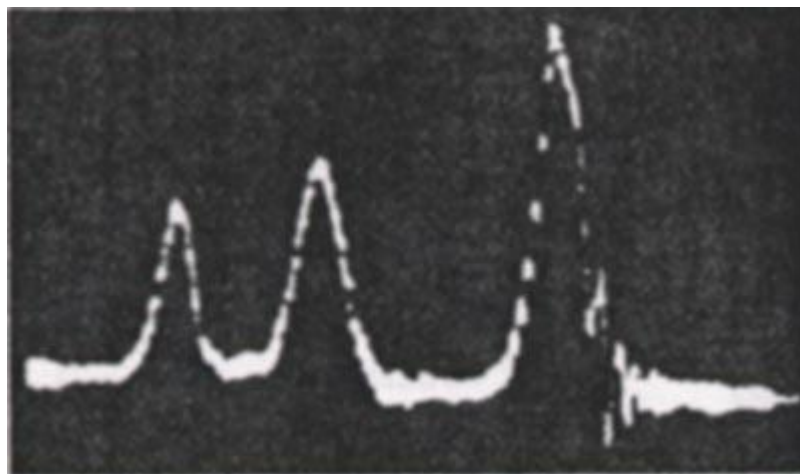
$$B_{\text{eff}} = B_0 - B_{\text{loc}} \quad \text{---} \quad B_{\text{eff}} = B_0(1 - \sigma)$$

σ neve : **mágneses árnyékolás**. A mágneses árnyékolást befolyásolja a szomszédos magok, csoportok jelenléte, az elektronfelhő, azaz a molekulában levő kötések, hibridállapot stb.

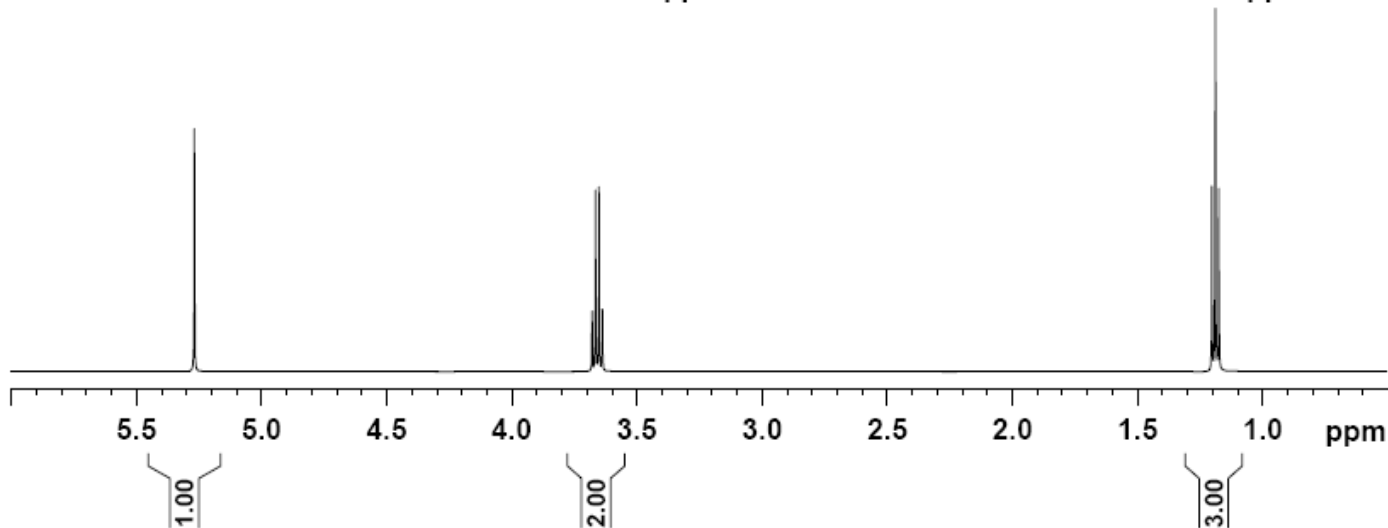
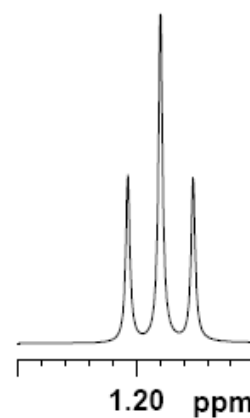
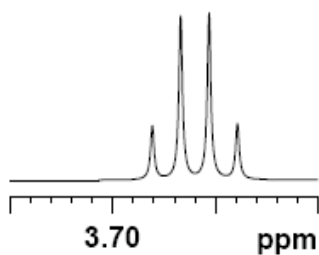
Mindezek alapján az etanol spektrumának így kellene kinézni:



Az etanol spektruma (kísérleti eredmény)



J. T. Arnold, S. S. Dharmatti, M. E. Packard, *J. Chem. Phys.* **1951**, 19, 507



BME, 1995

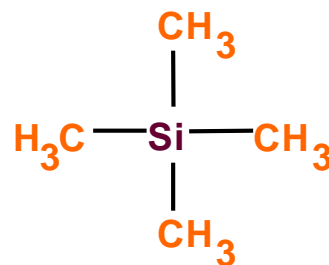
A kémiai eltolódás skála (δ , ppm)

- Lehetne frekvencia skálát is alkalmazni. Nehézkes, mivel B_{loc} isokkal kisebb, mint B_o , a számláló viszonylag kicsil (néhány száz Hz), míg a nevező nagy (száz MHz).
- Egy relatív skálát használunk, minden jelet egy belső standard vegyület bizonyos jeléhez vonatkoztatva,.

$$\delta = \frac{\omega - \omega_{ref}}{\omega_{ref}}$$

ppm (parts per million)

- A skála előnye, hogy minden műszeren mért eredmény összehasonlítható.
- Általános belső standard a **tetrametilszilán (TMS)**, mivel oldható a legtöbb oldószerben, semleges, könnyen eltávolítható és 12 ekvivalens 1H és 4 ekvivalens ^{13}C atomot tartalmaz

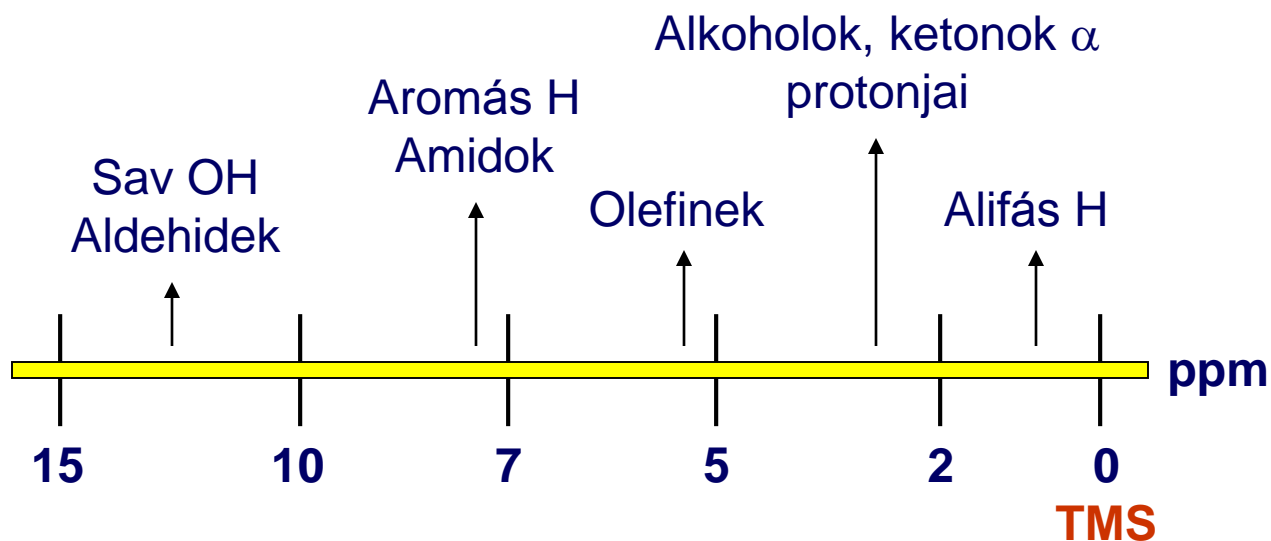


Más skálák (τ) és standardok (pl dioxán a ^{13}C NMR spektroszkópiában) is ismeretesek, de ma már nem szabványos alkalmazásuk (IUPAC).

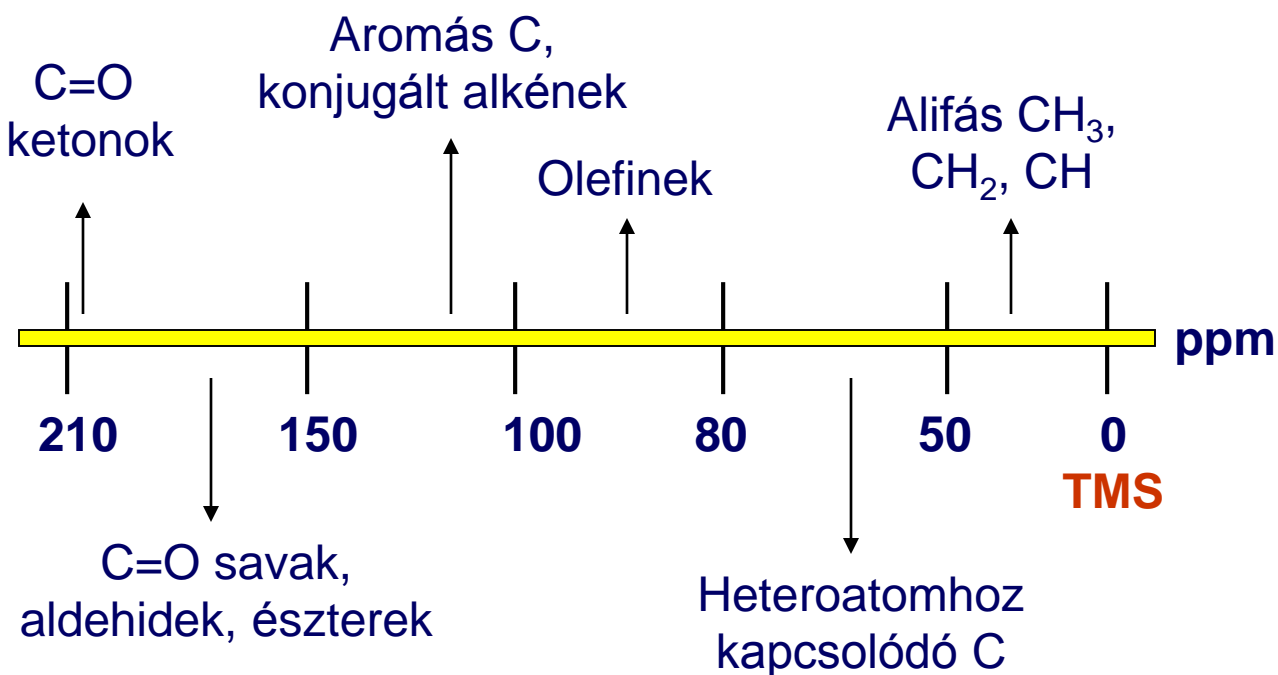
Külső standard csak szükség esetén alkalmazandó

Kémiai eltolódás skálák

- ^1H , ~ 15 ppm:

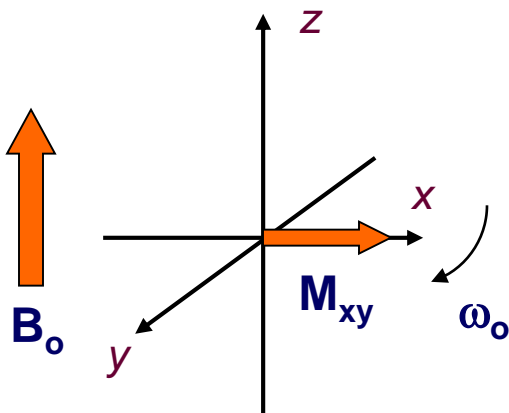


- ^{13}C , ~ 220 ppm:

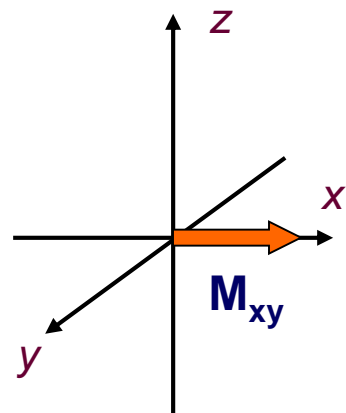


Álló és forgó koordinátarendszerek

- Az előző példákban a vektorok mozgását egy álló koordinátarendszerben szemléltük. Bizonyos jelenségeket azonban nehéz lesz megfigyelni, ha a vizsgálat tárgya ω_0 szögsebességgel forog. Ez vet fel a forgó koordinátarendszerek alkalmazásának szükségességét.
- A megoldás az, ha a megfigyelést egy ω_0 szögsebességgel forgó koordinátarendszerből figyeljük. Most a \mathbf{B}_0 tér hatását kiküszöbölve vizsgálhatjuk a makroszkópikus mágnesezettség mozgását az $\langle xy \rangle$ síkban:



álló koordinátarendszer

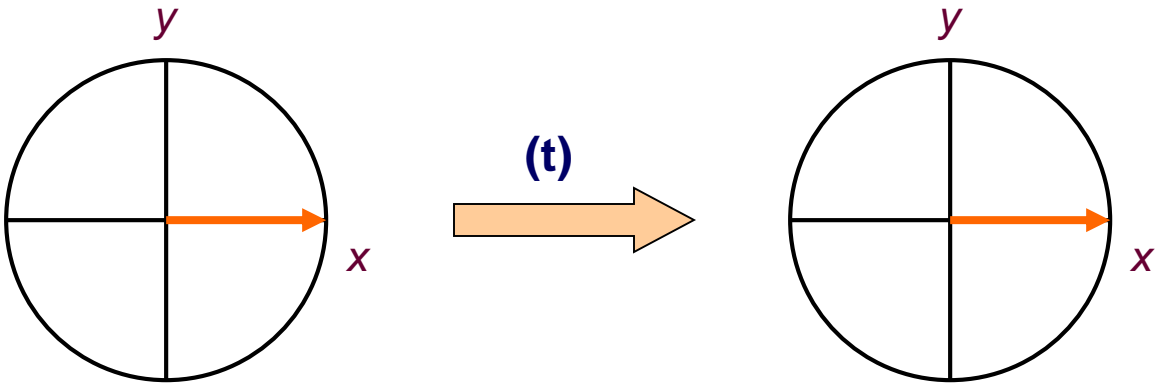


forgó koordinátarendszer

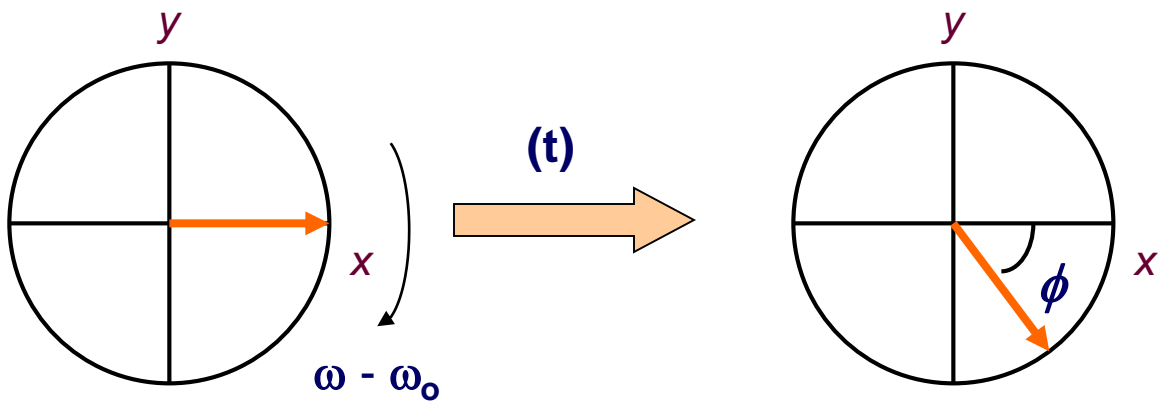
- Ebben a koordinátarendszerben az \mathbf{M}_{xy} vektor nem változik, ha mi is ω szögsebességgel forgunk (rezonancia, \mathbf{B}_1 szögsebessége ω_0). Amennyiben a mi forgássebességünk csak kicsit tér el, (off-rezonancia) a vektor mozgása még követhető

Szingulett jel forgó koordinátarendszerben

- Csak az $\langle xy \rangle$ síkban történő változásokat vizsgáljuk. Amennyiben jel ω_0 frekvenciával forog, időben nem lesz semmilyen változás



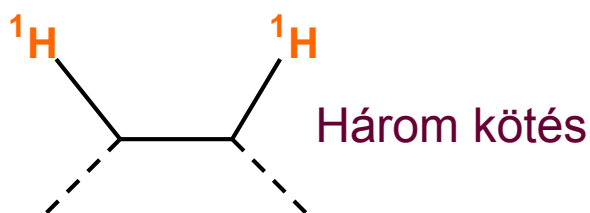
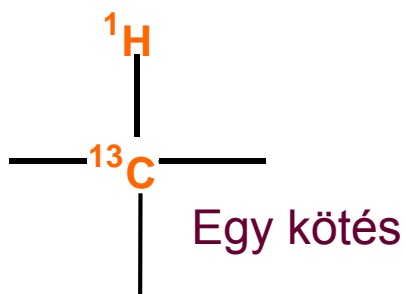
- Amennyiben off-rezonancia helyzetben vagyunk, $(\omega - \omega_0 \neq 0)$, az \mathbf{M}_{xy} vektor időben változik. Az eltérés szöge az eltelt idővel és a szögsebesség-különbséggel lesz arányos.



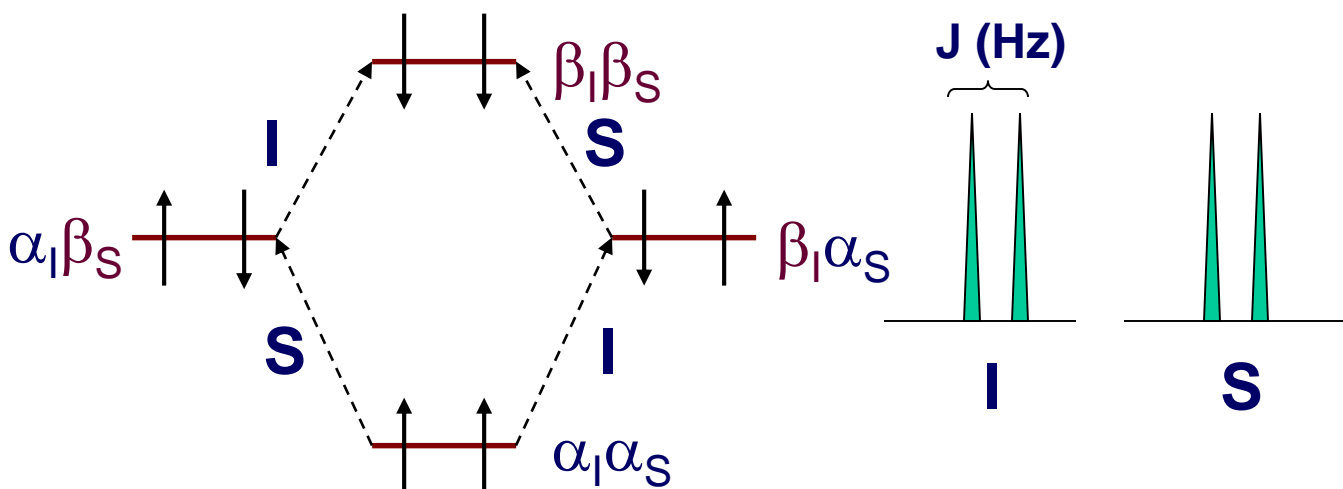
$$\phi = (\omega - \omega_0) * t$$

Csatolási állandók

- Egy mag spinállapotait befolyásolhatja a szomszédos spinek energiaállapota, mely kölcsönös. Ez a jelenség a **csatolás**. A csatolás legtipikusabb esete a molekula elektronfelhőjének közvetítésével jön létre – a kötésen keresztül.



- Energiaszintek: Mindegyik spin nivóján további felhasadás észlelhető

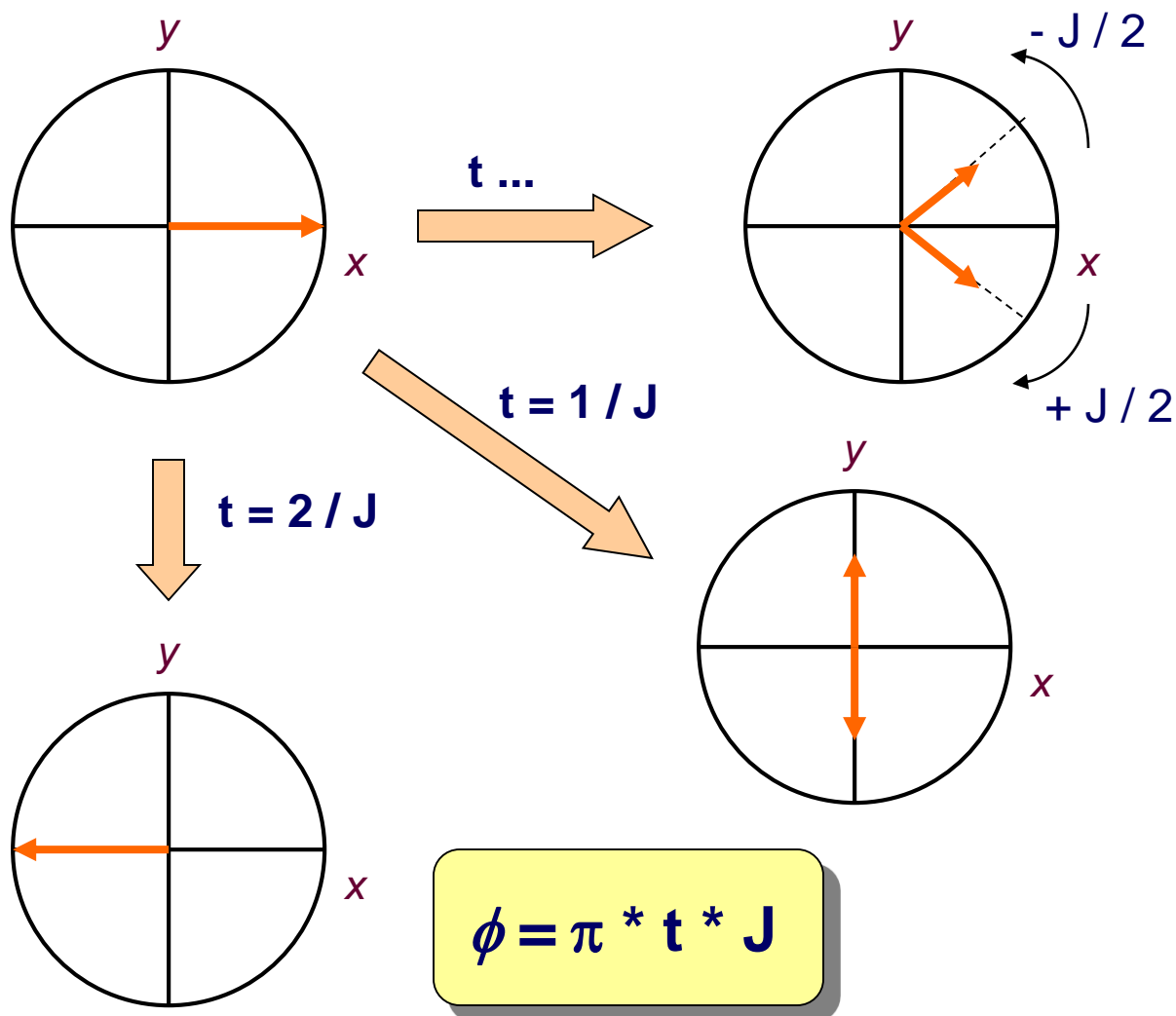


- A felhasadás nagysága a **csatolási állandó**, (**J**) melyet Hz.-ben mérünk. Nem függ a mágneses térerőtől! A csatolási kép és a csatolási állandó a kémiai szerkezet meghatározásának alapvető eszköze

Csatolások forgó koordinátarendszerben

Vizsgáljuk meg rezonancia-helyzetben (B_1 szögsebessége ω_0). az **S** spinnel csatoló **I** spin viselkedését az $\langle xy \rangle$ síkban

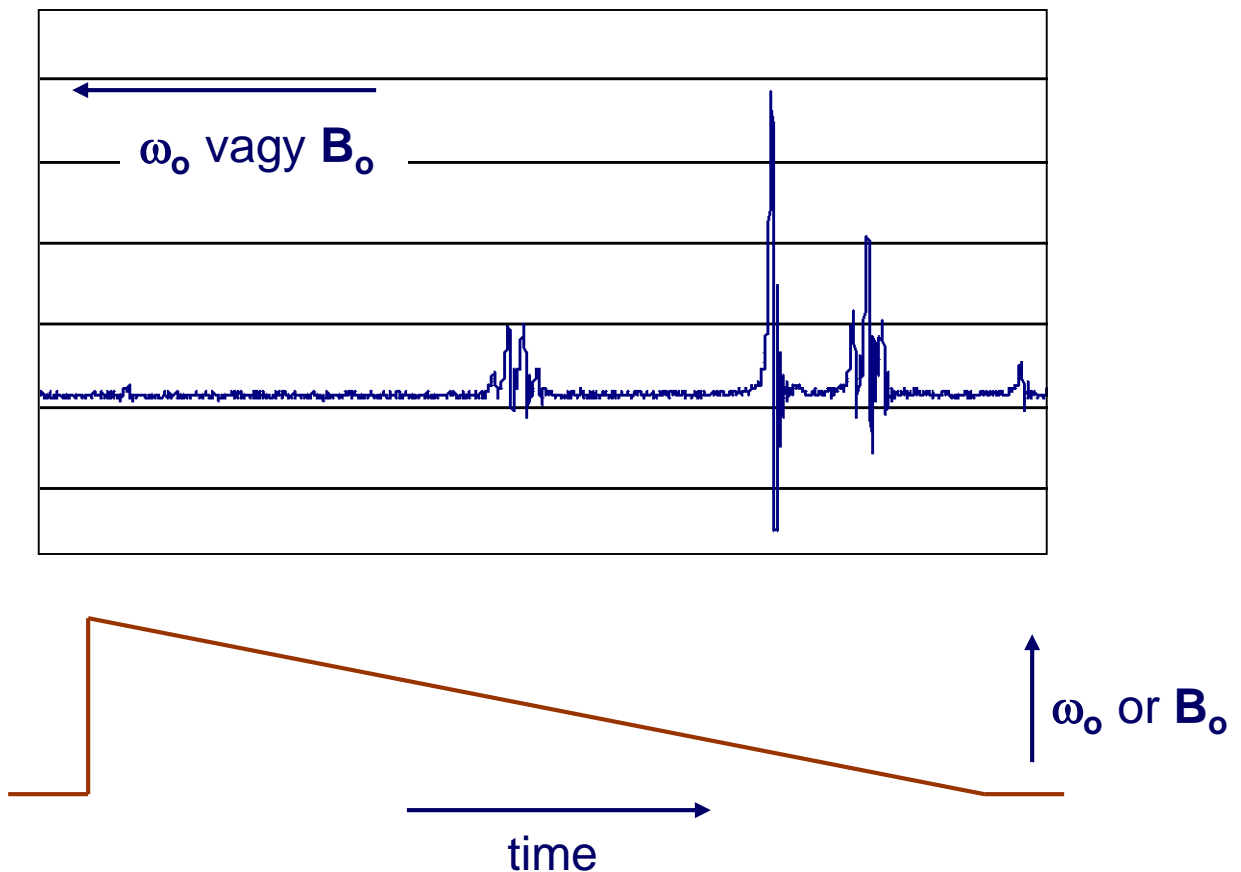
A helyzet hasonlít a kémiai eltolódás időbeli változásának leírásához. Jelen esetben, miután a spinnek két új energia-állapota jön létre, két egymással szemben forgó vektorunk van. Időbeli változásuk a csatolási állandó, **J**, és nem ω_0 függvénye



CW (continuous wave) spektrumfelvétel

- Szinte csak történeti jelentősége van, kétdimenziós spektrumokat nem lehet így készíteni.

Az elv ugyanaz, melyet gyakran alkalmaztak más spektroszkópai módszerek (UV, IR) során. Folyamatosan változtatjuk a frekvenciát (vagy a mágneses teret, mely egyenértékű, $\omega = \gamma \mathbf{B}$), és rögzítjük a különböző frekvenciákon generált \mathbf{M}_{xy} értékeket.



- Bár a frekvenciát változtatjuk, időfüggő jelenségek is észlelhetők (ringing)

Fourier transzformáció

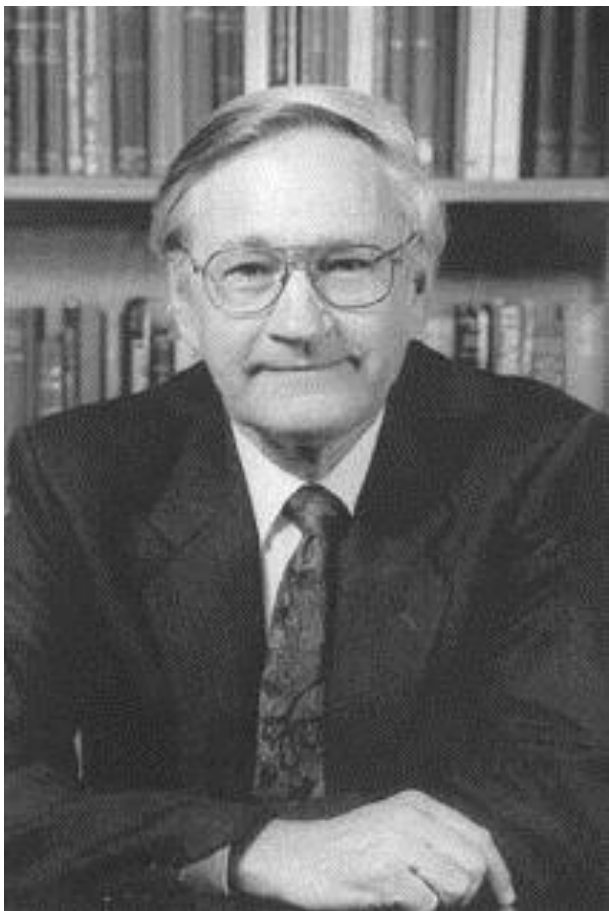
- Ma szinte minden NMR spektrométer ezen az elven működik.
- Egy hangszer „sajátfrekvenciájának” meghatározása.
 - a) rezonanciapartner frekvenciájának lépetése (CW)
 - b) szélessávú gerjesztés és a jel időfüggésének vizsgálata
- RF pulzus : az összes lehetséges frekvenciát tartalmazza
- Az NMR detektor jele: intenzitás-idő függvény. Mi intenzitás-frekvencia függvényt tudunk értékelni, számunkra ez hordozza a hasznos információt. Az időfüggvényből a kívánt frekvenciafüggvényt a **Fourier transzformáció** segítségével nyerjük. Frekvenciafüggvényből időfüggvényt inverz **Fourier transzformáció** segítségével kaphatunk.

$$\mathbf{S}(\omega) = \int_{-\infty}^{\infty} \mathbf{S}(t) \mathbf{e}^{-i\omega t} dt$$
$$\mathbf{S}(t) = (1/2\pi) \int_{-\infty}^{\infty} \mathbf{S}(\omega) \mathbf{e}^{i\omega t} d\omega$$

Pulzustechnika + **Fourier transzformáció** = az NMR mérés-technika forradalmi megújítása – Ernst, 1965



Jean Baptiste
Joseph Fourier



Richard Ernst

Nuclear Induction

F. BLOCH, W. W. HANSEN, AND MARTIN PACKARD
Stanford University, Stanford University, California
January 29, 1946

THE nuclear magnetic moments of a substance in a constant magnetic field would be expected to give rise to a small paramagnetic polarization, provided thermal equilibrium be established, or at least approached. By superposing on the constant field (z direction) an oscillating magnetic field in the x direction, the polarization, originally parallel to the constant field, will be forced to precess about that field with a latitude which decreases as the frequency of the oscillating field approaches the Larmor frequency. For frequencies near this magnetic resonance frequency one can, therefore, expect an oscillating induced voltage in a pick-up coil with axis parallel to the y direction. Simple calculation shows that with reasonable apparatus dimensions the signal power from the pick-up coil will be substantially larger than the thermal noise power in a practicable frequency band.

We have established this new effect using water at room temperature and observing the signal induced in a coil by the rotation of the proton moments. In some of the experiments paramagnetic catalysts were used to accelerate the establishment of thermal equilibrium.

By use of conventional radio techniques the induced voltage was observed to produce the expected pattern on an oscillograph screen. Measurements at two frequencies ν showed the effect to occur at values H of the z field such that the ratio H/ν had the same value. Within our experimental error this ratio agreed with the g value for protons, as determined by Kellogg, Rabi, Ramsey, and Zacharias.¹

We have thought of various investigations in which this effect can be used fruitfully. A detailed account will be published in the near future.

¹ J. M. B. Kellogg, I. I. Rabi, N. F. Ramsey, and J. R. Zacharias, *Phys. Rev.* **56**, 738 (1939).

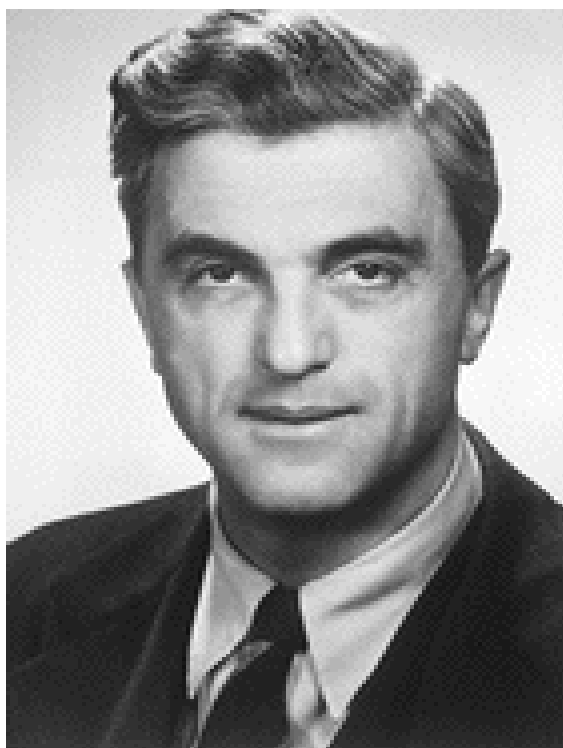
Resonance Absorption by Nuclear Magnetic Moments in a Solid

E. M. PURCELL, H. C. TORREY, AND R. V. POUND*
*Radiation Laboratory, Massachusetts Institute of Technology,
Cambridge, Massachusetts*

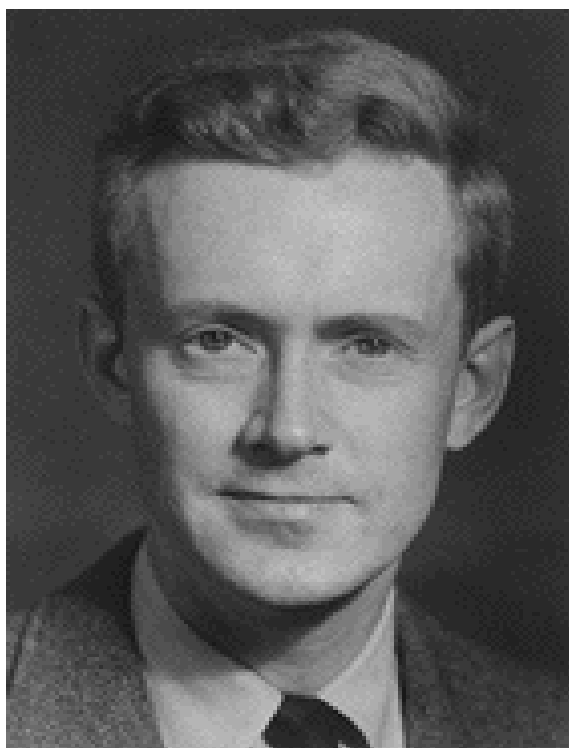
December 24, 1945

IN the well-known magnetic resonance method for the determination of nuclear magnetic moments by molecular beams,¹ transitions are induced between energy levels which correspond to different orientations of the nuclear spin in a strong, constant, applied magnetic field. We have observed the absorption of radiofrequency energy, due to such transitions, in a *solid* material (paraffin) containing protons. In this case there are two levels, the separation of which corresponds to a frequency, ν , near 30 megacycles/sec., at the magnetic field strength, H , used in our experiment, according to the relation $h\nu = 2\mu H$. Although the difference in population of the two levels is very slight at room temperature ($h\nu/kT \sim 10^{-6}$), the number of nuclei taking part is so large that a measurable effect is to be expected providing thermal equilibrium can be established. If one assumes that the only local fields of importance are caused by the moments of neighboring nuclei, one can show that the imaginary part of the magnetic permeability, at resonance, should be of the order $h\nu/kT$. The absence from this expression of the nuclear moment and the internuclear distance is explained by the fact that the influence of these factors upon absorption cross section per nucleus and density of nuclei is just cancelled by their influence on the width of the observed resonance.

A crucial question concerns the time required for the establishment of thermal equilibrium between spins and



Felix Bloch

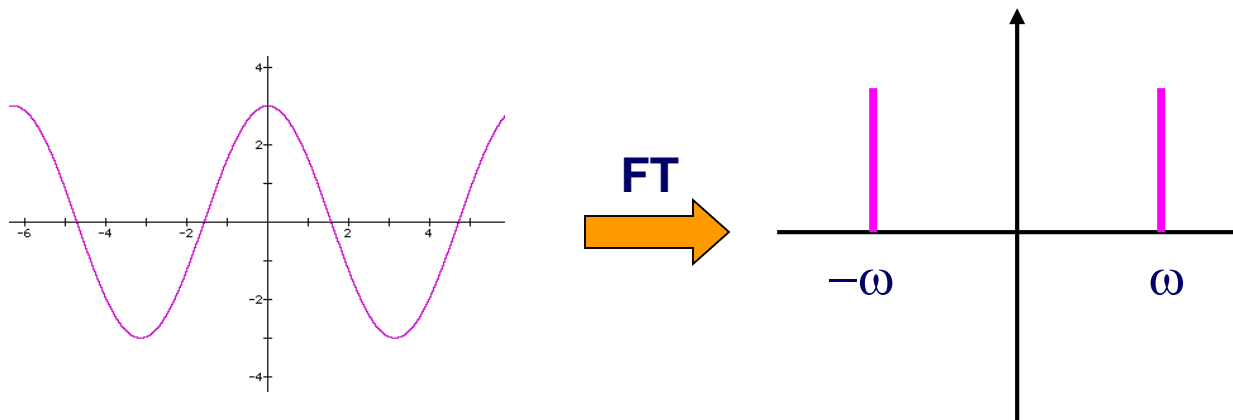


Edward Purcell

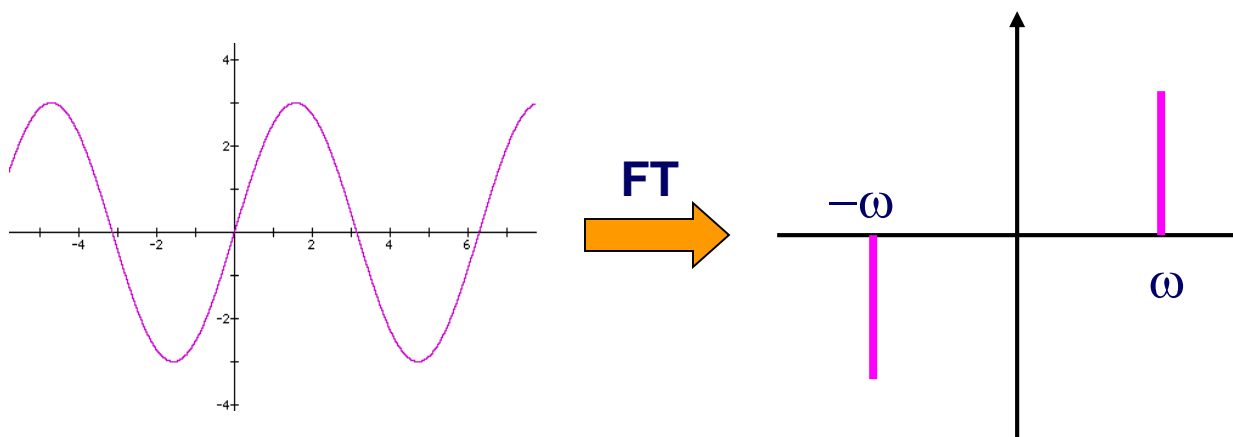
Egyszerű hullámfüggvények Fourier párjai

- A Fourier transzformáció egyszerű függvények esetében matematikai úton elvégezhető

• $\cos(\omega * t)$



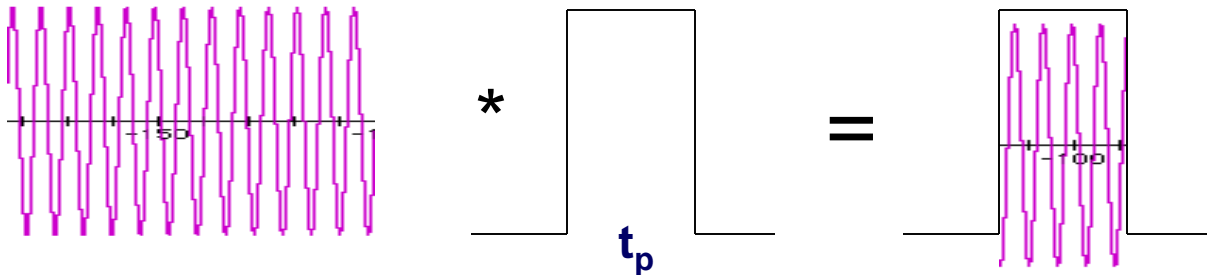
• $\sin(\omega * t)$



- A koszinuszfüggvények Fourier transzformáltjai **abszorpciós**, jelek, míg a szinuszfüggvények **diszperziós** jeleket eredményeznek. Ezeknek a spektrum fázisának korrekciója során van fontos szerepük. A spektrum mérésekor az ún. **quadratikus detektálás** során is figyelembe vesszük ezeket a törvényszerűségeket.

Pulzusok

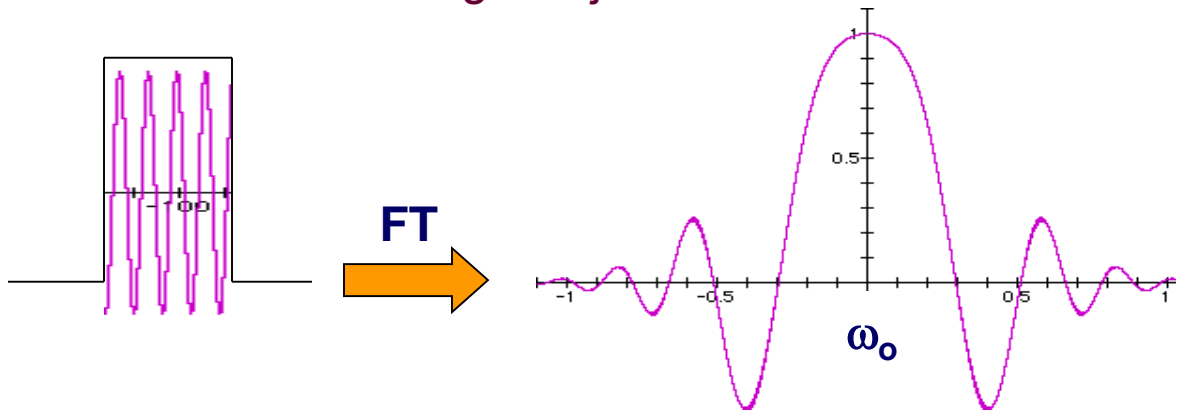
A rádiófrekvenciás impulzus egy hullámfüggvény (koszinusz) és egy ugrásfüggvény kombinációja



FT: 1 ahol $\omega_0 = \pm 1$

FT: $\frac{\sin(t_p \omega)}{t_p \omega}$ v. $\text{sinc}(t_p \omega)$

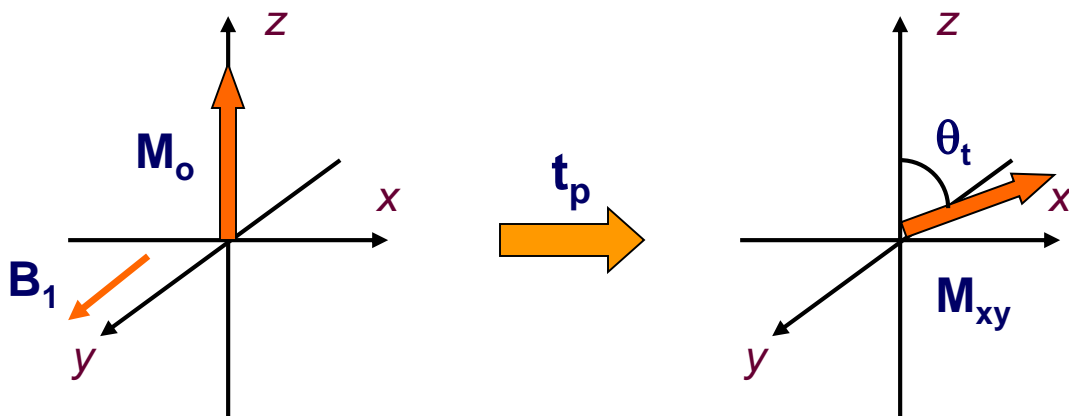
- Az impulzus időben vizsgálva ideális esetben egy négyszögfüggvény. Hogy milyen frekvenciákat tud gerjeszteni, Fourier transzformációval vizsgálhatjuk



- Az eredmény egy olyan jel, melynek közepe ω_0 és mindkét irányban széles frekvenciatartományt ölel fel. A pulzus időtartamától függően ezek tartományok lehetnek szélesebbek (rövid t_p) vagy keskenyebbek (hosszabb t_p). $f \propto 1/t$!!

Pulzus szélesség és pulzusszög

- A pulzusszélesség nemcsak az alkalmazott frekvenciatartománnyal (spektrum szélesség) kapcsolatos, de egyben azt is megmutatja, hogy a gerjesztő B_1 tér meddig hat a spinekre. Ez alatt az idő alatt képes az M_0 makroszkópikus mágnesezettség vektorra forgatónyomatékokat kifejteni:

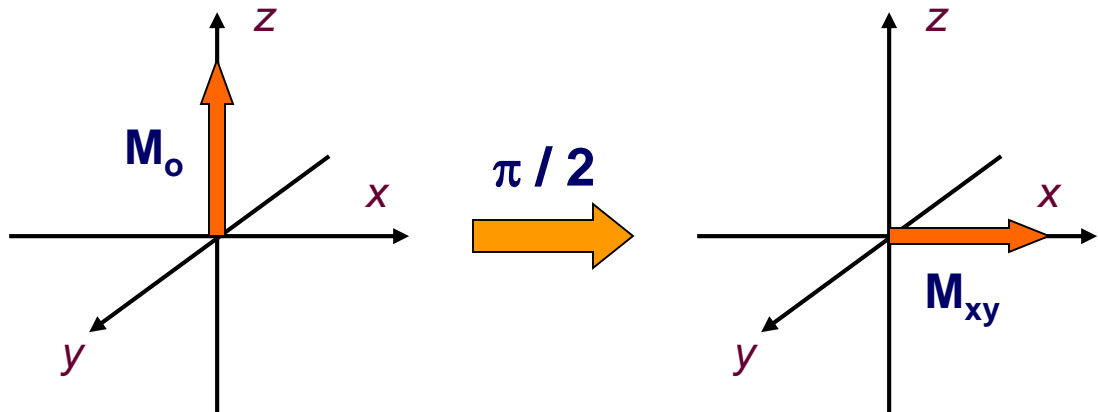


$$\theta_t = \gamma * t_p * B_1$$

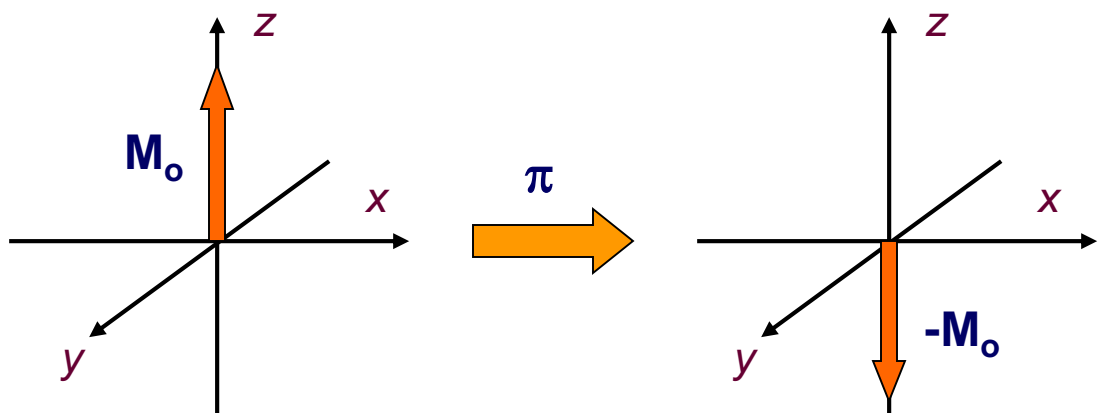
- Az, hogy egy adott hosszúságú impulzus mekkora szögű eltérítést okoz, függ az adott magtól és nem utolsósorban az adott berendezéstől, mérőszondától. Így az eltérítés mértékétől (szögétől) függően beszélhetünk $\pi / 4$ (45°), $\pi / 2$ (90°), π (180°) stb. pulzusokról.

Legismertebb pulzusok

A legtöbbször és leggyakrabban alkalmazott a $\pi / 2$ pulzus, mivel egy ilyen pulzus segítségével tudjuk a mágnesezettséget a lehető legnagyobb mértékben az $\langle xy \rangle$ síkba fordítani, így a lehető legnagyobb jelet nyerni.



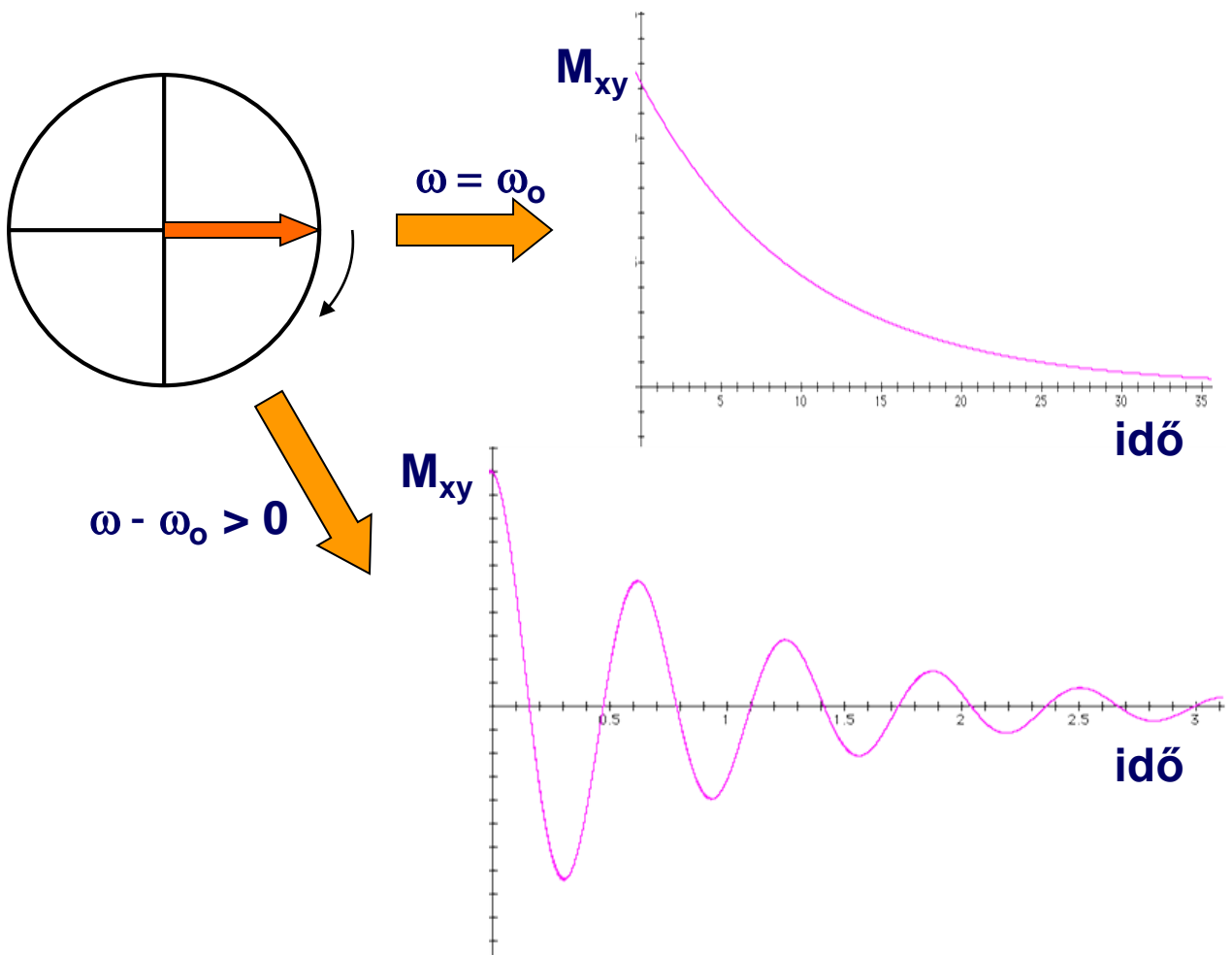
Igen fontos és gyakran alkalmazott a π pulzus, melynek az a hatása, hogy megfordítja a nívók benépesítettségét, „invertálja” a makroszkópikus mágnesezettség vektort. Jelet nem eredményez.



Ezeket az impulzusokat a legtöbb spektrométeren kalibrálás után tetszés szerint meg tudjuk valósítani.

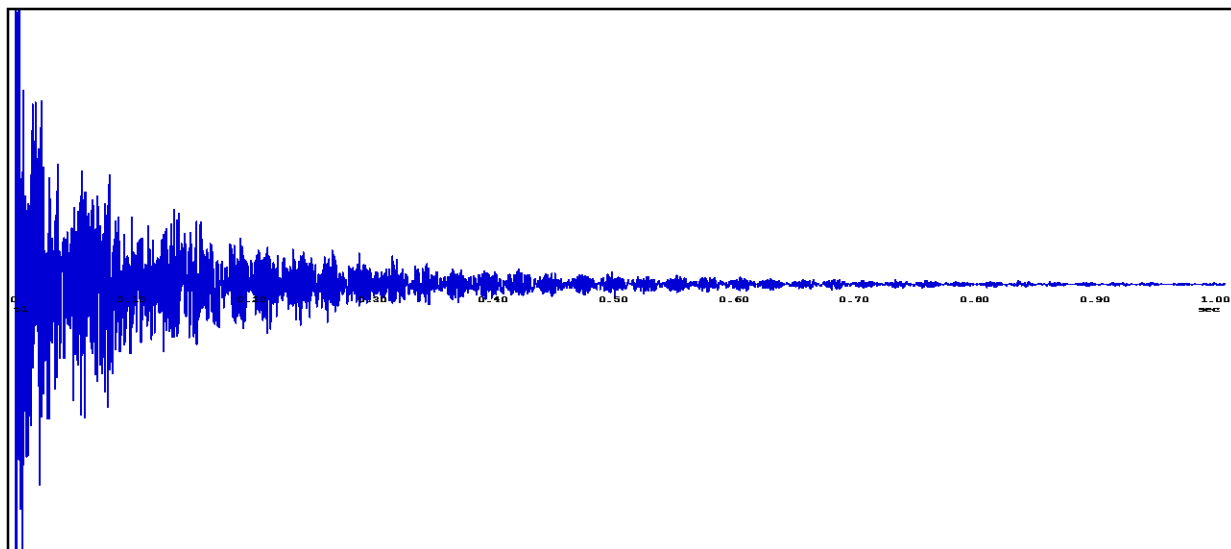
Szabad indukció lecsengés (FID)

- A hasznos NMR jel az $\langle xy \rangle$ síkban elhelyezett vevőtekercsben megjelenő, a precesszáló mágnesezettség által indukált áram.
- Az eredő mágnesezettség relaxáció által visszatér az egyensúlyi állapotba. A vevőtekercs egy csillapított koszinuszfüggvényt detektál. (amennyiben egyetlen rezonanciafrekvencia van - a spektrum egy jelből áll)

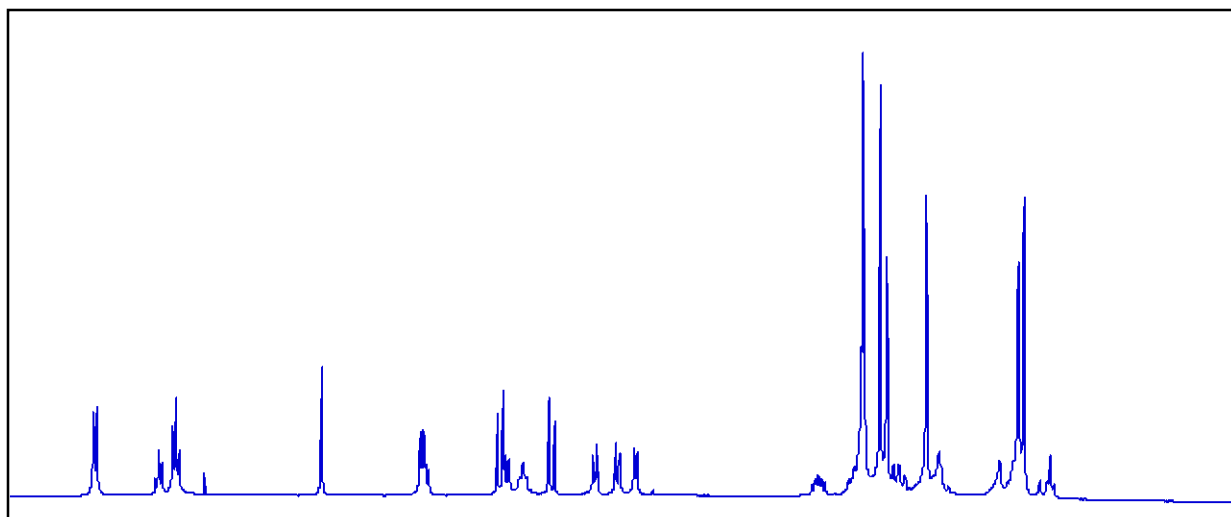


FID és Fourier transzformáció

A valóságban akár több száz különböző spin is alkothatja mintánkat, így a válaszfüggvény is bonyolult, mi ezeknek a kombinációját észleljük a detektorban. Ez a szabad indukció csökkenés vagy **Free Induction Decay (FID)**:

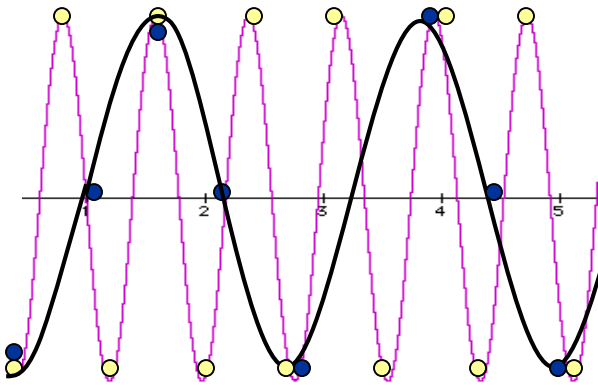


- Ennek Fourier transzformáltja a spektrum



Adatgyűjtés

A detektor válaszfüggvénye, az FID értékelésre alkalmatlan. Azonban a Fourier transzformációt is csak akkor tudjuk elvégezni, ha a detektor jelen először egy analóg-digitális konverziót hajtunk végre. Ahhoz, hogy egy periodikus függvényt alkalmas módon alakítsunk digitális formába, nagyon fontos tényező a mintavételezés gyakorisága. Az un. **Nyquist** elmélet szerint a mintavételezés frekvenciája a vizsgált frekvenciacsomag leggyorsabb komponensének minimálisan a kétszerese kell, hogy legyen



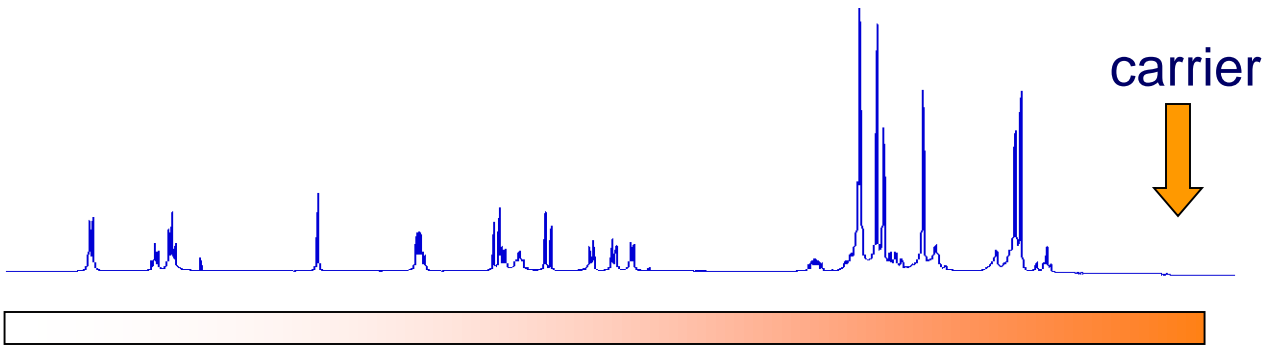
$$SR = 1 / (2 * SW)$$

A lényeg, hogy a mintavételezésből egyetlen periódus sem maradhat ki !

Amennyiben ilyen mégis megtörténik, hibás fázisú jel kerül a FID-be, amely a Fourier transzformáció után sem korrigálható a fázis beállítása során (visszahajtás, backfold)

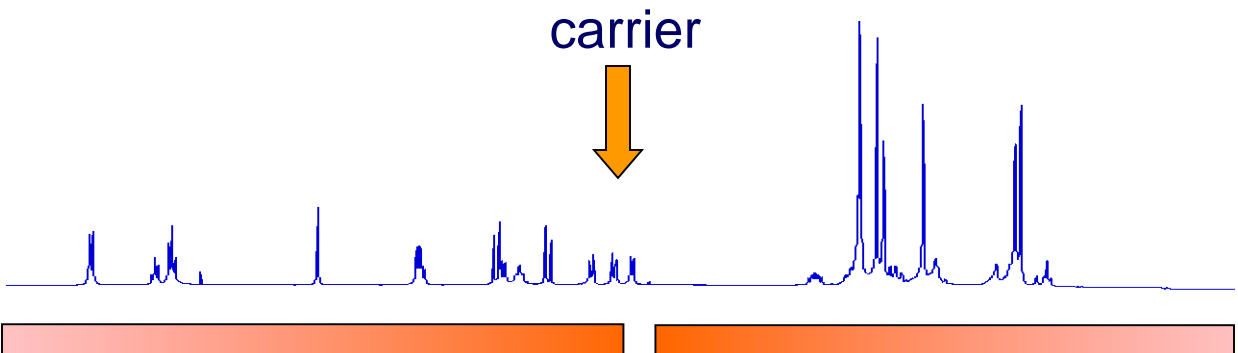
Kvadratikus detektálás

Történetileg az első méréseket úgy végezték el, hogy a B_1 vivőfrekvencia nagyobb volt, mint bármely más mérhető rezonanciafrekvencia. Így elkerülhető volt az, hogy a FID a vivőfrekvenciánál nagyobb frekvenciájú jeleket tartalmazzon



- A módszer két nehézsége :
 - a) a vivőfrekvenciától távoli jelek gerjesztése kisebb mértékű
 - b) a zaj a spektrum különböző részein eltérő súllyal szerepelhet

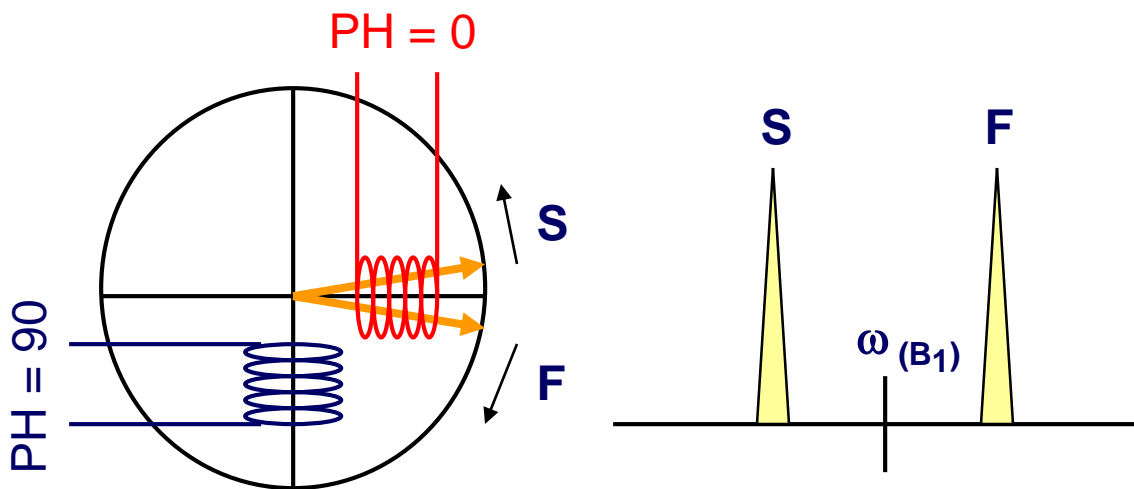
Mindezt figyelembe véve, a legalkalmasabb hely a vivőfrekvencia számára a spektrum közepe:



Kvadratikus detektálás

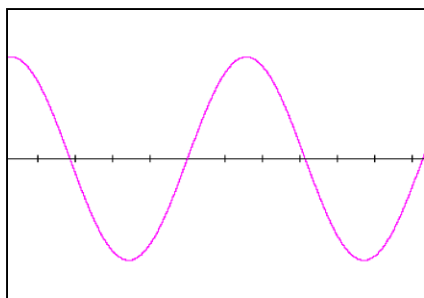
Hogyan lehet megállapítani, hogy melyik frekvenciájú jel halad gyorsabban és melyik lassabban, mint a vivőfrekvencia?

Ötlet : Alkalmazzunk két, egymáshoz képest 90° -al eltolt vevőtekercestet !

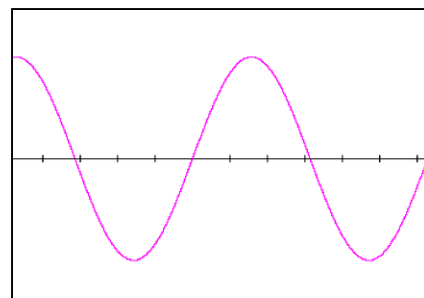


$PH = 0$

F

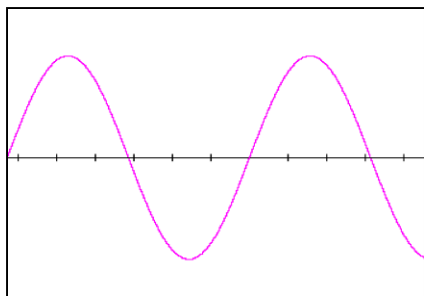


S

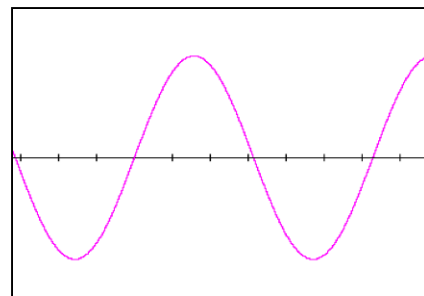


$PH = 90$

F



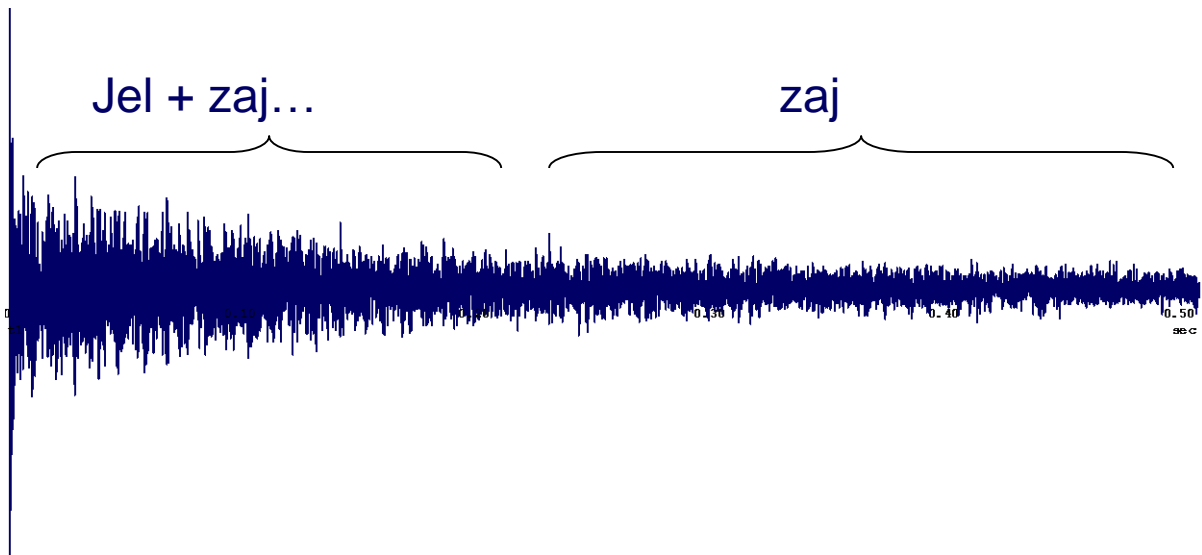
S



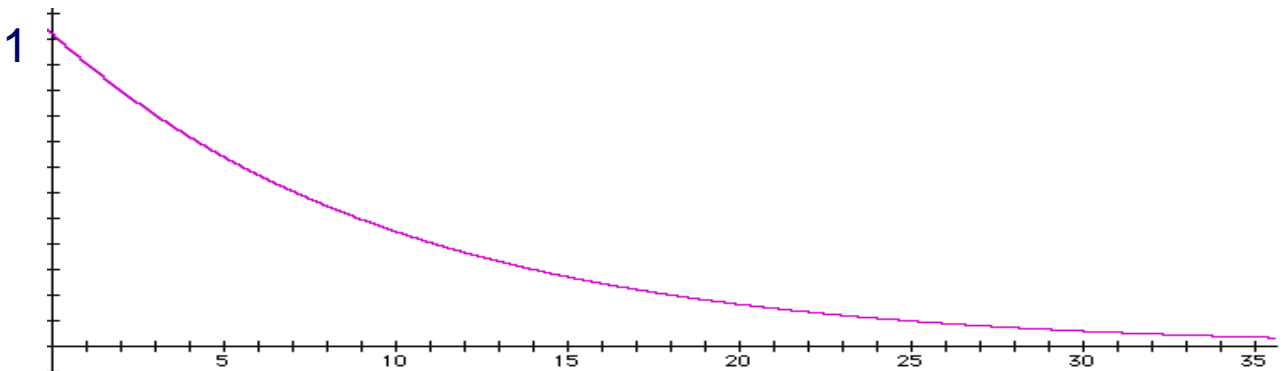
A **F**(aster) jel fázisa ellentétes a **S**(lower) jelének és így a számítógép képes lesz kiválasztani őket

Adatfeldolgozás, szorzófüggvények

A jel digitalizált formában a számítógépben tárolható.
A FID információtartalma az adatgyűjtés folyamán csökken.
Ahogy M_{xy} mágnesezettség csökken, egyre több és több zajt detektálunk.



- A zaj nagyfrekvenciájú, véletlenszerű jelenség. Az FID **FT** előtti alkalmas függvényekkel való szorzásával a spektrum zajos alapvonala „simítható”

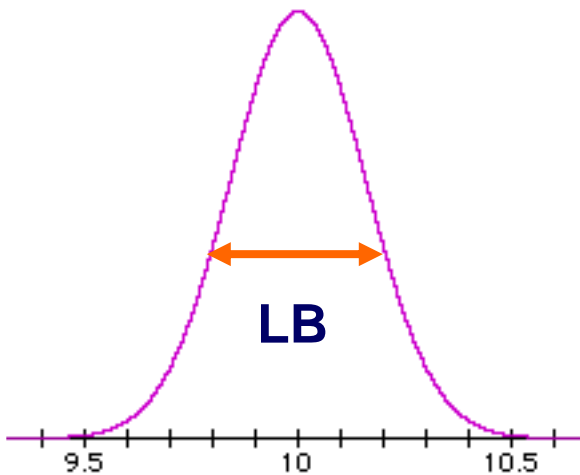


Adatfeldolgozás, szorzófüggvények

Legalkalmasabb egy **exponenciális** szorzófüggvény, melynek matematikai alakja:

$$F(t) = 1 * e^{-(LB * t)} \quad - \text{ vagy } \quad F(t) = 1 * e^{-(t/\tau)}$$

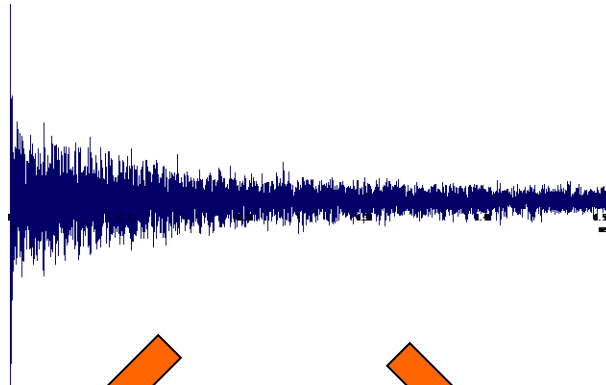
- **Eredmény:** a frekvenciafüggő adatfüggvény konvolúciója az időben csökkenő exponenciális függvény Fourier-transzformáltjával. A szorzófüggvény Fourier-transzformáltja egy ún. Lorentz függvény.



- Az LB paraméter értékének (előjelének) változtatásával a jel-zaj viszony, illetve a felbontás változtatható az adott célnak megfelelően.

Jel/zaj viszony vagy felbontás javítás

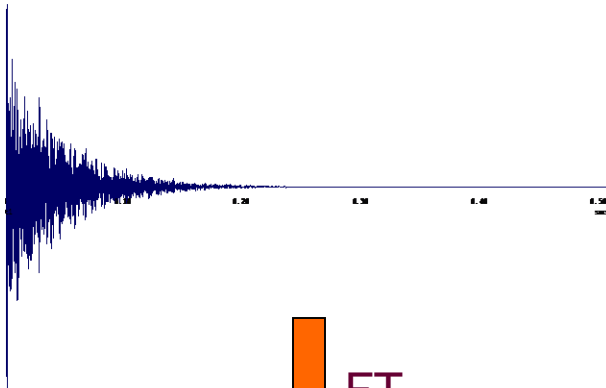
Az exponenciális szorzófüggvény kitevőjétől függően jel/zaj viszony vagy felbontás javítás érhető el (a másik paraméter némi romlása árán)



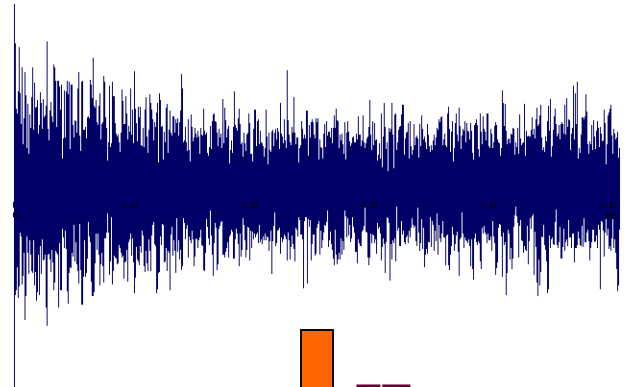
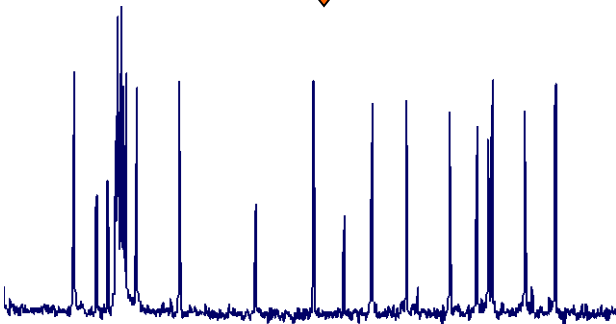
LB = 5.0 Hz



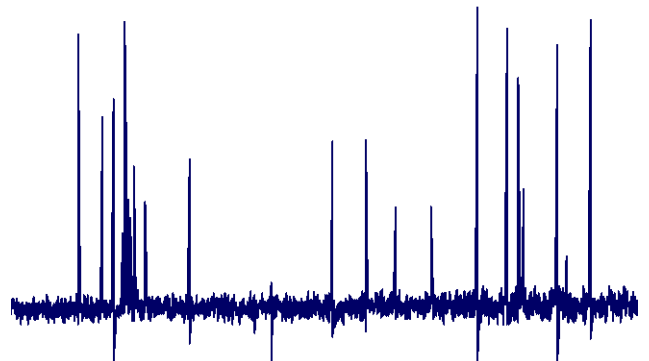
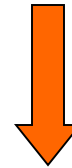
LB = -1.0 Hz



FT

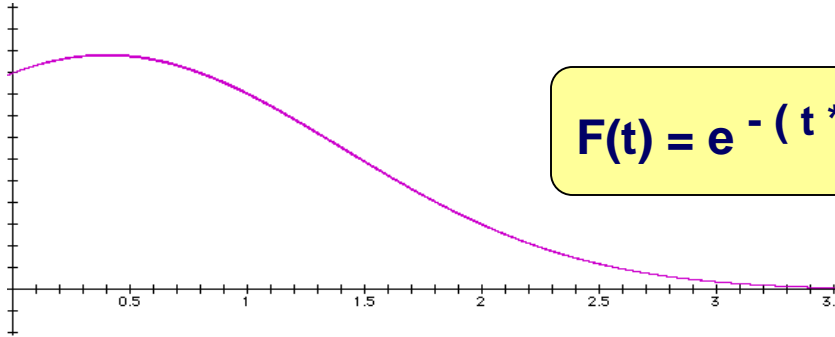


FT

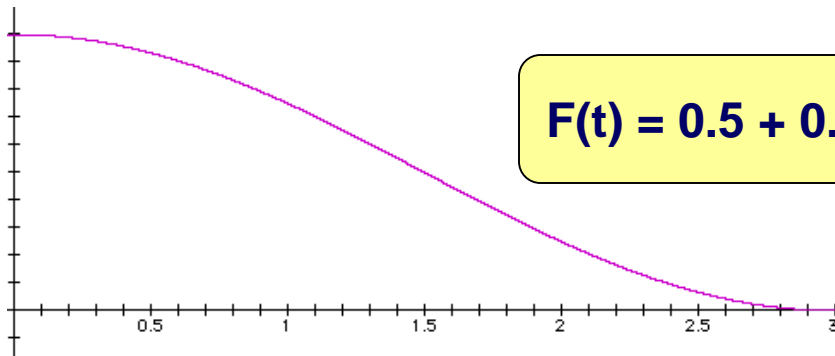


Egyéb ismert szorzófüggvények

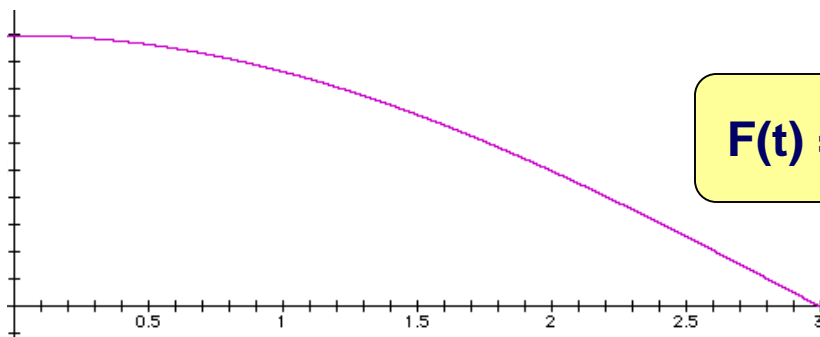
- Gauss/Lorentz: Felbontást javít, nem rontja az érzékenységet annyira, mint az exponenciális módszer.



- Hanning: A felbontás/érzékenység arány variálható



- Cosinus/Sinus: Főleg az un. kétdimenziós kísérleteknél fontos



- A megfelelő szorzófüggvény kiválasztása a kísérleti céltól függ. Utólag, a méréstől függetlenül is variálható

Adat méret és zérustöltés

- A FID fontos jellemzője, hogy hány adatpontból (**SI**) áll. Az adatgyűjtés során figyelembe kell venni, hogy
 - a) mekkora a spektrumszélesség
 - b) mennyi a gyűjtési (akvizíciós) idő
- Régebben a számítógépes memória jelentett szigorú korlátot, kis memória esetén csak rövid gyűjtési idő állt rendelkezésre
- Ma már nem ez a korlát, de :
 - a) a pontok számának növelése szükségtelenül növeli a mérési időt
 - b) a relaxáció miatt a FID később begyűjtött pontjai már gyengébb minőségű információt tartalmaznak
- Fontos paraméter a **digitális felbontás (DR)** amely a spektrum felvételére szánt adathalmazt jellemzi

$$DR = SW / SI$$

DR – digitális felbontás (Hz/pont)

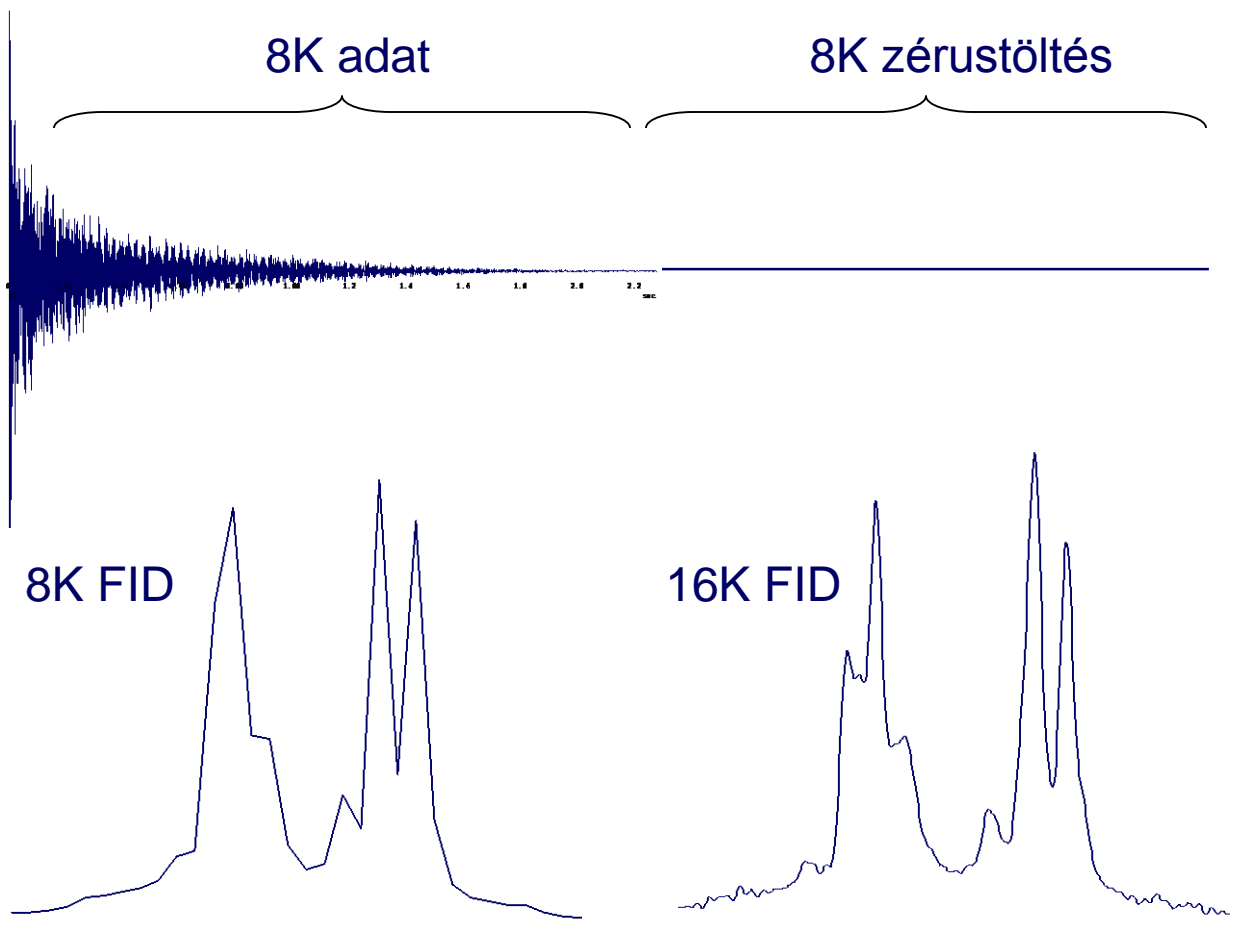
SW - spektrumszélesség

SI – adatpontok száma

- Például ha **SW** 5 KHz és a FID of 16K, a digitális felbontás értéke 0.305 Hz/point.
- Nagy spektrumszélesség (**SW**) és kis adatpontszám esetén (**SI**) az elért felbontással esetleg nem tudunk észlelni különálló jeleket.

Zérustöltés

- Cél: a digitális felbontás javítása, az adatpontok számának növelése a mintavételi idő növelése nélkül
megoldási lehetőség : **zérustöltés**
- Az adatpontok száma jellemzően 2^n pl 8K, 16K, 32K, stb
Az adatpontokhoz FT előtt 2^n számú, zérus értékű pontot adunk



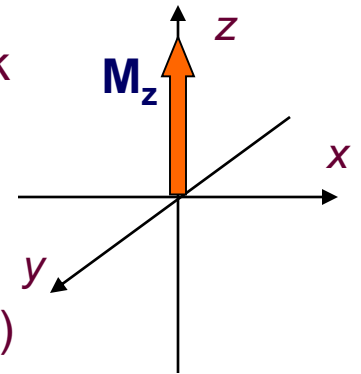
- Ily módon növelhető a pont / Hz viszony, és sok esetben javítható a spektrum minősége.

Relaxáció, relaxációs jelenségek

- Relaxáció : a spinrendszer gerjesztése után visszaáll az eredeti, Boltzmann egyenlet szerinti állapot (nívók benépesítettsége). Az eredeti állapot elérése kétféle mechanizmus szerint történhet:

Longitudinális vagy spin-rács relaxáció (T_1):

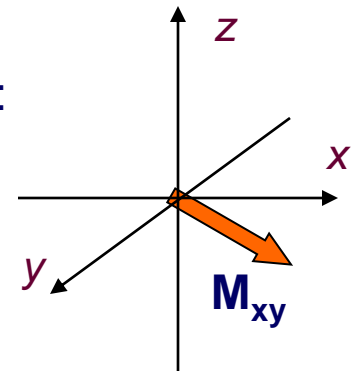
- A mágnesezettség z irányú komponensének (M_z) visszaépülése
 - Energiátadás a környezetnek (rács) hőenergia formájában. (gyakorlatilag nincs hőmérséklet emelkedés)



- Dipoláris kölcsönhatás más spinekkel, az oldatban jelenlevő, paramágneses részecskékkel

Transzverzális vagy spin-spin relaxáció (T_2):

- A mágnesezettség $\langle xy \rangle$ irányú komponensének (M_{xy}) eltűnése
 - Spin-spin kölcsönhatások (J) eredményeképpen M_{xy} eltűnik (defázisolás)



- A mágneses tér inhomogenitása hasonló következményekkel jár

$$T_1 > T_2$$

- Ha nem lenne relaxáció, nem lenne lehetséges az akkumuláció sem! (telítődés)

A Bloch egyenletek

- A mágneses tér kölcsönhatásba kerül a mágnesezettségi vektorral és a létrejövő forgatónyomaték azt elfordítja.. Eddig a \mathbf{B}_1 tér hatását az $\langle xy \rangle$ síkban, az \mathbf{M}_0 makroszkópikus mágnesezettséget pedig a z tengely mentén vizsgáltuk. A Bloch egyenletek általános leírást adnak az \mathbf{M} vektor minden komponensének időbeli változásaira.

$$dM_x(t) / dt = \gamma [M_y(t) * B_z - M_z(t) * B_y] - M_x(t) / T_2$$

$$dM_y(t) / dt = \gamma [M_z(t) * B_x - M_x(t) * B_z] - M_y(t) / T_2$$

$$dM_z(t) / dt = \gamma [M_x(t) * B_y - M_y(t) * B_x] - (M_z(t) - M_0) / T_1$$

A részletek megismerése nélkül is látható, hogy :

- a giromágneses tényező (γ) szerepe lényeges
- az \mathbf{M} mágnesezettségi vektor egyik térbeli komponensének mozgása sem független a másik irányú komponensétől
- két fontos időállandó (relaxációs idő) is szerepet játszik

Ezeknek a differenciálegyenleteknek megoldása pl. egy adott rezonanciafrekvencián, $\pi/2$ pulzus után:

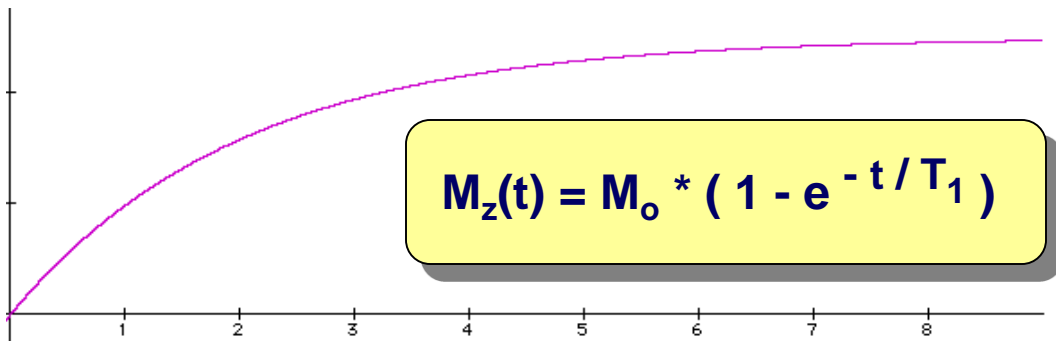
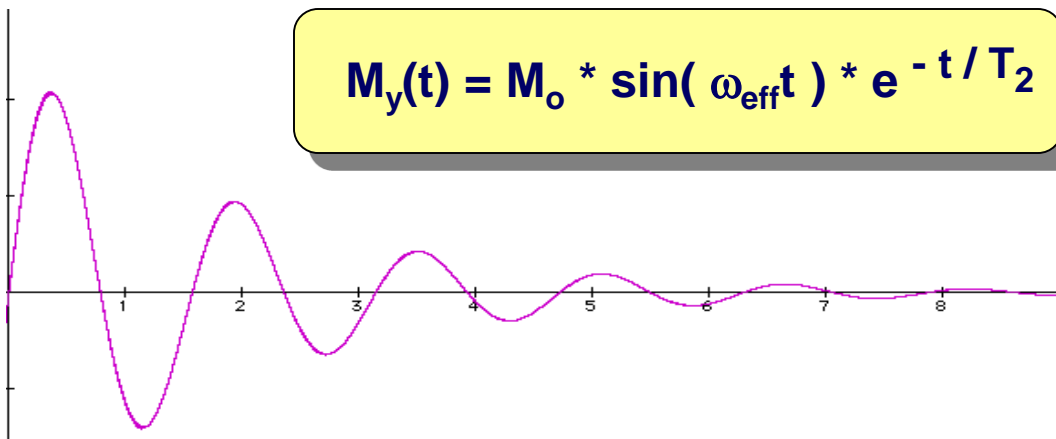
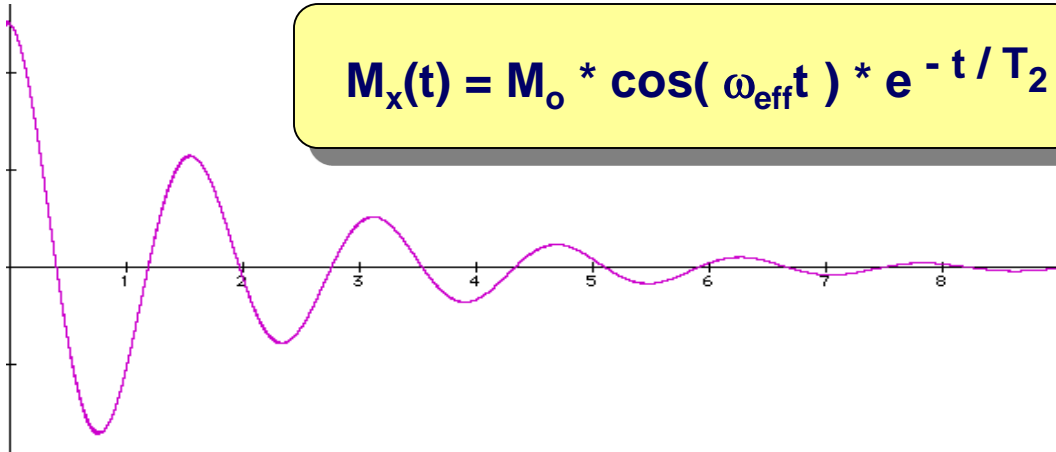
$$M_x(t) = M_0 * \cos(\omega_{\text{eff}} t) * e^{-t/T_2}$$

$$M_y(t) = M_0 * \sin(\omega_{\text{eff}} t) * e^{-t/T_2} \quad - \quad \omega_{\text{eff}} = \omega_0 - \omega$$

$$M_z(t) = M_0 * (1 - e^{-t/T_1})$$

A Bloch egyenletek

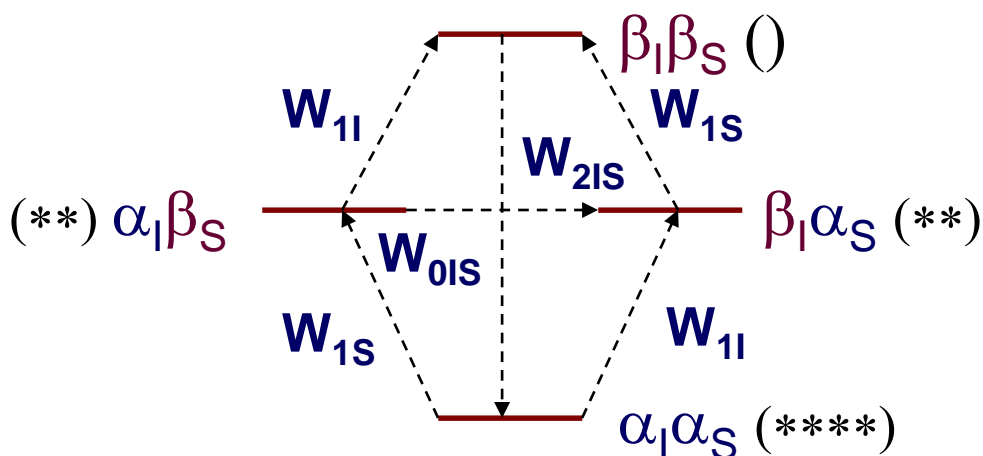
- Az egyenletek grafikus megoldása:



- Ezekből az egyenletekből pl. levezethető, hogy a legjobb LB faktor értéke $1/T_2$...

Nukleáris Overhauser Effektus (NOE)

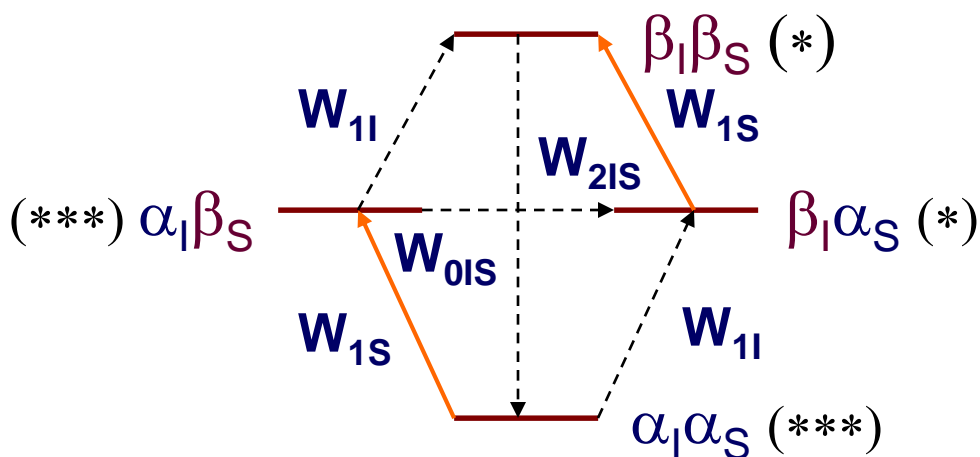
- A **NOE** effektus tkp. egy olyan folyamat, amely során a rendszer, ill. egy adott spin, energiát képes leadni. Ilymódon, bizonyos fokig a relaxációs jelenségekhez hasonló. Alapvetően két spin közötti energiacsereőről van szó, amelyek skalárisan nem csatolnak ($J_{IS} = 0$), de **dipoláris kölcsönhatás**-ba kerülnek egymással. A **NOE** jelenséget a spektrumokban azért észleljük, hogy bizonyos jelek intenzitása megnő, amennyiben az egyensúly (egyes nívók benépesítettsége) a közelében megváltozik. Egy két - spin rendszer esetében az energiadiagram így ábrázolható:



- W** az **átmeneti valószínűség**. Az egyensúlyi állapotból a W_{11} és W_{1S} átmenetek, amelyek **egyszeres kvantum** átmenetek jöhetnek létre.
- W_{01S} és W_{21S} - **zérus és kettős kvantum** átmenetek, elvileg tiltottak, a gyakorlatban kicsi a valószínűségük.

Nukleáris Overhauser Effektus (NOE)

- A W_{1I} és W_{1S} átmeneteket befolyásolja a spin-rács vagy longitudinális relaxáció.
- Belátható, hogy a dipoláris kölcsönhatás okozta relaxáció olyan frekvenciákon jöhet létre, amelyek közeliek az $\omega = \gamma * B_0$, egyenlet által meghatározott frekvenciákhoz. Ezek lehetnek molekuláris mozgások (pl. forgás) és ütközések..
- Ha most **telítjük** az **S** spin átmeneteit, akkor energianívói egyenlőek lesznek és így a nívók betöltöttsége is azonos lesz



- Ezek után nem jöhetnek létre a W_{1IS} átmenetek, hiszen a a nívók között nincs energiakülönbség. Az **S** spinek relaxációjára csak a W_{0IS} és W_{2IS} átmenetek közötti energiacsere biztosít lehetőséget.
- Az **S** spin ezen relaxációs folyamatai az **I** spin átmeneteit is befolyásolják. A W_{2IS} átmenet az **I** spin átmeneteihez tartozó jelen intenzitás növekedést, míg a W_{0IS} intenzitás csökkenést idéz elő.

Nukleáris Overhauser Effektus (NOE)

- A W_{2IS} or W_{0IS} átmeneteket közvetlenül detektálni nem tudjuk, azonban befolyásolják a spinrendszer relaxációjának lehetőségeit. Az egyik lehetőség akkor lép fel, ha az átmenet gyakorisága kétszerese az ω frekvenciának, a másik akkor, ha ez a gyakoriság közel áll a zérushoz. Az egyik akkor áll fenn, ha a molekulánk mozgékony, a másik ha nagyon lassan mozog. A jelintenzitás változását az ún. **Solomon egyenlet** írja le, és ennek alapján több bonyolultnak tűnő összefüggés érthetővé válik

$$\eta = \gamma_I / \gamma_S * \frac{W_{2IS} - W_{0IS}}{2 * W_{1S} + W_{2IS} + W_{0IS}}$$

- 1) Ha a molekulánk gyorsan mozog (a legtöbb szerves vegyület ilyen) akkor az egyik spin telítése következtében a kettős kvantum átmenetek dominálnak, és ekkor a másik spin jelén mért maximális növekedés γ_I / γ_S . Pl.: az ^1H jelek telítése során (szélessávú protonlecsatolás) a ^{13}C jeleken mért maximális növekedés elvileg ~ 4 szerez
- 2) Ha a molekula mozgása lomha (pl egy fehérje esetében), akkor a W_{0IS} átmenet dominál, a maximális NOE értékek nagysága $-\gamma_I / \gamma_S$. Ha $^1\text{H} - ^1\text{H}$ NOE effektusokat szeretnénk mérni, az elméleti növekedés ~ -1

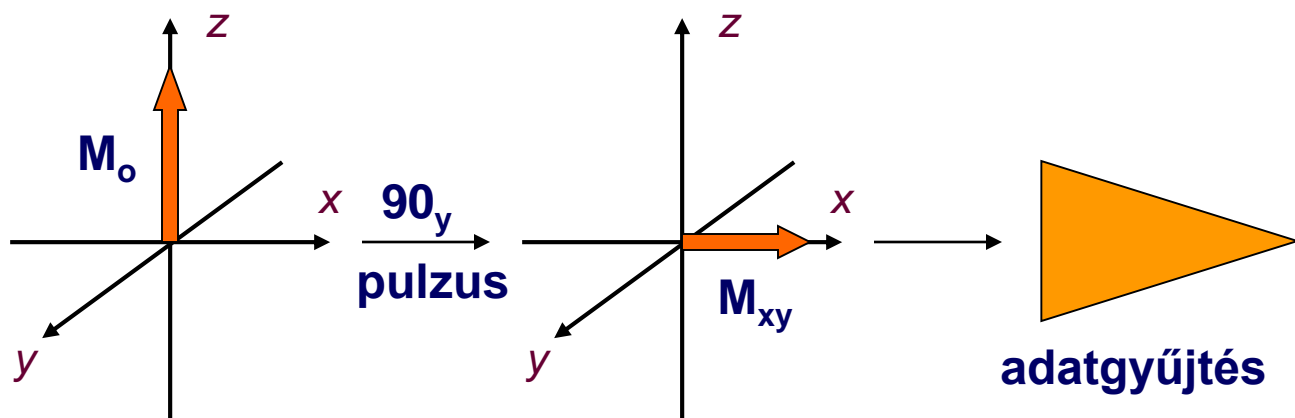
Nukleáris Overhauser Effektus (NOE)

- Az előbbi elméleti okfejtést részben gyengíti az a tény, hogy a relaxáció nemcsak dipól-dipól kölcsönhatási mechanizmus szerint játszódhat le.
- Mi történik a középmezőnyben?
- A lehetőségek számbavételhez két paraméter együttes hatását célszerű figyelembe venni, egyik a spinrendszer rezonanciafrekvenciája, másik a molekula mozgékonyága, az un. **korrelációs idő** τ_c .
- $\omega * \tau_c \ll 1$ – A molekula gyorsan mozog és pozitív intenzitásváltozásokat észlelünk.
extrém keskenyedési tartomány
(kis molekulák, alacsony viszkozitású oldatok)
- $\omega * \tau_c \gg 1$ - A molekula lomha mozgású, negatív jelintenzitásváltozásokat észlelhetünk
diffúziós határ
(fehérjék, viszkózus oldatok)
- $\omega * \tau_c \approx 1$ - Középtartomány, lehetnek olyan helyzetek, hogy a mért NOE közelít a zérushoz. Közepes molekulák esetén az alkalmazott térerő „okos” megválasztása nagyon lényeges lehet. Most nem biztos, hogy a B_0 növelése a jó megoldás!

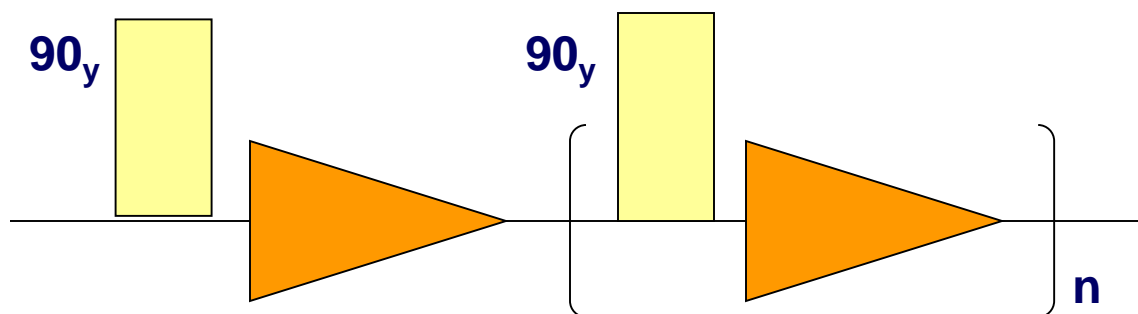
1D Pulzusszekvenciák

Az NMR kísérletek építőelemei. Egy kísérlet a szekvencia többszöri (sokszori) ismétléséből épül fel. A legegyszerűbb 1-pulzusos kísérlet

Vektorábrán



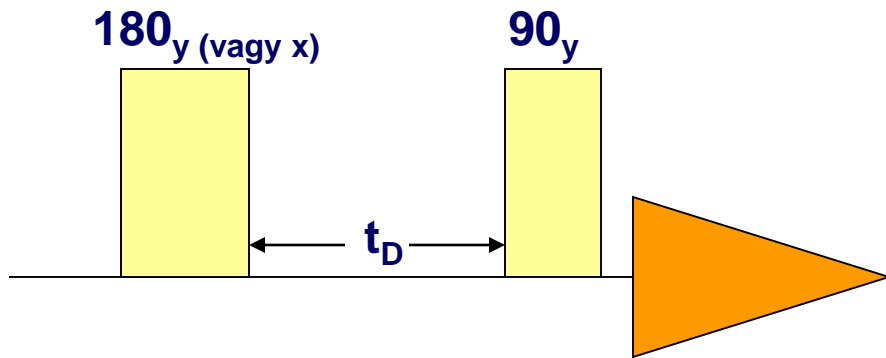
Sematikusan jelölve



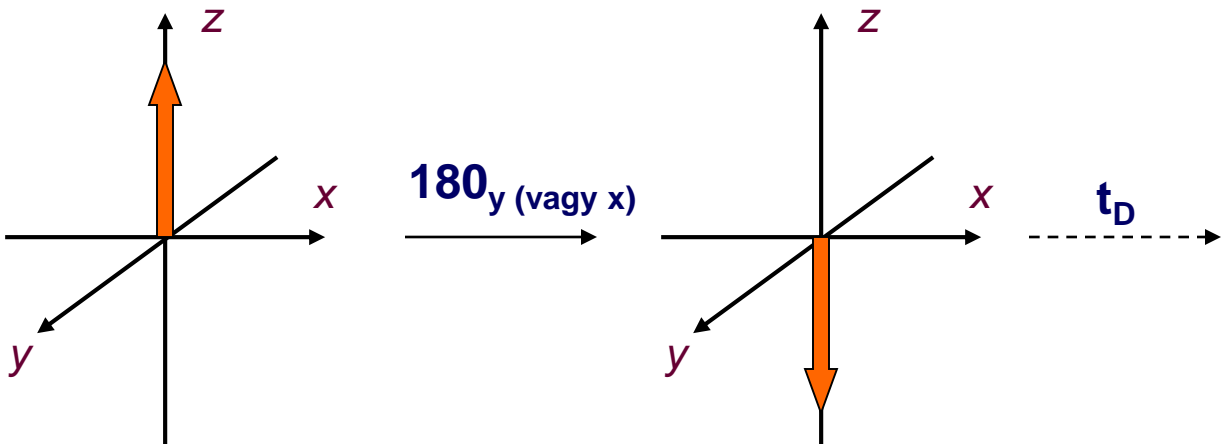
A pulzusnak „iránya” is van, használhatunk 90_x vagy 90_y pulzusokat. A gyakorlatban az több adó-, illetve vevőtekerccset helyeznek el 90° -onként, ezeket felváltva használják (kereszttekerccses elrendezés)

Inverzió visszaállítás

- Spin-rács relaxációs idő (T_1)
Értéke a molekulán belüli lokális mozgékonyásra jellemző. Közvetlenül a FID-ből, illetve a spektrumból nem határozható meg.
- A következő pulzusszekvenciával tudjuk megmérni :



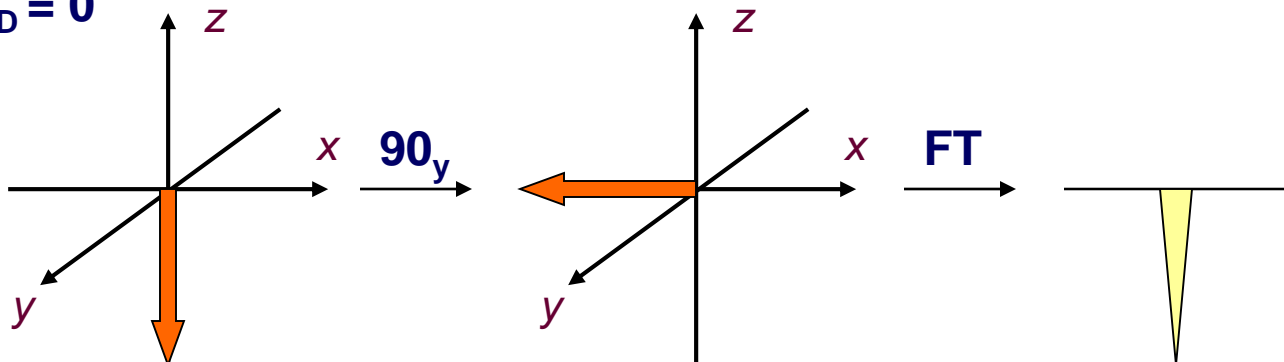
- A π pulzus után



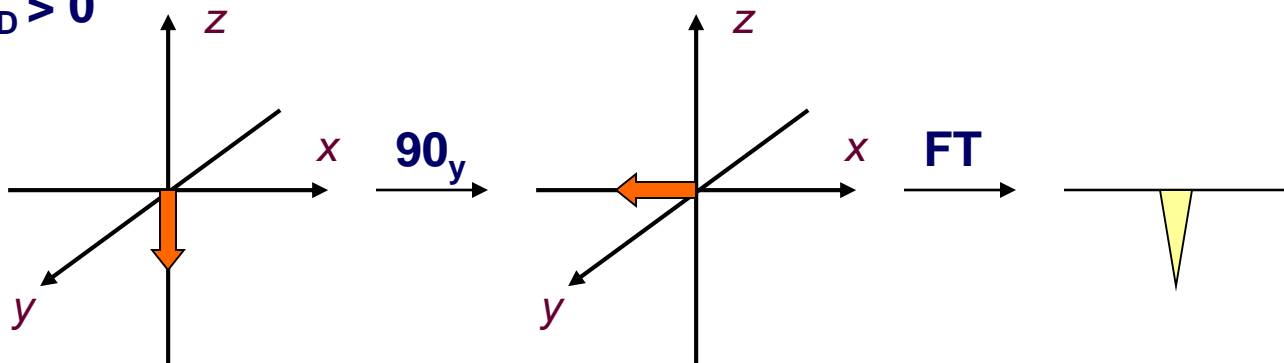
- Megkezdődik az egyensúly visszaillesése, a (T_1) relaxációs idő által meghatározott sebességgel. Különböző t_D várakozási idő után egy újabb 90° -os pulzussal tudjuk „kiolvasni” a mágnesesség aktuális értékét

Inverzió visszaállítás

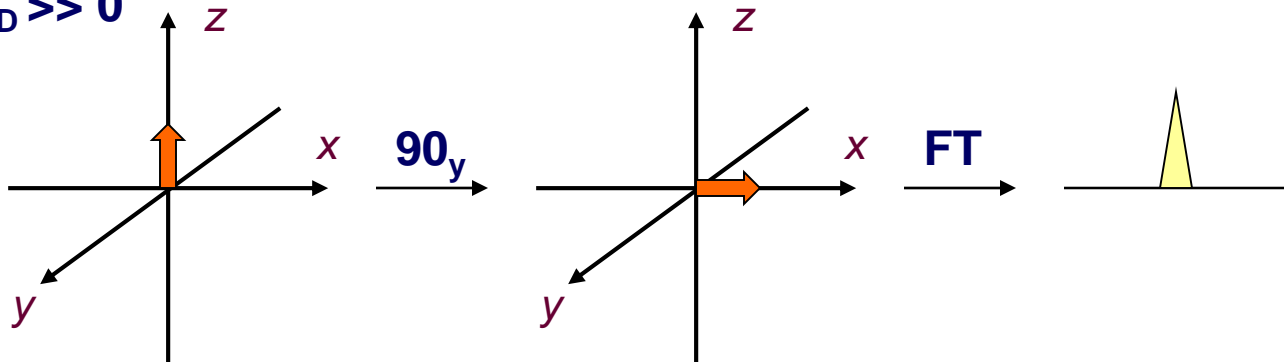
$t_D = 0$



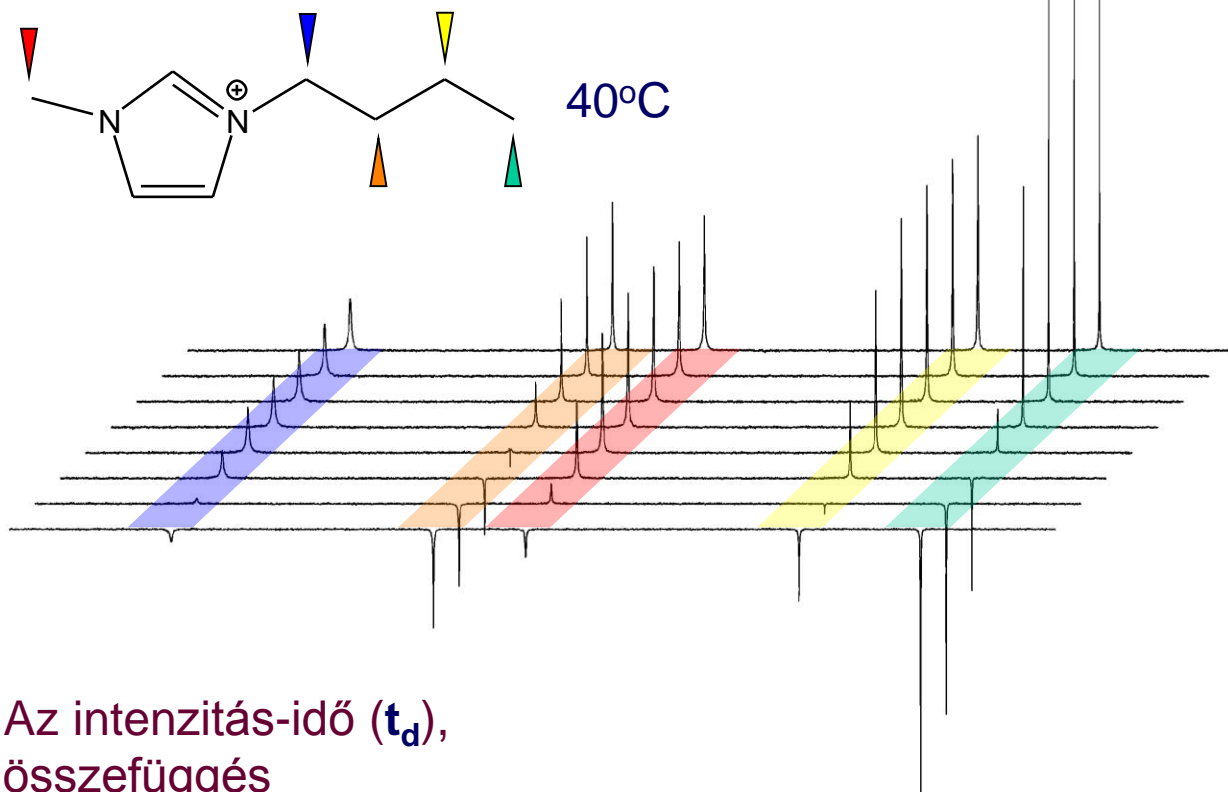
$t_D > 0$



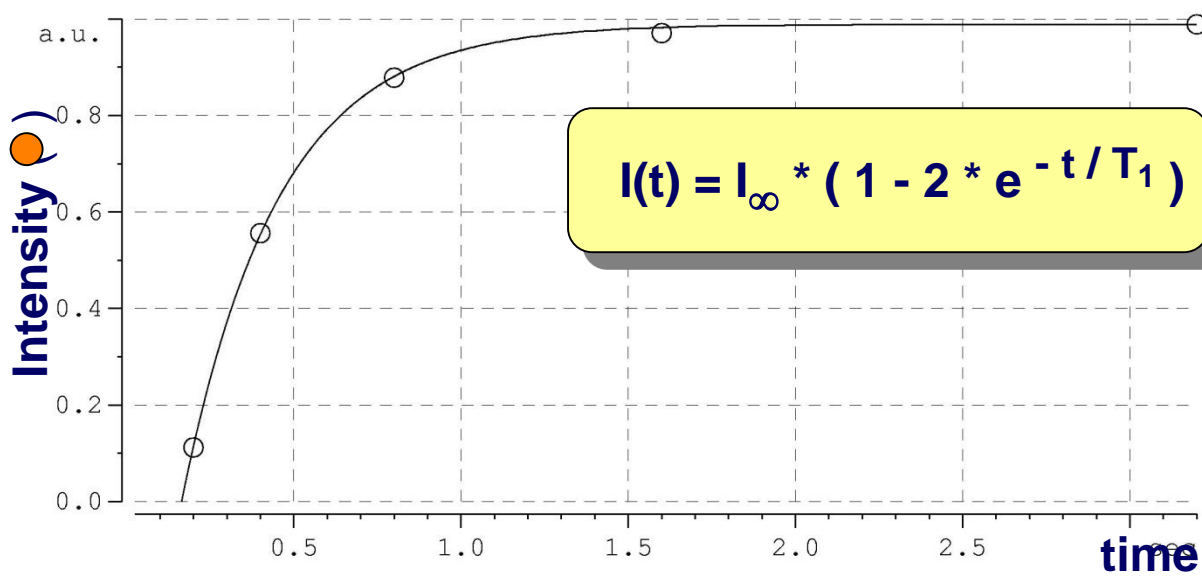
$t_D \gg 0$



Inverzió visszaállítás

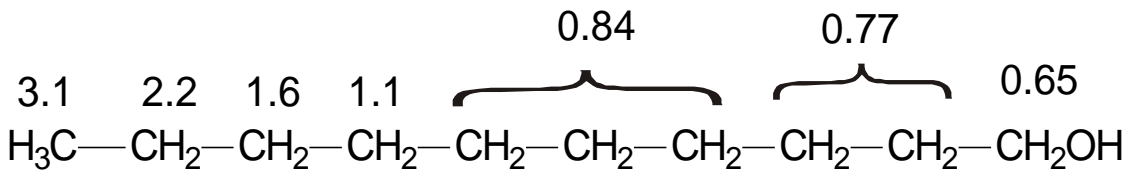


- Az intenzitás-idő (t_d), összefüggés

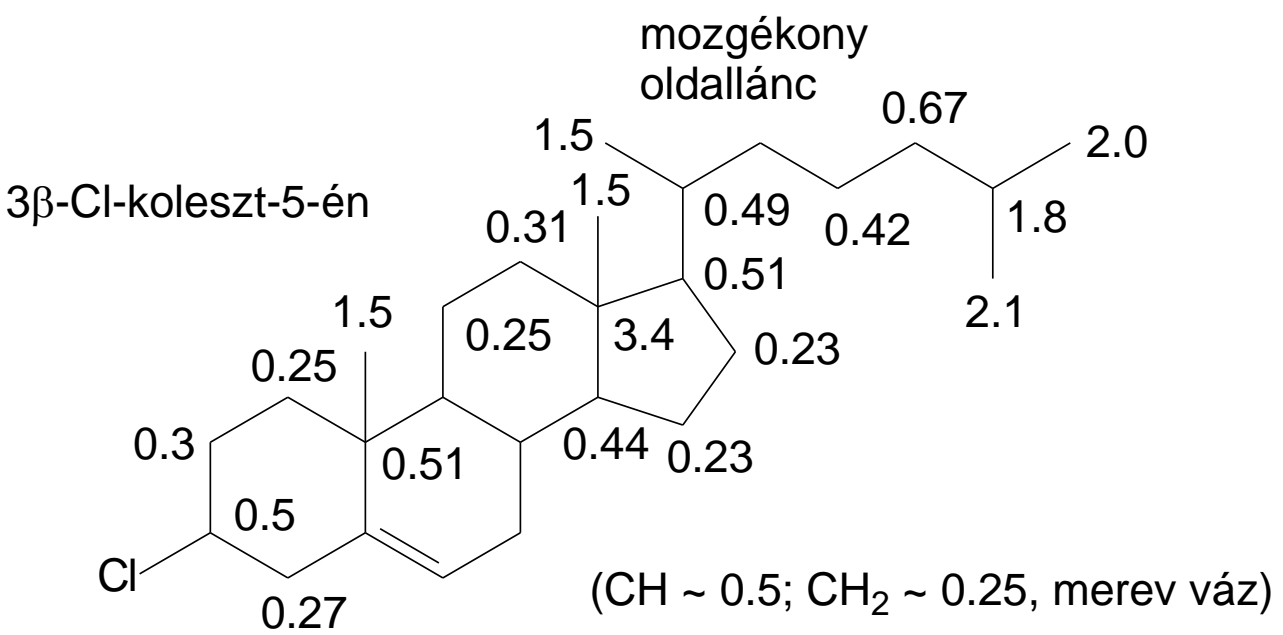


- Ennek linearizálásával T_1 kiszámítható.

Relaxációs idő és molekulaszervezet



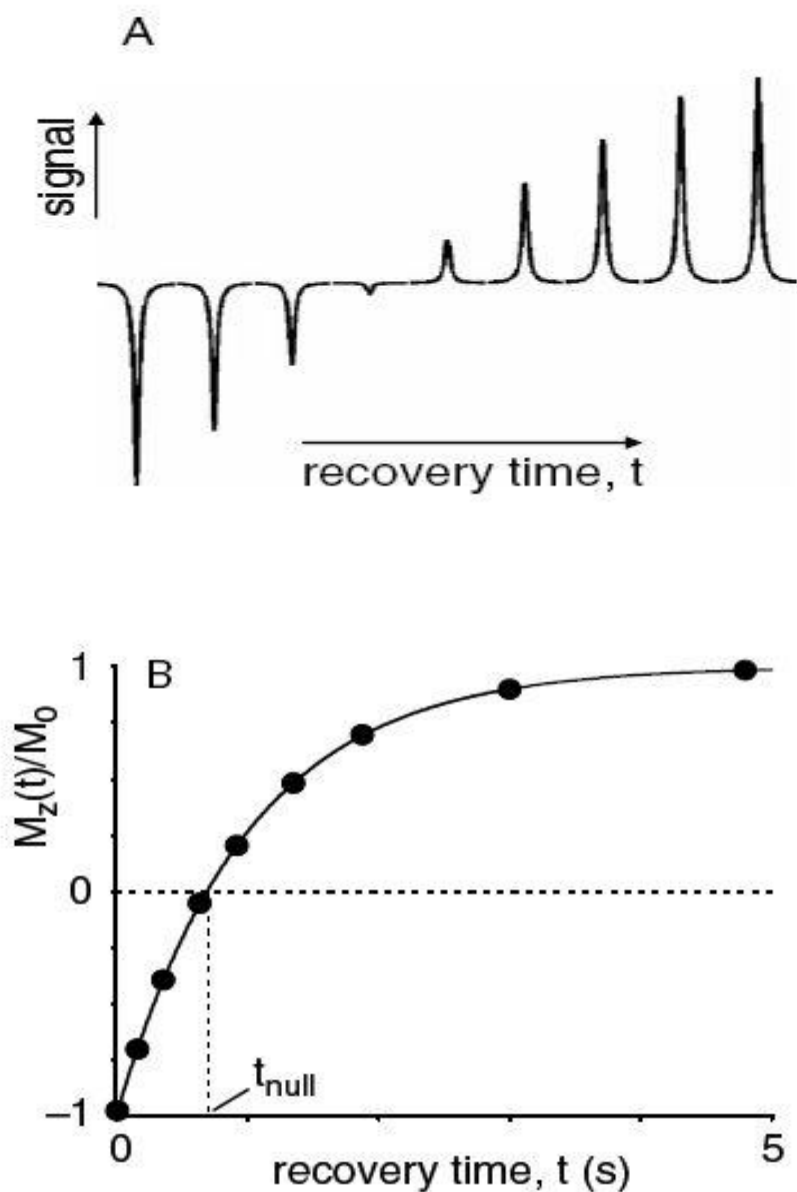
gyors mozgás \longrightarrow lassú mozgás



Inverzió visszaállítás alkalmazása - WEFT

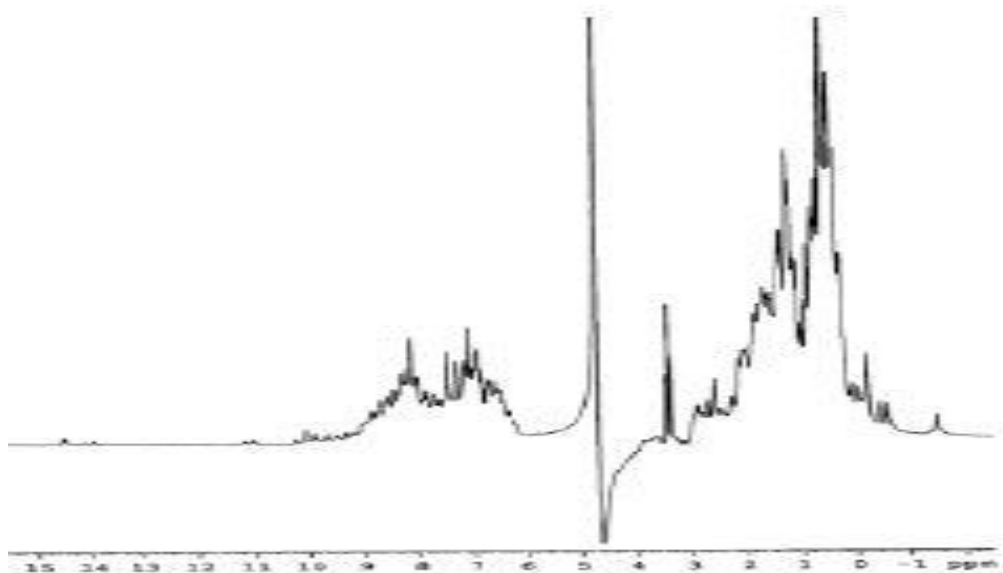
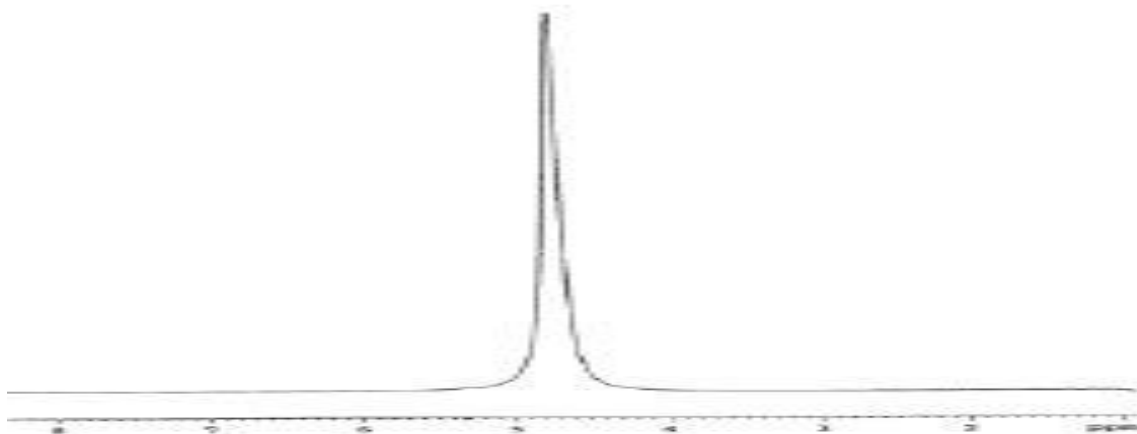
Az intenzitás-idő (t_d), összefüggés

$$I(t) = I_{\infty} * (1 - 2 * e^{-t/T_1})$$



Inverzió visszaállítás alkalmazása - WEFT

$$T_{\text{null}} = T_1 \ln 2$$



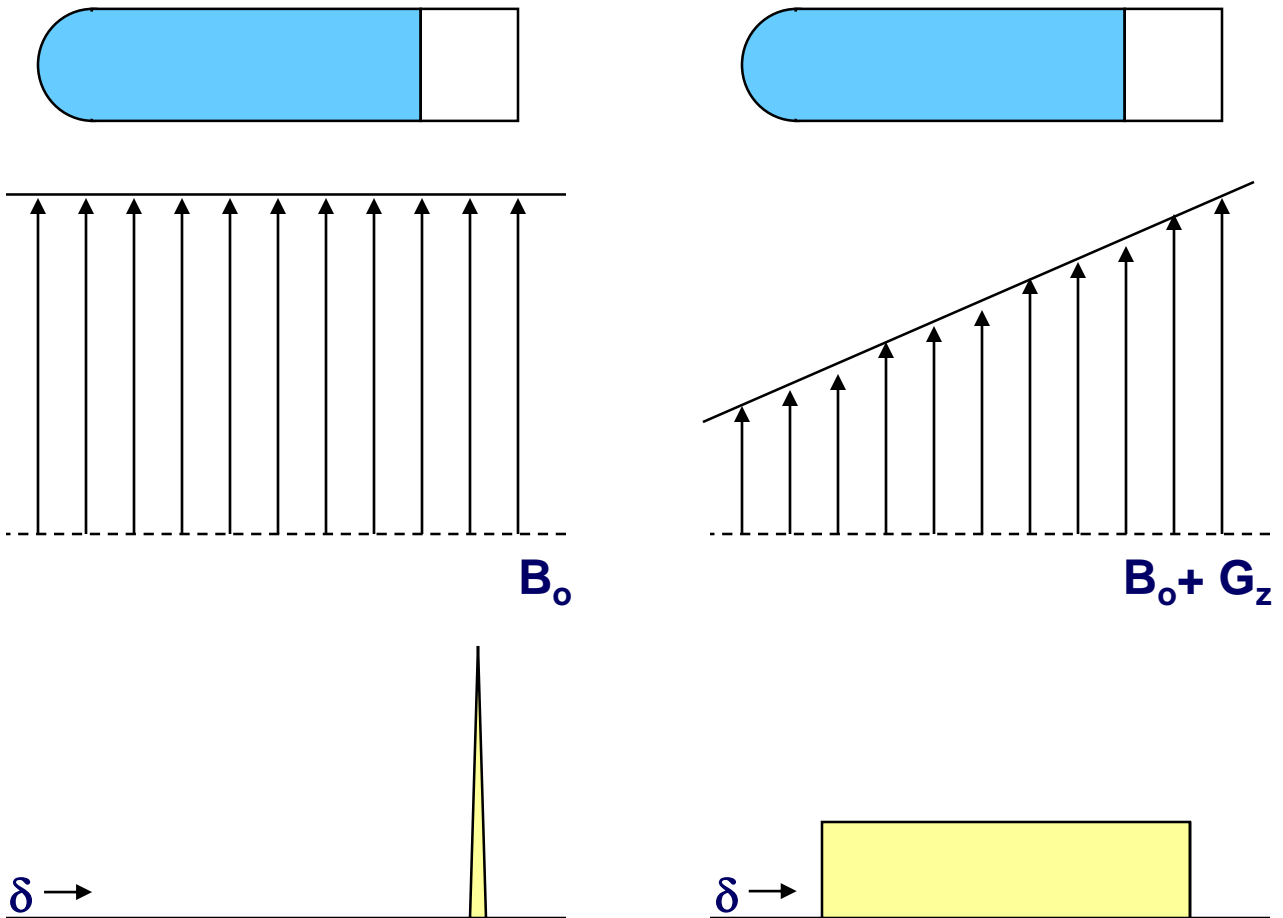
Eltérő relaxációs idők (eltérő mozgékonyság) egy élő (vagy valamikor élt) szervezetben:

- Vér (sejtnedv) alkotó vízmolekula
- Fehérjék által bezárt vízmolekula
- Gélstruktúrában (membrán) résztvevő vízmolekula
- Fizikailag adszorbeált vízmolekula



Mágneses térgradiens

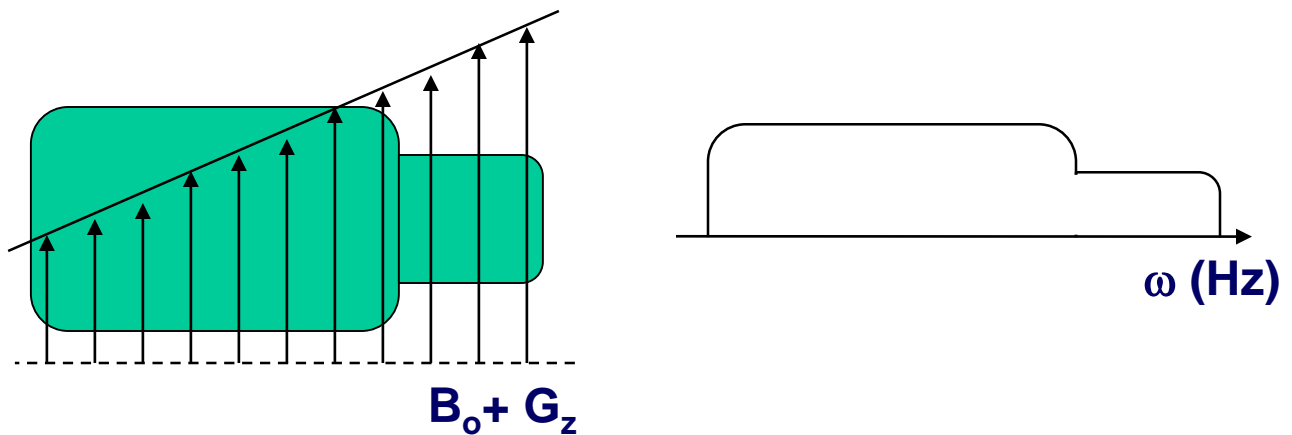
- Eddig homogén polarizáló mágneses térben végzett kísérletekkel foglalkoztunk (és döntően a jövőben is így lesz), mivel a legjobb felbontás és jel/zaj viszony ilyen körülmények között érhető el. Egy ismert függvény szerint változó \mathbf{B}_0 tér azonban szintén hasznos lehet.
- Vizsgáljunk meg pl. egy, a \mathbf{z} tengely mentén lineárisan változó \mathbf{B} teret, azaz alkalmazzunk egy \mathbf{z} -gradienst, (\mathbf{G}_z) egy víz mintán. Belátható, hogy a \mathbf{z} tengely különböző helyein levő vízmolekulák rezonanciafrekvenciáját különbözőnek fogjuk mérni, hiszen $\delta \propto \gamma (\mathbf{B}_0 + \mathbf{G}_z)$:



- A jel nagysága a mintatömeggel arányos lesz

Mágneses térgradiens

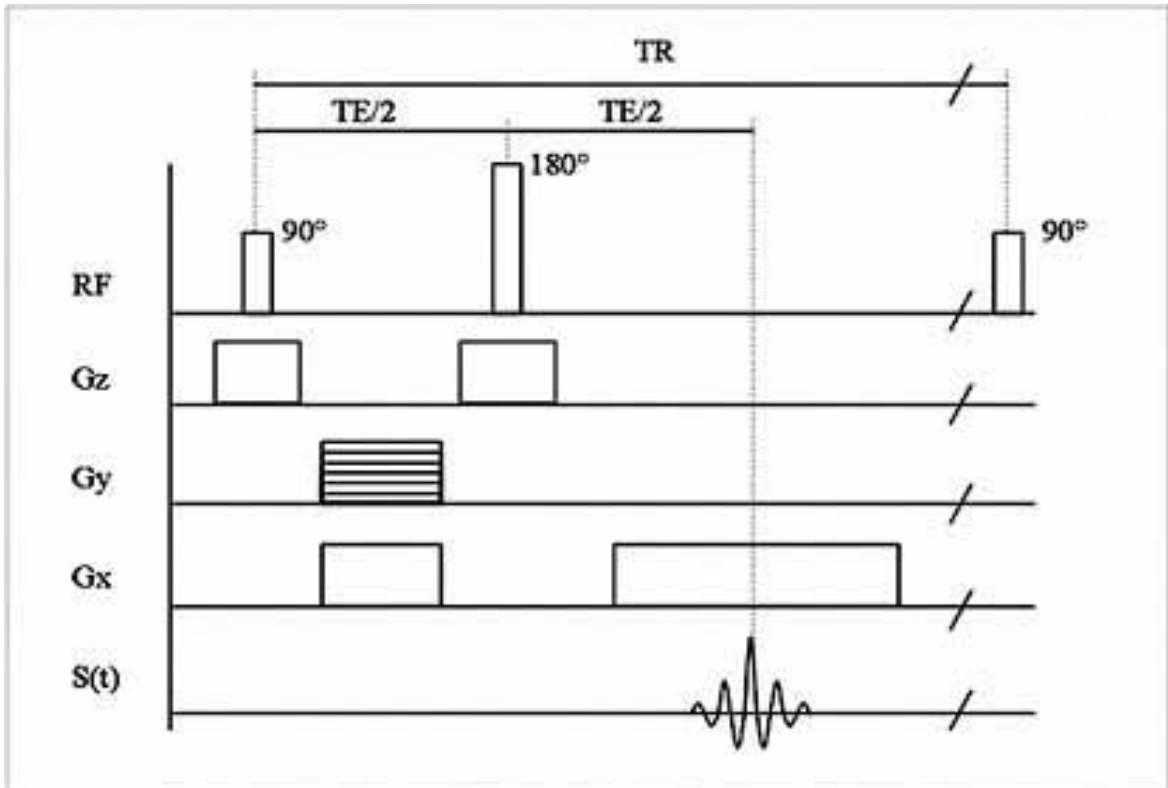
Térgradiensek alkalmazása a minta képalkotásában: ha a felvétel alatt térgradienst (gradienseket) alkalmazunk, a különböző pozíciókban levő spinek különböző frekvenciánál jelentkeznek, a spektrum az „edény” alakját fogja tükrözni. Ez lehetőséget nyújt a egyes spinek térbeli helyzetének kódolására. (Magnetic Resonance Imaging)

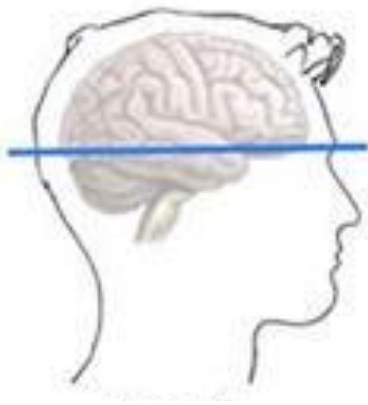


Különböző irányú gradiensekkel „megjelölhetünk” adott spineket, megfigyelhetjük viselkedésüket (időben, vagy pl. a rájuk gyakorolt pulzusok hatását), majd „dekódolás” után azonosíthatjuk ezeket.

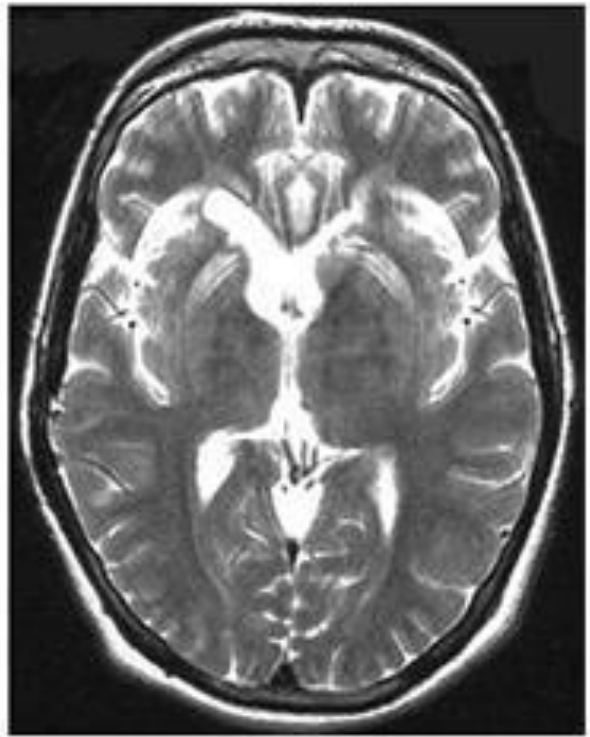
Térgradiensek alkalmazásával a mágneses térben történő viselkedésük szerint egyes spineket kiszűrhetünk, illetve szelektíven megjeleníthetünk a spektrumban.

Megtehetjük pl., hogy azt vizsgáljuk, hogy a térbeli elhelyezkedéstől függően, hogyan változik a relaxációs idő.





metszet



koponya



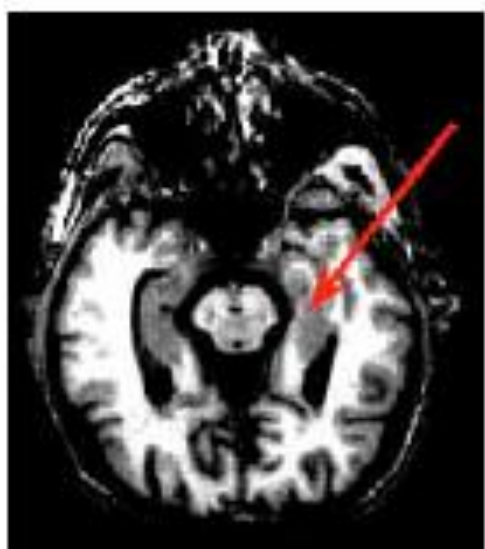
gerincoszlop



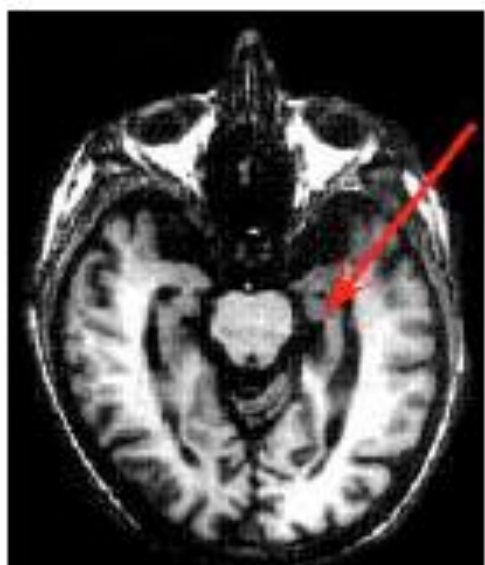
térdkalács



Normal
25 years old



Normal
86 years old



Alzheimer's Disease
78 years old



Peter Mansfield

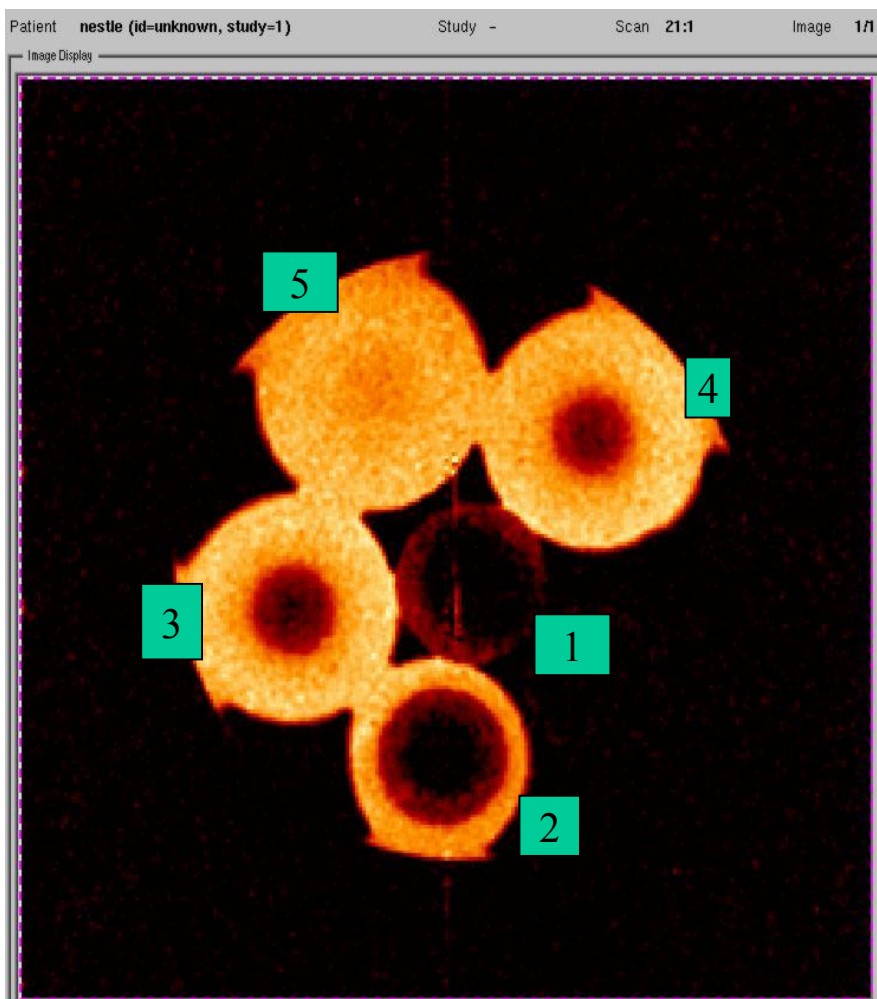


Paul Lauterbur

További hasznosítási lehetőségek

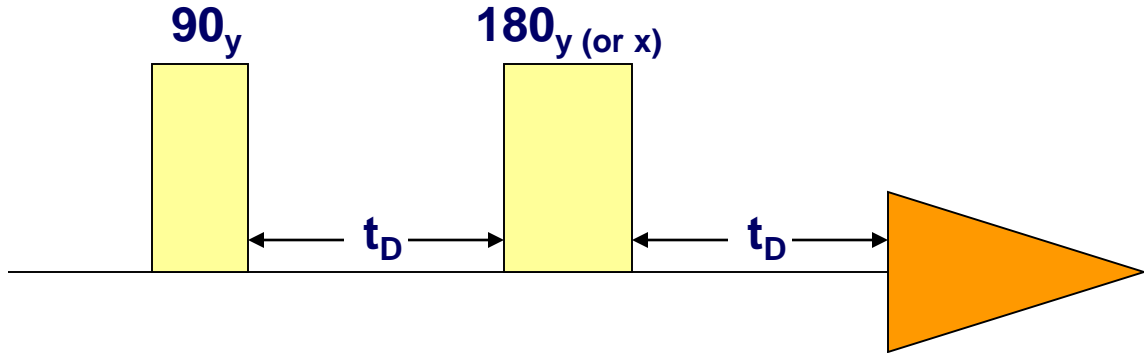
A főzési idő hatása a spagettire
(Mikor „*al dente?*”)

- 1) Száraz állapot
- 2) 1 perc főzés
- 3) 3 perc főzés
- 4) 5 perc főzés
- 5) 10 perc főzés



Spin visszhang

- Elvileg a T_2 relaxációs idő meghatározásához elegendő a FID „burkológörbéjének” matematikai analízise, vagy az NMR jel félértékszélességének ismerete, mivel a jel a M_{xy} , síkban történő csökkenése csak a transzverzális relaxáció következménye. A gyakorlatban azonban az M_{xy} síkban történő intenzitás csökkenést okoz a B_0 tér inhomogenitása is. A fenti módon meghatározott relaxációs paramétert T_2^* relaxációs időnek hívják. A T_2 valódi értékének meghatározásához a *spin visszhang* jelenségét hasznosítjuk.
- Az alkalmazott pulzusszekvencia a következő::



- A spin visszhang az első, még az FT-NMR feltalálása előtt kifejlesztett pulzusszekvencia. A T_2 mérésére ma is alkalmazzák egy tökéletesített verzióját. (CPMG).

Másfelől, a spin visszhang számos további, összetett pulzusszekvencia építőeleme, ahol a mágnesezettség M_{xy} komponensének refókuszálása (újrafókuszálása) szükséges.

Spin Echoes*†

E. L. HAHN†

Physics Department, University of Illinois, Urbana, Illinois

(Received May 22, 1950)

Intense radiofrequency power in the form of pulses is applied to an ensemble of spins in a liquid placed in a large static magnetic field H_0 . The frequency of the pulsed r-f power satisfies the condition for nuclear magnetic resonance, and the pulses last for times which are short compared with the time in which the nutating macroscopic magnetic moment of the entire spin ensemble can decay. After removal of the pulses a non-equilibrium configuration of isochromatic macroscopic moments remains in which the moment vectors precess freely. Each moment vector has a magnitude at a given precession frequency which is determined by the distribution of Larmor frequencies imposed upon the ensemble by inhomogeneities in H_0 . At times determined by pulse sequences applied in the past the constructive interference of these moment vectors gives rise to observable spontaneous nuclear induction signals. The properties and underlying principles of these spin echo signals are discussed with use of the Bloch theory. Relaxation times are measured directly and accurately from the measurement of echo amplitudes. An analysis includes the effect on relaxation measurements of the self-diffusion of liquid molecules which contain resonant nuclei. Preliminary studies are made of several effects associated with spin echoes, including the observed shifts in magnetic resonance frequency of spins due to magnetic shielding of nuclei contained in molecules.

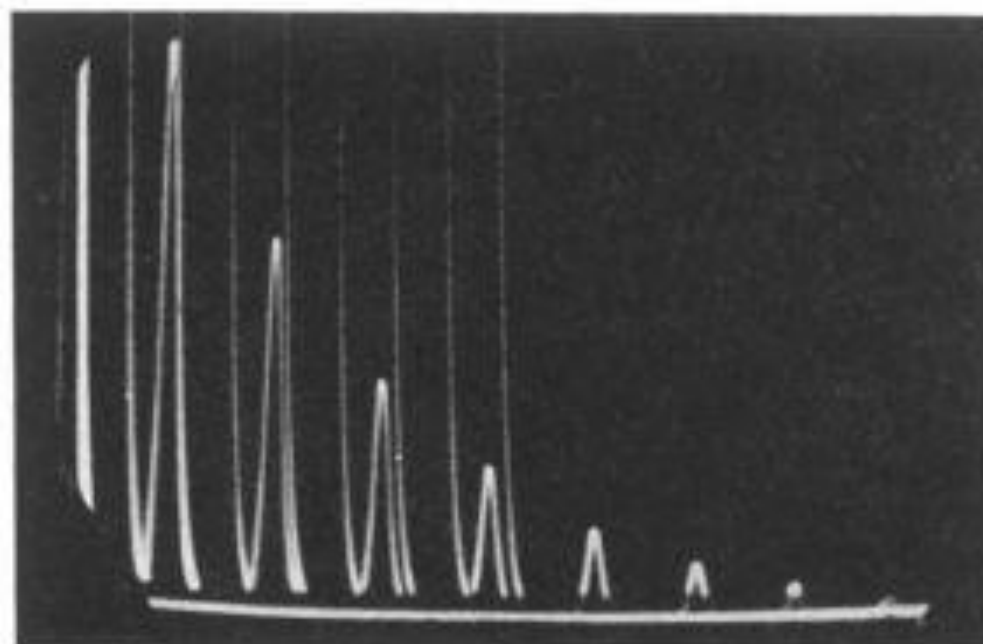
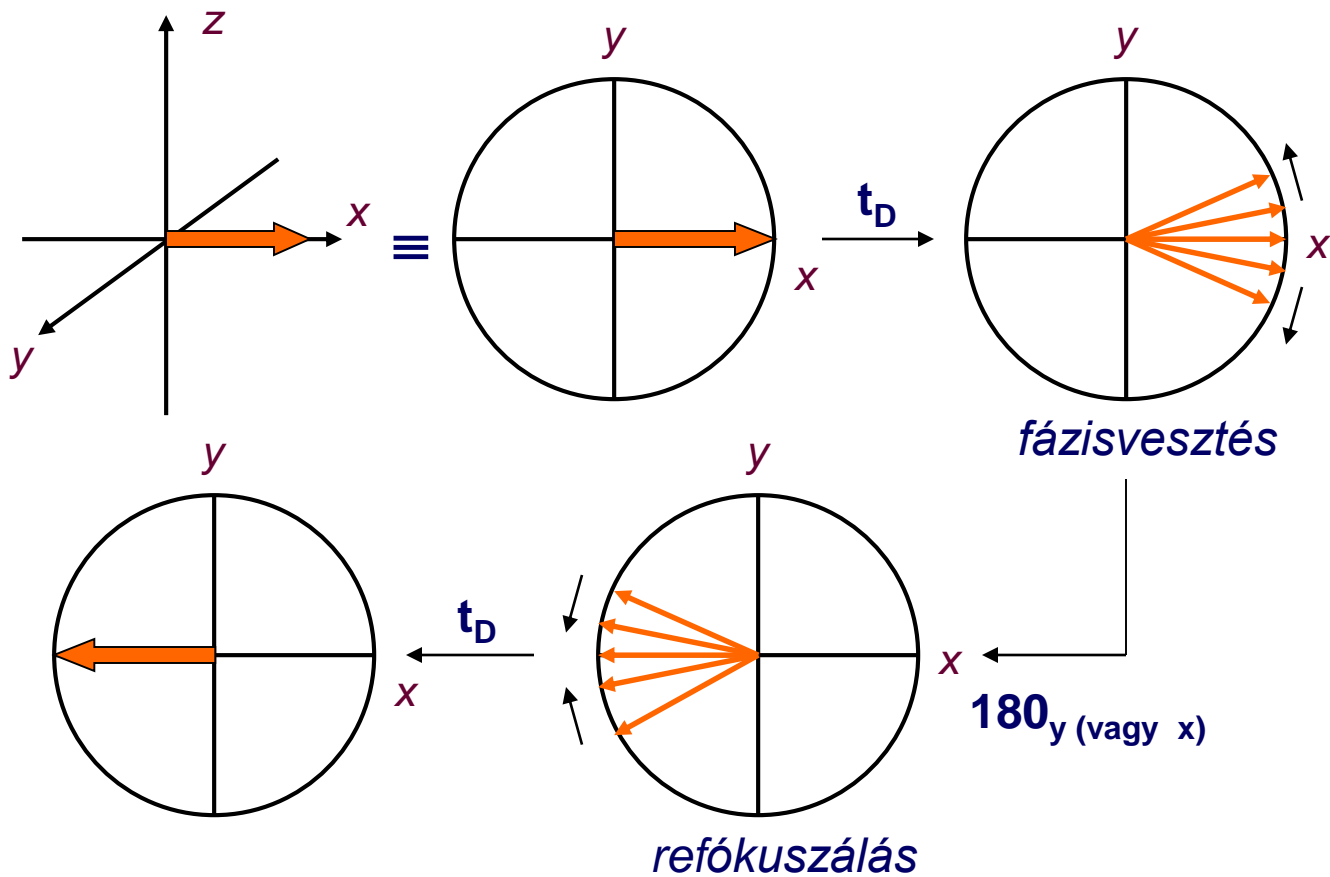


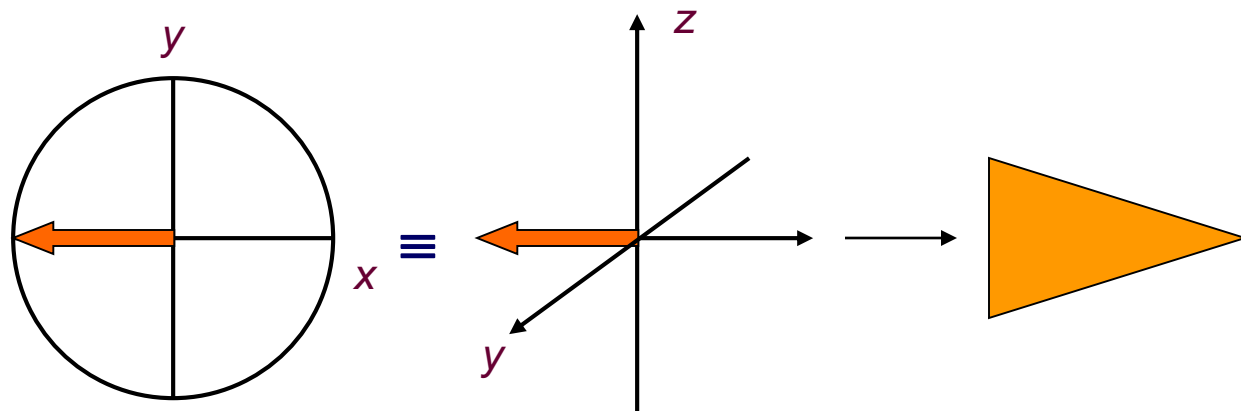
FIG. 3. Multiple exposures of proton echoes in a water solution of $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ (2.5×10^{18} Fe^{+++} ions/cc). The faint vertical traces indicate paired pulses which are applied at time intervals $\gg T_2$, with the first pulse of each pair occurring at the same initial position on the sweep. For each pulse pair the interval τ is increased by $1/300$ sec. The echoes are spaced $2/300$ sec. apart and the measured decay time constant of the echo envelope gives $T_2 = 0.014$ sec.

Spin visszhang

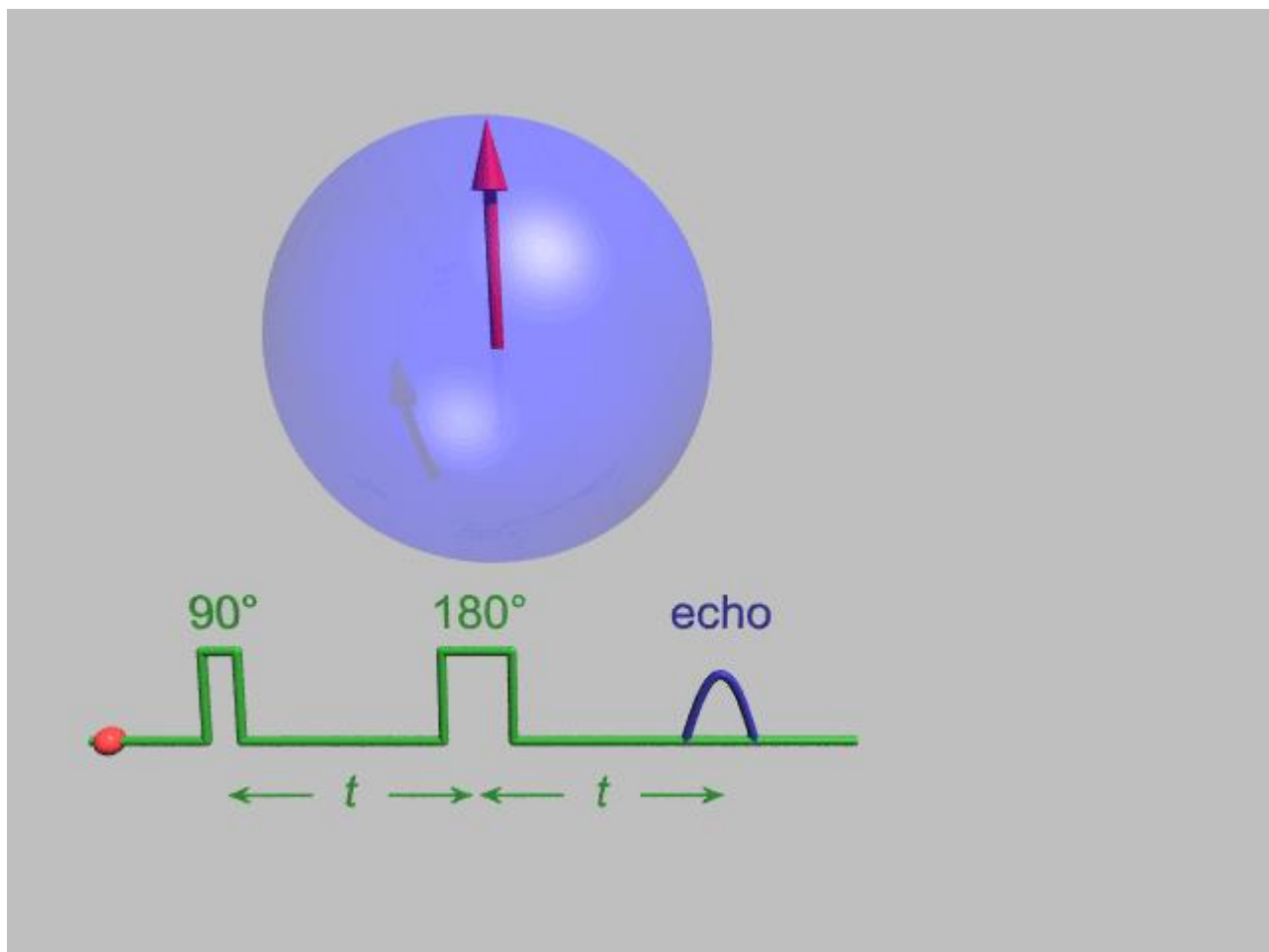
- Nézzük meg, mi történik a 90°_y pulzus után:



- Visszatérve az $\langle xyz \rangle$ koordinátákhoz:



Spin visszhang



Spin visszhang – t_2 mérés

- Ha az NMR jelet közvetlenül a visszhang után detektáljuk, a Fourier transzformált jel intenzitása csak a T_2 relaxációs idő függvénye lesz és nem befolyásolja a B_0 tér inhomogenitása. Ha a kísérletet különböző t_D várakozási idők mellett végezzük el, és az intenzitást a t_D függvényében ábrázoljuk, egy exponenciális függvényt kapunk, melynek analizálásával a T_2 relaxációs időt megkapjuk

