

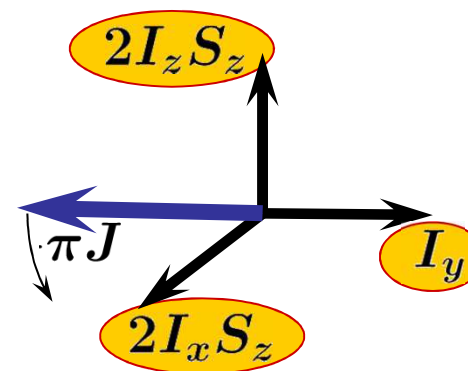
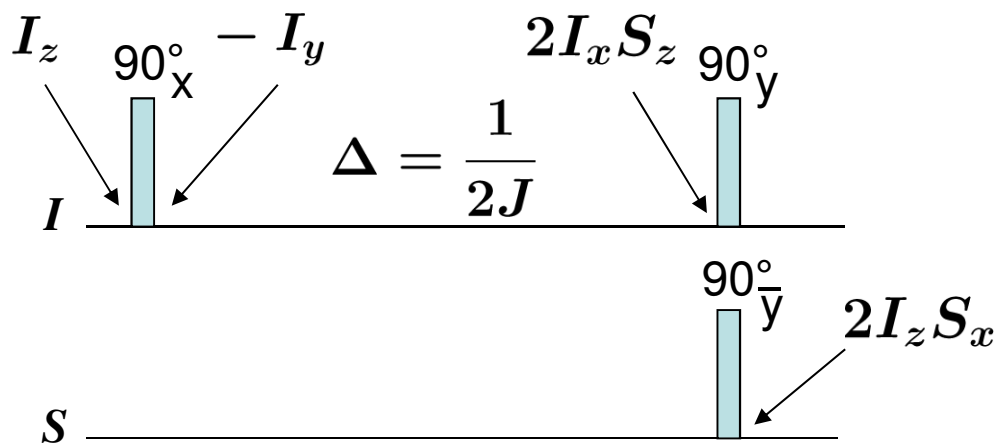
# Přenos koherence

$$2I_x S_z \xrightarrow{90^\circ_y: I} -2I_z S_z \xrightarrow{90^\circ_{\bar{y}}: S} 2I_z S_x$$

koherence  
na spinu I

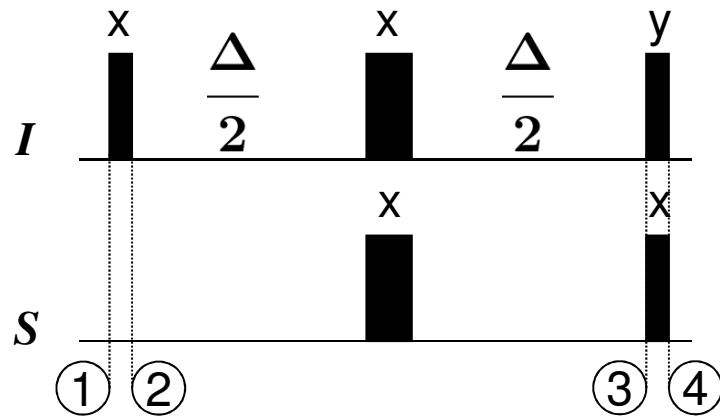
koherence  
na spinu S

Jak to vyrobit?



... problém s chemickým posuvem

# Přenos polarizace - INEPT



$$\rho_{eq} = \beta_I I_z + \beta_S S_z$$

$$\beta_I = \frac{\gamma_I B_0}{k_B T}$$

$$\beta_S = \frac{\gamma_S B_0}{k_B T}$$

$$\beta_I \approx 4$$

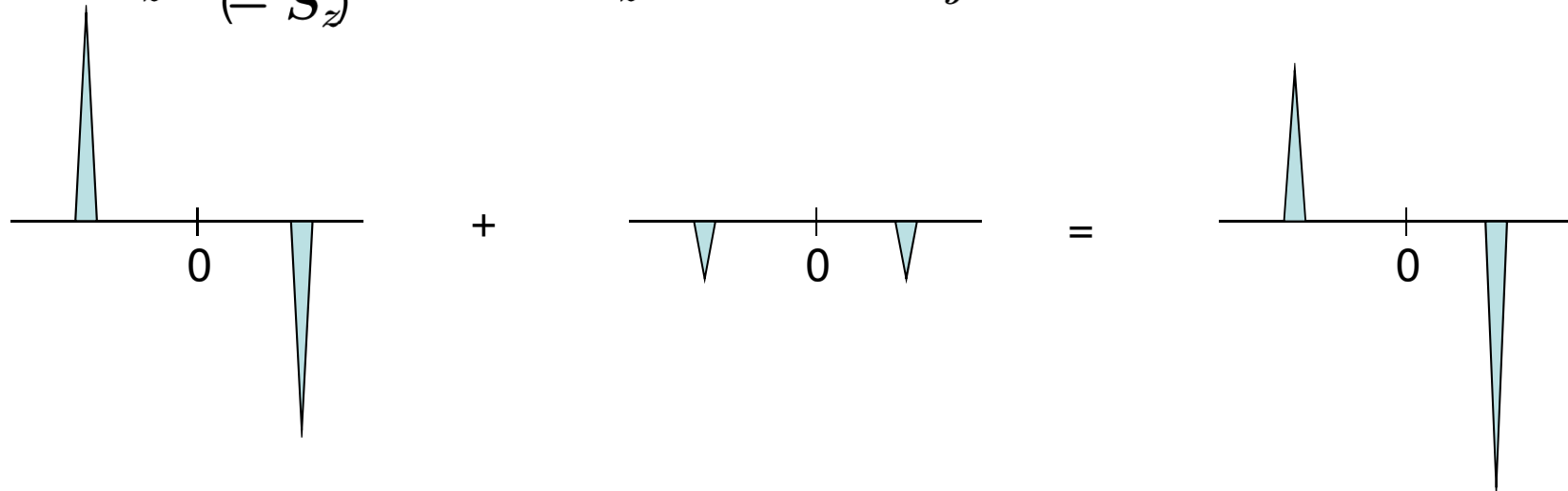
$$\beta_S \approx 1$$

1H

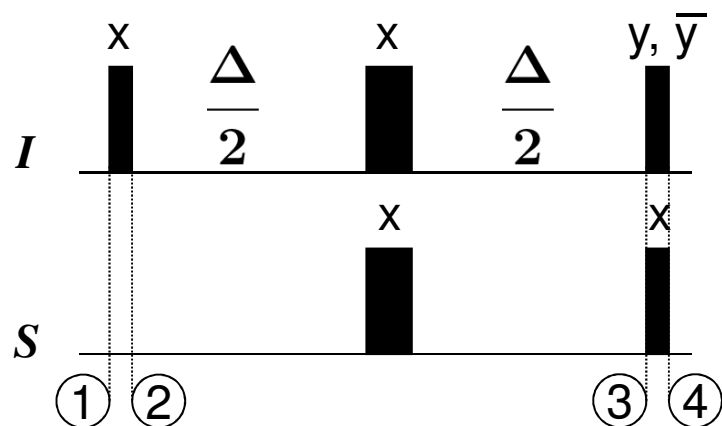
13C

$$I_z \longrightarrow -I_y \xrightarrow{(I_y)} -2I_x S_z \longrightarrow -2I_z S_y$$

$$S_z \longrightarrow S_z \xrightarrow{(-S_z)} -S_z \longrightarrow S_y$$



# Přenos polarizace - INEPT



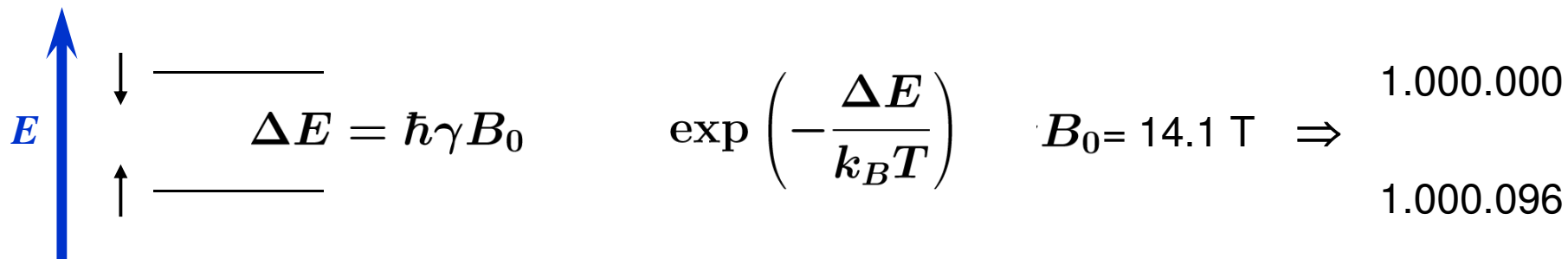
*dva průběhy,  
změna fáze pulsu*

odečíst výsledky

$$\begin{array}{l}
 I_z \longrightarrow -I_y \xrightarrow{(I_y)} -2I_x S_z \longrightarrow \begin{array}{l} -2I_z S_y \\ 2I_z S_y \end{array} \quad \text{dvojnásobek} \\
 S_z \longrightarrow S_z \xrightarrow{(-S_z)} -S_z \longrightarrow \begin{array}{l} S_y \\ S_y \end{array} \quad \text{vyruší se}
 \end{array}$$

*... základní idea fázového cyklu*

# NMR a citlivost měření



*intenzita signálu úměrná rozdílu obsazení energetických hladin*

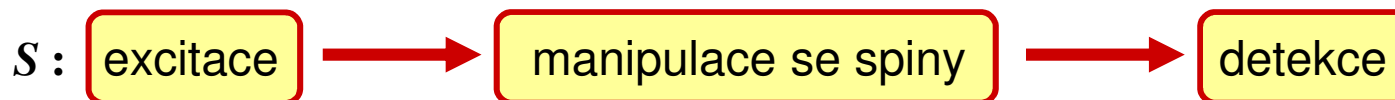
Jak zvýšit poměr signál:šum?

*víc vzorku*

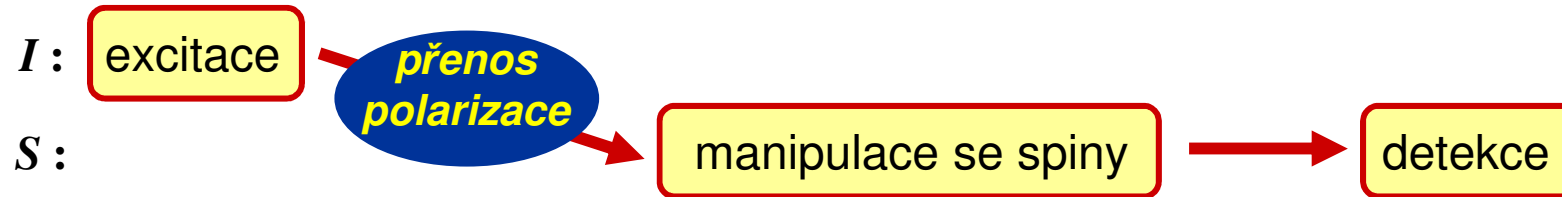
*vyšší magnetické pole*

*koherentní sumování  
(opakování měření)*

$$S/N \propto n \gamma_{exc} \sqrt{\gamma_{det}^3 B_0^3} \sqrt{NS} (1 - e^{-t/T_1})$$



# Nepřímá detekce



*relativní citlivost*

*zkrácení doby experimentu  
k dosažení stejného S/N*

$^1\text{H} / ^{13}\text{C}$

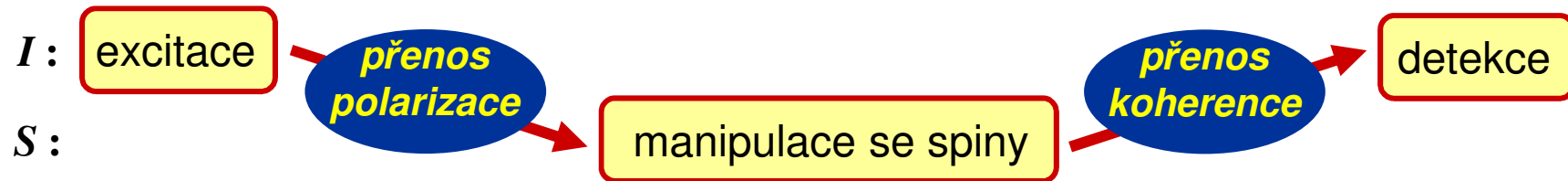
4× více

16×

$^1\text{H} / ^{15}\text{N}$

10× více

100×



$^1\text{H} / ^{13}\text{C}$

32× více

1 024×

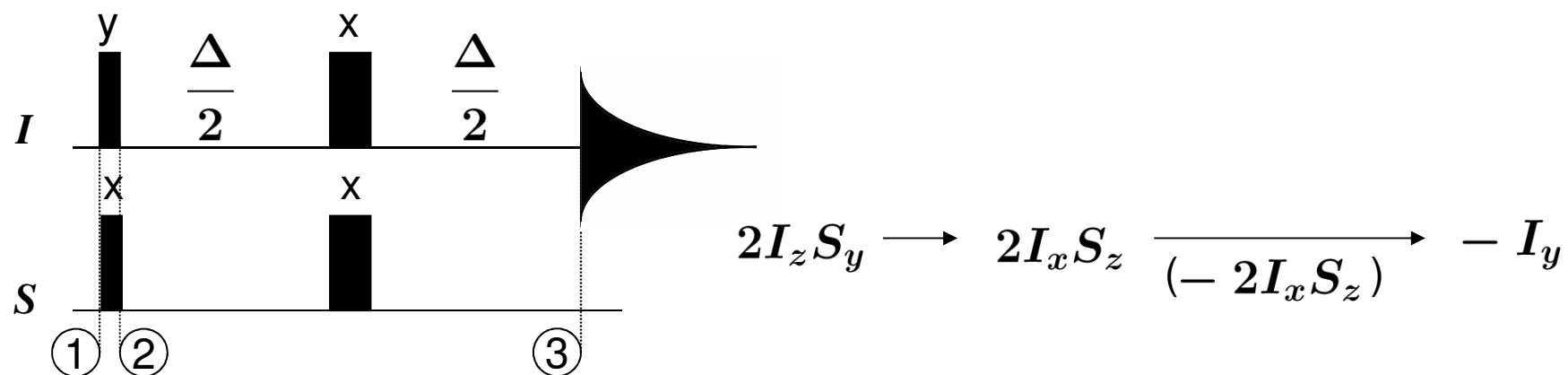
$^1\text{H} / ^{15}\text{N}$

292× více

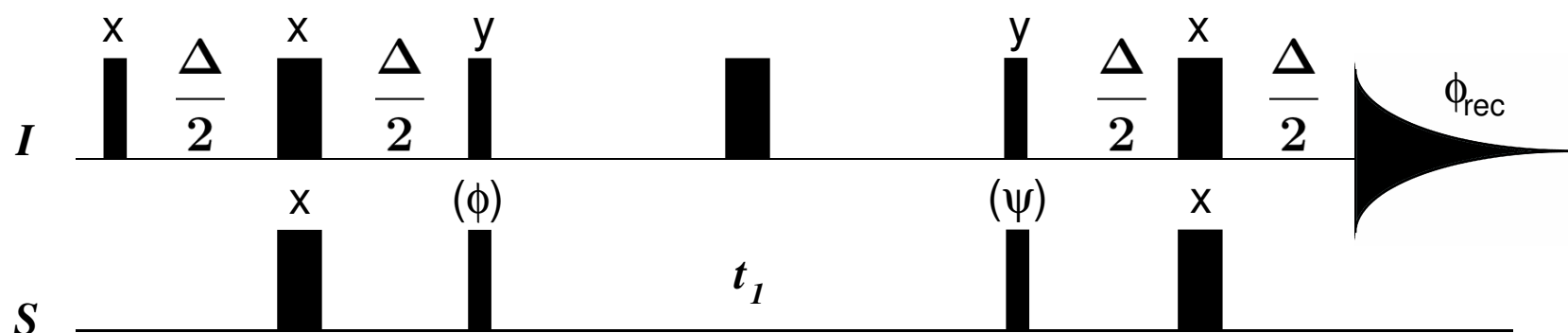
85 264×

+ relaxační  
výhoda

# Reverzní INEPT



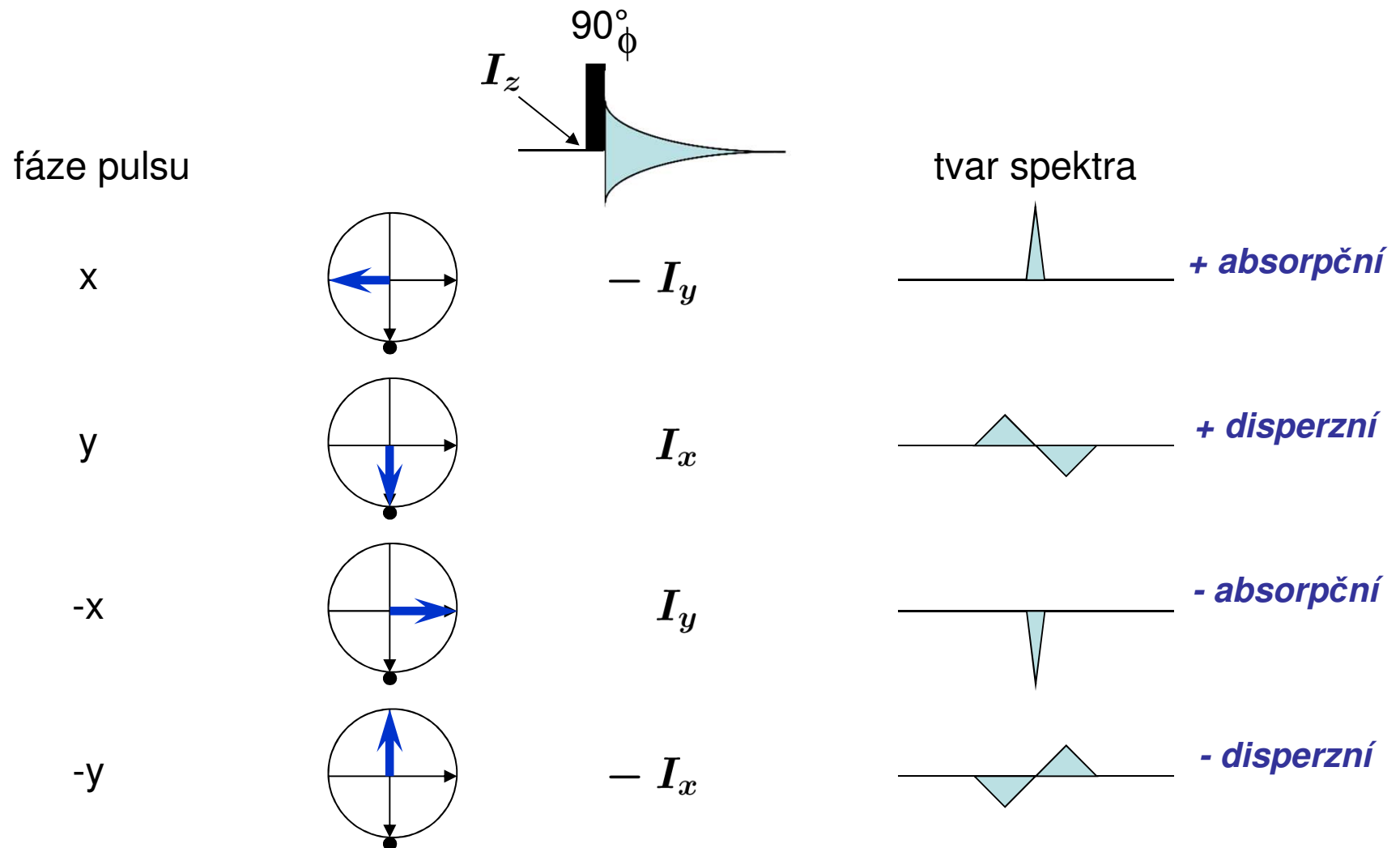
# HSQC experiment



$$\phi = X, -X; \psi = X, X, -X, -X; \phi_{\text{rec}} = X, -X, -X, X$$

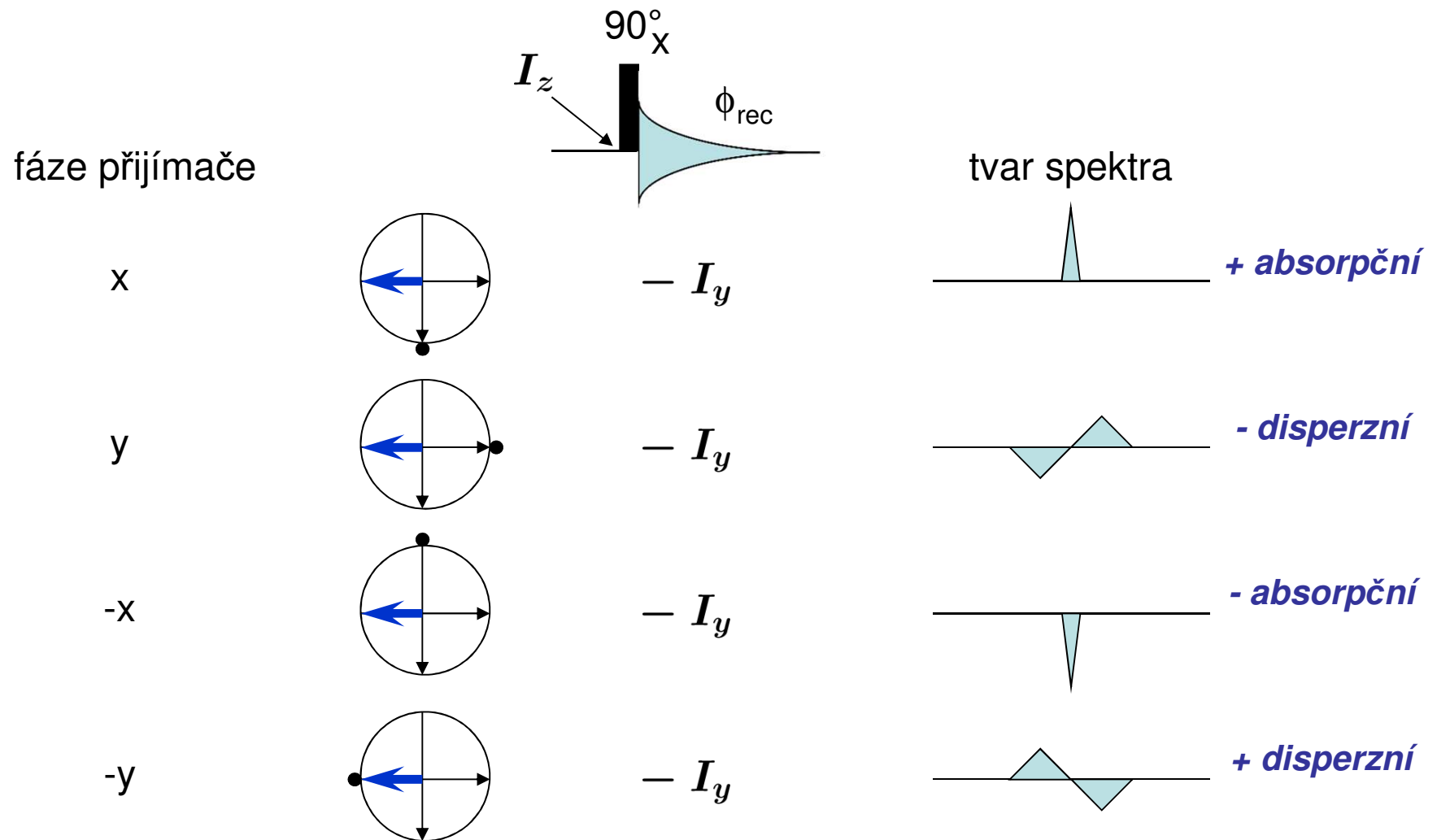
# Fázové cykly

- opakování experimentu se systematicky měněnými fázemi jednotlivých pulsů a přijímače



# Fázové cykly

- opakování experimentu se systematicky měněnými fázemi jednotlivých pulsů a přijímače

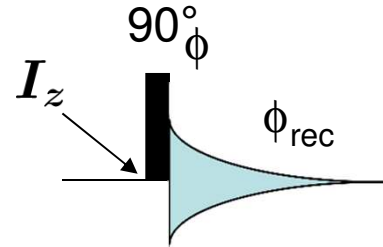




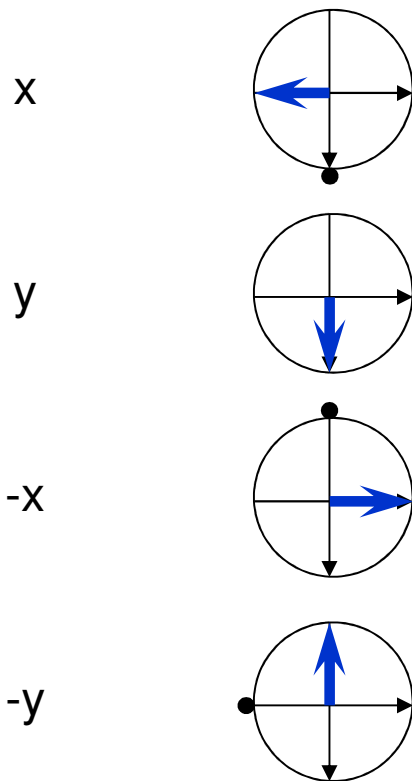
# Fázové cykly

## CYCLOPS

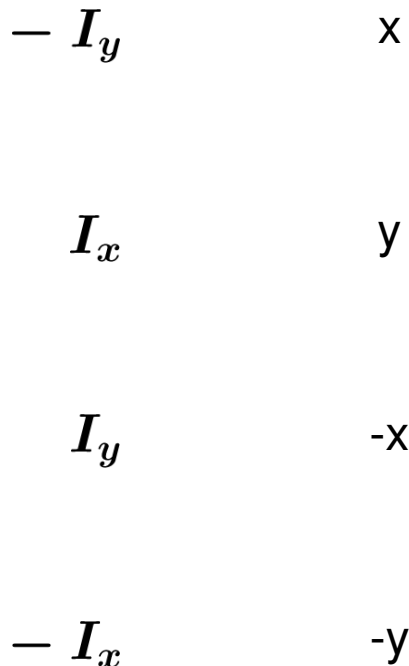
- *quadrature images*
- *quadrature glitch*



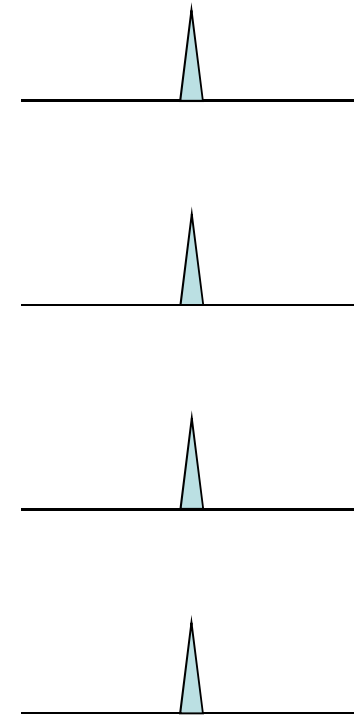
fáze pulsu



fáze přijímače



tvar spektra



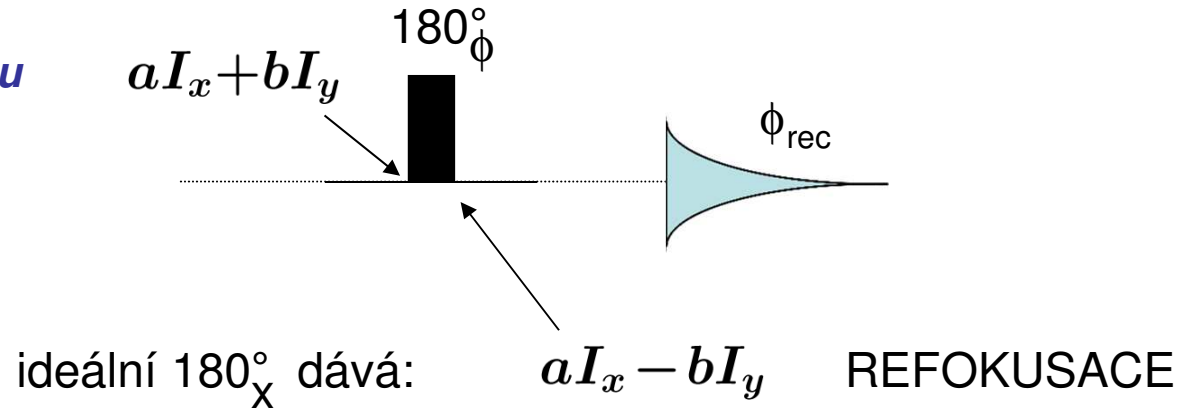
# Fázové cykly

## EXORCYCLE

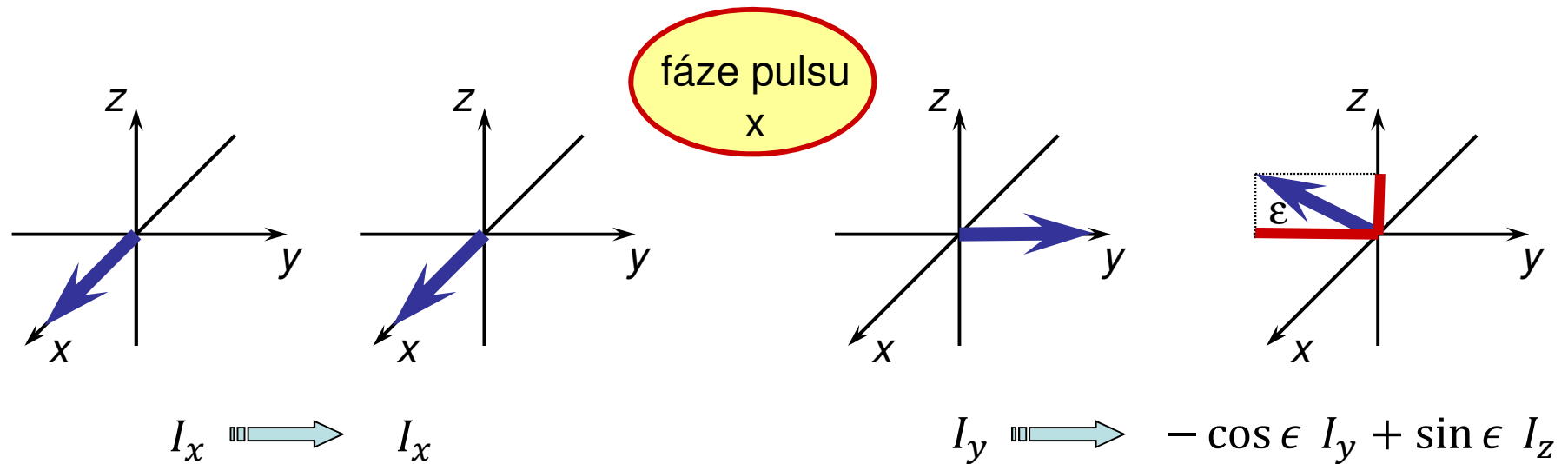
- špatná kalibrace pulsu
- off-resonance efekty

$$\phi = x, y, -x, -y$$

$$\phi_{\text{rec}} = x, -x, x, -x$$



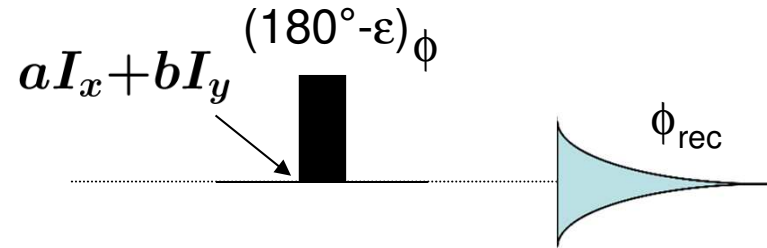
uvažujme chybný puls  $180^\circ - \epsilon$



# Fázové cykly

EXORCYCLE

• špatná kalibrace pulsu



fáze pulsu

fáze přijímače

x	$I_x$	$-\cos \epsilon I_y + \sin \epsilon I_z$	x	<i>přičíst</i>
y	$-\cos \epsilon I_x - \sin \epsilon I_z$	$I_y$	-x	<i>odečíst</i>
-x	$I_x$	$-\cos \epsilon I_y - \sin \epsilon I_z$	x	<i>přičíst</i>
-y	$-\cos \epsilon I_x + \sin \epsilon I_z$	$I_y$	-x	<i>odečíst</i>

Celkem

$$2(1 + \cos \epsilon) I_x$$

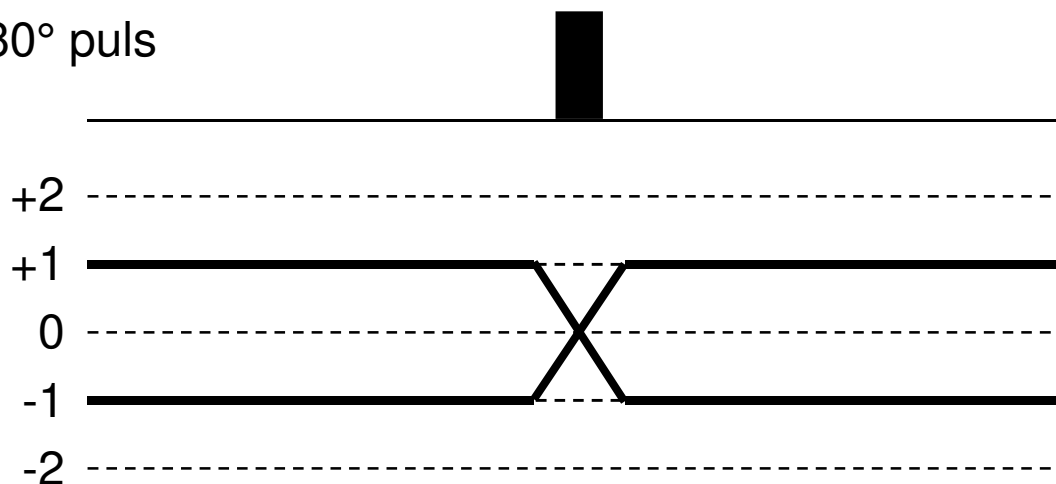
$$-2(1 + \cos \epsilon) I_y$$

# Coherence transfer pathways

Refokusační 180° puls

Řád  
koherence

$p$



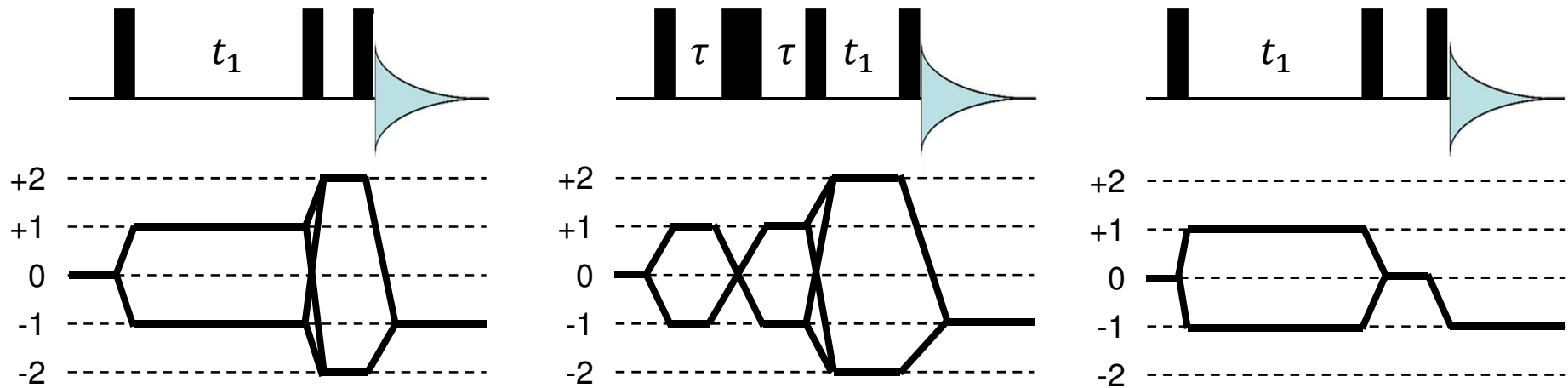
$$I_+ = I_x + iI_y$$

$$I_- = I_x - iI_y$$

$$\Delta p = \pm 2$$

Obecně RF puls může generovat libovolnou změnu koherence

# Coherence transfer pathways



DQF COSY

DQ spectroscopy

NOESY

Start  $p = 0$

End  $p = -1$

Selection of CTP



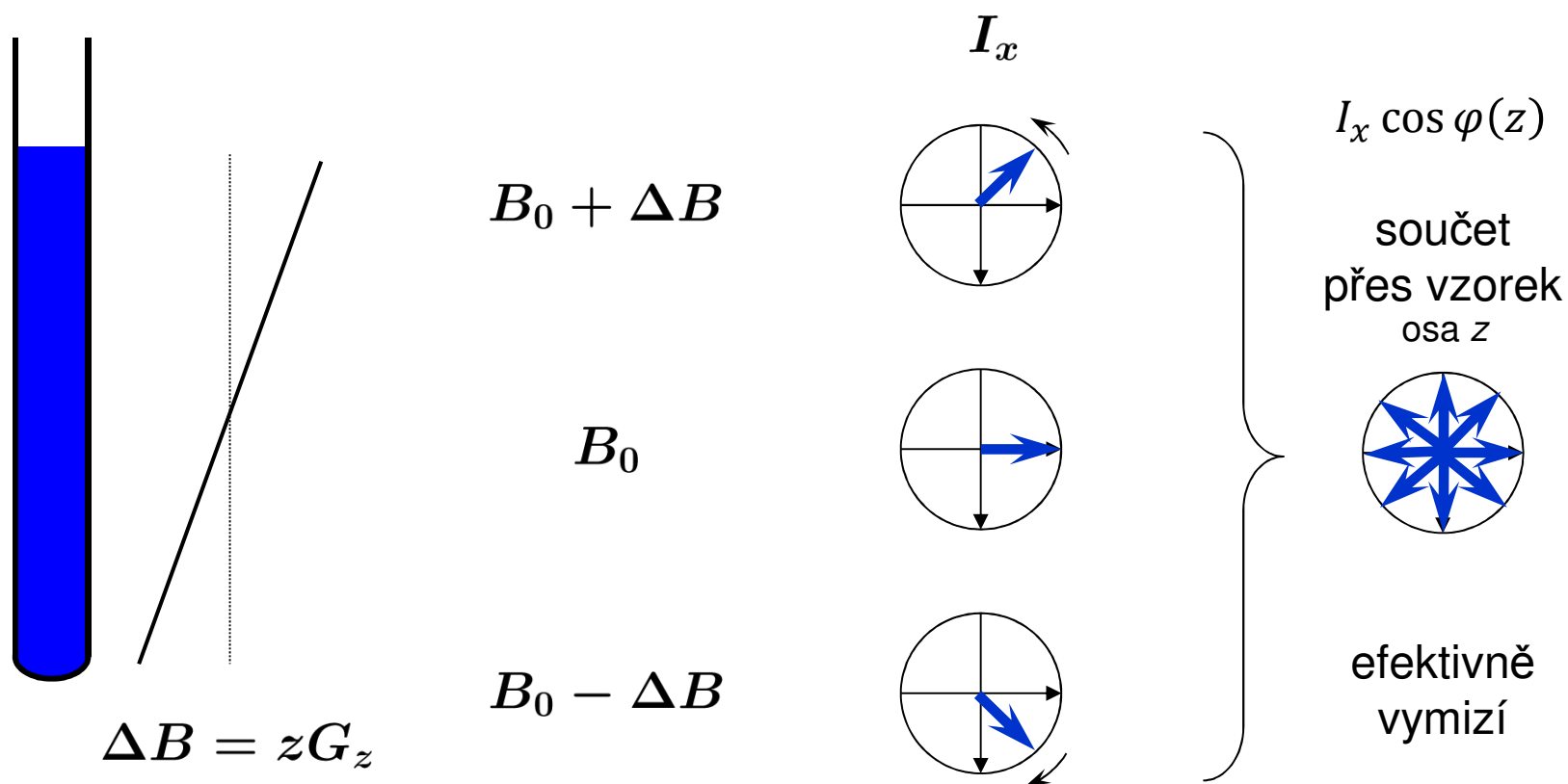
Phase cycle

# Gradientsy magnetického pole

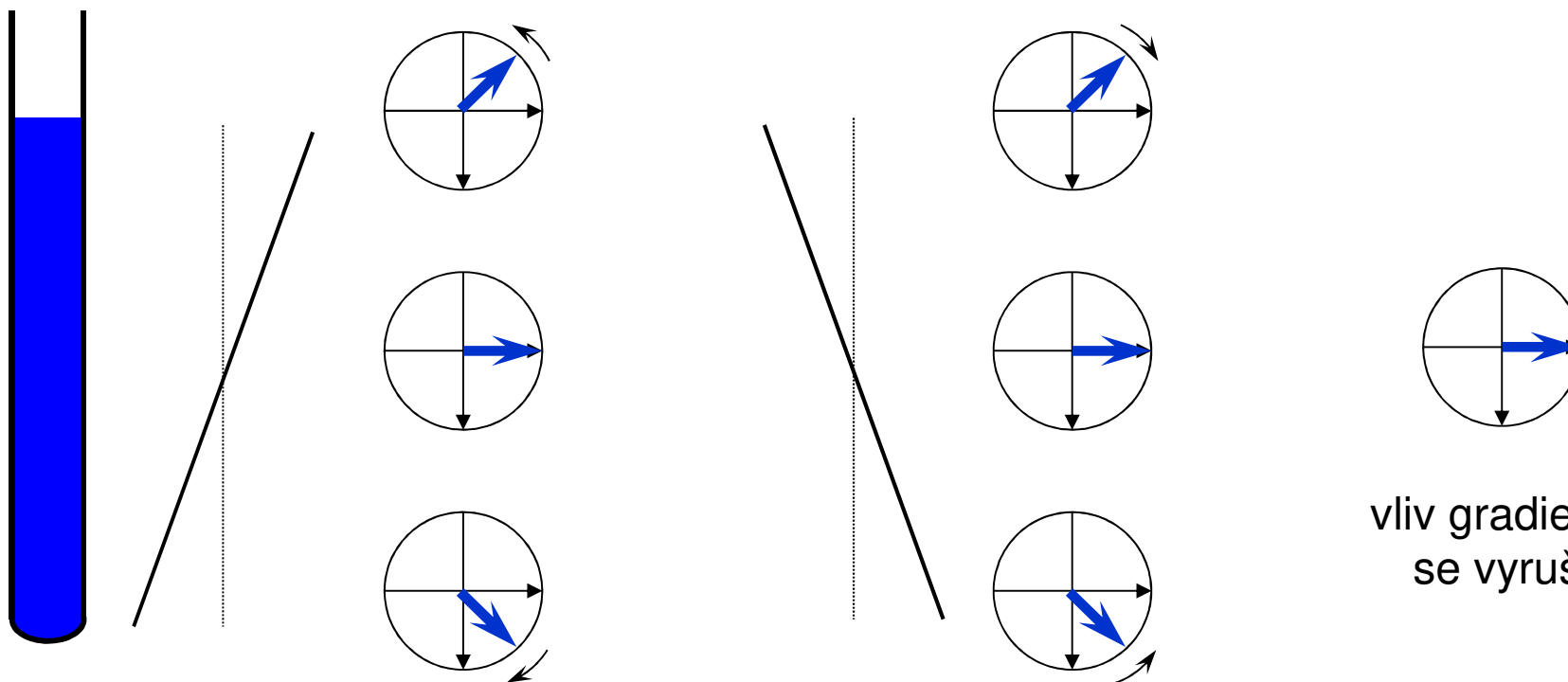
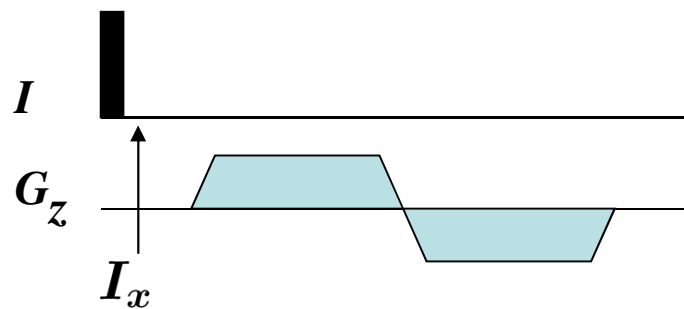
## Využití:

- odstranění nežádoucích koherencí
- náhrada a zkrácení fázových cyklů
- měření translační difuze
- ...

*dodatečné magnetické pole  
lineárně měnící v ose z*

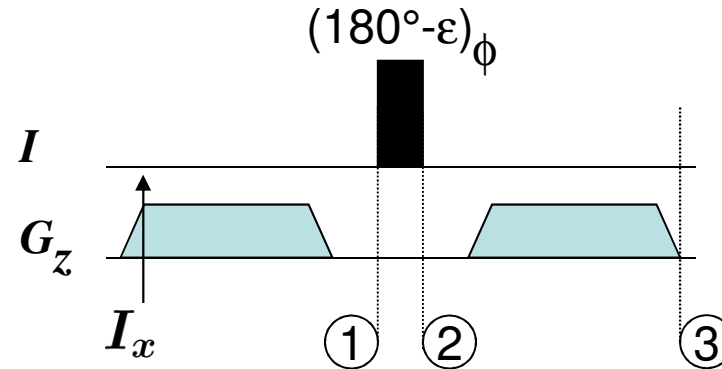


# Gradientní echo



vliv gradientů  
se vyruší

# Využití gradientů ve spinové echu



náhrada  
EXORCYCLE

$$\textcircled{1} I_x \cos \varphi + I_y \sin \varphi \longrightarrow \textcircled{2} I_x \cos \varphi - \cos \epsilon \sin \varphi I_y + \sin \epsilon \sin \varphi I_z \longrightarrow$$

$$\textcircled{3} I_x \cos^2 \varphi + I_y \cos \varphi \sin \varphi - \cos \epsilon \sin \varphi \cos \varphi I_y + \cos \epsilon \sin^2 \varphi I_x + \sin \epsilon \sin \varphi I_z$$

$$= I_x (\cos^2 \varphi + \cos \epsilon \sin^2 \varphi) + I_y \cos \varphi \sin \varphi (1 - \cos \epsilon)$$

$$\frac{1}{2}$$

$$\frac{1}{2}$$

*efektivně  
vyrušeno*

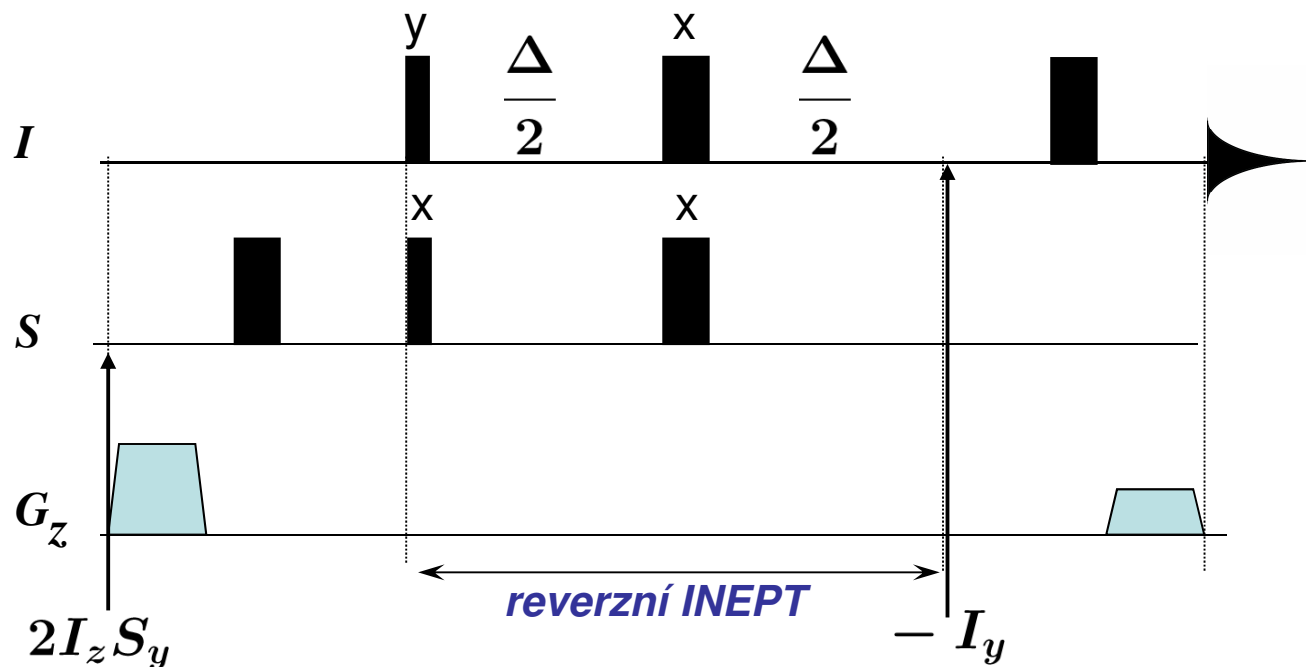
*efektivně  
vyrušeno*

$$\frac{1}{2} (1 + \cos \epsilon) I_x$$

stejný efekt jako EXORCYCLE,  
ale v **JEDINÉM** běhu



# Gradients a přenos koherence



koherence na spinu  $S$   
získá fázi  $\gamma_S \Delta B$

koherence na spinu  $I$   
získá fázi  $-\gamma_I \Delta B'$

podmínka refokusace  $\frac{\Delta B}{\Delta B'} = \frac{\gamma_I}{\gamma_S}$

$^1\text{H} / ^{13}\text{C}$	4 / 1
$^1\text{H} / ^{15}\text{N}$	10 / 1