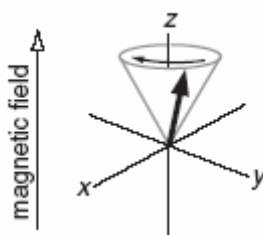


## $^{13}\text{C}$ Pulzní sekvence a vektorový model

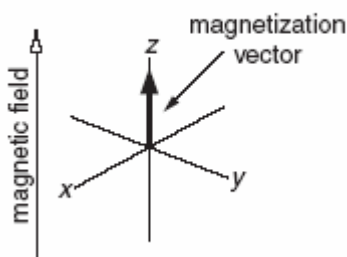
### Vektorový model

Spiny jader, které mají spinové kvantové číslo  $\frac{1}{2}$ , mohou nabývat v magnetickém poli dvou hodnot. Buď mohou být orientovány ve směru magnetického pole (nižší energetická hladina), nebo proti směru magnetického pole (vyšší energetická hladina). Spiny jader svírají s vektorem magnetizace určitý úhel a vykonávají precesní pohyb okolo vektoru magnetického pole, jak je znázorněno na obrázku 1.



Obrázek 1

V rovnováze je více populován stav o nižší energii a díky tomu míří výsledný vektor magnetizace ve směru magnetického pole, jak je znázorněno na obrázku 2.



Obrázek 2

V tomto modelu pro zjednodušení zavádíme rotující soustavu souřadnou, kterou necháváme rotovat úhlovou rychlostí odpovídající excitační frekvenci pulsu okolo osy z. Potom signály s frekvencí nižší, než je excitační, budou rotovat pomalu proti směru hodinových ručiček a ty s vyšší frekvencí budou rotovat pomalu po směru hodinových ručiček.

### Pulzní sekvence

**Sekvence č.1** Je nejjednodušší pulzní sekvence, používá se například při měření protonových spekter. Tato sekvence, která se neustále opakuje, se skládá ze tří částí.

1. Fáze je přípravná, ve které spiny jader, v působení vnějšího magnetického pole, zaujmou rovnovážnou populaci a výsledný vektor magnetizace míří ve směru osy z.
2. Následuje krátký  $90^\circ$  (x) pulz, který sklopí vektor magnetizace do osy y.
3. Po skončení pulzu následuje snímání dat. Spiny jader se stejným chemickým posunem rotují se stejnou frekvencí, pokud neinteragují se sousedními jádry. Zároveň dochází k relaxaci a spiny se vracejí do rovnovážného stavu. V rotujícím modelu je tento děj vyjádřen tak, že jednotlivé magnetizace opouštějí rovinu xy a po spirále se vracejí do směru osy z.

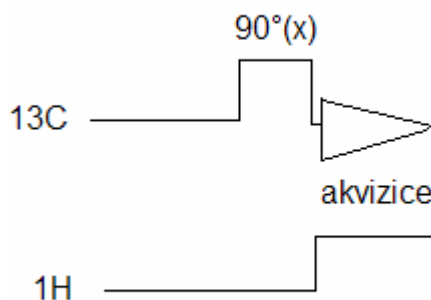
S přibližováním vektoru magnetizace rovnovážnému stavu intenzita FIDu klesá. Rychlostní konstantu obnovení rovnovážného stavu popisuje rychlostní konstanta prvního řádu, jejíž převrácená hodnota se nazývá relaxační čas  $T_1$ .

**Sekvence č.2 (Inversion recovery)** Slouží například k určení relaxačního času  $T_1$ . Tato sekvence se skládá z několika částí:

1. Fáze je přípravná, ve které spiny jader, v působení vnějšího magnetického pole, zaujmou rovnovážnou populaci a výsledný vektor magnetizace míří ve směru osy z.
2. Následuje krátký  $180^\circ$  (x) pulz, který sklopí vektor magnetizace do poloosy  $-z$ .
3. Po skončení pulzu se magnetizace jednotlivých spinů vrací do rovnovážné polohy podél osy z.
4. Po určité době  $d$  aplikujeme  $90^\circ$  (x) pulz a tím otočíme okamžitou magnetizaci do osy y, ovšem je-li doba  $d$  menší než poločas relaxace je magnetizace sklopena do poloosy  $-y$ , respektive je-li doba  $d$  větší než poločas relaxace je magnetizace sklopena do poloosy  $y$ . Je tedy zřejmé, že orientace magnetizace závisí na délce doby  $d$ . Změříme-li několik cca 10 spekter s různou dobou  $d$ , Podle pravidel kinetiky 1. řádu můžeme spočítat rychlostní konstantu relaxace a z ní relaxační čas.

### $^{13}\text{C}$ Pulzní sekvence

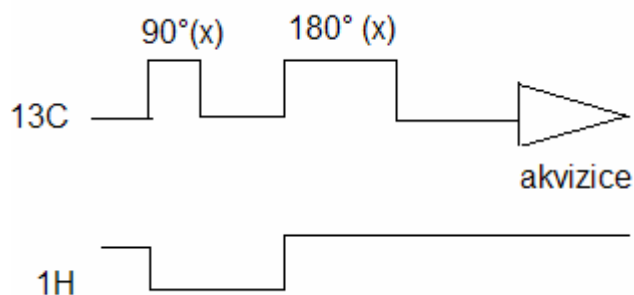
**Sekvence č.3** Měříme-li spektra jiných jader než  $^1\text{H}$  je výhodné tato spektra zjednodušit pomocí širokopásmového decouplingu jader  $^1\text{H}$ .



Obrázek 3

Širokopásmový decoupling jader  $^1\text{H}$  představuje ozařování směsí frekvencí pokrývající oblast celého jednoho izotopu ( $^1\text{H}$ ) a tím zjednodušení  $^{13}\text{C}$  spektra o interakce s protony. Pulzní sekvence na obrázku 3 ukazuje, že k decouplingu dochází pouze v průběhu akvizice. V této době všechna jádra  $^{13}\text{C}$  precedují neovlivněna protony a zanedbáme-li jiné interakce, poskytují ve spektru jeden singlet pro každý soubor chemicky ekvivalentních jader. Běžně se  $^{13}\text{C}$  spektra měří s dekaplingem zapnutým během celé pulzní sekvence (i před  $90^\circ$  pulzem), díky dekaplingu totiž dochází k NOE obohacení signálů  $^{13}\text{C}$ .

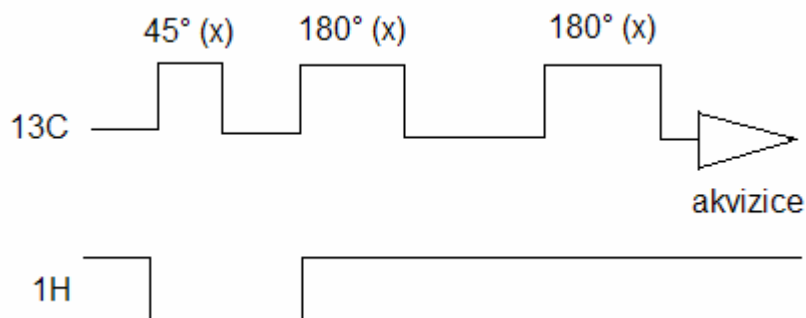
**Sekvence č.4 GASPE (Gated spin-echo experiment)** Tato sekvence se používá k zjištění počtu vodíkových atomů přímo vázaných na jednotlivé atomy uhlíku. Tato sekvence není příliš používaná, je však jádrem velmi užitečné sekvence APT.



Obrázek 4

### Sekvence č.5 APT (Attached proton test)

APT sekvence je používána pro zjištění počtu vodíků vázaných přímo na jednotlivé atomy uhlíku. Hodnota prvního pulzu je okolo  $45^\circ$ , která sklopí vektor magnetizace do roviny yz, takže s osou y svírá úhel  $45^\circ$ . Pak necháme systém vyvíjet a po určité době vyšleme  $180^\circ$  pulz. Tím převrátíme systém a vektory magnetizace, které byly nad rovinou xy jsou nyní pod rovinou xy. Systém necháme opět po nějaký čas vyvíjet a vyšleme znovu  $180^\circ$  pulz, kterým opět převrátíme systém nad rovinu xy. Tento druhý  $180^\circ$  pulz způsobí, že signály kvartérních a sekundárních uhlíků jsou kladné a signály primárních a terciárních záporné. Část sekvence obsahující  $180^\circ$  pulz, který je obklopen stejně dlouhými časovými prodlevami se vyskytuje v APT sekvenci dvakrát a tuto část sekvence označujeme jako spinové echo.



Obrázek 5

Schéma APT spektra:



Uhlíky 1,4 jsou kvartérní a proto se ve spektru zobrazí s kladnou orientací a uhlík číslo 6 je sekundární ( $\text{CH}_2$  skupina) a proto se zobrazí též s kladnou orientací. Uhlíky 2,3,5 jsou terciární ( $\text{CH}$  skupiny) a proto se zobrazí se zápornou orientací, uhlík 7 je primární ( $\text{CH}_3$  skupina) a proto se zobrazí též se zápornou orientací.