Relaxation

در لحظه‌ای که پالس قطع می‌شود بردار مغناطیس شدگی M_0 از موقعیت تعادلی خود به میزان زاویه θ منحرف می‌شود

M_0 مانند اسپین های مجزا با فرکانس لارمور حول محور z در حرکت

هدف بالبر آن در هر لحظه در سیستم مختصات ثابت بوسیله سه مولفه M_x ، M_y و M_z مشخص می‌شود این مولفه ها با زمان (t) تغییر می‌کنند.

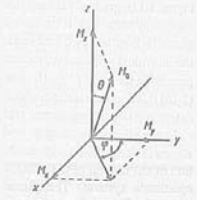


Figure 1-13.
The macroscopic magnetization vector M_0, after being turned from its equilibrium orientation through an angle θ by applying a pulse, now precesses with the Larmor frequency ν_L. At the instant t it has the coordinates M_x, M_y and M_z in the stationary coordinate system.

حالا سیستم اسپینی می‌تواند از طریق آسایش (Relaxation) به حالت تعادلی خود برگردد.

M_z شروع به برگشت به مقدار اولیه M_0 میکند و M_x و M_y به صفر نزدیک میشوند

آنالیز ریاضی حرکت پیچیده بردار مغناطیس شدگی در حضور یک میدان رادیو فرکانس و آسایش بعدی توسط F. Bloch انجام شد

Bloch فرض کرد که فرایند های آسایش مرتبه اول first-order باشند و بتوان آنها را بوسیله زمانهای آسایش مشابه T_1 و T_2 توصیف نمود.

با در نظر گرفتن سیستم متفقات چرخان که با فرکانس لارمور می‌چرخد معادلات مربوط ساده می‌شود

در سه قسمتی که پالس قطع نشود ($B_1 = 0$) معادلات Bloch برای آرایش در سیستم متفقات چرخان به صورت زیر خواهند بود

$$\frac{dM_z}{dt} = -\frac{M_z - M_0}{T_1} \qquad (1\text{-}15)$$

Spin-lattice or longitudinal relaxation time

Spin-Spin or transverse relaxation time

$$\frac{dM_{x'}}{dt} = -\frac{M_{x'}}{T_2} \quad \text{and} \quad \frac{dM_{y'}}{dt} = -\frac{M_{y'}}{T_2} \qquad (1\text{-}16)$$

T_1^{-1} و T_2^{-1} مرتبا با ثابت های سرعت دو فرایند آسایش هستند

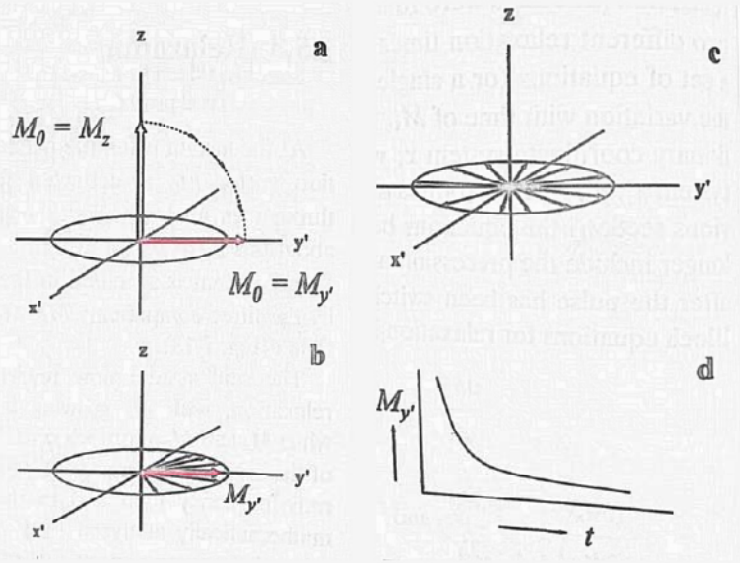


Figure 1-14.
Transverse or spin-spin relaxation. A $90^\circ_{x'}$ pulse turns M_0 into the y'-direction (a), then the bunched precessing nuclear dipoles gradually fan out due to spin-spin relaxation (b and c). Diagram d shows the exponential decay of the transverse magnetization component $M_{y'}$.

The Time and Frequency Domains
The Fourier Transformation

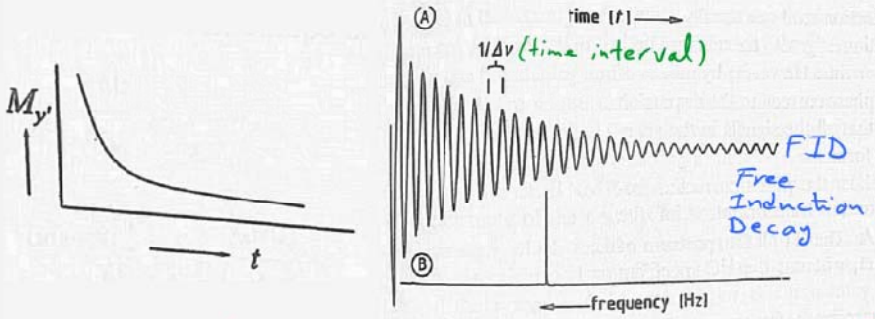
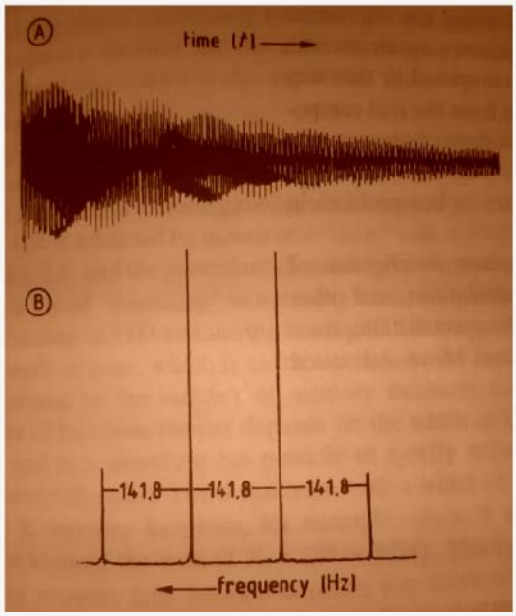


Figure 1-15.
90 MHz ^{1}H NMR spectrum of methyl iodide CH_3I (1); one pulse, spectral width 1200 Hz, 8 *K* data points, acquisition time 0.8 s. A: time domain spectrum (FID); the generator frequency is almost exactly equal to the resonance frequency of the sample; B: frequency domain spectrum obtained by Fourier transformation of A.

CH_3I



$^{13}CH_3OH$

Figure 1-16.
22.63 MHz ^{13}C NMR spectrum of methanol $^{13}CH_3OH$ (2); solvent: D_2O, 17 pulses, spectral width 1000 Hz, 8 *K* data points. A: Time domain spectrum (FID); B: frequency domain spectrum obtained by Fourier transformation of A. This consists of a quartet, as the ^{13}C nucleus is coupled to the three protons of the methyl group.

Fourier Transform (FT)

$$g(\omega) = \int_{-\infty}^{+\infty} f(t) e^{-i\omega t} dt \qquad (1\text{-}17)$$

$g(\omega)$: تابع زمانی

$f(t)$: تابع زمانی

Complex function { real part (Re) ; imaginary part (Im) }

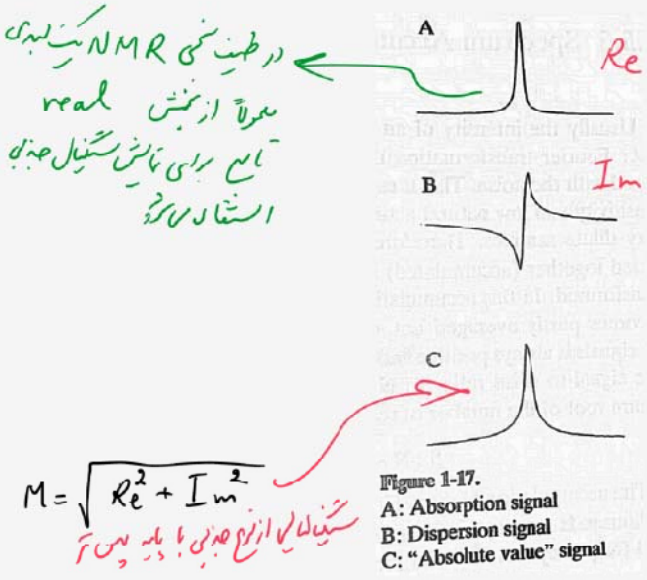


Figure 1-17.
A: Absorption signal
B: Dispersion signal
C: "Absolute value" signal

در طیف سنجی NMR یک لبه‌ی معمولاً از بخش real تابع برای نمایش سیگنال جذبی استفاده می‌کرد

$M = \sqrt{Re^2 + Im^2}$

سیگنال‌ها از نوع جذبی با پایه پهن تر

طیف را با حرکت از دو بخش imaginary و real تابع موزان نشان داد

از طریق عمل ریاضی تصحیح فاز بخش dispersion حذف می‌شود به‌طوری که سیگنال‌ها در طیف نهایی به‌صورت جذبی هستند

در طیف سنجی NMR دو بعدی مثلاً در طیف COSY مقادیر مطلق سیگنال‌ها استفاده می‌شود "Magnitudes spectrum" M

Spectrum Accumulation

معمولاً شدت یک FID به ویژه در مورد هسته هایی با فراوانی طبیعی کم مثل ^{13}C یا ^{15}N در حدی است که پس از تبدیل فوریه سیگنال بسیار ضعیف (در حد نویز) ایجاد می‌کند

در مورد نمونه های حل شده به صورت بسیار دقیق نیز این مشکل وجود دارد

پس بایستی FID های تعداد زیادی پالس را در بسامد کامپیوتر با هم تجمیع کرد و سپس تبدیل فوریه را انجام داد

به این ترتیب نویز ها که تصادفی هستند همگی را حذف کرده و سیگنال ها یکدیگر را تقویت می‌کنند چون سیگنال همواره مثبت است

Signal-to-noise ratio

$$S:N \sim \sqrt{NS}$$

N → number of scans

تجمیع روی تعداد زیادی FID به زمان طولانی نیاز دارد و لازم است که داده های FIDها در حافظه شخصی رایانه ذخیره شود

هرگونه تغییر (شامل تغییرات) موجب پهن شدن خطوط و کاهش حساسیت ($S:N$) می‌شود

واحدی که مسئول پایداری میدان - فرکانس است ، lock unit نامیده میشود

این واحد یک کانال رادیو فرکانس مجزا را برای اندازه‌گیری رزونانس هسته دیگری به جز هسته مورد بررسی نگاری‌گیرد
که معمولاً رزونانس ^2H حلال دوتریوم دار است

بنابراین فرستنده‌ای برای تحریک رزونانس دوتریوم (بااستفاده از پالس) ، یک گیرنده و تقویت کننده
و یک دتکتور مورد نیاز است

اگر قدرت میدان مغناطیسی یا فرکانس تغییر کند ، شرط رزونانس لطمه دیده و موجب کاهش شدت سیگنال خواهد شد

lock unit با نگاه‌داری یک واحد تصحیح میدان لطمه اتوماتیک شرایط رزونانس را حفظ می‌کند

پس با پایدار نگه داشتن میدان - فرکانس برای حلال میتوان فرض کرد که شرایط پایداری مشابهی برای هسته های مربوطه‌ای حل شده نیز برقرار باشد

درصورت لزوم سیگنال lock را میتوان بررسی یا شیمیم شاهد کرد و این سیگنال میتواند برای بهینه سازی یکنواختی میدان مغناطیسی (به صورت دستی یا اتوماتیک) بکار برده شود

این کار بوسیله shim unit انجام میشود و این کار را
shimming میخوانند

acquisition time

زمان مورد نیاز برای ثبت FID و ذخیره آن به شکل دیجیتال

- به تعداد memory locations بستگی دارد
- و تعداد memory locations انتخاب شده به عرض طیف بستگی دارد

برای یک طیف با عرض 5000 Hz و حافظه 8K حدود یک ثانیه زمان برای ذخیره اطلاعات مورد نیاز است

$(1K = 2^{10} = 1024)$

این زمان کمترین زمان ممکن بین دو پالس نیست

در این زمان هیچ در ضمن ذخیره داده ها دیگر نیاز آماده نمی شود

به نحوی که بطور مستقیم می توان این پدیده را در اسیلوسکوپ دید

گاهی برای جدا کردن اثر حرکت مثل از آشکار کامل دو سیگنال متفاوت M_2 - متفاوت از M_0 پالس بعدی استفاده می شود. در این صورت متفاوتی از مولفه های M_x' و M_y' از پالس قبلی در جهت z وجود دارد. برای رفع این مشکل از روش pulsed field gradients استفاده می شود

از آنجا که به خاطر آشکار شدن سیگنال شناسب با زمان کاهش می یابد در انتهای acquisition نسبت نویز بیشتر است