

**Od sygnału do widma
Przetwarzanie
danych w spektroskopii NMR**

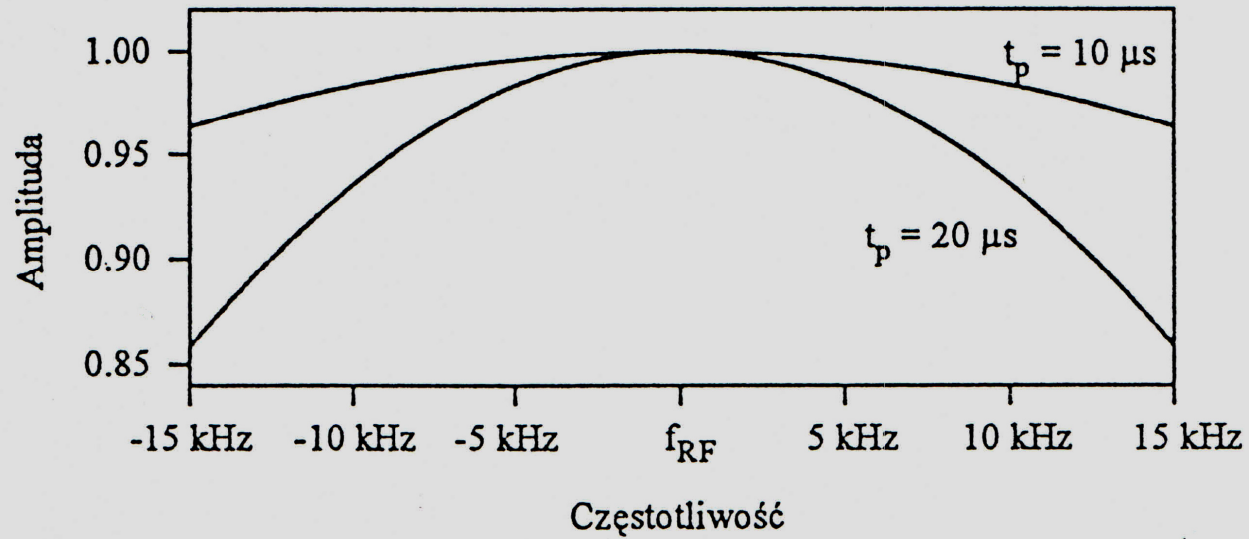
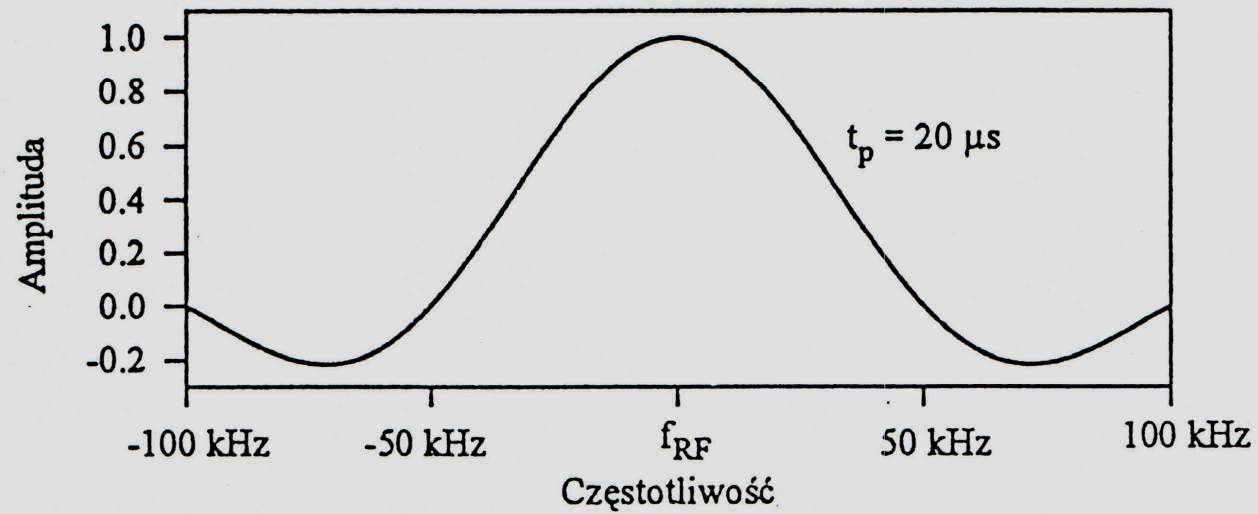
1. Rejestracja sygnału FID

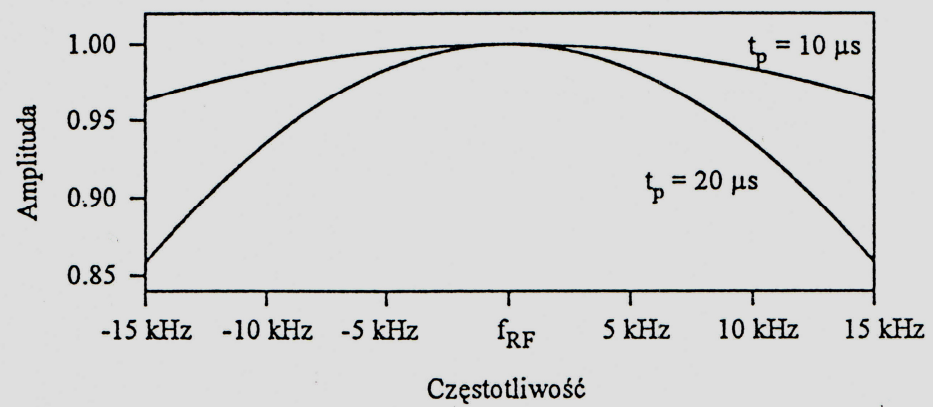
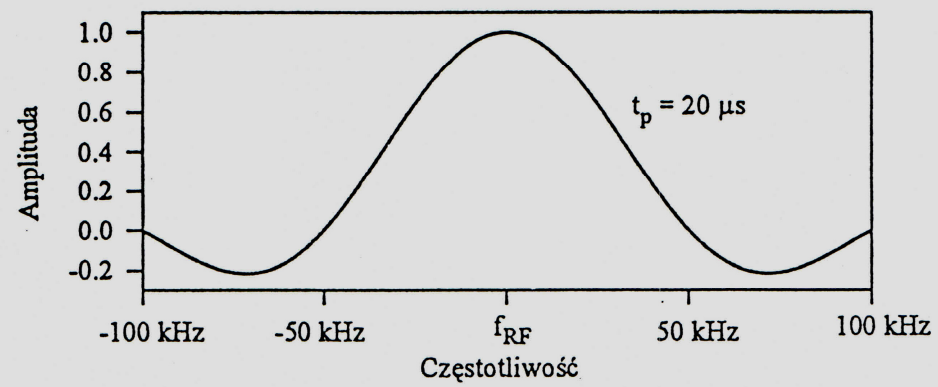
- Profil wzbudzenia dla impulsu prostokątnego
- Częstość odniesienia
- Relaksacja i przesycenie- optymalizacja czułości
- Rozdzielczość w dziedzinach czasu i częstości
- Detekcja kwadraturowa i zawijanie sygnału

2. Przetworzenie sygnału FID

- Operacje w dziedzinie czasu
- Dyskretna transformacja Fouriera
- Operacje w dziedzinie częstości

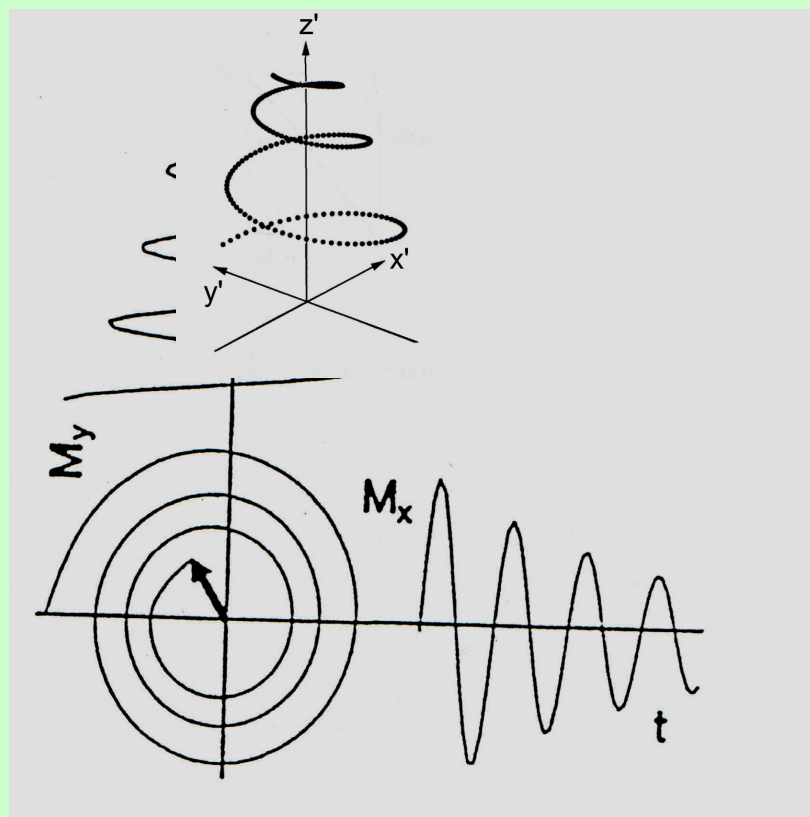
Profil wzbudzenia dla prostokątnego impulsu





Sygnal swobodnej precesji - FID

Powrót magnetyzacji do stanu równowagi termodynamicznej po zakłóceniu polem B_1 ($B_1 = \omega_1 / \gamma$)



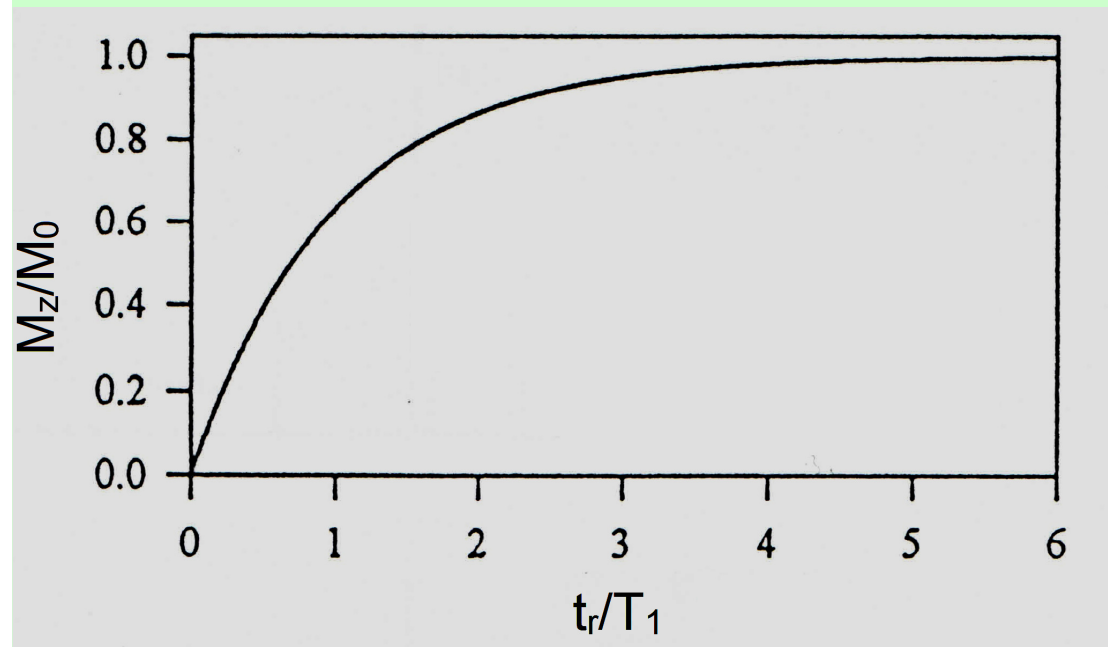
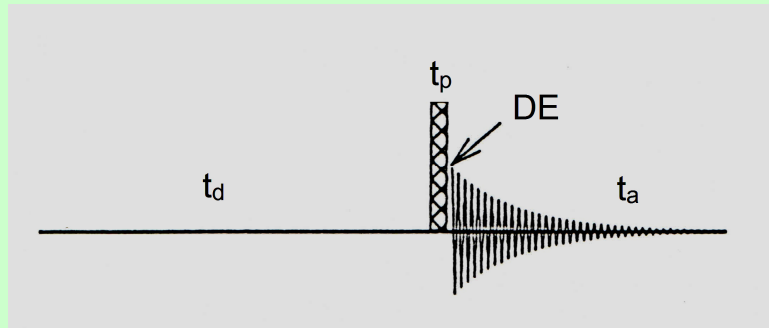
Tłumione oscylacje M_x i M_y stanowią odpowiedź układu spinowego w dziedzinie czasu.

Postać zespolona wygodniejsza : $M_{xy} = M_x + iM_y$

$$dM_{xy}/dt = -(i\Delta\omega + R_2) M_{xy}$$

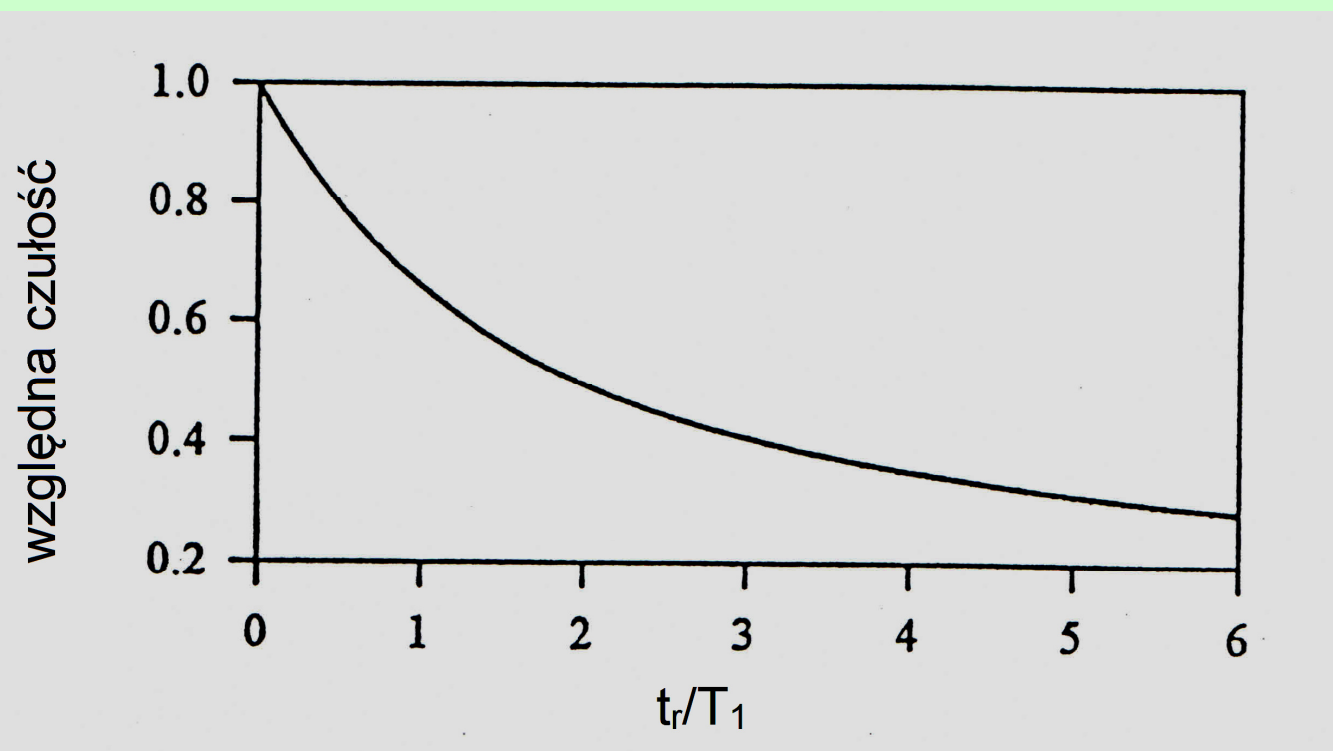
$$M_{xy}(t) = M_{xy}(0) \exp [-(i\Delta\omega + R_2)t]$$

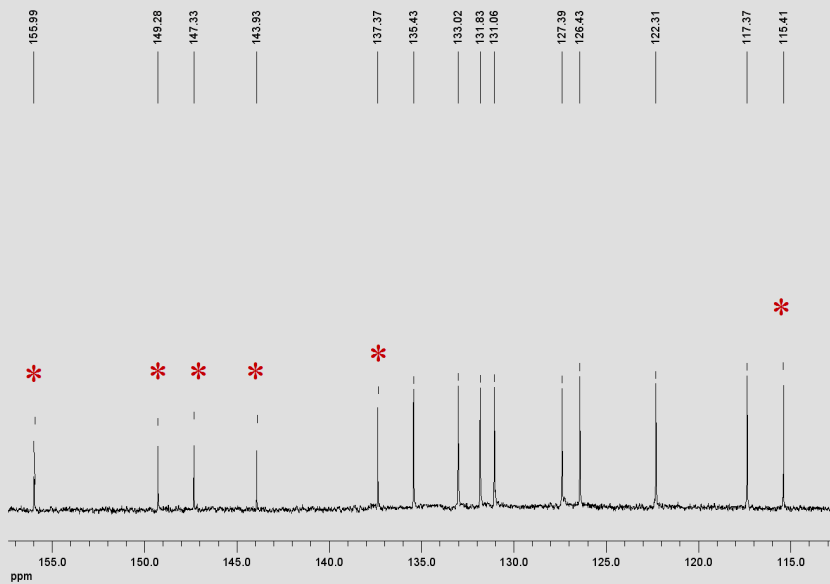
Relaksacja i przesycenie sygnału



Jeżeli $t_r > 3T_2$, to $\cos\theta_{\text{opt}} = \exp[-t_r/T_1]$ ([kął Ernsta](#)).

Największą czułość w zadanym całkowitym czasie otrzymuje się dla krótkich t_r i odpowiednio dobranych θ_{opt} .





$T_{1opt.} \sim 40s$

$S/N=25$

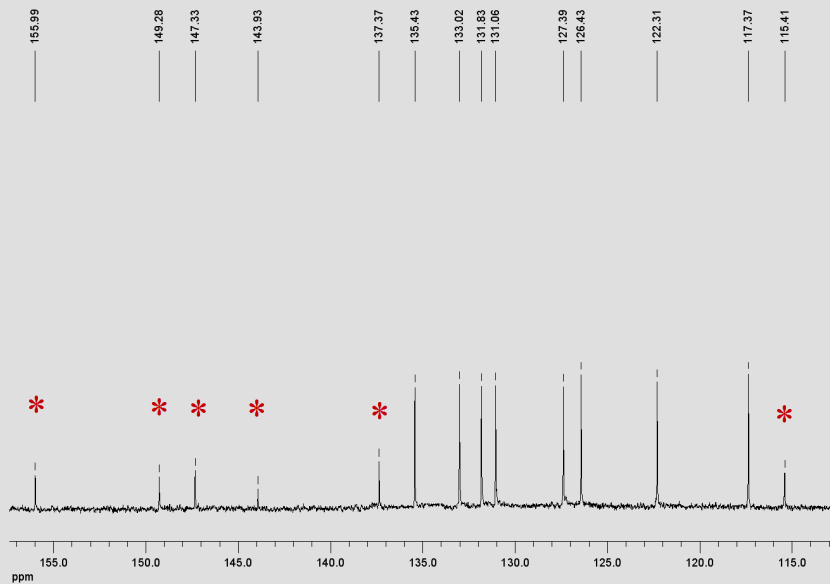
$$S \sim n$$

$$N \sim \sqrt{n}$$

$$S/N \sim \sqrt{n}$$

S- intensywność sygnału

N- intensywność szumu



$T_{1opt.} \sim 4 s$

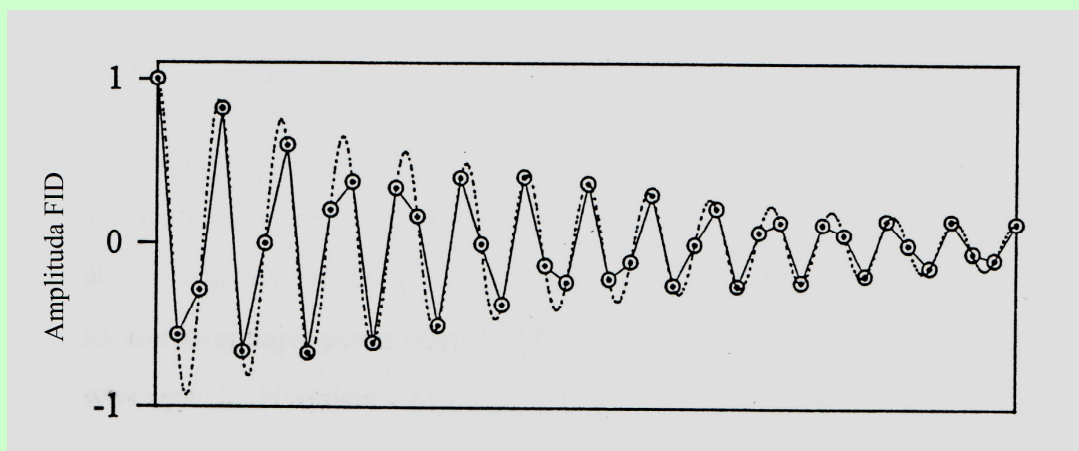
$S/N=8$

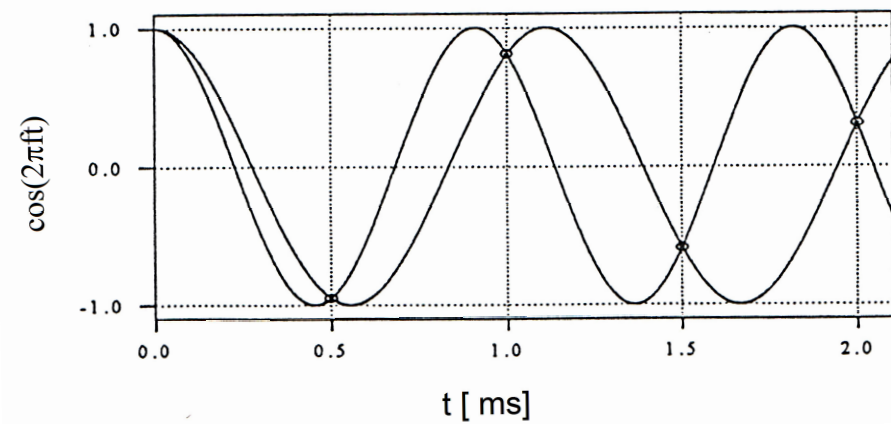
Rozdzielczość FIDu

W doświadczeniu otrzymujemy sygnał:

$$S(t) = C \cdot \exp[-R_2 t] \cdot \exp[2\pi i \Delta f t]$$

Jedynie dla przedziału $[0, t_a]$ w postaci N dyskretnych par wartości (detekcja kwadraturowa).





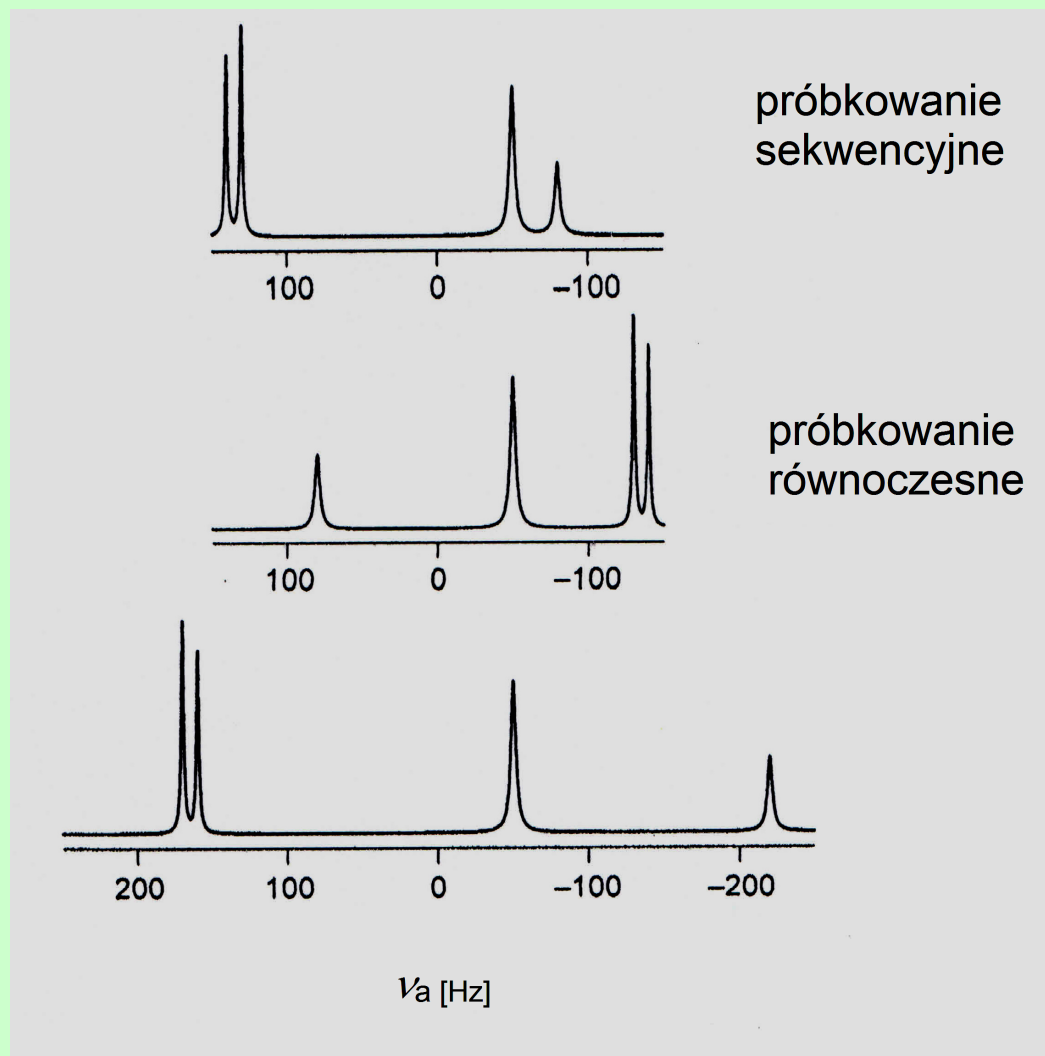
$SW = 2000 \text{ Hz}$ $f_N = 1000 \text{ Hz}$,

$f_N = 1000 \text{ Hz}$, $f_{A/C} = SW = 2000 \text{ Hz}$,

$DW = 1/f_{A/C} = 0,5 \text{ ms}$

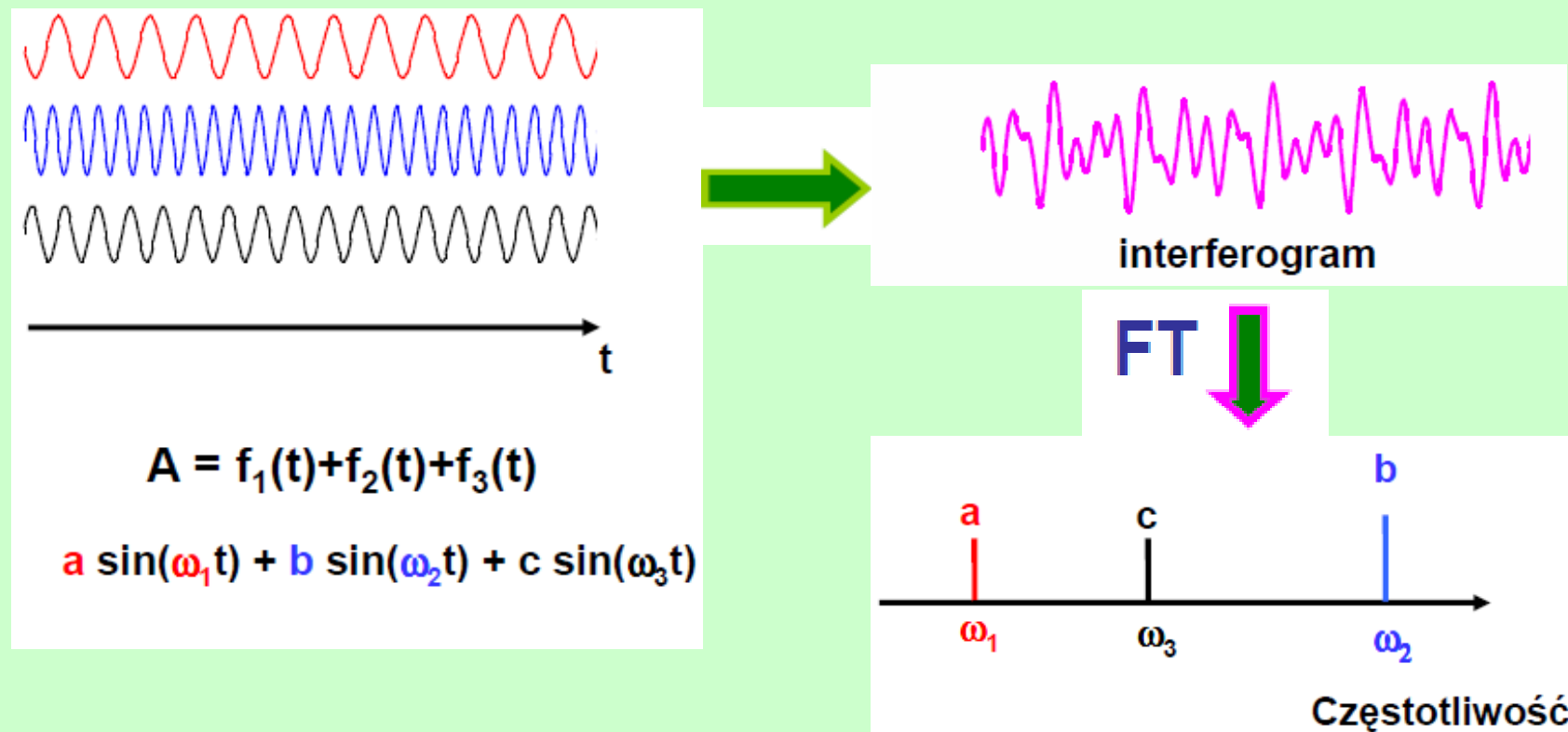
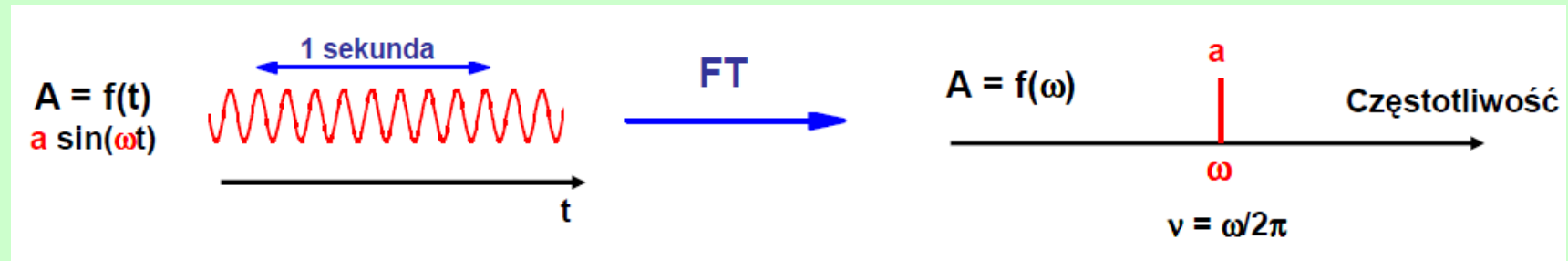
Przedstawiono : $\Delta f_1 = 900 \text{ Hz}$,
 $\Delta f_2 = 1100 \text{ Hz}$

Zawijanie sygnałów przy próbkowaniu równoczesnym sekwencyjnym.
Dla wszystkich widm $\nu_a = 0$ Hz odpowiada $\nu_{rf} = 0$ Hz .

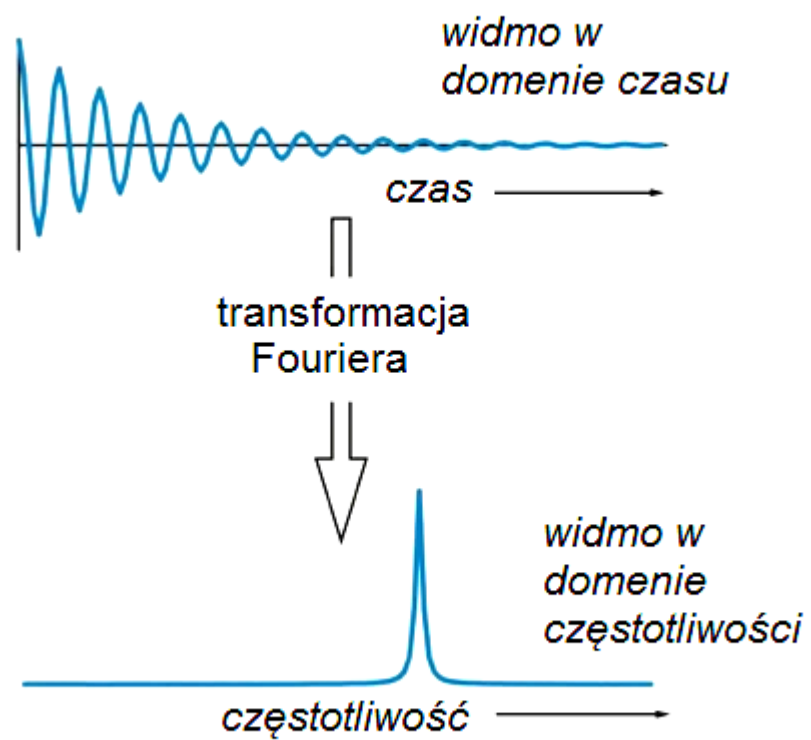


Przetworzenie sygnału FID

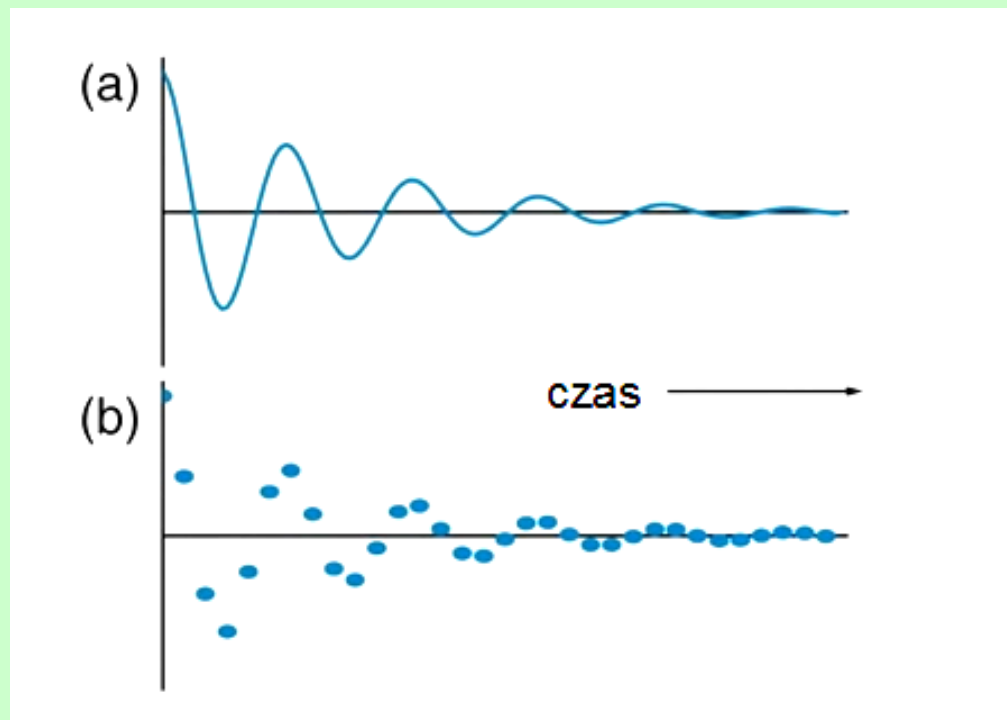
Transformacja FOURIERA

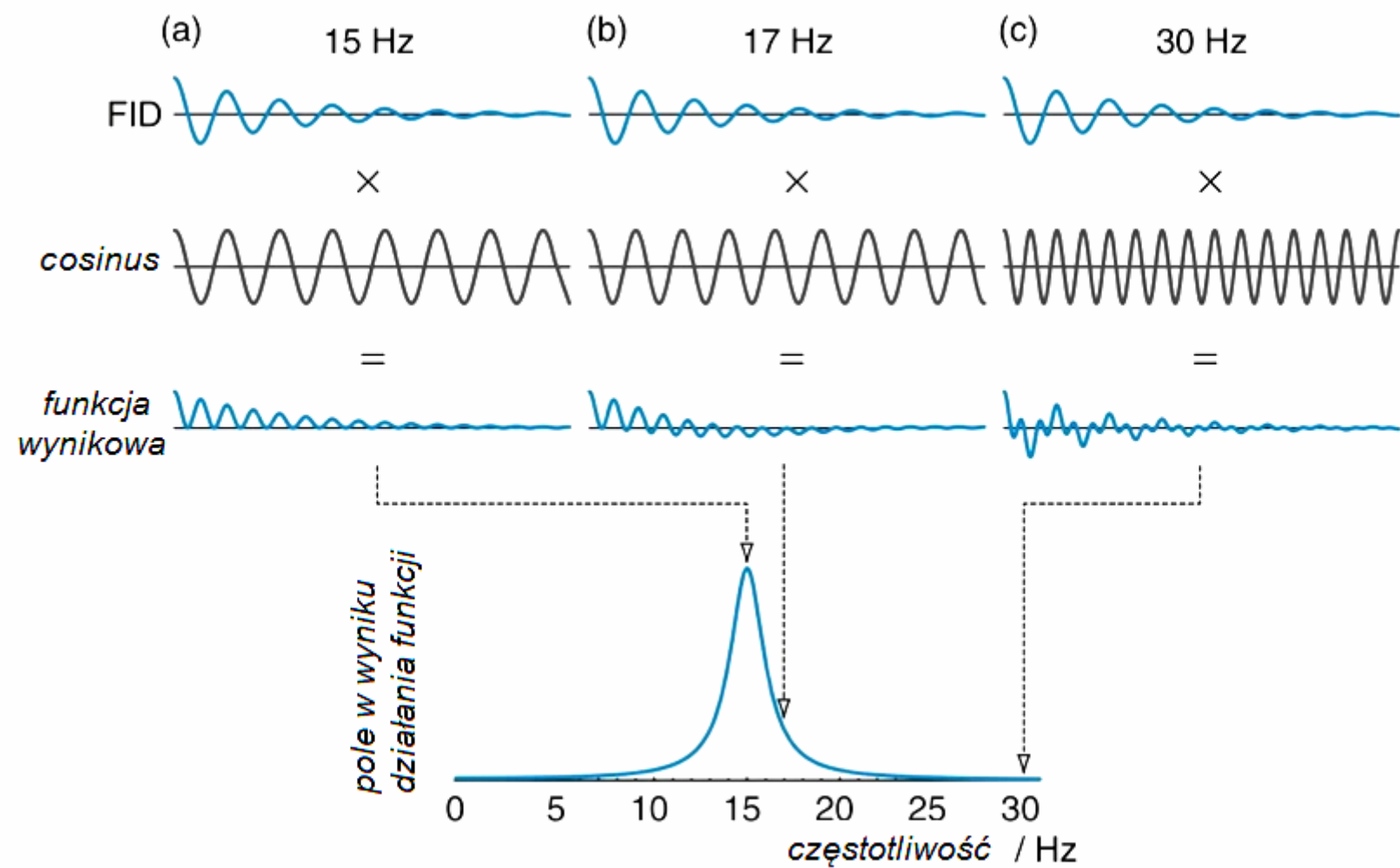


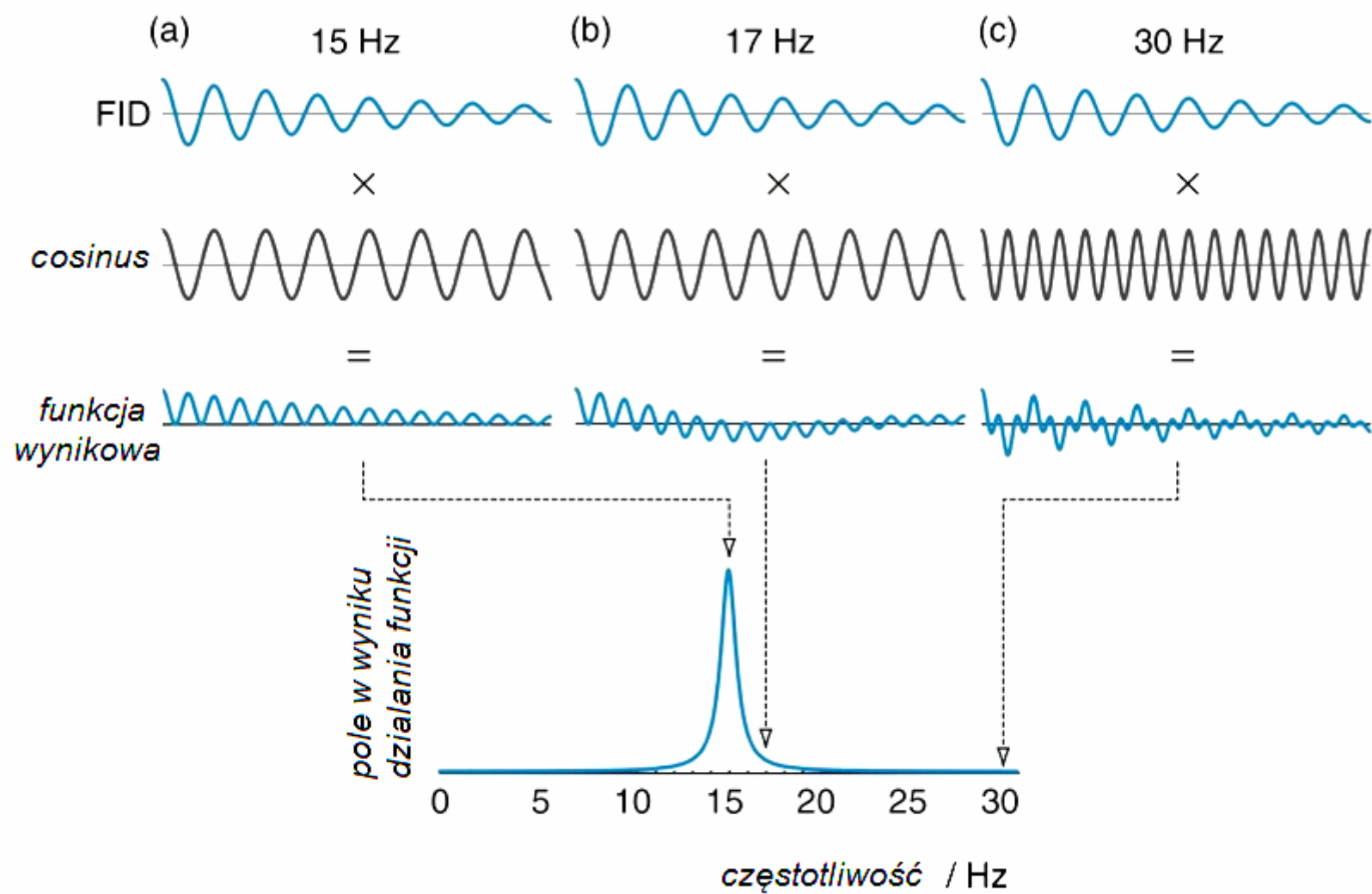
Transformacja FOURIERA



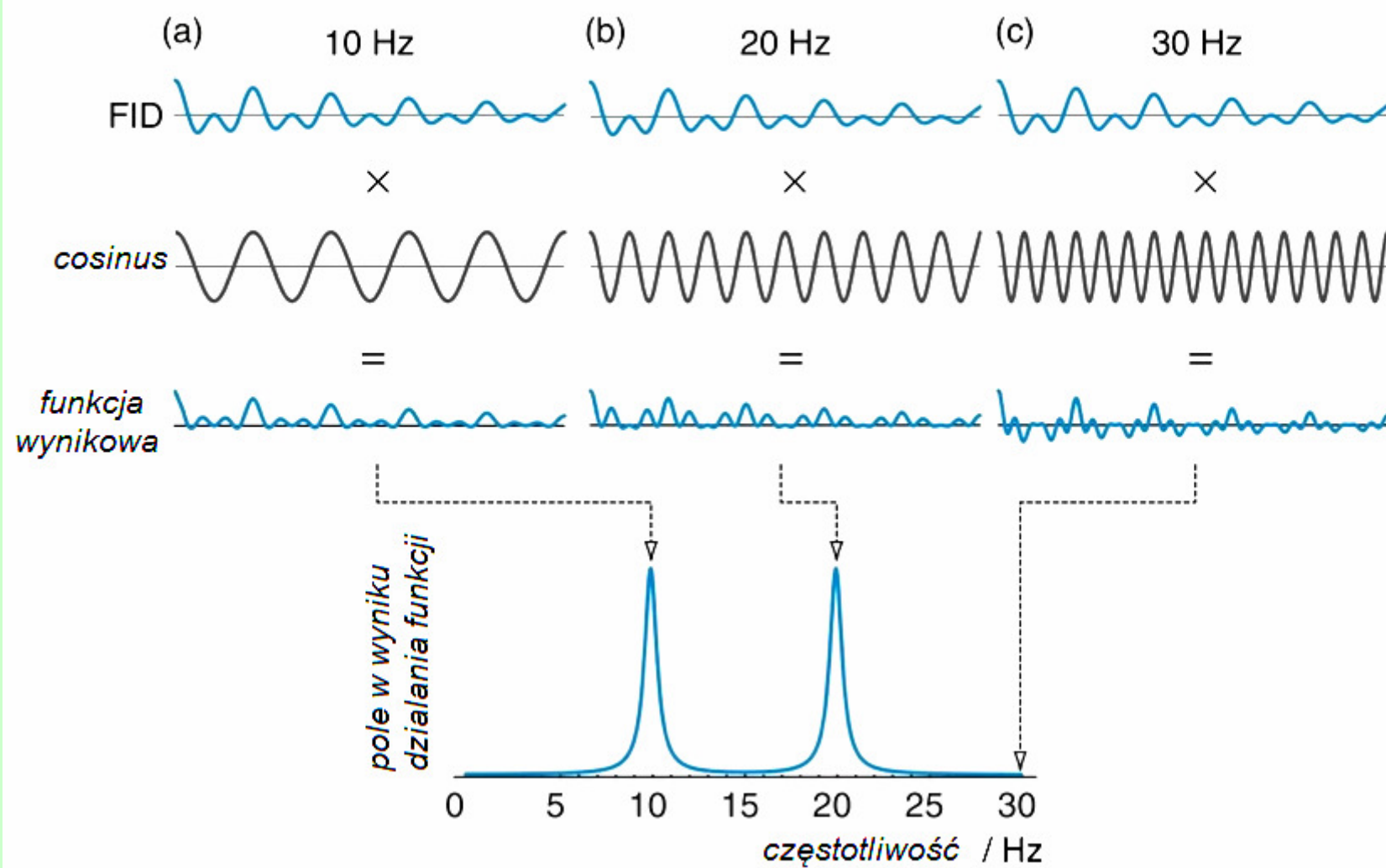
Jak działa Transformacja FOURIERA





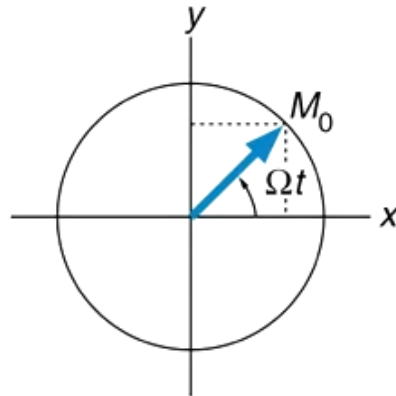


dwie linie



Reprezentacja FIDu

- ▶ impuls 90° wzdłuż osi y



$$M_y = M_0 \sin \Omega t$$

$$M_x = M_0 \cos \Omega t$$

- ▶ magnetyzacja x- i y- powstanie sygnału

$$S_x = S_0 \cos \Omega t \quad S_y = S_0 \sin \Omega t$$

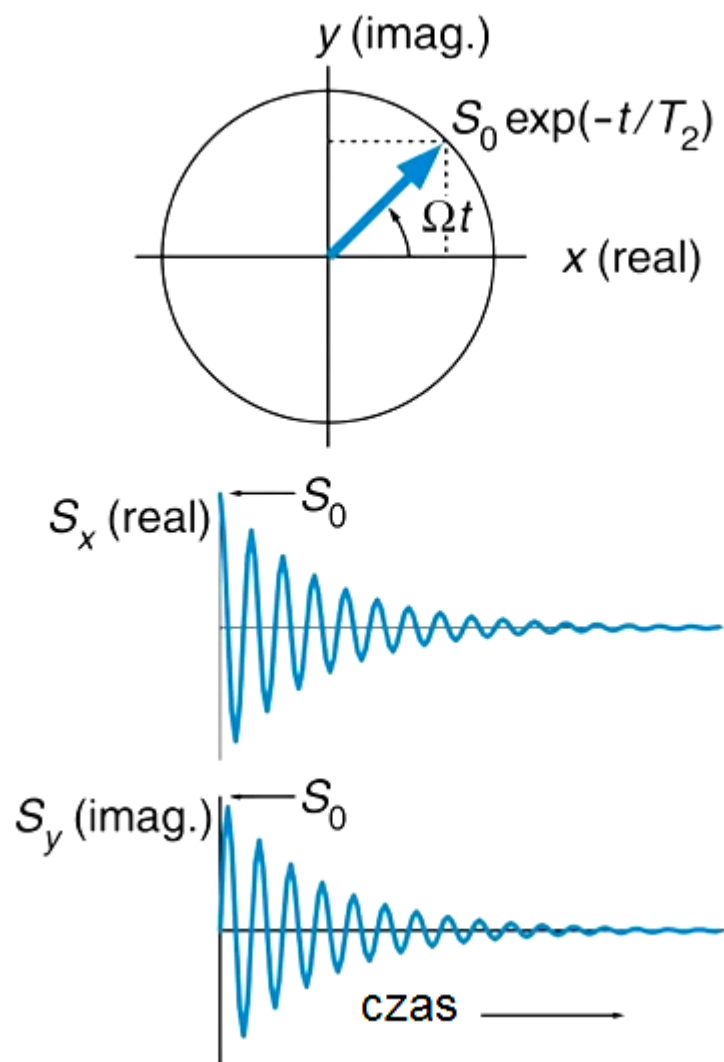
- ▶ inkrement relaksacji

$$S_x = S_0 \cos \Omega t \exp\left(\frac{-t}{T_2}\right) \quad S_y = S_0 \sin \Omega t \exp\left(\frac{-t}{T_2}\right)$$

Zespolona reprezentacja FIDu

$$\begin{aligned} S(t) &= S_x + i S_y \\ &= S_0 \cos \Omega t \exp\left(\frac{-t}{T_2}\right) + i \left[S_0 \sin \Omega t \exp\left(\frac{-t}{T_2}\right) \right] \\ &= S_0 (\cos \Omega t + i \sin \Omega t) \exp\left(\frac{-t}{T_2}\right) \\ &= S_0 \exp(i\Omega t) \exp\left(\frac{-t}{T_2}\right) \end{aligned}$$

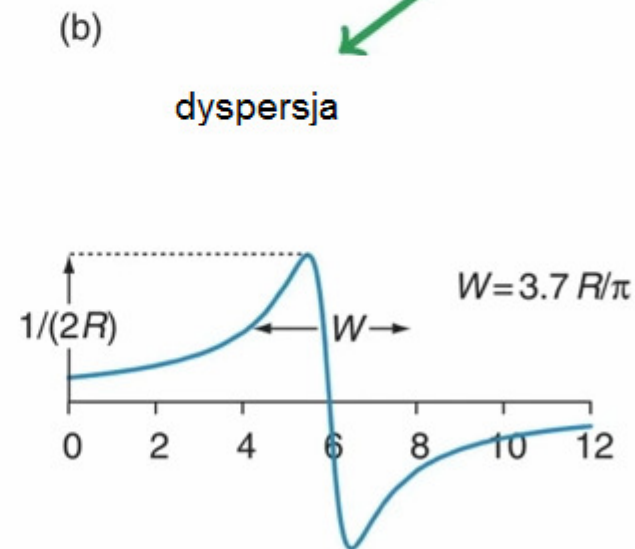
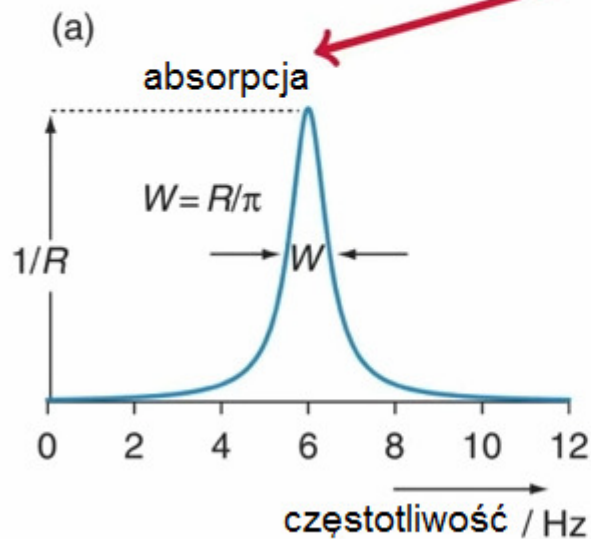
Zespólna reprezentacja FIDu



Kształt linii i faza

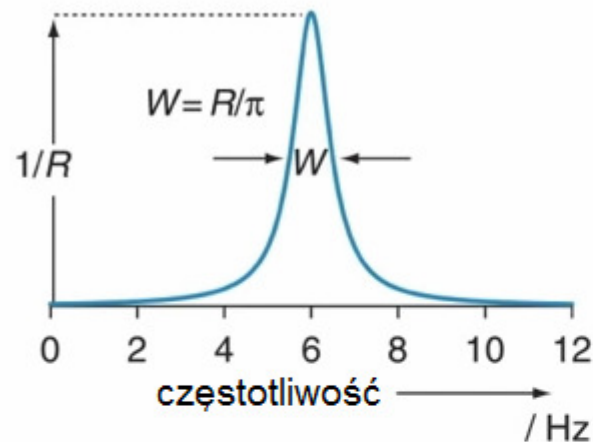
$$S(t) \xrightarrow{\text{FT}} S(\omega)$$

$$S_0 \exp(i\Omega t) \exp(-Rt) \xrightarrow{\text{FT}} \underbrace{\frac{S_0 R}{R^2 + (\omega - \Omega)^2}}_{\text{część rzeczywista}} + i \underbrace{\frac{-S_0(\omega - \Omega)}{R^2 + (\omega - \Omega)^2}}_{\text{część urojona}}$$



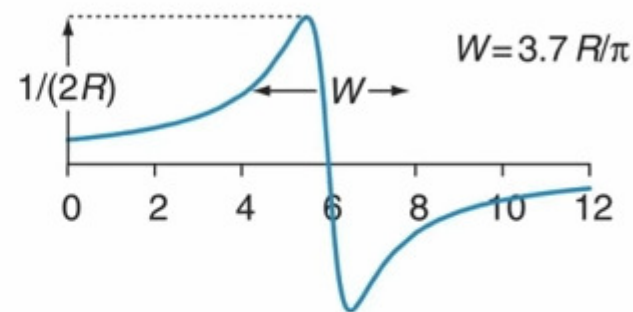
Notacja Shorthanda

(a) absorpcja



$$A(\omega) = \frac{R}{R^2 + (\omega - \Omega)^2}$$

(b) dyspersja



$$D(\omega) = \frac{-(\omega - \Omega)}{R^2 + (\omega - \Omega)^2}$$

$$S(t) \xrightarrow{\text{FT}} S(\omega)$$

$$S_0 \exp(i\Omega t) \exp(-Rt) \xrightarrow{\text{FT}} S_0 [A(\omega) + iD(\omega)]$$

Faza

- ▶ czynnik fazy ϕ

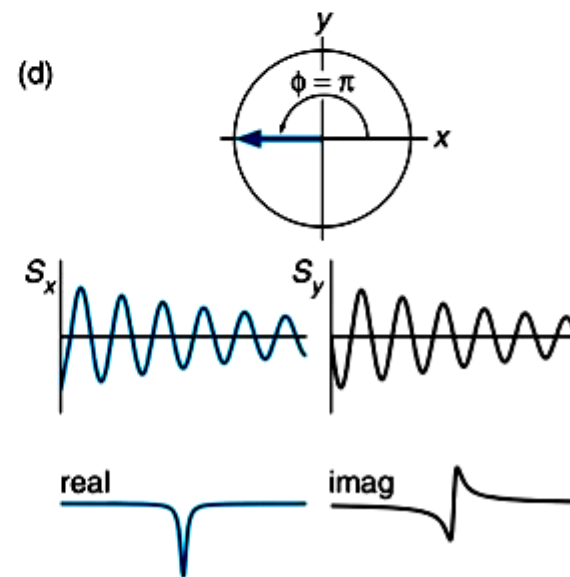
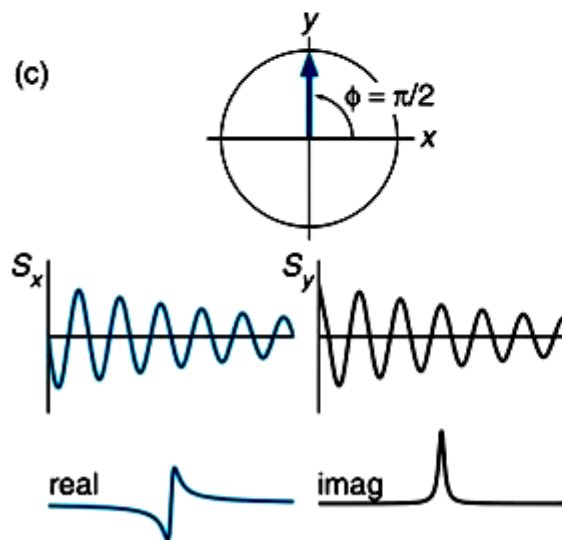
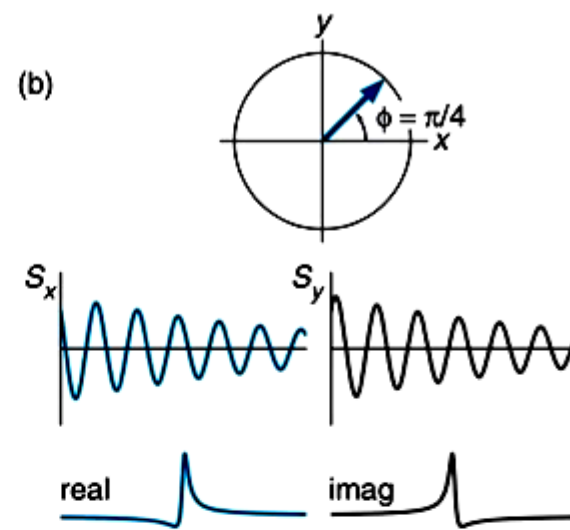
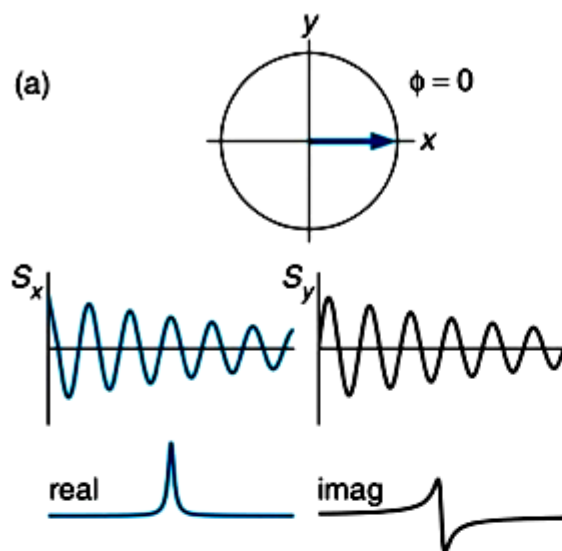
$$S(t) = S_0 \exp(i\Omega t) \exp(-Rt) \times \exp(i\phi)$$

- ▶ przenoszony z transformacją Fouriera

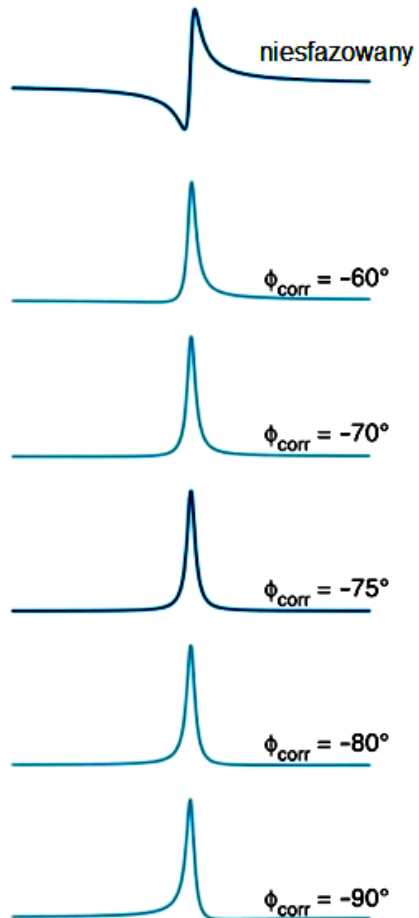
$$S_0 \exp(i\Omega t) \exp(-Rt) \times \exp(i\phi) \xrightarrow{F} S_0 [A(\omega) + iD(\omega)] \times \exp(i\phi)$$

- ▶ rezultatem jest część rzeczywista - udział w kształcie linii

$$\begin{aligned} S_0 [A(\omega) + iD(\omega)] \exp(i\phi) &= S_0 [A(\omega) + iD(\omega)] [\cos \phi + i \sin \phi] \\ &= S_0 [\underbrace{\cos \phi A(\omega) - \sin \phi D(\omega)}_{\text{część rzeczywista}}] \\ &\quad + i S_0 [\underbrace{\cos \phi D(\omega) + \sin \phi A(\omega)}_{\text{część urojona}}] \end{aligned}$$



Korekcja fazy



- sygnał z błędem fazy

$$S_0 [A(\omega) + iD(\omega)] \times \exp(i\phi) \times \exp(i\phi_{\text{corr}})$$

- pomnożony przez czynnik korekcji fazy ϕ_{corr}

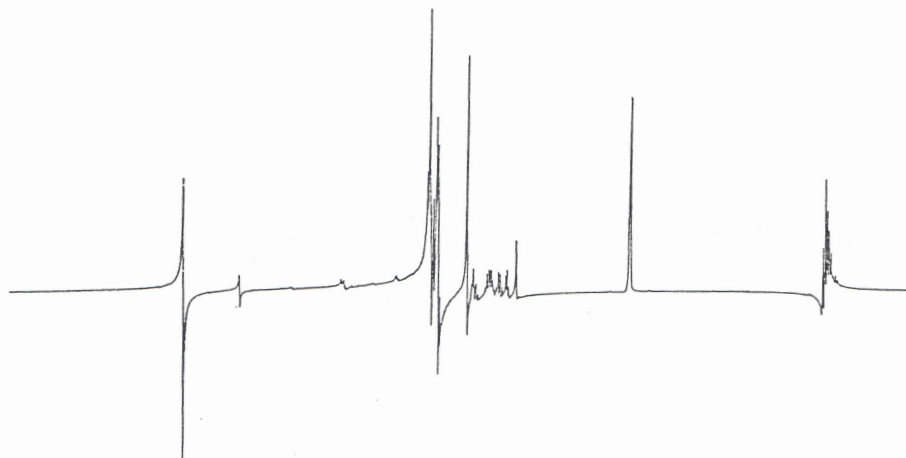
- połączony z czynnikiem fazy

$$S_0 [A(\omega) + iD(\omega)] \times \exp(i[\phi + \phi_{\text{corr}}])$$

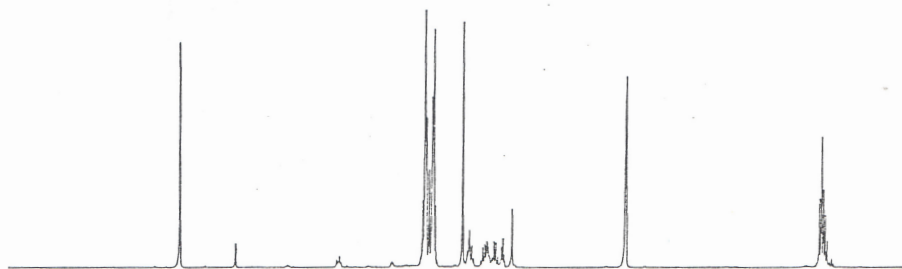
- poprawiony ϕ_{corr} aby $\phi + \phi_{\text{corr}} = 0$

Korekcja fazy

Widmo ^1H NMR bezpośrednio po operacji FT



To samo widmo po korekcji fazy



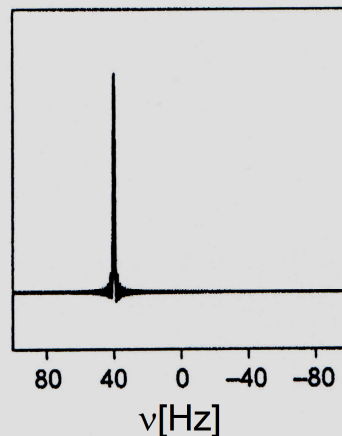
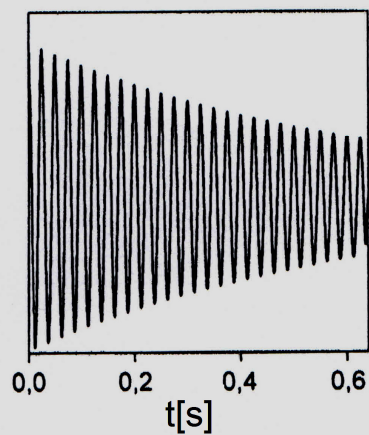
Faza

- Faza widma nie jest znana i zawsze musimy ją regulować
- Dlatego dowolnie wybieramy odpowiedni kształt linii
- Zazwyczaj wybieramy absorpcyjny kształt linii

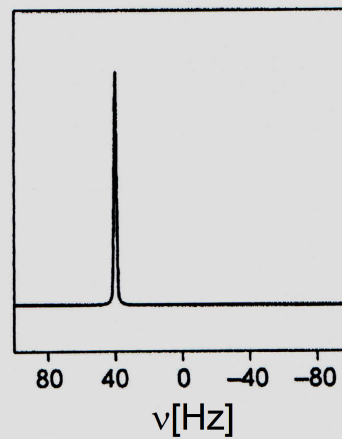
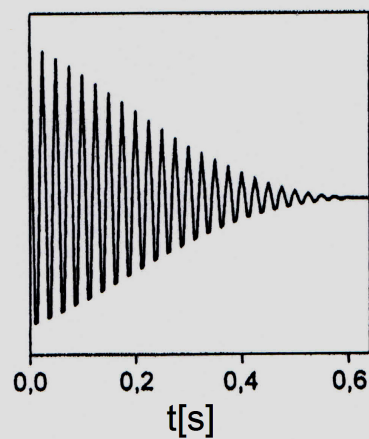
Operacje na FIDzie a widmo

- Apodyzacja
- Efekt szumów- szum jest stochastyczny
- Ważona funkcja aby polepszyć czułość(kosztem rozdzielczości)
- Ważona funkcja aby polepszyć rozdzielczość (kosztem czułości)
- uzupełnianie zerami FIDu

Apodyzacja i filtrowanie cyfrowe

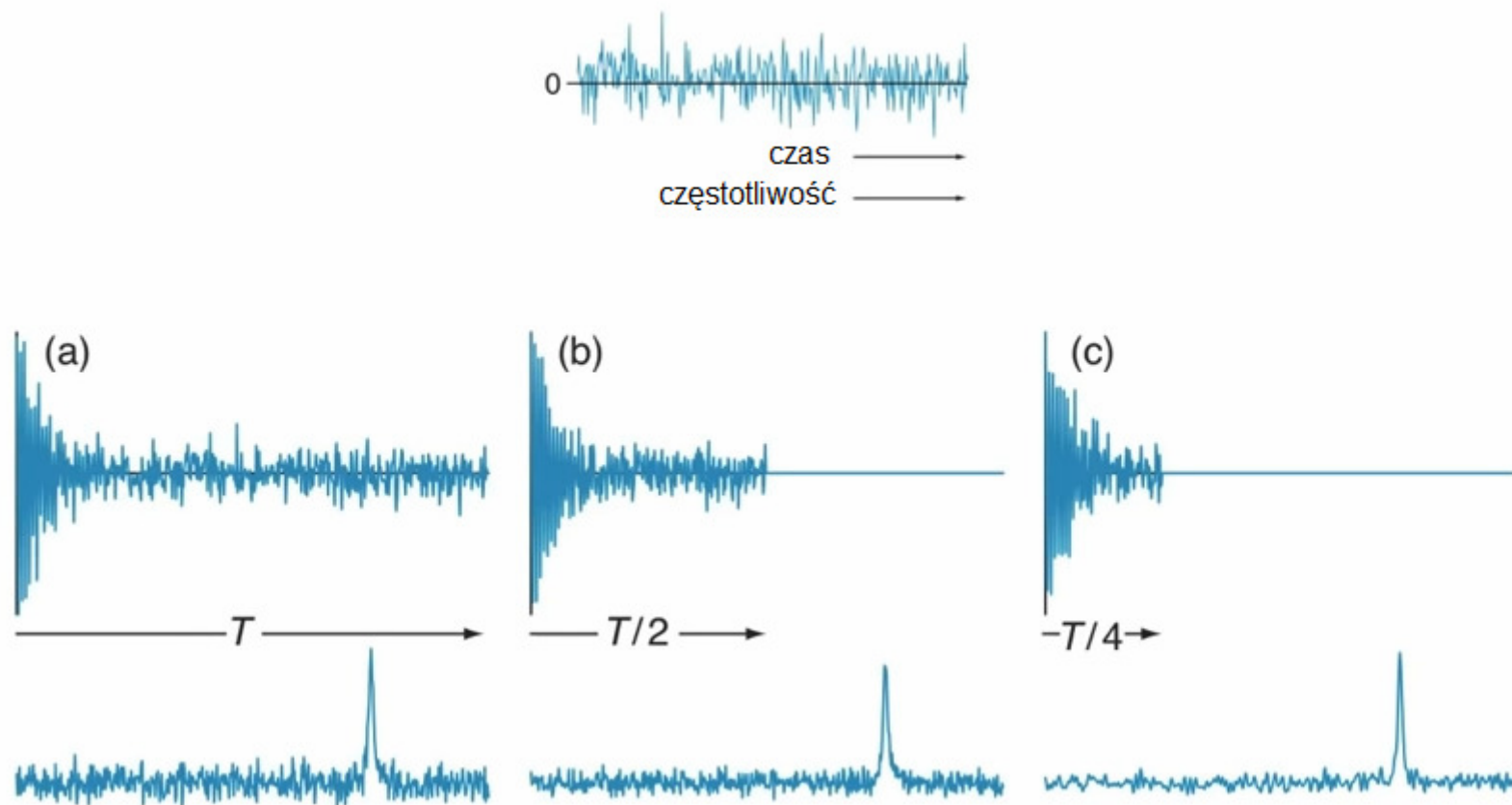


Brak zbieżności do zera sygnału FID
powoduje oscylację w pobliżu sygnału

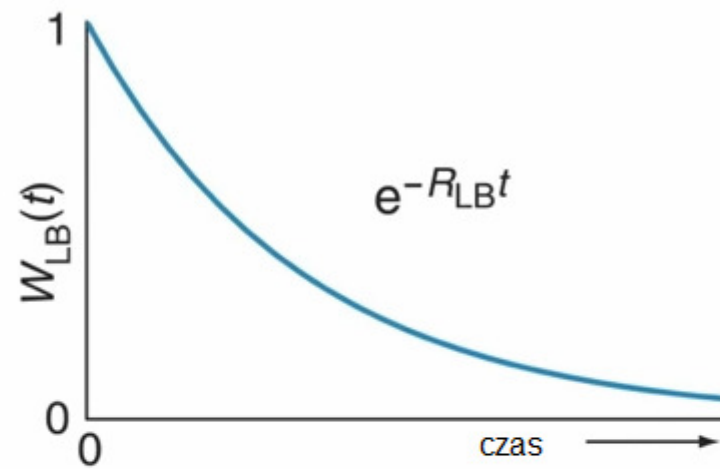


Apodyzacja likwiduje oscylacje

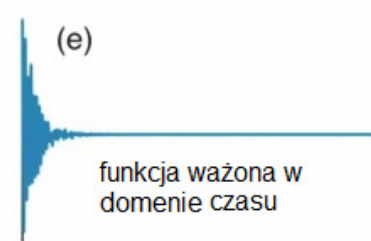
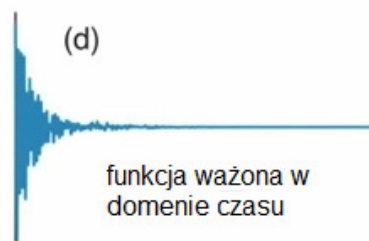
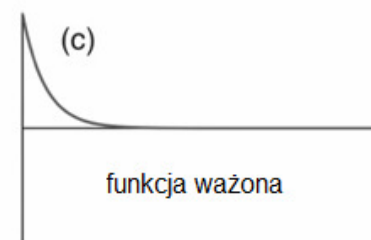
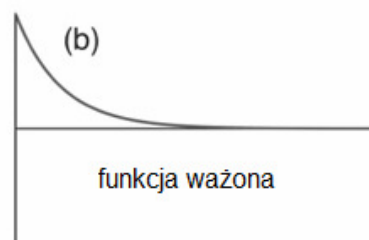
Szum



Wzmocnienie czułości



prosty eksperyment : $W_{LB}(t) = \exp(-R_{LB}t)$



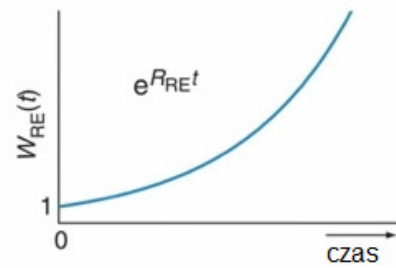
bez normalizacji



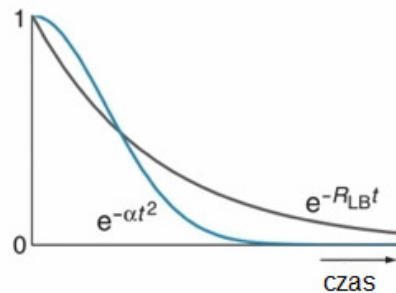
normalizacja

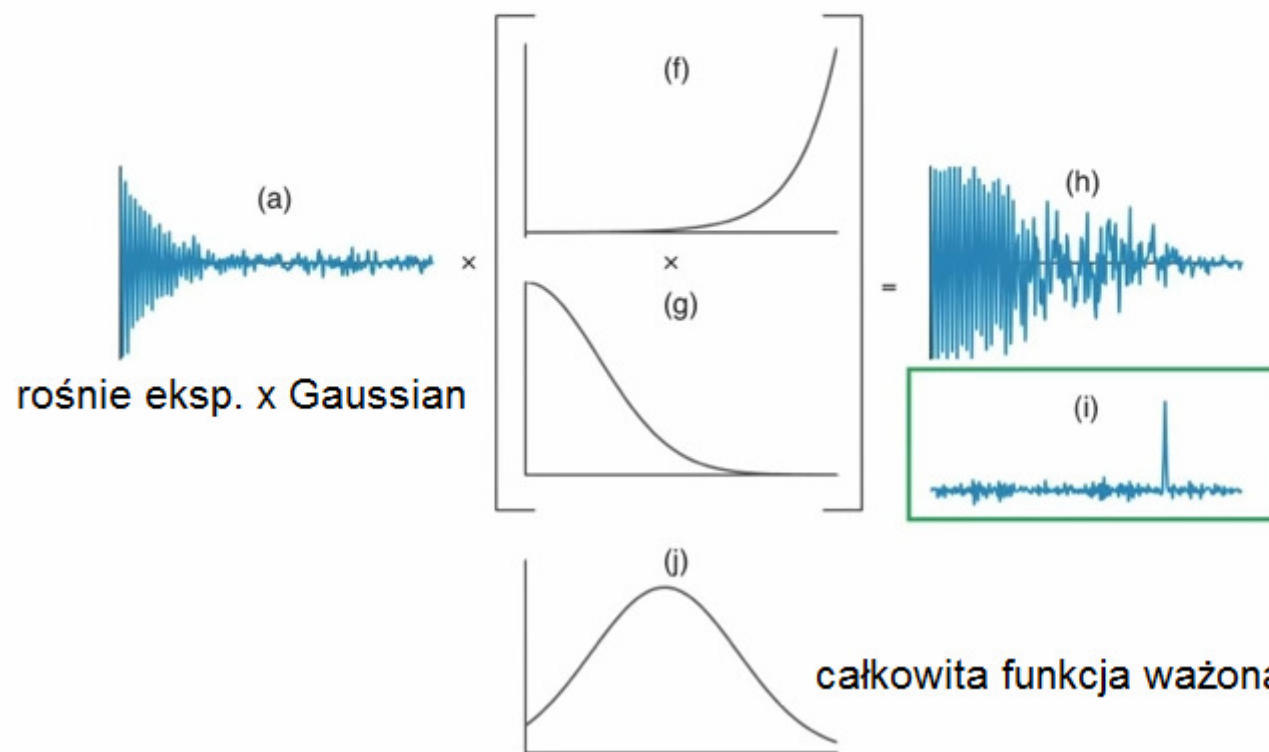
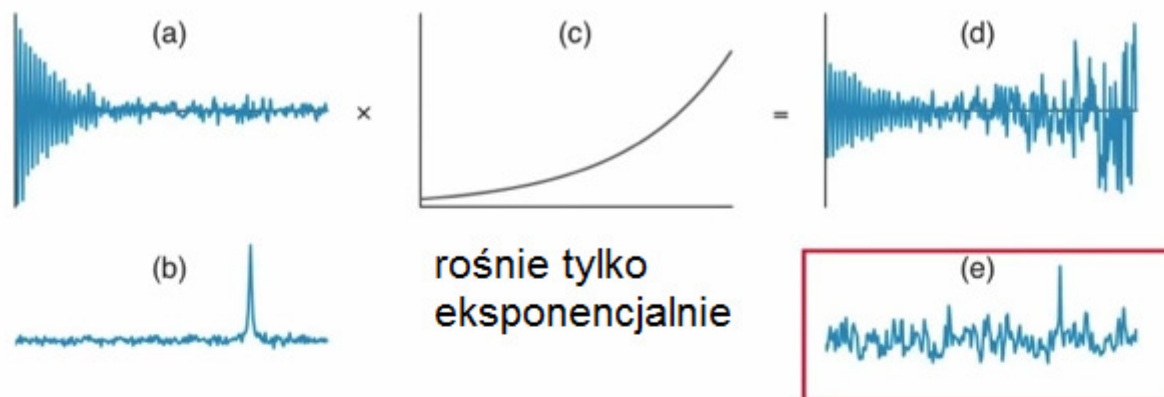
Poprawa rozdzielczości

- ▶ mnożenie przez rosnącą funkcję np. $W_{RE}(t) = \exp(R_{RE}t)$ $R_{RE} > 0$

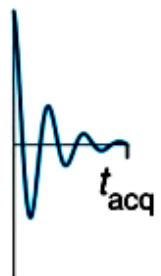


- ▶ obcięcie szimów na końcu FIDu przez mnożenie przez malejącą funkcję np. Gaussian $W_G(t) = \exp(-\alpha t^2)$

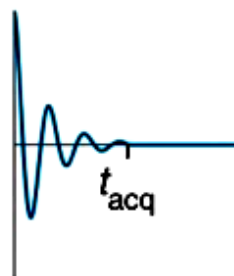




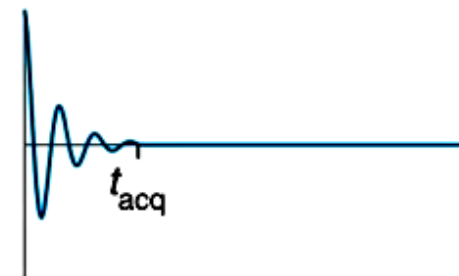
Uzupełnianie zerami



(a)



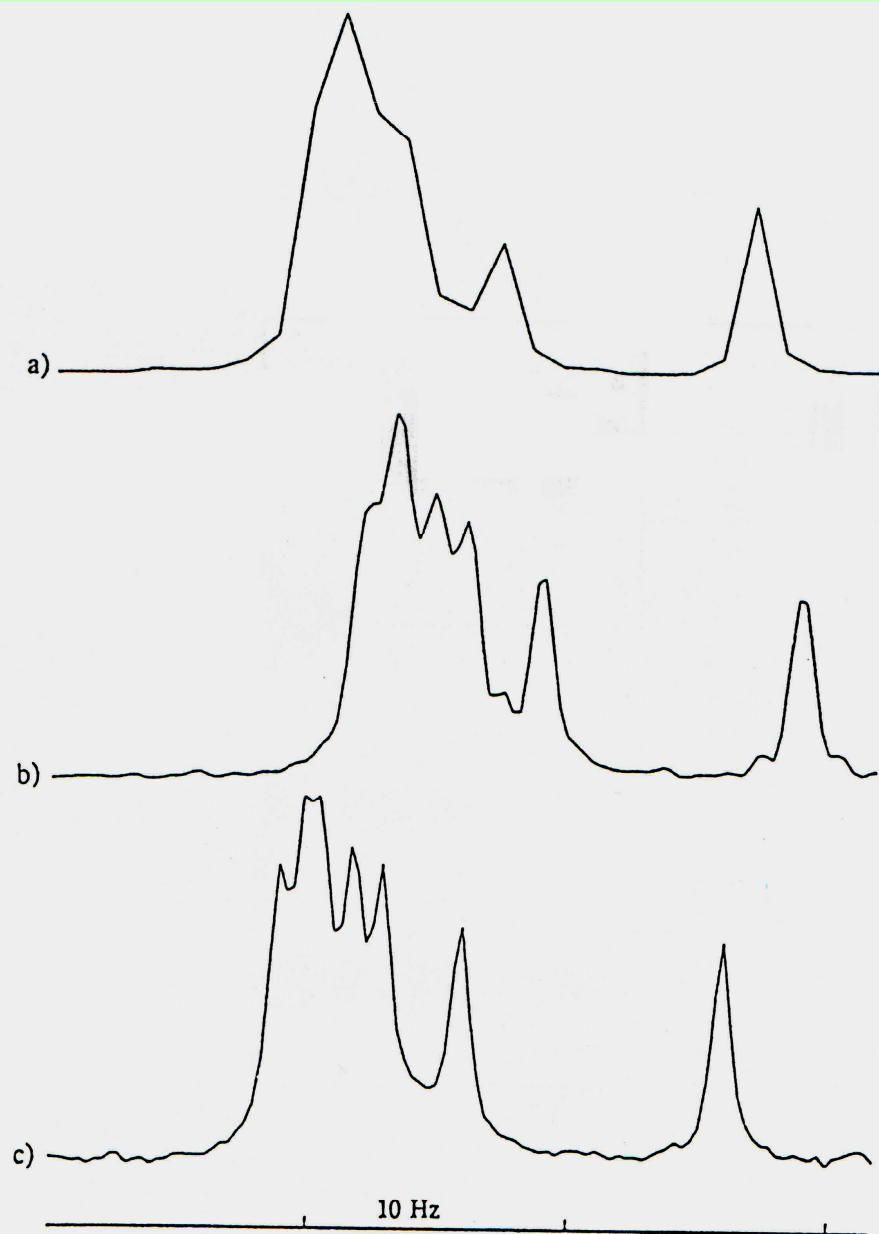
(b)



(c)



Widmo ^{13}C NMR



a) SW= 5000 Hz

$t_a = 0.819$ s,

$t_r = 3.277$ s, $N=8$ K,

$R_k = 1.22$ Hz/pkt

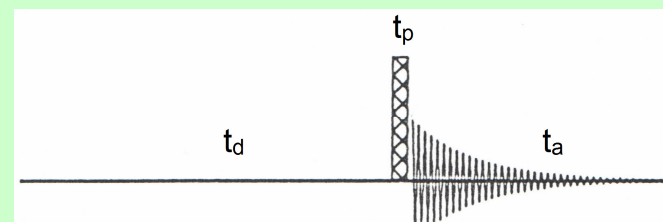
Gdzie $t_r = t_d + t_a$

b) Te same parametry co w a) lecz transformacja Fouriera po uzupełnieniu FID do 32 K zerami.

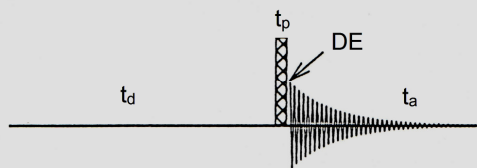
c) SW= 5000 Hz

$t_a = t_r = 3.277$ s, $N=32$ K,

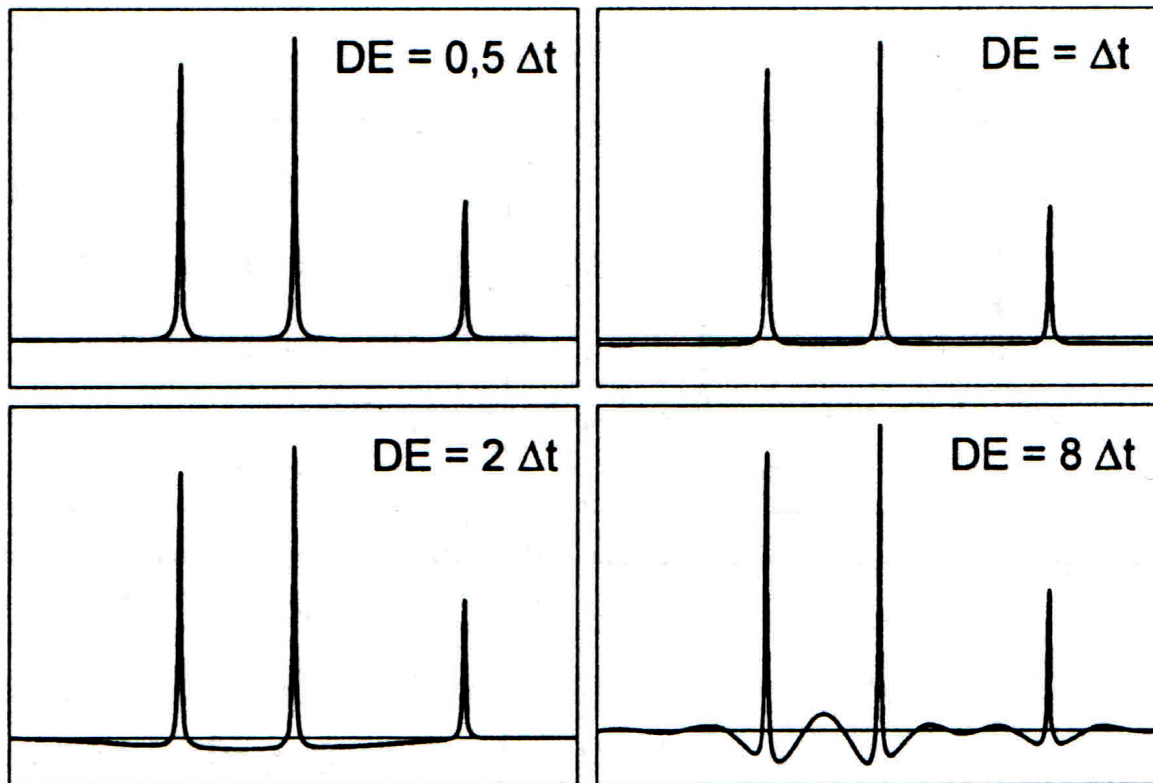
$R_k = 0.305$ Hz/pkt



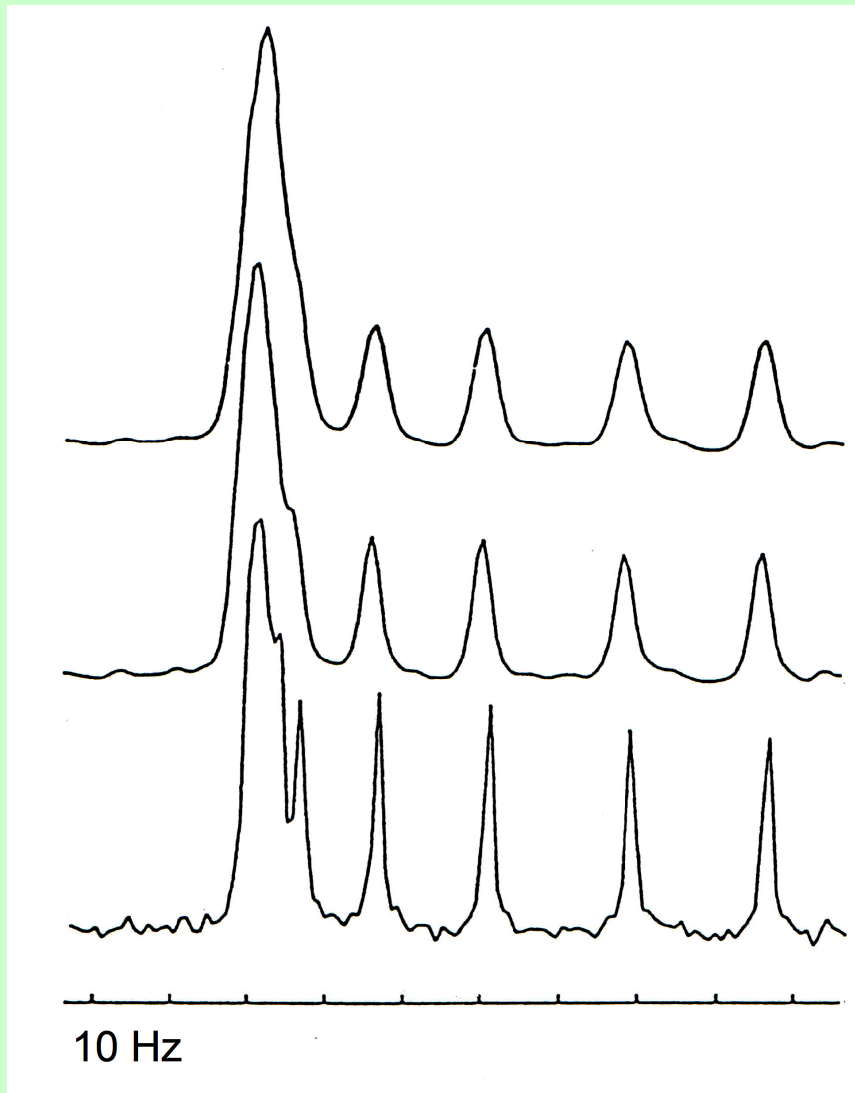
Gdzie $t_r = t_d + t_a$, $t_p \ll t_d$ i t_a



Korekcja linii podstawowej



Operacje w dziedzinie częstości- Wygładzanie widm



Najprostsze wygładzanie według wzoru:

$$X_i = 0.25x_{i-1} + 0.5x_i + 0.25x_{i+1}$$

Jest to splot sygnału z trójkątem, co powoduje oprócz poszerzenia sygnałów również deformację kształtu lorentzowskiego.