

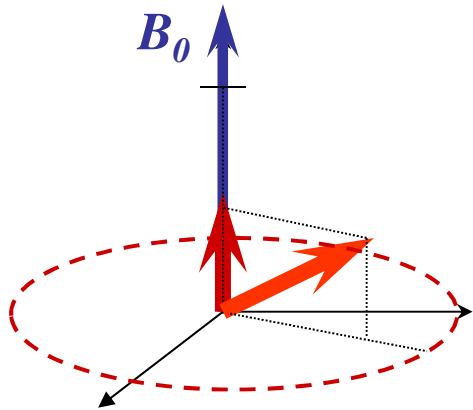
NMR relaxace

principy a základní projevy

Relaxační časy

Návrat to rovnovážného stavu

T_1 podélná (spin-mřížková)

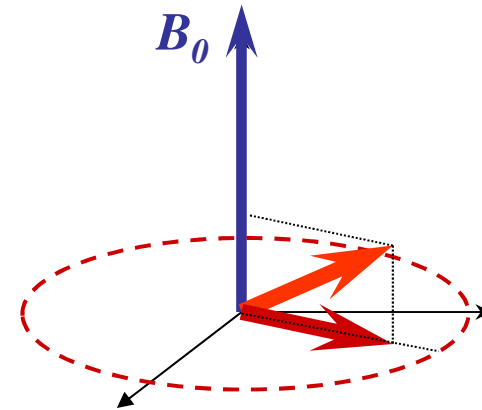


obnovení **z**-ové složky

změna energie

↳ *prodleva mezi měřeními*

T_2 příčná (spin-spinová)



vymizení **x,y** složek

ztráta koherence

↳ *šířka čáry*

$$E = -\vec{\mu} \cdot \vec{B}$$

Příčina relaxace

interakce s okolím

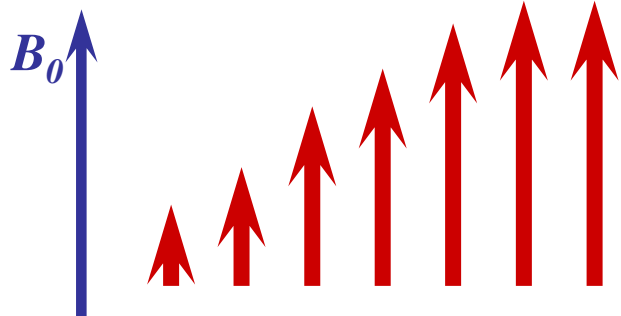
fluktuující lokální magnetické pole

$$B_{loc} = B_{\perp} + B_{\parallel}$$

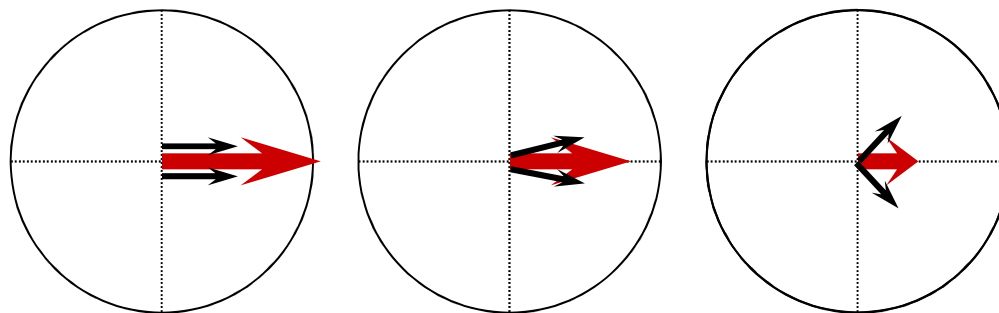
*přímá dipól-dipólová interakce
anizotropie chemického stínění*

přeskoky mezi E hladinami

různé Larmorovy frekvence



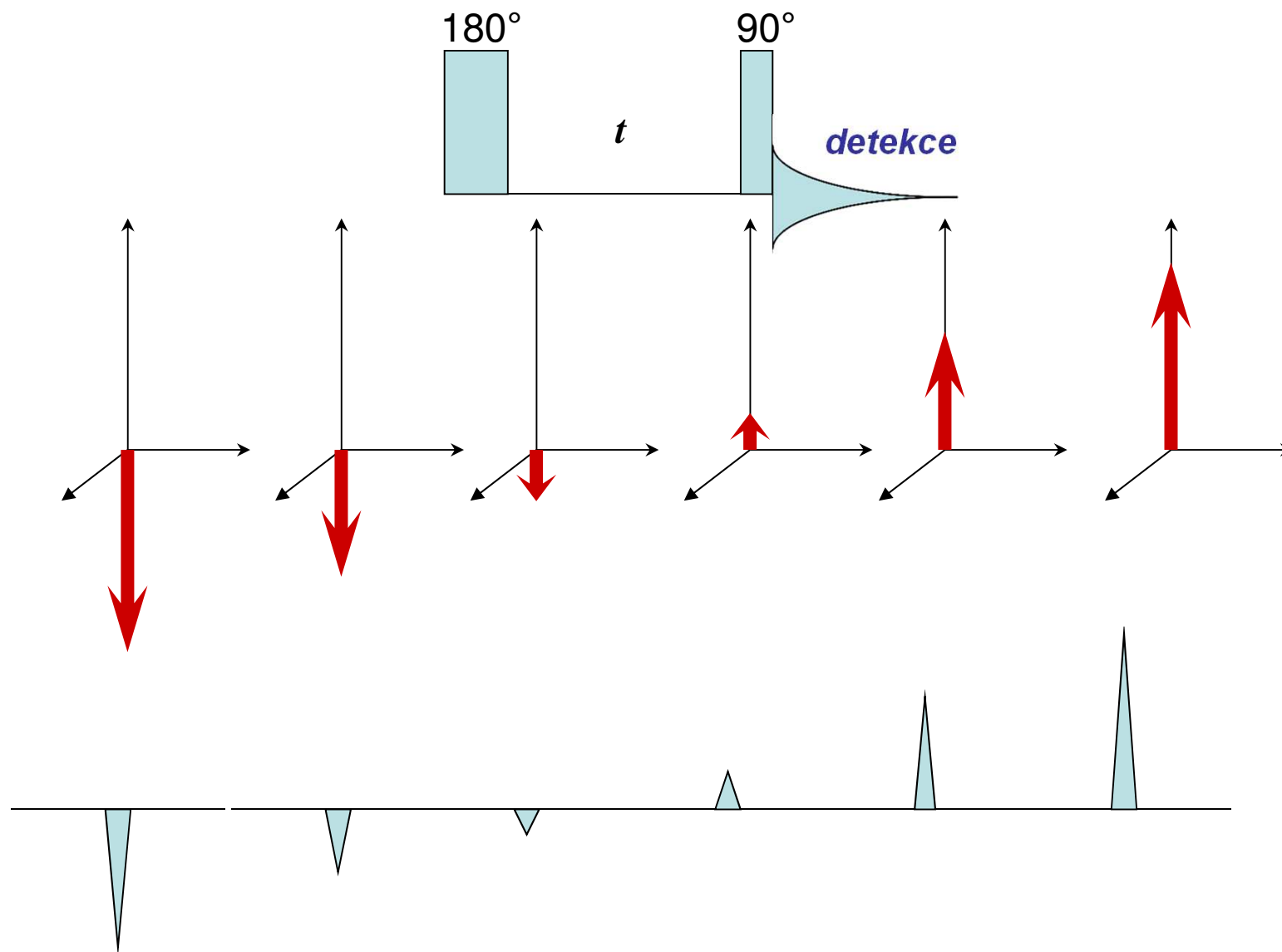
obnovení z -ové složky



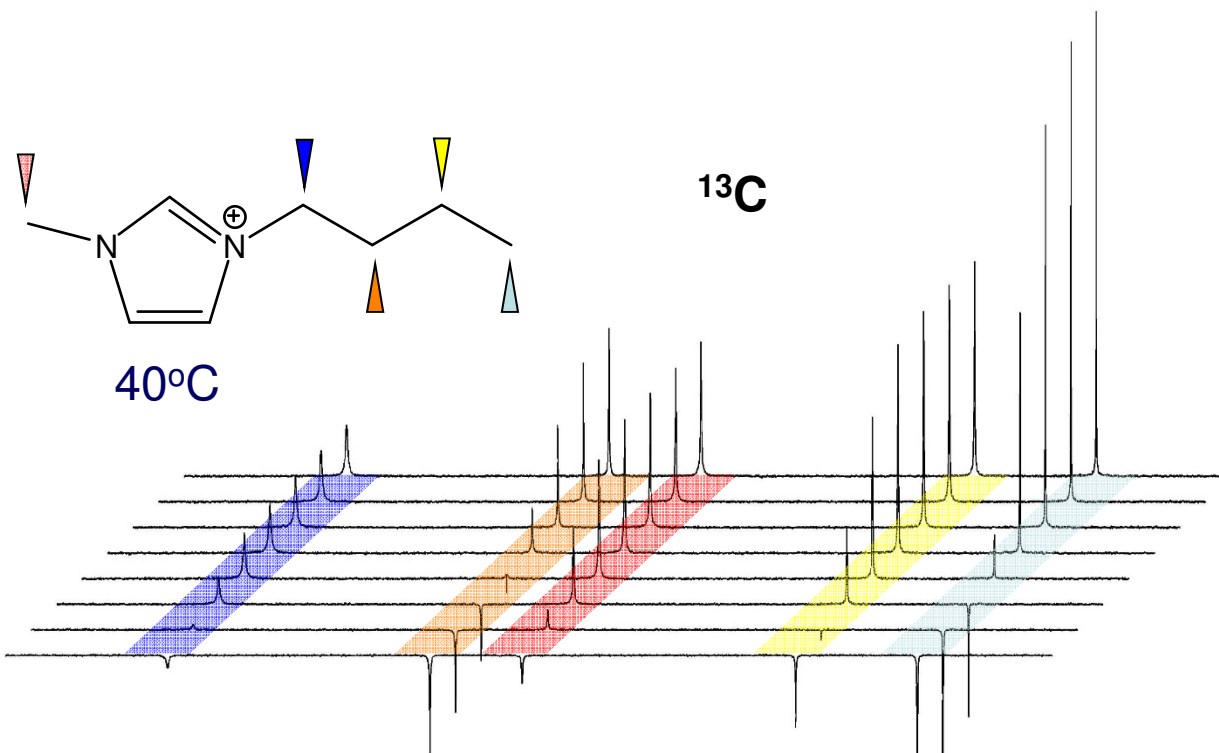
vymizení x, y složek

Měření T_1

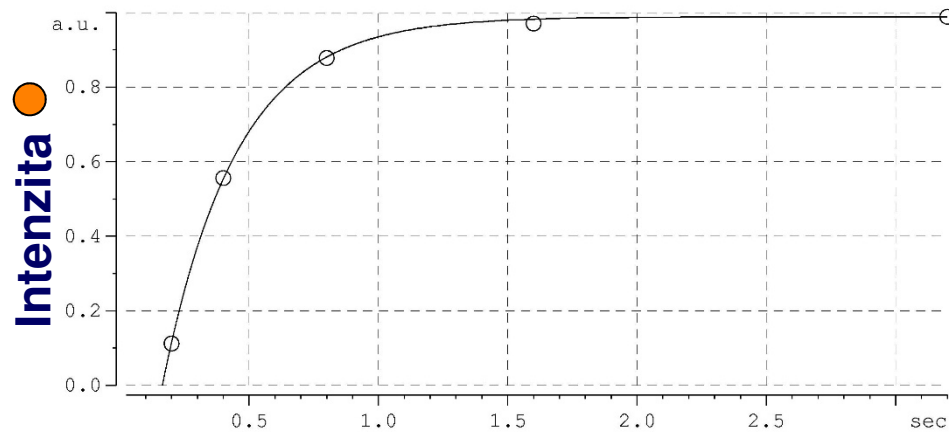
Inversion recovery



Měření T_1 – příklad



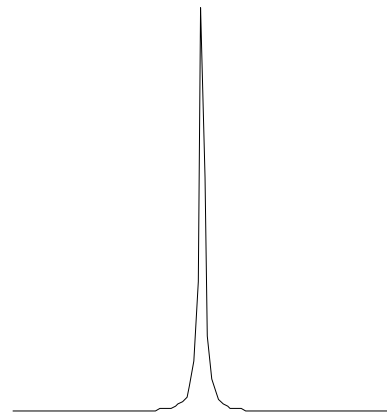
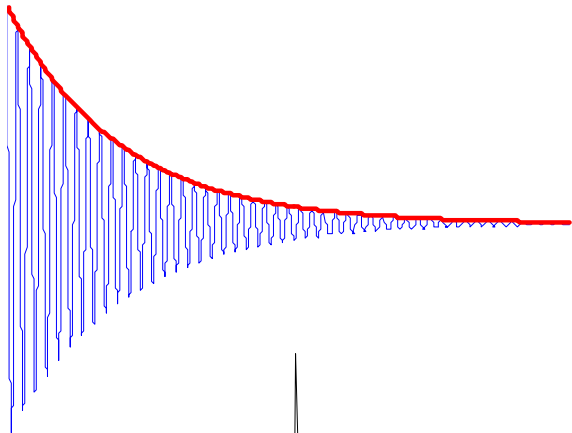
$$t_{D0} = T_1 \ln 2$$



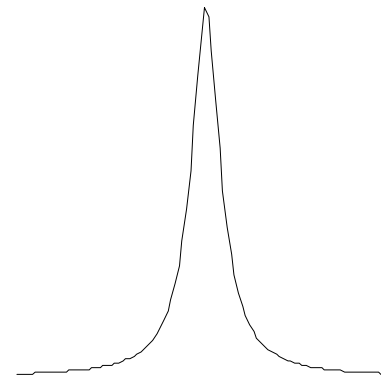
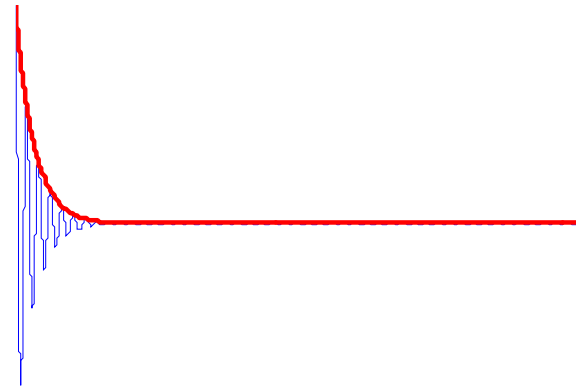
$$I(t) = I_{\infty} * (1 - 2 * e^{-t/T_1})$$

Tvar signálu a T_2

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



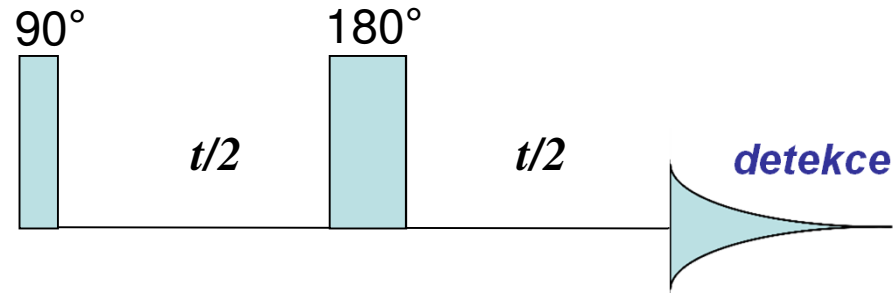
dlouhá $T_2 \Rightarrow$ úzký pík



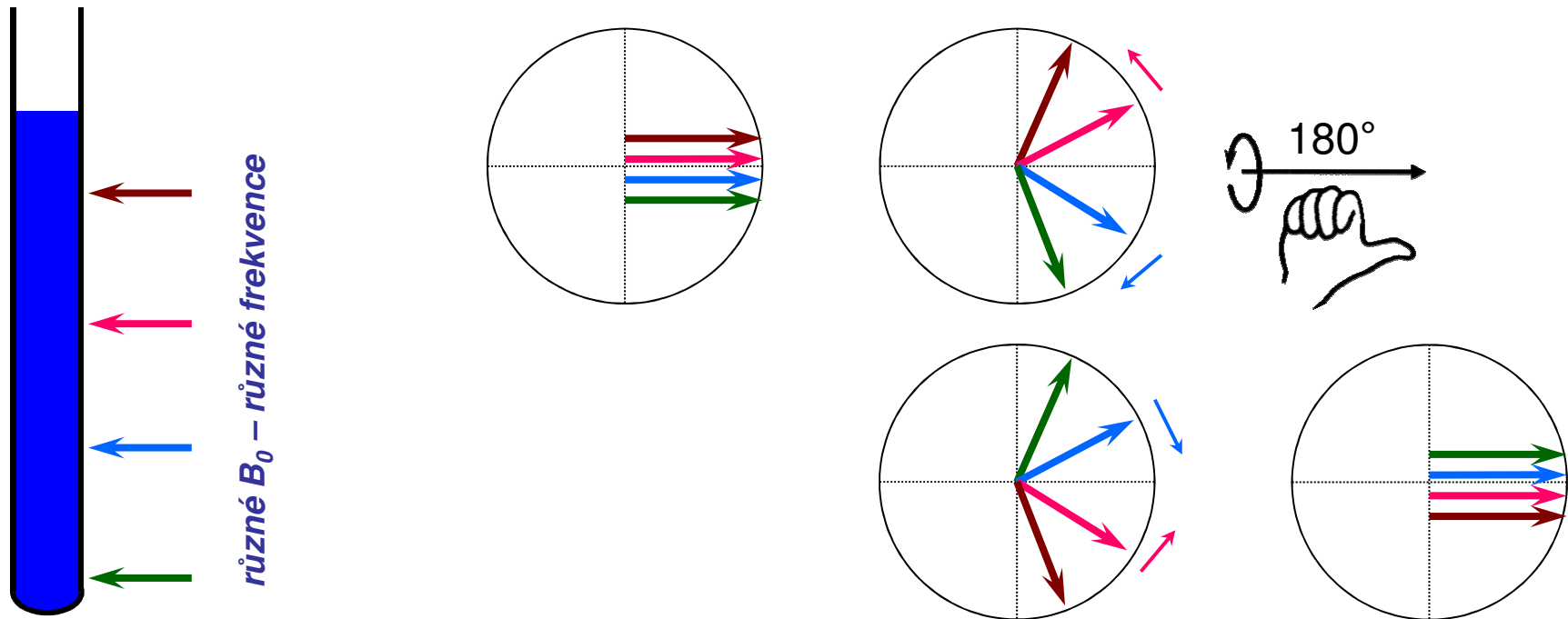
krátká $T_2 \Rightarrow$ široký pík

Měření T_2

Spinové echo

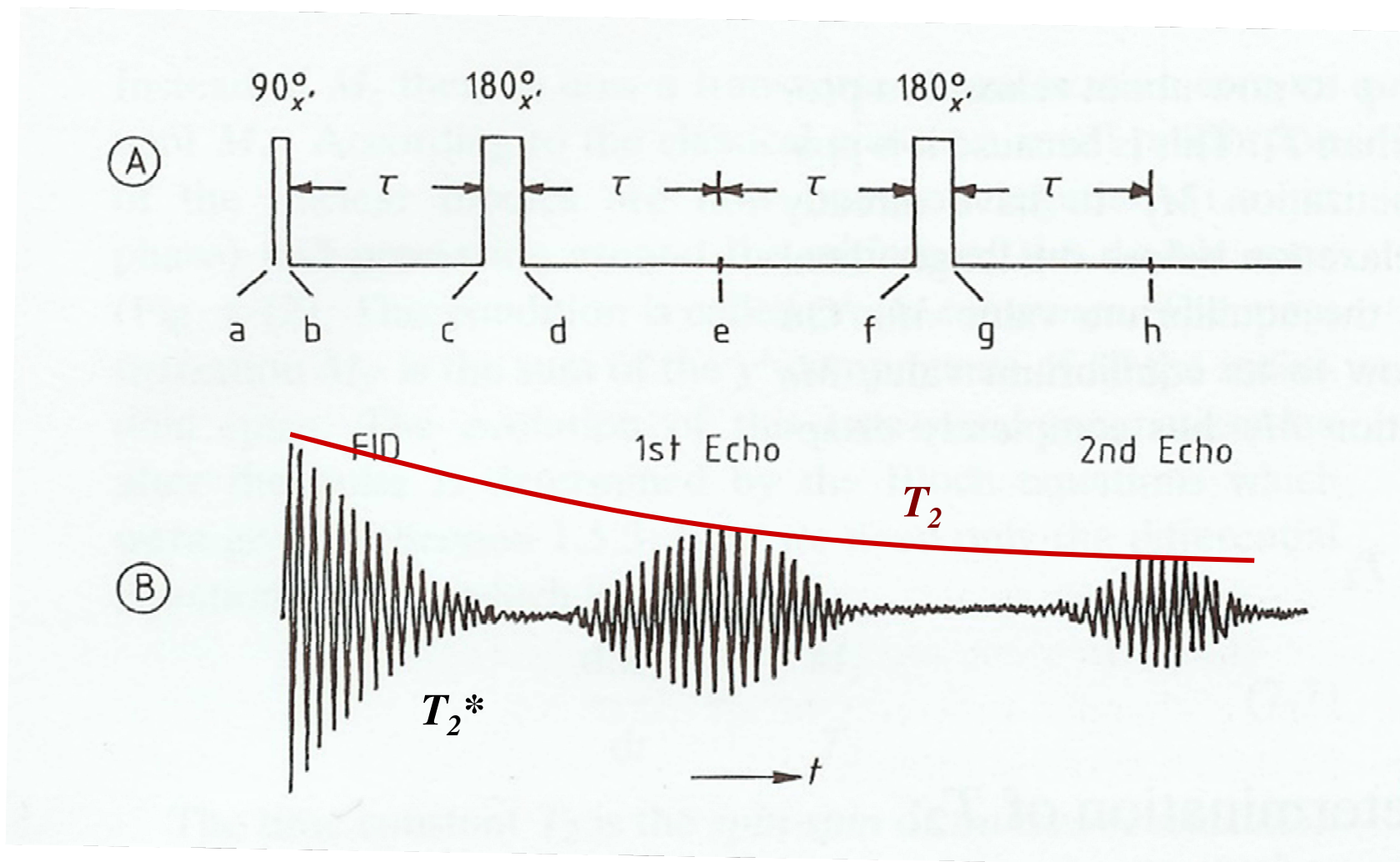


očistí pokles signálu od vlivu nehomogenit statického magnetického pole

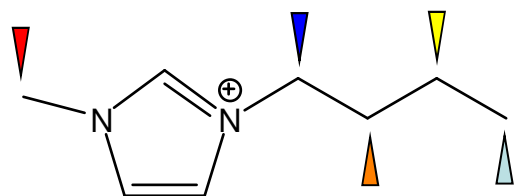


Měření T_2

Spinové echo

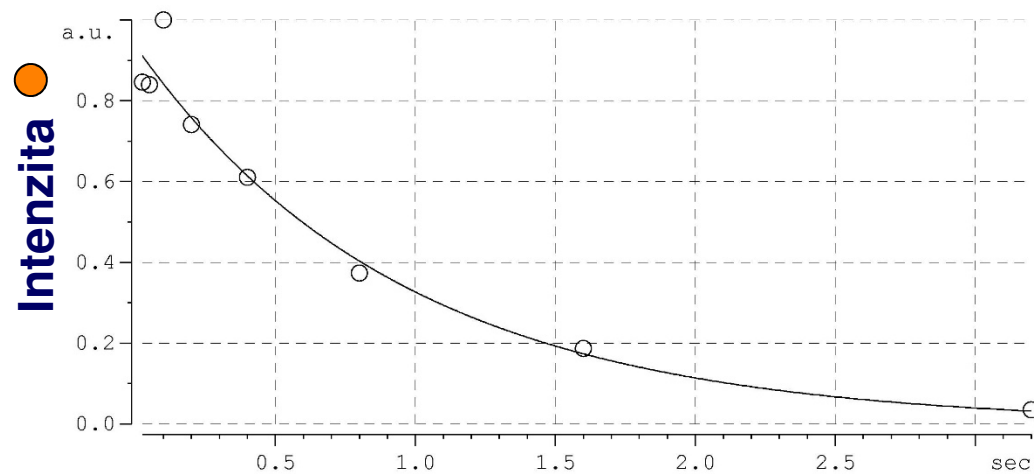
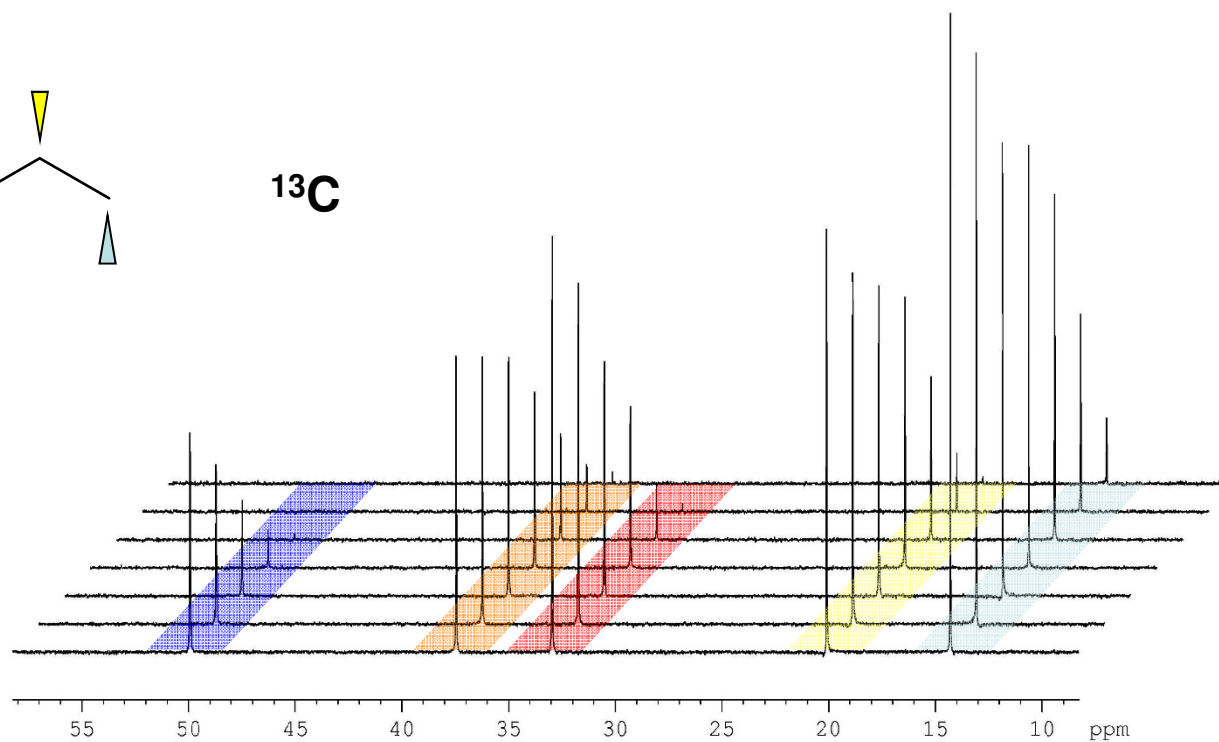


Měření T_2 – příklad



90°C

^{13}C



$$I(t) = I_0 * e^{-t / T_2}$$

Interpretace NMR relaxací

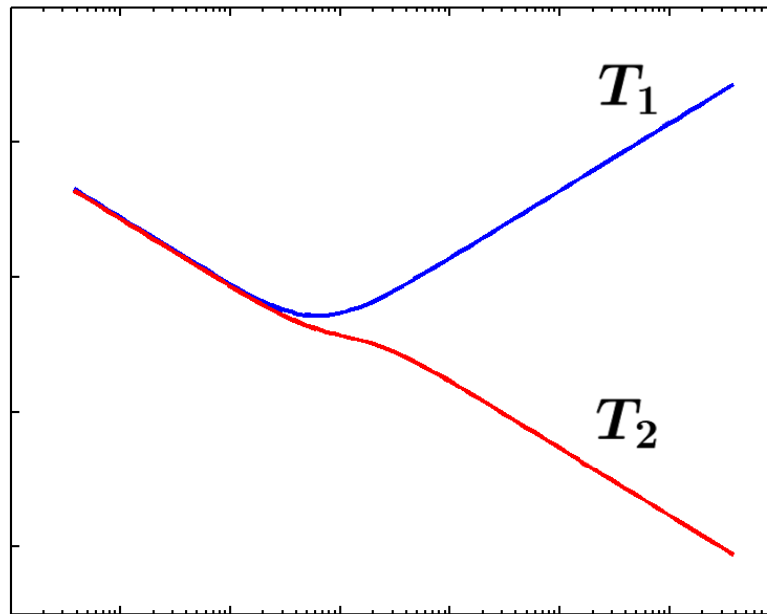
*přímá dipól-dipólová interakce
anizotropie chemického stínění*

+

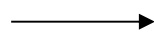
pohyb molekul
nebo jejich částí

=

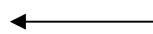
fluktuující lokální
magnetické pole
a relaxace



*rychlé
malé
vysoké*

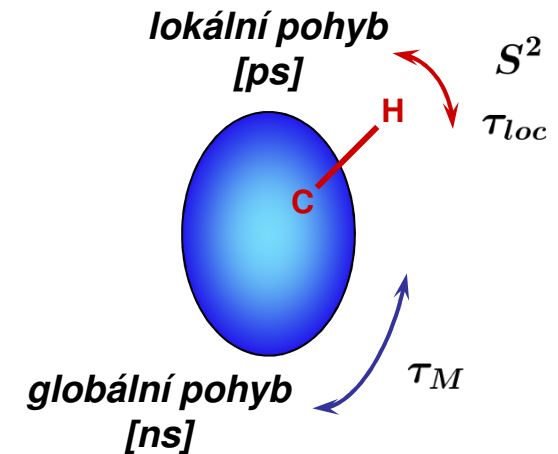


*pohyby
molekuly
teploty*



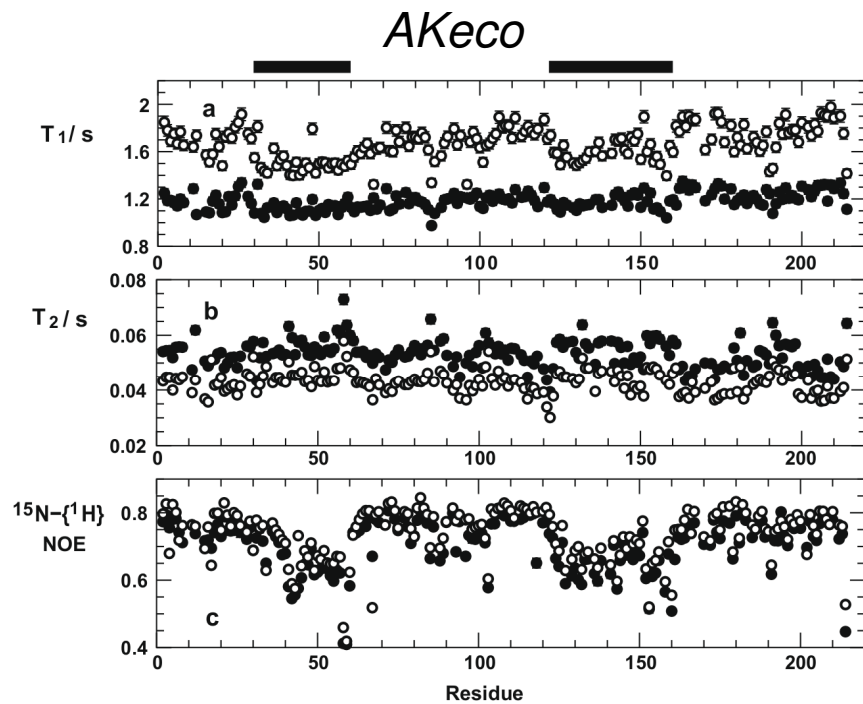
*pomalé
velké
nízké*

„model-free“ analýza
(Lipari-Szabó)



Využití relaxačních vlastností

Dynamika – flexibilita proteinové páteře



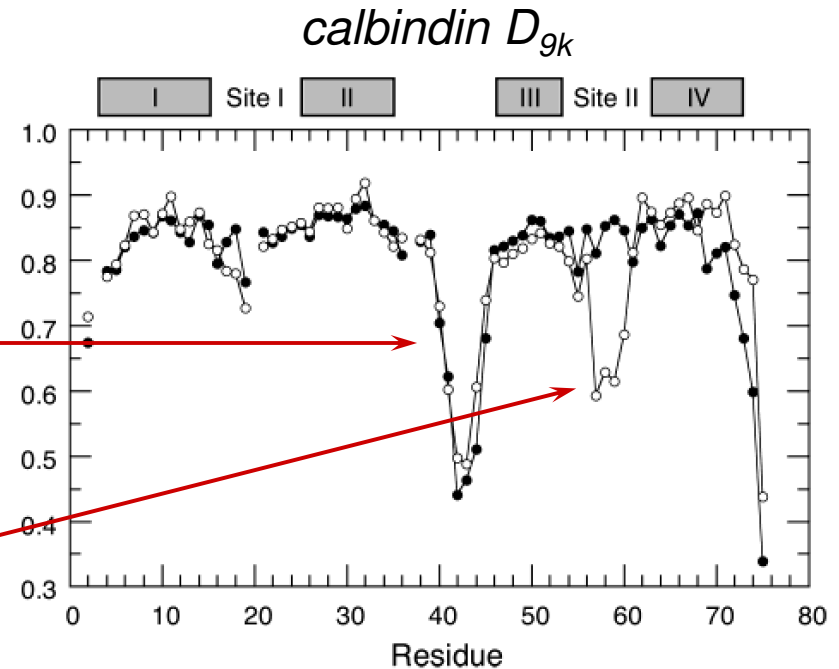
flexibilní část
(není pevná struktura)

vazebné místo pro Ca^{2+}
(stane se rigidní při vazbě vápníku)

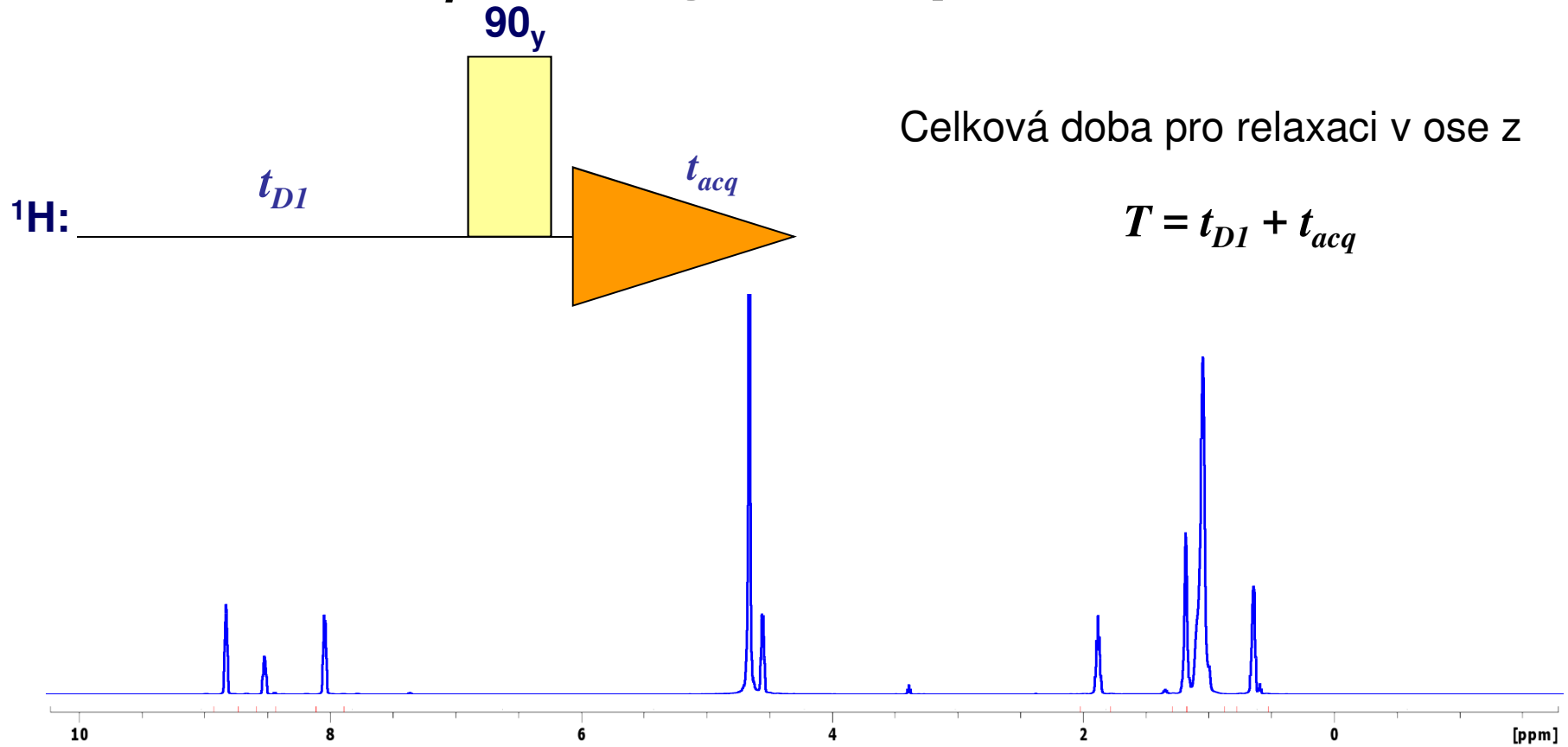
relaxace páteřních ^{15}N

sada HSQC experimentů
vyhodnocování intenzit

optimálně měřit ve více magnetických polích



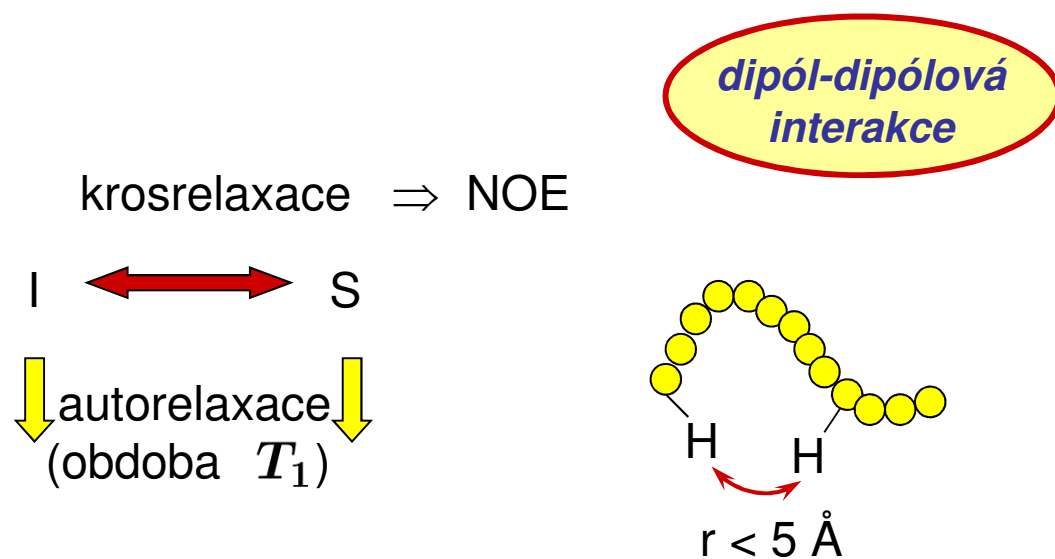
T_1 a integrace spektra



	2.17 s	3.88 s	3.30 s	0.93 s	0.85 s	0.80 s	0.98 s	1.69 s	T_1
3 s	1.80	0.65	1.44	2.31	2.34	4.7	18.36	3.00	
10 s	1.99	0.93	1.91	2.01	2.01	4.01	16.04	3.00	
30 s	2.00	1.00	2.00	2.00	2.00	4.00	16.00	3.00	

Nukleární Overhauserův efekt

Relaxace vícejaderných systémů je většinou složitě provázaná

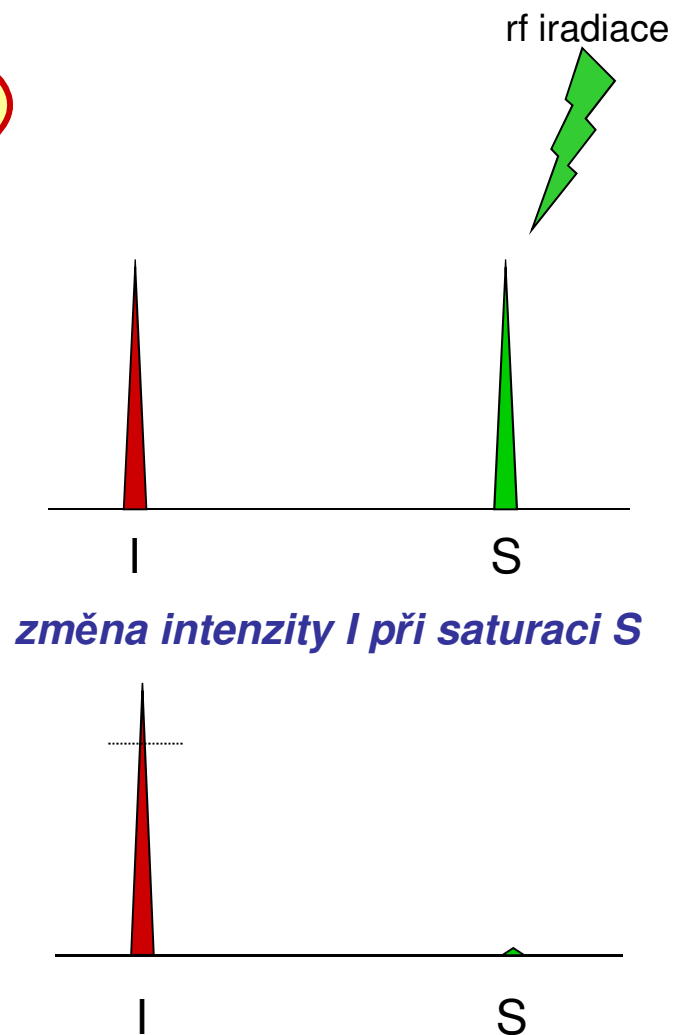


Homonukleární NOE

- *ovlivnění intenzity až o 50%*

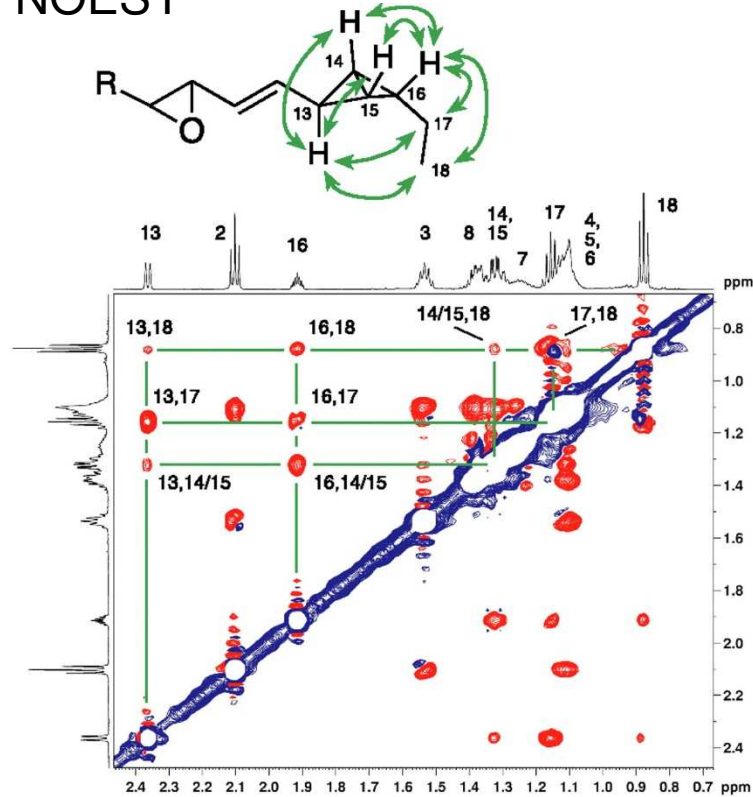
Heteronukleární NOE

- *navýšení intenzity signálu uhlíků saturací vodíků až o 199%*

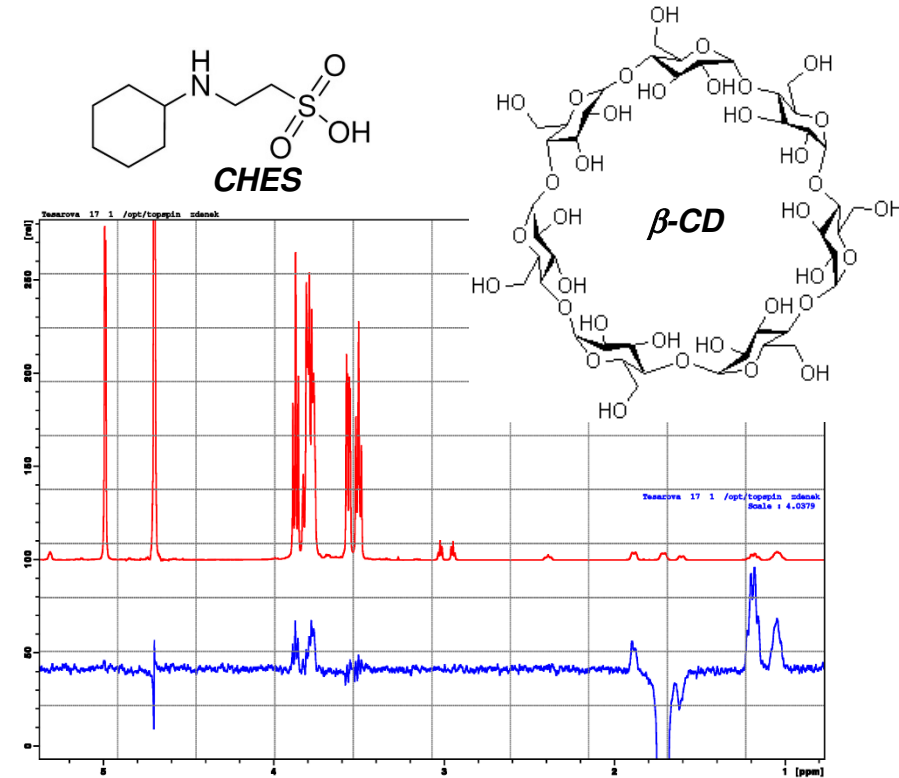


Nukleární Overhauserův efekt

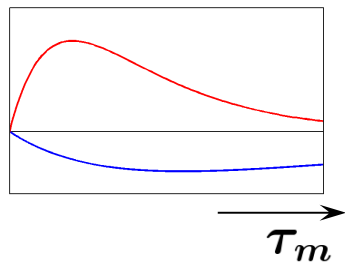
NOESY



Selektivní NOE



dynamika intenzity krospektru



*velké
molekuly*

*malé
molekuly*

$$\sigma_{IS} \propto \frac{1}{r^6}$$

*• základ řešení prostorové
struktury*