

PRINCIP 2D NMR

Ve 2D NMR spektroskopii měříme závislost signálu vzorku ve dvou navzájem kolmých směrech v průběhu dvou nezávislých časových intervalů, po dvou Fourierových transformacích získáme 2D NMR spektrum (2 frekvenční závislosti – oproti 1D NMR přibývá další časová proměnná a další Fourierova transformace, kterou přibývá další frekvenční závislost) . 2D NMR spektra se podobně jako 1D NMR spektra měří pulzně.

Stejně jako při pulsním měření 1D NMR po vložení vzorku do magnetického pole ztratí spiny magneticky aktivních jader náhodnou orientaci, jsou orientovány do dvou směrů (α - nižší energie – orientován ve směru magnetického pole a β - vyšší energie – orientován proti směru magnetického pole).

Obsazení spinů na hladinách α a β se řídí Boltzmannovým distribučním zákonem a lze ho změnit pulsem (radiofrekvenčním, světelným) či gradientem (změnou) magnetického pole, tak aby byl překonán energetický rozdíl mezi stavy α a β . Magneticky aktivní jádra mají v magnetickém poli magnetický moment, který vykonává okolo magnetického pole precesní pohyb s Larmorovou frekvencí, která závisí na typu jádra a velikosti magnetického pole. Jejich vzájemná poloha a orientace je v rovnováze náhodná. Vzhledem k přebytku magneticky aktivních jader na jedné z energetických hladin (obvykle nižší) se měří vektorový součet magnetických momentů – magnetizace.

Pro 2D NMR měření je opět nutno dostat měřený systém z rovnováhy (reorientovat spiny do směru pole radiofrekvenčním pulsem, který má frekvenci blízkou rezonanční frekvenci zkoumaného jádra). Aby bylo možno měřit závislost signálu na dvou proměnných časech (t_1, t_2) a tu pak dvěma Fourierovými transformacemi převést na závislost na dvou frekvencích (f_1, f_2), musíme nějakými fyzikálními událostmi oddělit časy t_1 a t_2 . Tím časovou osu rozdělíme na 4 periody – přípravnou, vývojovou, směšovací a detekční.

Během přípravné periody se ustaví rovnováha mezi jadernými spiny (tzv. relaxace spinového systému – po předchozím vyvedení systému z rovnováhy), tato rovnováha je narušena radiofrekvenčním pulsem, systém je po dobu t_1 (vývojová perioda) ponechán vývoji (bez měření FIDU – závislosti signálu vzorku na čase). Během vývojové periody může být spinový systém vystaven dalším vlivům (pulsy, spojitě ozařování během vývojové doby).

Směšovací perioda se vyskytuje jen u takzvaných korelovaných spekter, u rozlišených spekter není nutná. Systém je systém vyveden z rovnováhy

(radiofrekvenčním pulsem či světelným pulsem, gradientem magnetického pole) v kolmém směru na původní magnetické pole, poté je spinový systém ponechán se vyvíjet během časové prodlevy. Pulsů i časových prodlev může být ve směřovací periodě více.

Detekční perioda (t_2) začíná zapojením přijímače spektrometru a končí jeho vypojením. Během detekční periody t_2 (při měření se nemění) měříme FID (závislost signálu vzorku na časové proměnné t_2 – časová proměnná nabývá hodnot od 0 do t_2).

Proces se opakuje pro různě dlouhé doby t_1 , získá se sada FIDŮ, po Fourierově transformaci FIDŮ se získá řada spekter s různě dlouhou dobou t_1 , vzestupným srovnáním signálů o stejné frekvenci f_2 ze spekter s různou dobou vývoje t_1 do řady podle rostoucí hodnoty t_1 se získá interferogram (závislost podobající se FIDU), Fourierovou transformací (druhá Fourierova transformace) všech interferogramů se získá 2D NMR spektrum.