

7-Relaxation

در کرب به NMR تبادل حرارتی سیستم اسپین برسد را در فرکانس اعمال شده در فرکانس
رزونانس مغناطیس برآورد

این کار:

- ثبت حال جهت را تغییر میدهد
- سرج ظاهر شدن رزونانس مای عمودی (M_y و M_x)
میدان سنخاطی برآورد
- در اثر آسایش سیستم در برابر به حالت تبادل اولیه برآورد

• آسایش در جهت میدان اعمال شده: T_1

spin-lattice
or
longitudinal relaxation time

• آسایش در جهت عمود بر میدان اعمال شده: T_2

Spin-Spin
or
transverse relaxation time

بر خلاف حالت‌های برگشتی الکتریکی، ارتعاشی،
آرایش سیستم هسته‌ای بسیار آهسته است

به ویژه در مواردی که اسپین هسته‌ای (I) برابر $\frac{1}{2}$ است.

برای پودرنا در شرایط nmr high resolution، زمانهای T_1 در
مرتبه‌های ثانیه هستند در شرایط انتقالی کند آنها را زیاده‌تر تأثیر قرار می‌دهد

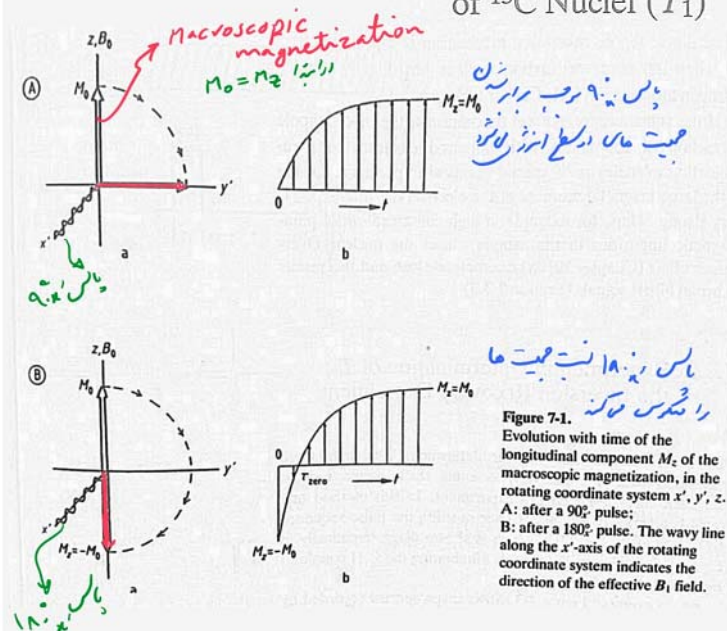
- مقادیر T_1 برای پودرنا در اغلب اوقات اندازه‌گیری می‌شود
- طیف $^1H NMR$ پیچیده است

- در مورد هسته ^{13}C سرعت ستفاده با 1H دیر دارد

- مقادیر T_1 از چندین ثانیه در مولکول‌های بزرگ تا چند صد ثانیه در مولکول‌های کوچک
تغییرات

- به خاطر این تفاوت زیاد، T_1 برای هسته ^{13}C به میزان کمی پادانتر
طیفی اضافی در آن اهمیت است.

7.2 Spin-Lattice Relaxation of ^{13}C Nuclei (T_1)



Felix Bloch

$$\frac{dM_z}{dt} = -\frac{M_z - M_0}{T_1}$$

T_1^{-1} = rate constant
of the
relaxation

first-order process

• آرایش اسپین شبکه همواره با تغییر در انرژی سیستم اسپین همراه است زیرا انرژی جذب شده از پالس
باعث درجابه پالس داده شود

• این انرژی به ممای که lattice نامیده شد منتقل شد در نتیجه انرژی گرایی انرژی ممای

در اینجا شبکه به معنی سرنخ که ممای به آن در ممول رفته در این طرف است

تأثیرات متغی درون مرکز دبی مرکز مغزی در آرایش اسپین شبکه ^{13}C مرکز دانه شده

• dipole - dipole (DD) or simply "dipolar" relaxation → مرکز دانه شده

- spin-rotation (SR) relaxation
- relaxation due to chemical shift anisotropy (CSA)
- relaxation due to scalar coupling (SC)
- electric quadrupolar (EQ) relaxation
- relaxation due to interactions with unpaired electrons in paramagnetic compounds.

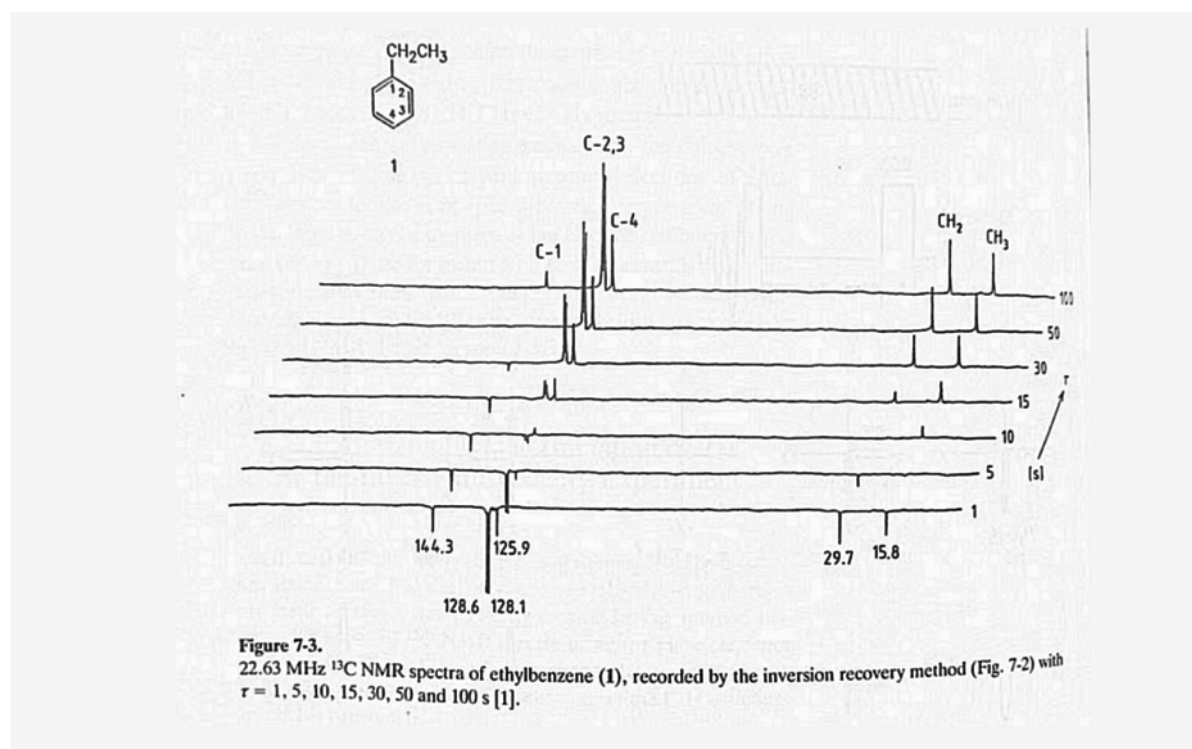
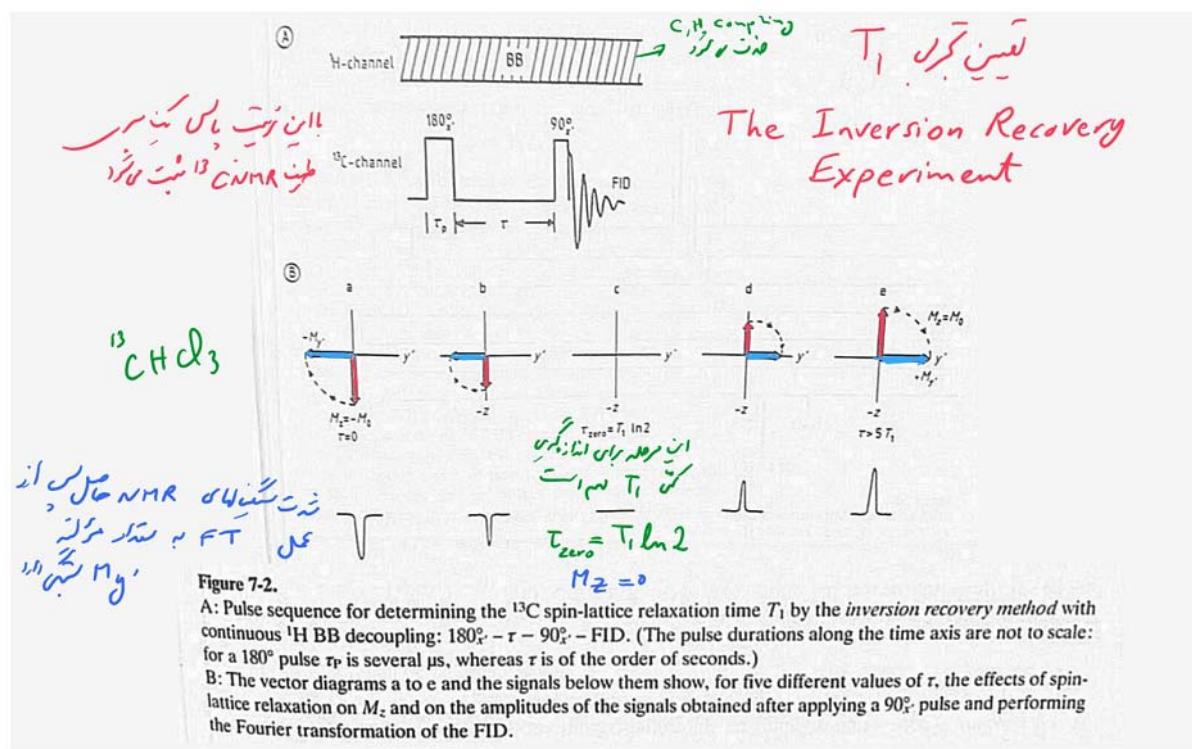
$$T_1^{-1} \propto \tau_c$$

The faster a molecule moves

The greater is T_1

τ_c = Correlation time

به تپش در جهت یاب هم با تپش مرکز
مرکز (آپسید ارتعاش فرقی با استال استوار)



$$\frac{dM_z}{dt} = -\frac{M_z - M_0}{T_1} \quad \text{با انتگرال گیری ساده بالا:} \quad (7-2)$$

constant شدت آن به طاقه انتقالی بستگی دارد

$$M_0 - M_z = A e^{-t/T_1}$$

Magnetization in the z-direction
at the time $t = \tau$

در لحظه $\tau = 0$ ؛ $M_z = -M_0$ در نتیجه $A = 2M_0$

در نتیجه ساده $\tau = 0$ به صورت زیر تبدیل می شود:

$$M_0 - M_z = 2M_0 e^{-t/T_1} \quad (7-3)$$

با یک یک گرفتن از طرف ساده بالا داریم:

$$\ln(M_0 - M_z) = \ln 2M_0 - \frac{t}{T_1} \quad (7-4)$$

در هر دو طرف ضابطه شدت M ، شدت سیگنال I را قرار می دهیم:

$$\ln(I_0 - I_z) = \ln 2I_0 - \frac{t}{T_1} \quad (7-5)$$

شدت $t = \tau$
همانگونه که شدت سیگنال قابل اندازه گیری

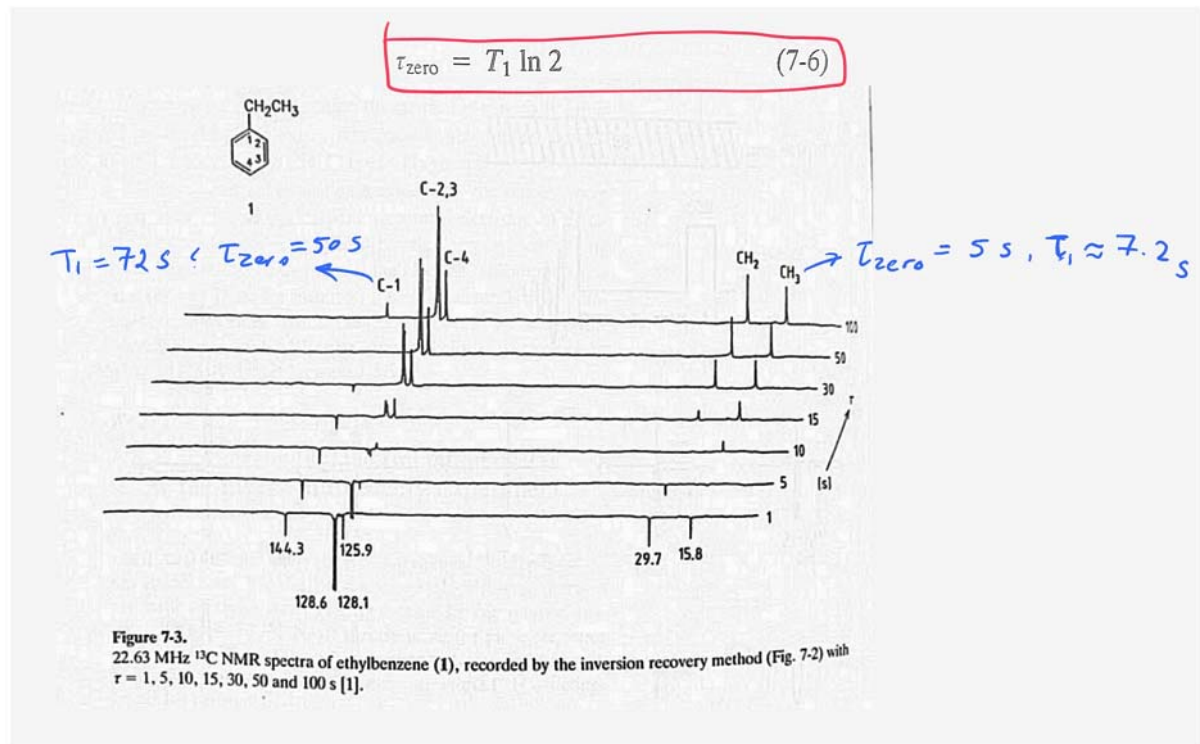
$$\ln(I_0 - I_z) = \ln 2I_0 - \frac{t}{T_1} \quad (7-5)$$

با رسم نمودار تغییرات $\ln(I_0 - I_z)$ بر حسب t
خط راستی حاصل می شود که شیب آن $1/T_1 - 1$

در زمان T_{zero} که شدت سیگنال I_z صفر است:
(zero-crossing point)

$$T_{zero} = T_1 \ln 2$$

با این ساده T_1 را با برآورد سیگنال در لحظه ^{13}C NMR تعیین می کنند



Complete pulse sequence :

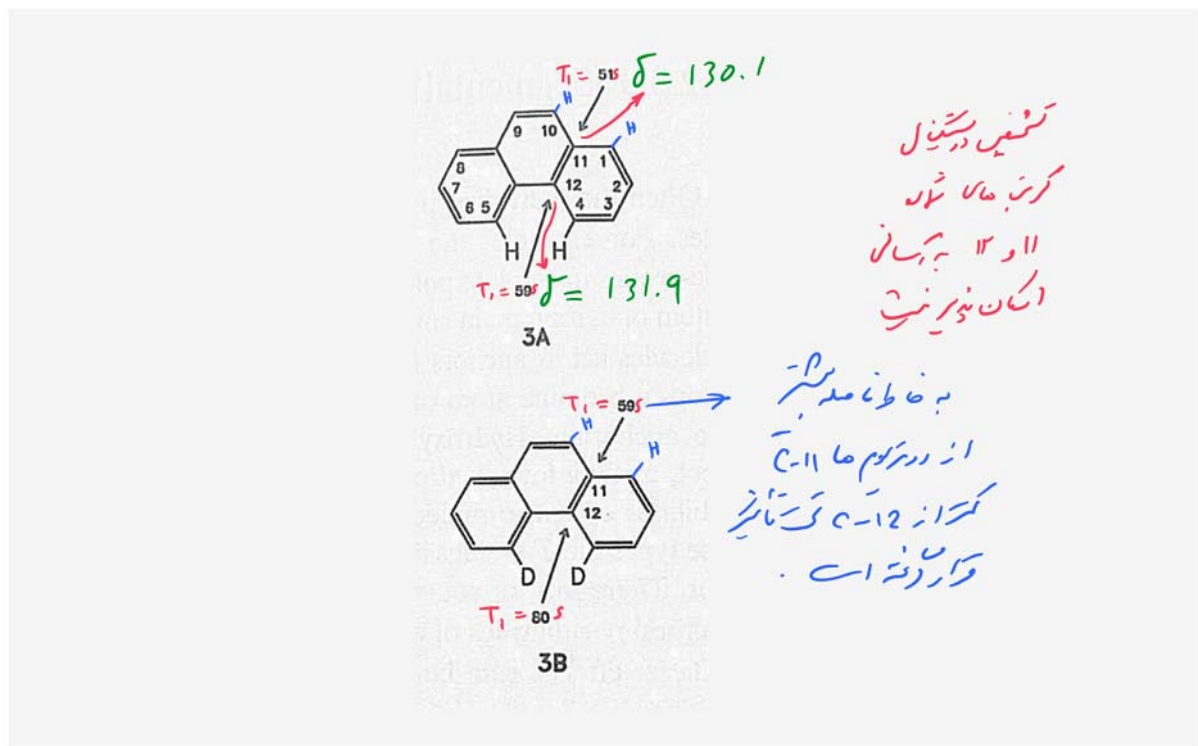
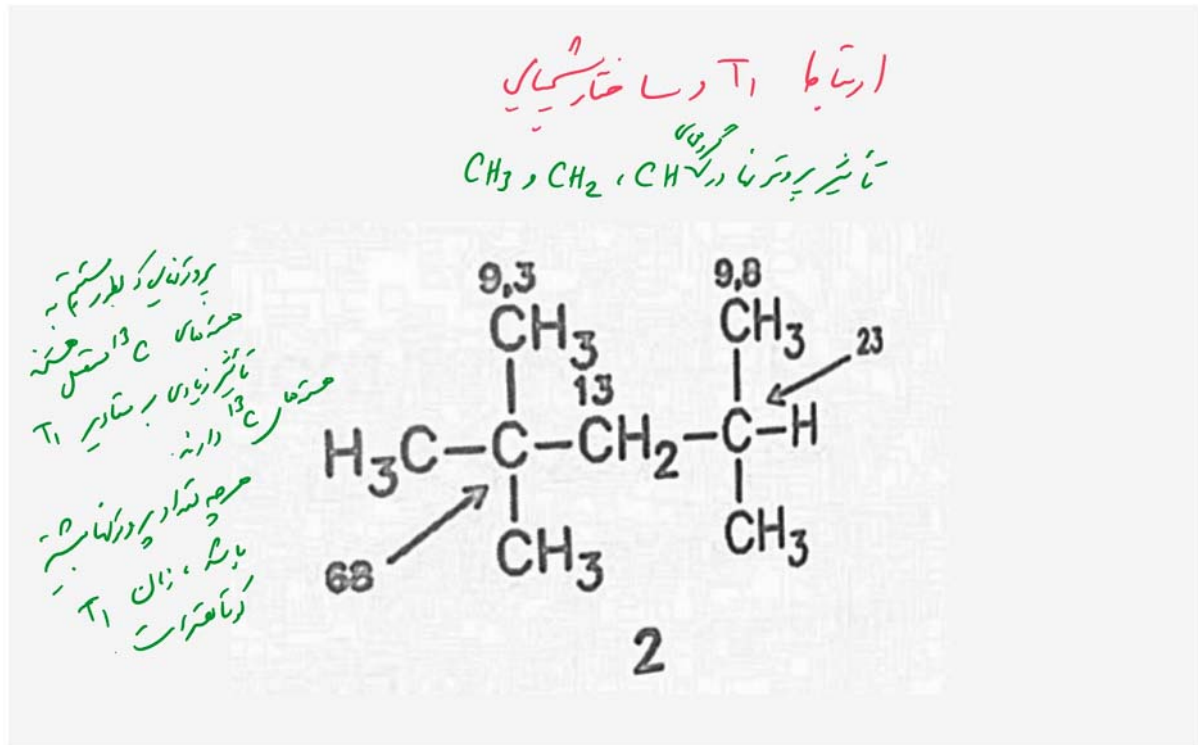
$$(5T_1 - 180^\circ_{\text{C}} - \tau - 90^\circ_{\text{C}} - \text{FID})_n$$

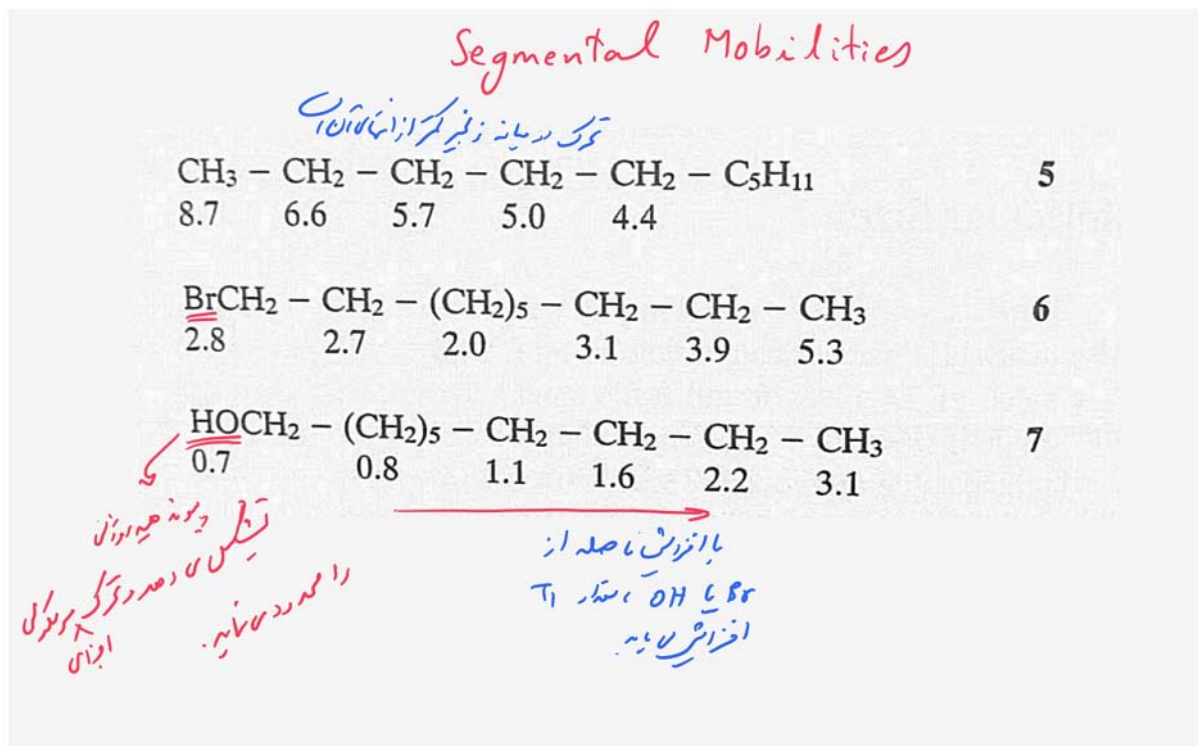
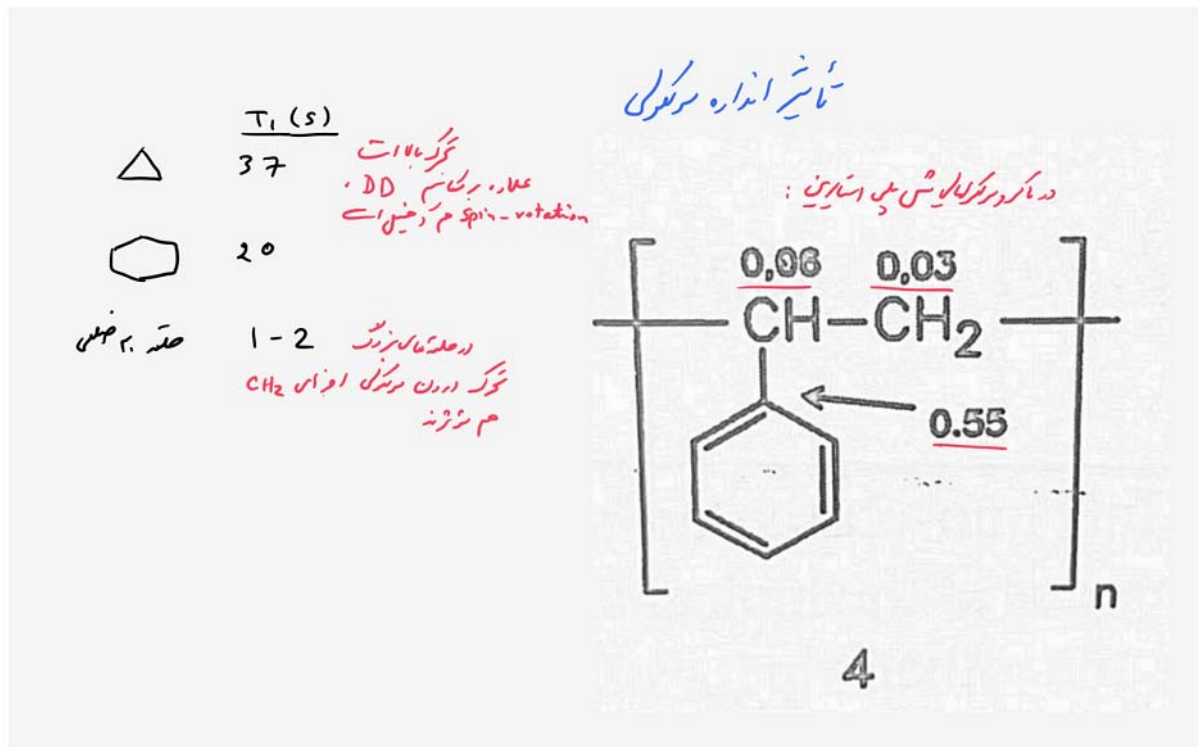
$T_1 = 50$ s
بار کردن نبض ۵۰ s
شکل قبلی

$$5 \times 50 = 250 \text{ s} \approx 4 - 5 \text{ Min}$$

زمان لازم برای
هر بار ارسال نبض

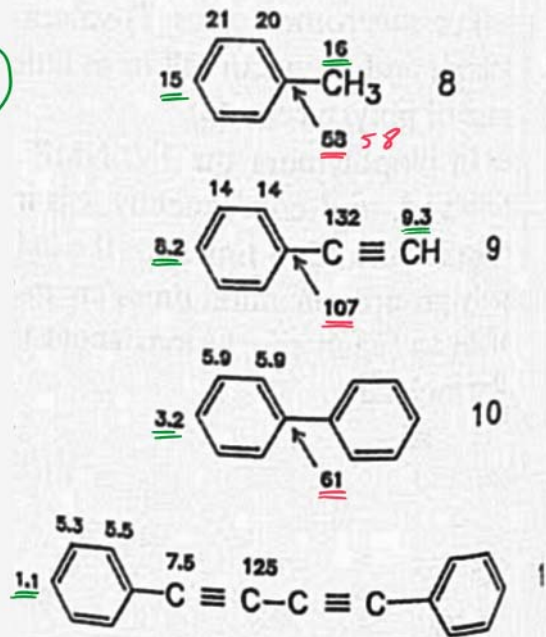
$\Rightarrow$ زمان تپیدن
سیگنال را کمتر





Anisotropy of the Molecular Mobility

موتور حرکتی حول محور بله خود
می‌چرخد
جست‌های C¹³ قرار گرفته در
انتقالی محور طولی بطور قابل توجهی متاثر
T₁ کوئیت نمی‌شود



Suppression of the Water Signal

• مقدار T₁ برای آب حدود ۳ ثانیه است و بزرگتر از مقدار آن
برای پروتونها در مولکولهای آلی است

• بنابراین اگر طیف ¹H NMR را با استاندارد ترتیب پالس زیر

$$(180^\circ_x - \tau - 90^\circ_x - FID)_n$$

ثبت کنیم (ترتیب پالس اندازه‌گیری T₁)

• نتایج مقدار T₁ را به‌جای اشتباه کنیم که سیگنال آب نادیده شود
• در طی این مدت پروتونها نمونه می‌مانند بطوریکه آن‌ها باقی‌مانده و در طیف ¹H NMR نمونه ثبت شود

Spin-Spin Relaxation

Bloch equation:

$$\frac{dM_{y'}}{dt} = -\frac{M_{y'}}{T_2}$$

Spin-Spin or

transverse relaxation time

سختی یا همگرایی ناهمگرایی در $M_{y'}$ و $M_{z'}$ را تعیین می‌کند

• اهمیت کاربردی هم‌تاب T_2 ارتباط آن با عرض خط (line-width) سگنال‌های NMR است.

• T_2 همیشه وقت بزرگتر از T_1 نمی‌شود

$$T_1 \geq T_2$$

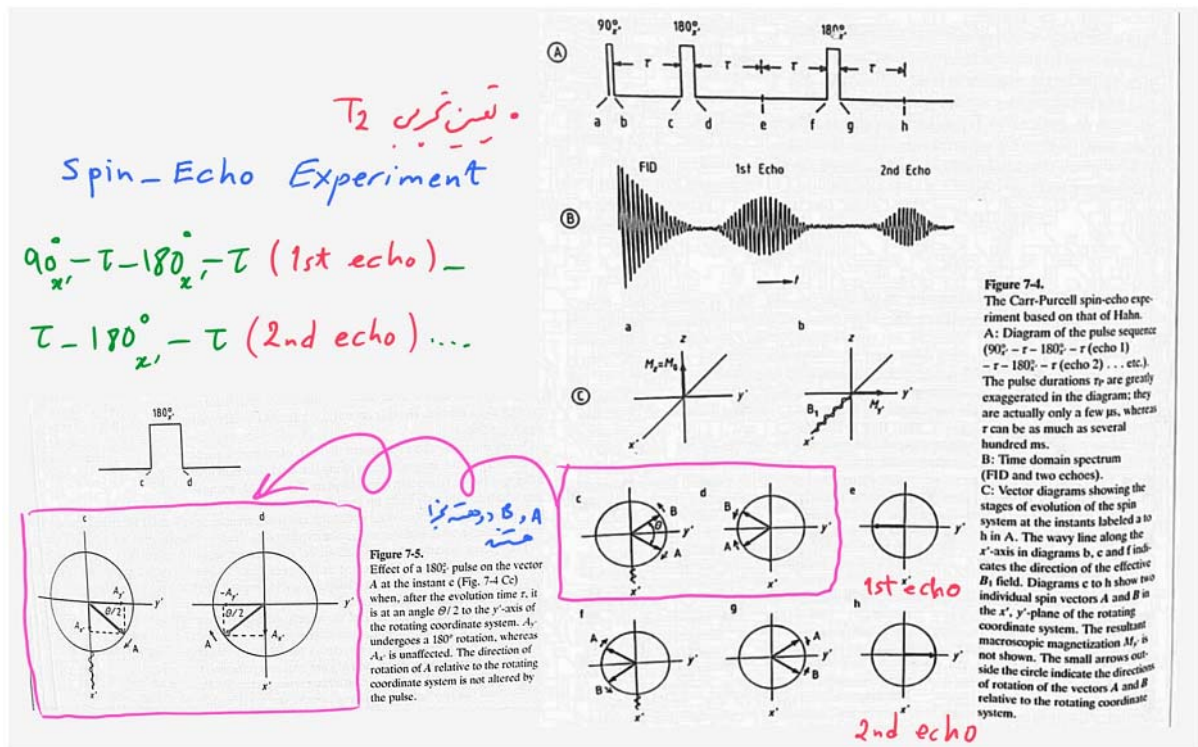


Figure 7-5.
Effect of a 180° pulse on the vector A at the instant c (Fig. 7-4 Cc) when, after the evolution time τ , it is at an angle $\theta/2$ to the y' -axis of the rotating coordinate system. A_y undergoes a 180° rotation, whereas A_x is unaffected. The direction of rotation of A relative to the rotating coordinate system is not altered by the pulse.

$$\frac{dM_{y'}}{dt} = -\frac{M_{y'}}{T_2}$$

$$M_{y'} = A e^{-t/T_2} \quad (7-8)$$

باصل ساده دینفرانسیل داریم

For $t = 0$ we have $A = M_0$. Taking logarithms of (7-8) gives:

$$\ln M_{y'} = \ln M_0 - \frac{t}{T_2} \quad (7-9)$$

and since I is proportional to $M_{y'}$,

$$\ln I(t) = \ln I_0 - \frac{t}{T_2} \quad (7-10)$$

$$\ln I(t) = \ln I_0 - \frac{t}{T_2}$$

شدت
↓
اگر در زمان t
($t = 2T, 4T, \dots$ etc.)

با اندازه‌گیری شدت‌های "اکرها" یا گینا و رسم $I(t)$ بر حسب t
خط راستی بدست می‌آید که شیب آن $-1/T_2$ است

بررسی آنکه چیست شدت‌های H, H تپ‌ها در طیف $^1H NMR$ وجود دارد، این طیف‌ها برای
اندازه‌گیری T_2 بسیار مهمه

- هر دو فرایند آبیسی اسپن-شبد و اسپن-اسپن به روش عرضی یک اثر لگانه دارند.
- محبت اصل عدم قطعیت هاینزبرگ کوانتوم شدن طول عمر Δt یک حالت شغف موجب بزرگتر شدن درجه عدم قطعیت در انرژی آن حالت میگردد.
- عدم قطعیت در انرژی یک انتقال سترگ با عدم قطعیت در زمان درستیال در زمان است.
- در نتیجه خطاهای این روشها

$$\delta E \tau_1 \geq \frac{1}{2} \hbar$$

برای همه حالات با $I = \frac{1}{2}$ در حالت دایره و میکروسکوپ، زمانهای آبیسی T_1 و T_2 تقریباً برابرند

و به اندازه کافی طولانی اند

در نتیجه عرض خطها بسیار باریک است

• برای پروتونها این عرض خطها بطور معمول کمتر از 1 Hz است.

شکل خطیما رزونان را بوسیله تابع Lorentzian هرکان توصیف نمود

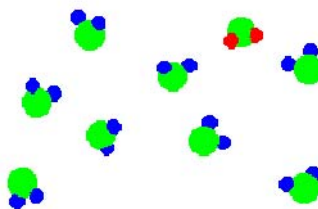
عرض در نیمه ارتعاع عبارت است از :

$$\Delta\nu_{1/2} = \frac{1}{\pi T_2^*}$$

با داشتن دایز این رابطه در عرض سیگنال در نیمه ارتعاع هرکان
زمان آسایشی معادله T_2 را بدست آورد

Relaxation

T_1 relaxation occurs because of the presence of natural magnetic fields in the sample that fluctuate at the Larmor frequency--excess spin energy can flow into the molecular surroundings or lattice



The rate of spontaneous relaxation of nuclear spin orientations is practically zero.

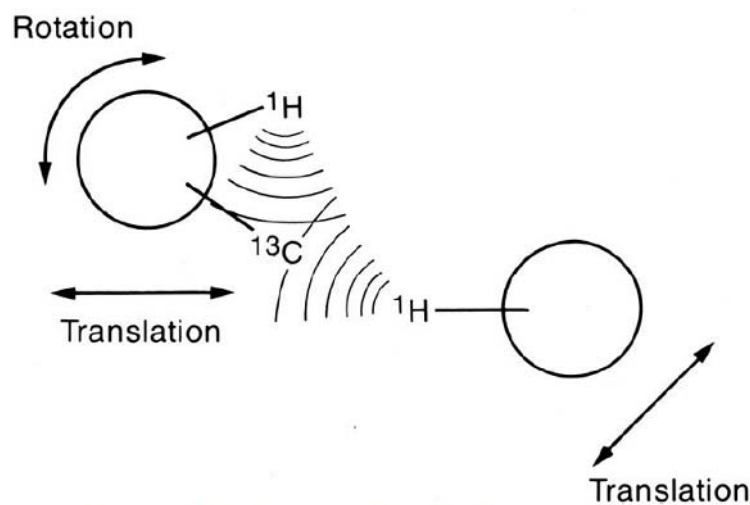
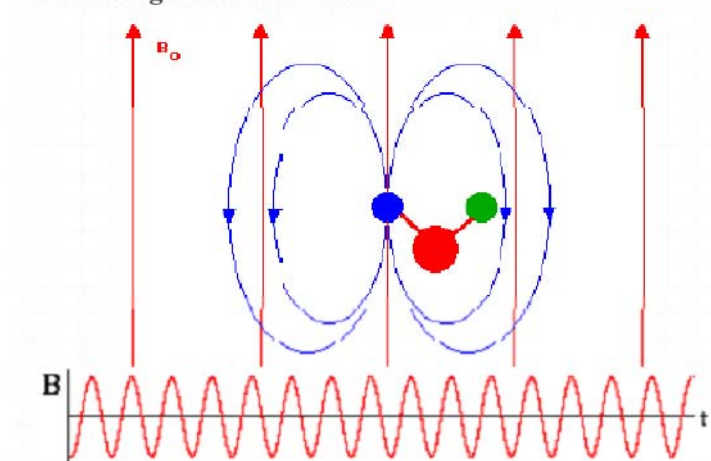
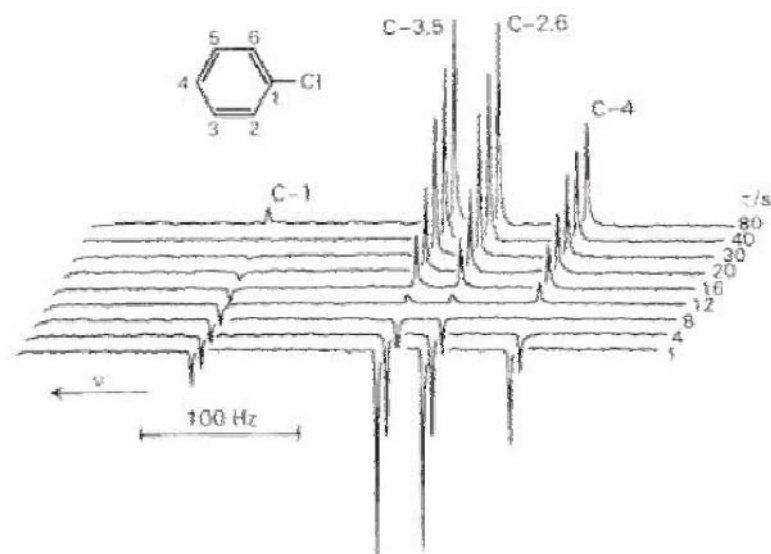


Figure 1.10. Relaxation of ^{13}C . Magnetic fields produced by the proton magnetic dipoles are felt by the ^{13}C spin. These local magnetic fields are modulated by random Brownian motions, i.e., ordinary thermal motion. For the proton on the same molecule as the ^{13}C , random rotational fluctuations of the molecule will cause the local magnetic field experienced by the ^{13}C to fluctuate, leading to relaxation of the ^{13}C (*intramolecular* relaxation). Random translational motions of the molecules in solution will cause the ^{13}C to experience a fluctuating magnetic field emanating from the proton on a neighboring molecule, thus causing *intermolecular* relaxation of the ^{13}C .

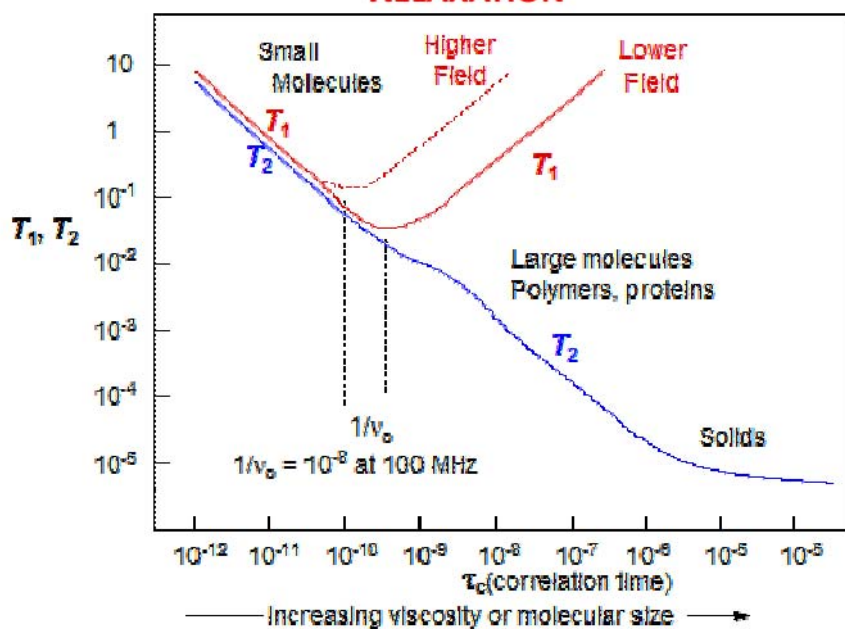
- The major source of these magnetic fields is magnetic nuclei in motion or the process of Dipole-Dipole Relaxation (DD)
- It involves the interaction of the resonating nuclear magnetic dipole with the dipole of the nucleus in motion that causes the fluctuating field of the lattice.



SPIN-LATTICE RELAXATION



RELAXATION



Observation:

T_1 relaxation times are longest for small and very large molecules.

T_1 relaxation times are lengthened by higher field instruments, in general.

T_1 relaxation minima is shifted towards smaller molecules on higher field instruments.

τ_c or correlation time is a measure of the rotation and translational rates of molecules in solution.

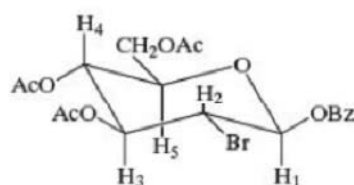
By definition this rate will approach zero in highly viscous systems and solids.

Proton spin– lattice relaxation times depend on the distance between the resonating nucleus and the nearest- neighbor protons.

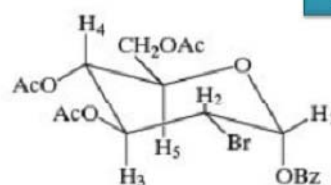
The closer the neighbors are, the faster is the relaxation - shorter T_1 .

The two isomers (anomers) below may be distinguished by their proton relaxation times:

H_1 is ax and close to the 3 and 5 ax protons, T_1 of 2.0 s



H_1 is eq with more distant neighbors: T_1 of 4.1 s.



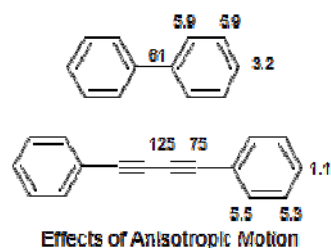
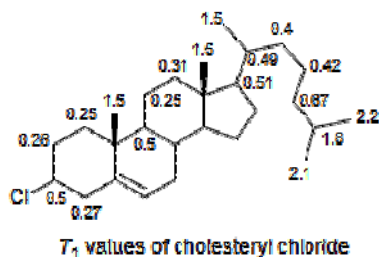
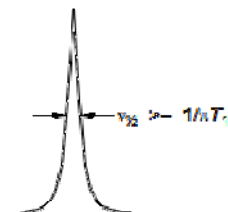
$$\Delta E \cdot \Delta t = \hbar / 2\pi$$

$$\hbar \omega \cdot \delta t = \hbar / 2\pi$$

$$\nu_{1/2} / 2 \approx 1 / 2\pi T_1 \quad (\text{Half-width at half height})$$

$$\nu_{1/2} \approx 1 / \pi T_1 \quad (\text{Width at half height})$$

Broadening due to paramagnetic impurities is a special case of T_1 broadening



Relaxation by Oxygen. The unpaired spins on O_2 make it capable of causing proton and carbon relaxation by a dipolar interaction. The effect is not large, but can be easily seen for the quaternary carbons of phenylacetylene - e.g. the ipso carbon T_1 increases from 56 to 107 sec if the dissolved oxygen is removed. This can be done by vacuum techniques, or more simply by bubbling N_2 or argon through the sample for a minute or two. Normally O_2 makes a contribution at the level of T_1 ca 50 to 100 sec. Since most T_1 values are less than 20 sec, O_2 does not normally have much of an effect. Only very long T_1 values ($\gg 20$ sec) are significantly affected by oxygen.

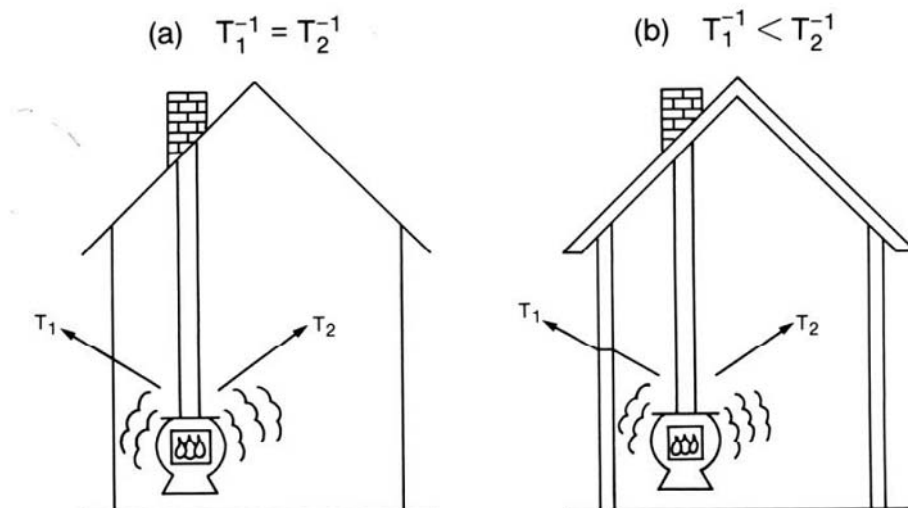
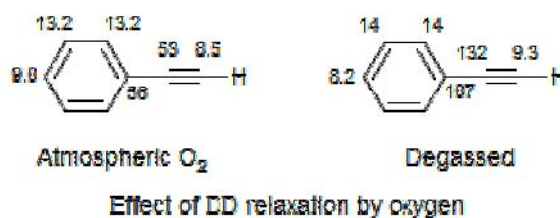


Figure 1.9. Stove-in-a-house analogy to T_1 and T_2 relaxation. In (a), the house is not insulated, so the energy emitted by the stove is lost to the surrounding environment (lattice) as fast as it is dispersed throughout the house. In (b), the house is insulated so that the energy from the stove is not dissipated to the surroundings nearly as fast as it equilibrates in the house.