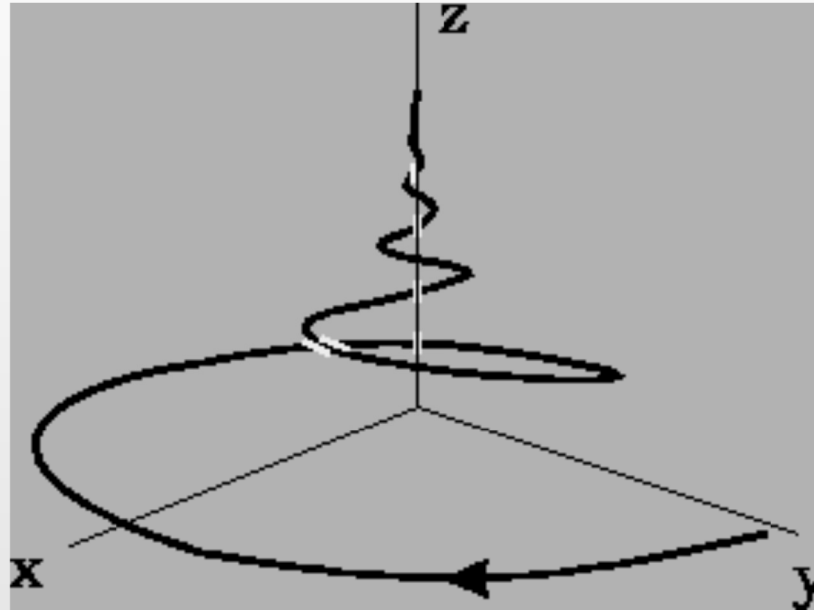
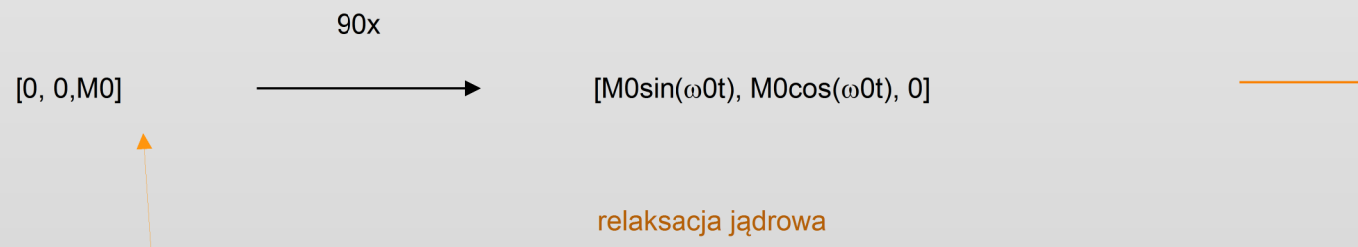


# **Magnetyczna relaksacja jądrowa**

## Magnetyczna relaksacja jądrowa



Powrót wektora magnetyzacji  $M$  do wartości równowagowej  $M[0, 0, M_0]$



Bardzo często procesy relaksacji podłużnej i poprzecznej mają kinetykę analogiczną do reakcji pierwszego rzędu, tzn. mają przebieg eksponencjalny ze stałymi czasowymi, czyli czasami relaksacji odpowiednio  $T_1$  i  $T_2$ :

$$M_z(t) = M_0 + [M_z(0) - M_0] \exp(-t/T_1)$$

$$M_{\perp}(t) = M_{\perp}(0) \exp(-t/T_2)$$

Szybkość relaksacji, R:

$$R_1 = 1/T_1 \text{ [s}^{-1}\text{]}$$

$$R_2 = 1/T_2 \text{ [s}^{-1}\text{]}$$

Typ ruchu molekularnego	Szybkość [ $s^{-1}$ ]
Ruchy oscylacyjne	$>10^{13}$
Reorientacje cząsteczek, niektóre ruchy wewnątrzcząsteczkowe	$10^{12} - 10^6$
Wymiana chemiczna (przegrupowania, reakcje międzycząsteczkowe), przemiany konformacyjne	$<10^6$

# Mechanizmy

## magnetycznej relaksacji jądrowej

Mechanizm	Źródło pola
Relaksacja dipolowa (DD)	Oddziaływania z innymi jądrami magnetycznymi lub niesparowanym elektronem
Relaksacja generowana przez anizotropię ekranowania (CSA)	Ekranowanie jąder przez elektrony
Relaksacja kwadrupolowa (Q)	Moment kwadrupolowy
Relaksacja skalarna drugiego rodzaju (SCII)	Oddziaływanie z jądrem obdarzonym momentem kwadrupolowym
Relaksacja spowodowana obecnością paramagnetyków	Spin niesparowanego elektronu (dotyczy głównie oddziaływań międzycząsteczkowych)
Relaksacja spinowo-rotacyjna	Szybka rotacja cząsteczek lub ich fragmentów, powodująca wirowanie ładunków elektrycznych

## Relaksacja dipolowa

Stała sprzężenia dipolowego:

$$D_{12} = -(\mu_0/4\pi)\gamma_1\gamma_2\hbar/r^3$$

$\mu_0$  -przenikalność magnetyczna próżni

$r$ – odległość sprzężonych jąder

$$R_{DD} = R_{intra} + R_{inter} = R_{rot} + R_{trans}$$

## Parametry opisujące kinetykę ruchu molekularnego

$\tau_c$  – czas korelacji – czas obrotu o jeden radian

Współczynnik dyfuzji rotacyjnej:  $D = 1/(6\tau_c)$

$\mathcal{J}(\omega)$  – gęstość spektralna funkcji korelacji –

prawdopodobieństwo pojawiania się fluktuacji zachodzących z częstością  $\omega$ .

$$R_{1A,DD} = (4/3)I_X(I_X+1) D_{AX}^2 [0,05J(\omega_A - \omega_X) + 0,15J(\omega_A) + 0,3J(\omega_A + \omega_X)]$$

$$R_{2A,DD} = (4/3)I_X(I_X+1) D_{AX}^2 [0,1J(0) + 0,025J(\omega_A - \omega_X) + 0,075J(\omega_A) + 0,15J(\omega_X) + 0,15J(\omega_A + \omega_X)]$$

Dodatkowy parametr relaksacyjny – szybkość relaksacji wzajemnej – opisuje przenoszenie magnetyzacji z jednego spinu na drugi:

$$s_{AX} = (4/3)I_A(I_A+1) D_{AX}^2 [0,3J(\omega_A + \omega_X) - 0,05J(\omega_A - \omega_X)]$$

Gdzie:

$D_{AX}$  - stała sprzężenia dipolowego

$I_A$  - spin jądra obserwowanego

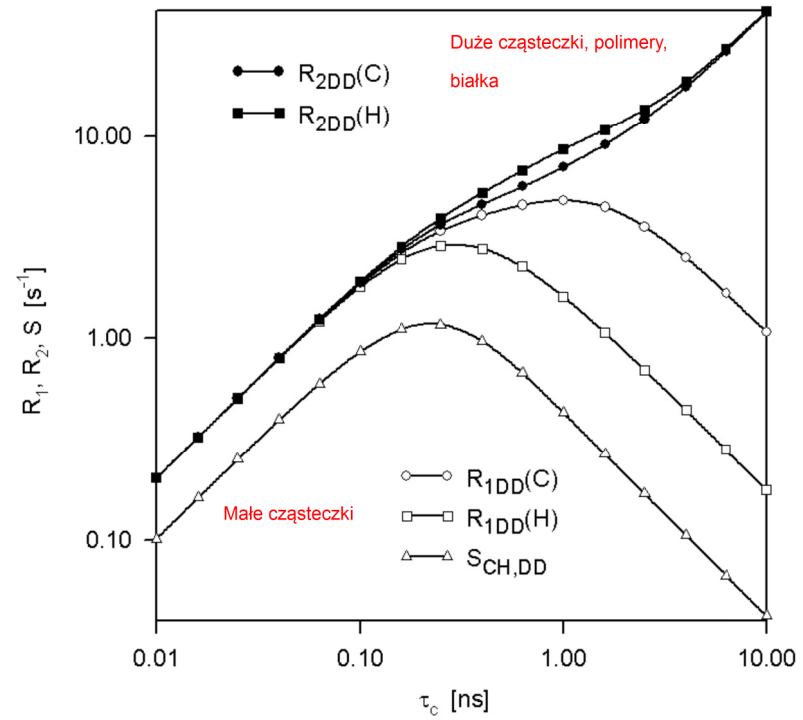
$I_X$  - spin jądra stanowiącego źródło pola magnetycznego



Zależności szybkości relaksacji podłużnej, poprzecznej i relaksacji

wzajemnej od czasu korelacji  $\tau_c$  w układzie dwóch spinów  $1H - 13C$

odległych o 0,11 nm w polu  $B_0 = 11,7$  T



Zwiększenie lepkości lub rozmiarów cząsteczek

	<i>C(para)</i>	<i>C(meta)</i>	<i>C(orto)</i>	<i>C(ipso)</i>	<i>C(α)</i>	<i>C(β)</i>
$\eta$	1,77		1,78			1,72
$R_1$ (s <sup>-1</sup> )	0,893	0,050	0,685	0,051	0,071	0,909
$R_{1,DD}$ (s <sup>-1</sup> )	0,794	0,030	0,613	0,023	0,017	0,786
$T_{1,DD}$ (s)	1.26	33.33	1.63	43.48	58.82	1.27

## Relaksacja generowana przez anizotropię ekranowania (CSA)

$$R_{1(\text{CSA})} = \frac{1}{T_{1(\text{CSA})}} = \frac{2}{15} \gamma^2 B_0^2 (\sigma_{\parallel} - \sigma_{\perp})^2 \tau_c$$

Anizotropia ekranowania:  $\Delta\sigma = \sigma_{\parallel} - \sigma_{\perp}$

Tensor osiowo-symetryczny

(gdy ekranowanie wzdłuż dwóch osi głównych jest jednakowe):

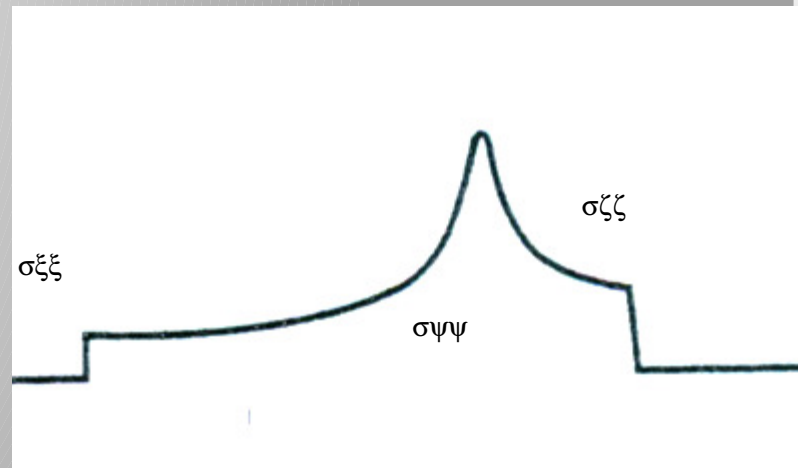
$$\sigma_{\parallel} = \sigma_{ZZ}$$

$$\sigma_{\perp} = \sigma_{XX} = \sigma_{YY}$$

Tensor ekranowania:

(molekularny układ współrzędnych)

$$\sigma = \begin{vmatrix} \sigma_{\xi\xi} & 0 & 0 \\ 0 & \sigma_{\psi\psi} & 0 \\ 0 & 0 & \sigma_{\zeta\zeta} \end{vmatrix}$$



Wartości główne tensora ekranowania można wyznaczyć z widm NMR w ciele stałym substancji proszkowych

## Relaksacja kwadрупolowa

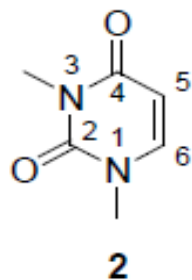
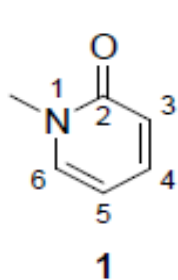
Stała sprzężenia kwadрупolowego:

$$\chi_{ij} = (eQ/h) q_{ij}$$

Moment  
kwadрупolowy

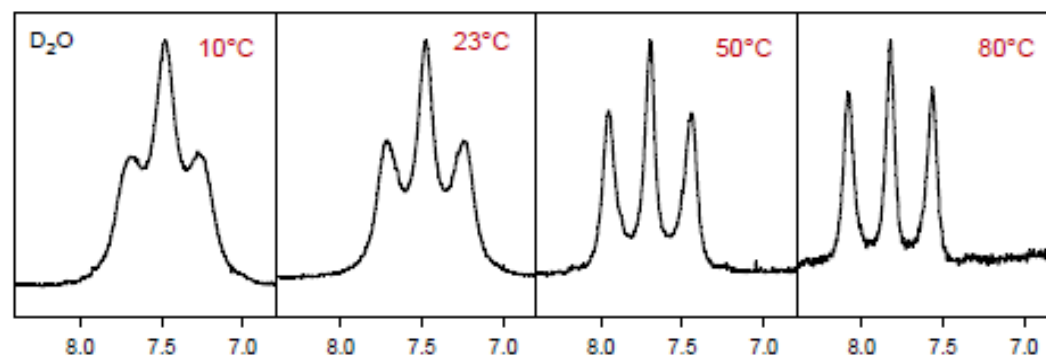
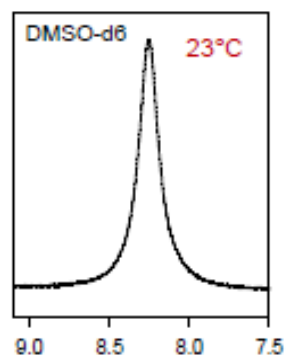
Gradient pola elektrycznego

$$R_{QR} = \frac{1}{T_{1(QR)}} = \frac{3}{10} \pi^2 \frac{2I + 3}{I^2(2I - 1)} \left(1 + \frac{\eta^2}{3}\right) \left(\frac{e^2 Q q_z}{h}\right)^2 \tau_c$$



Azot	${}^1J({}^{14}\text{N}, {}^{13}\text{C})$ [Hz]	$T_{1,Q}({}^{14}\text{N})$ [s]	$R_{1,Q}({}^{14}\text{N})$ [s <sup>-1</sup> ]
N-methylopyrydon (1)	7.12	0.00309	324
N-1 1,3-dimetylowracyl (2)	7.97	0.00128	781
N-3 1,3-dimetylowracyl (2)	7.49	0.00130	769

## Relaksacja kwadрупolowa



Sygnal <sup>1</sup>H NMR grupy NH<sub>3</sub> chlorowodorku *t*-butyloaminy

## Relaksacja skalarna drugiego rodzaju (SCII)

$$R_{1(SC)} = \frac{1}{T_{1(SC)}} = \frac{8\pi^2 J^2}{3} I(I+1) \frac{\tau_{SC}}{1 + (\omega_X - \omega_Y)^2 \tau_{SC}^2}$$

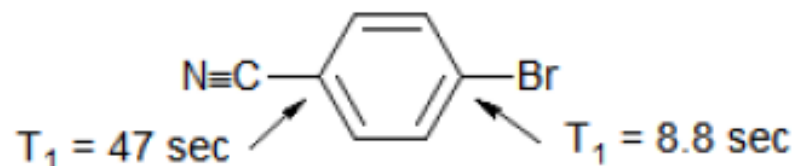
X – jądro kwadrupolowe  
Y – jądro o spinie 1/2

Spin jądra X

Spektrometr 200 MHz:

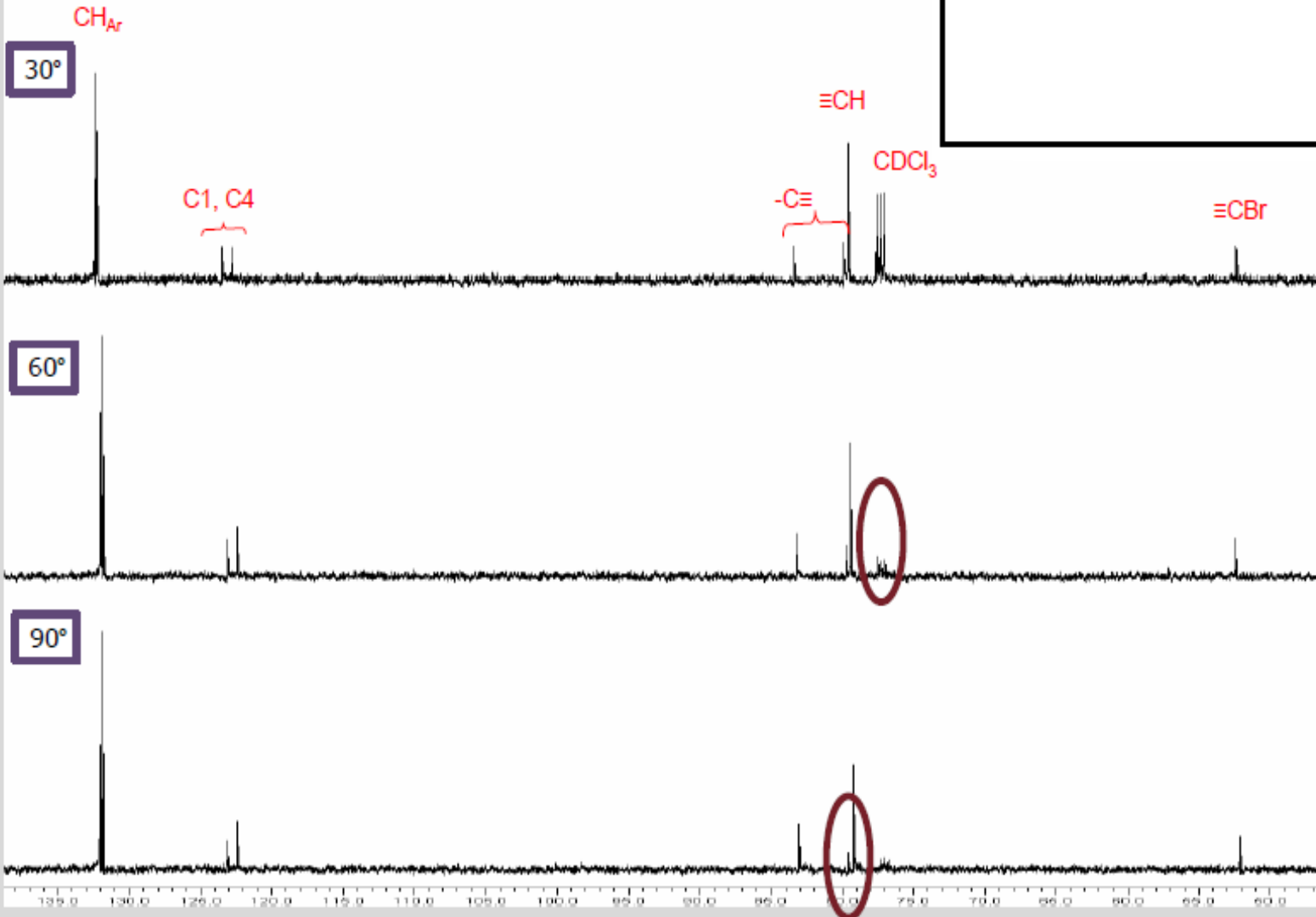
✓ C-13 50,28 MHz

✓ Br-79 ( $I=3/2$ ) 50,18 MHz

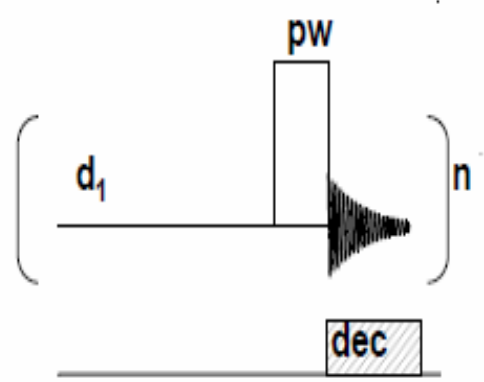


## Znaczenie magnetycznej relaksacji jądrowej

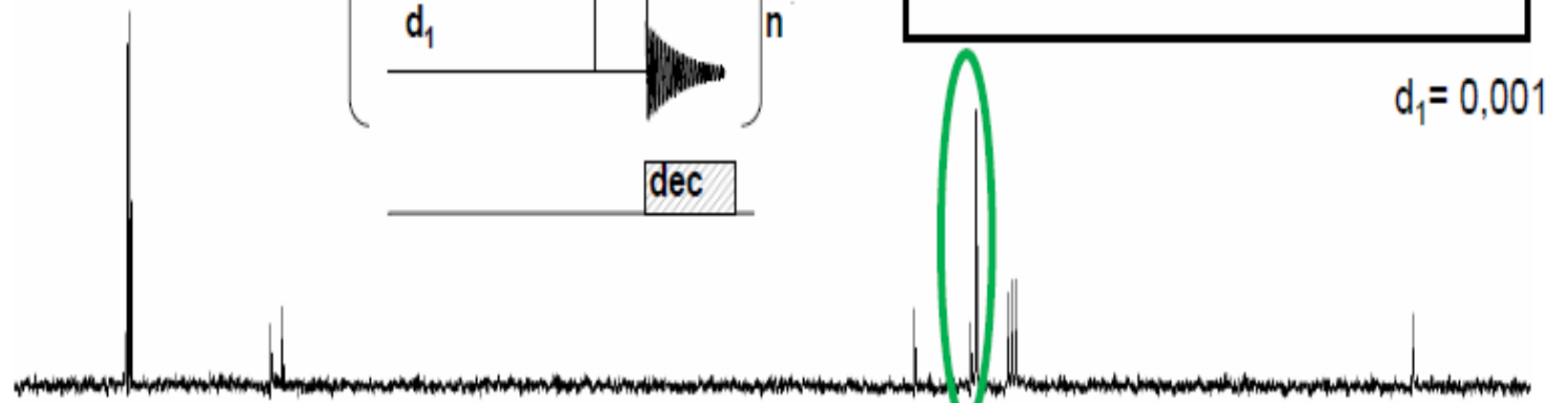
1. Racjonalne zaprojektowanie pomiarów widm NMR, zwłaszcza dla jąder innych niż  $^1\text{H}$ , wymaga uwzględnienia zjawisk relaksacji.
2. Problem relaksacji pojawia się we wszystkich bardziej zaawansowanych interpretacjach widm NMR.
3. Własności relaksacyjne protonów są podstawą większości technik uzyskiwania obrazów tomograficznych metodami MRI, fMRI czy MRS organizmów żywych.
4. Pomiary szybkości procesów relaksacyjnych umożliwiają badanie dynamiki ruchów molekuł w roztworach i ruchów konformacyjnych, co ma związek z funkcjonowaniem biomolekuł w układach biologicznych.



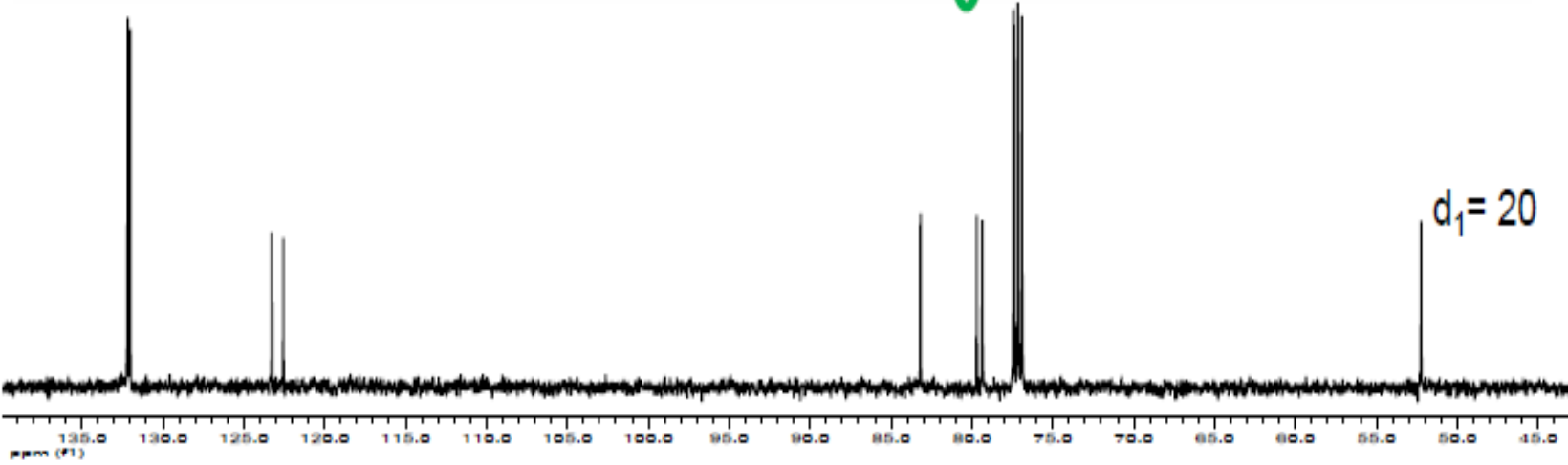


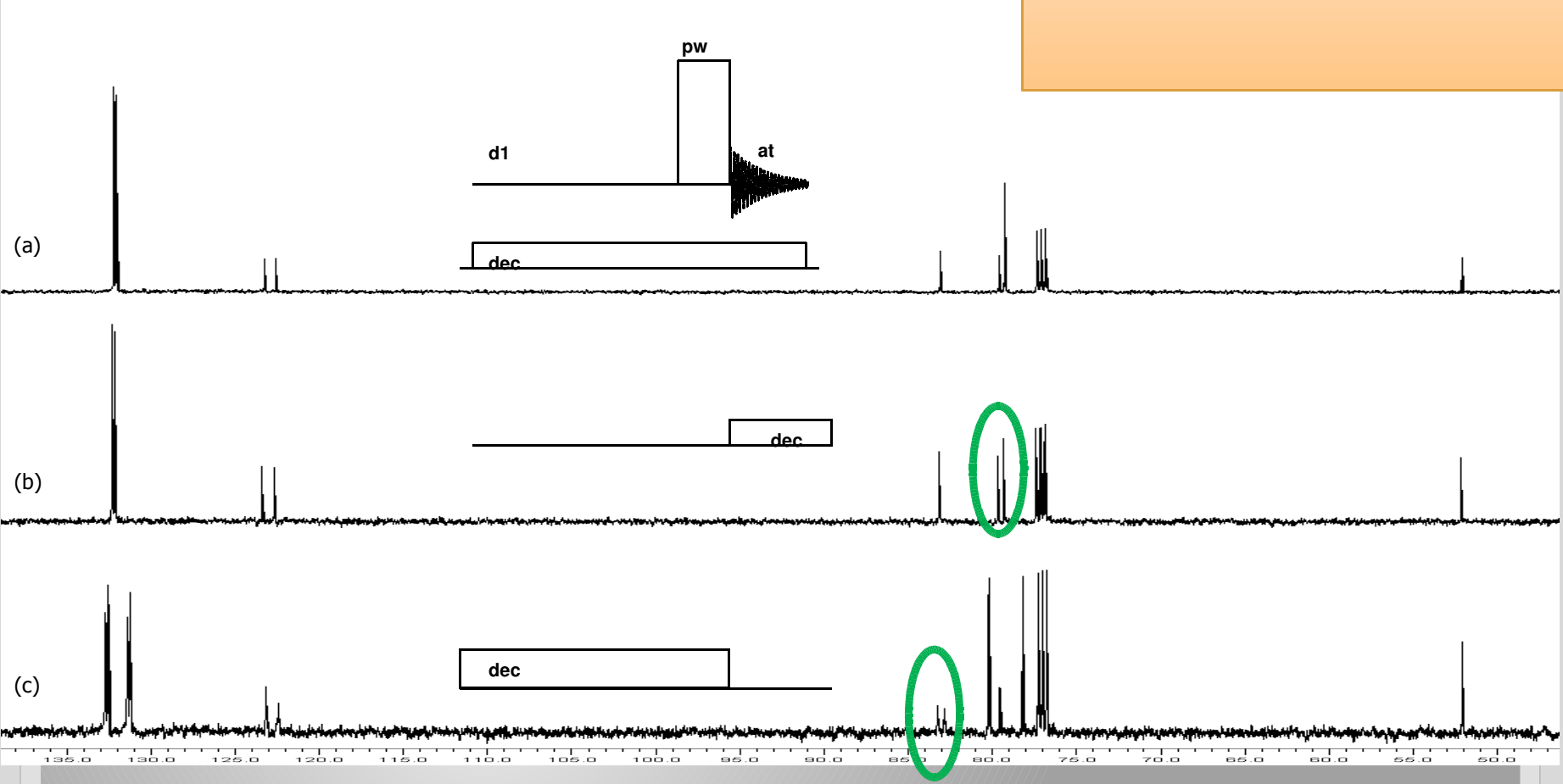


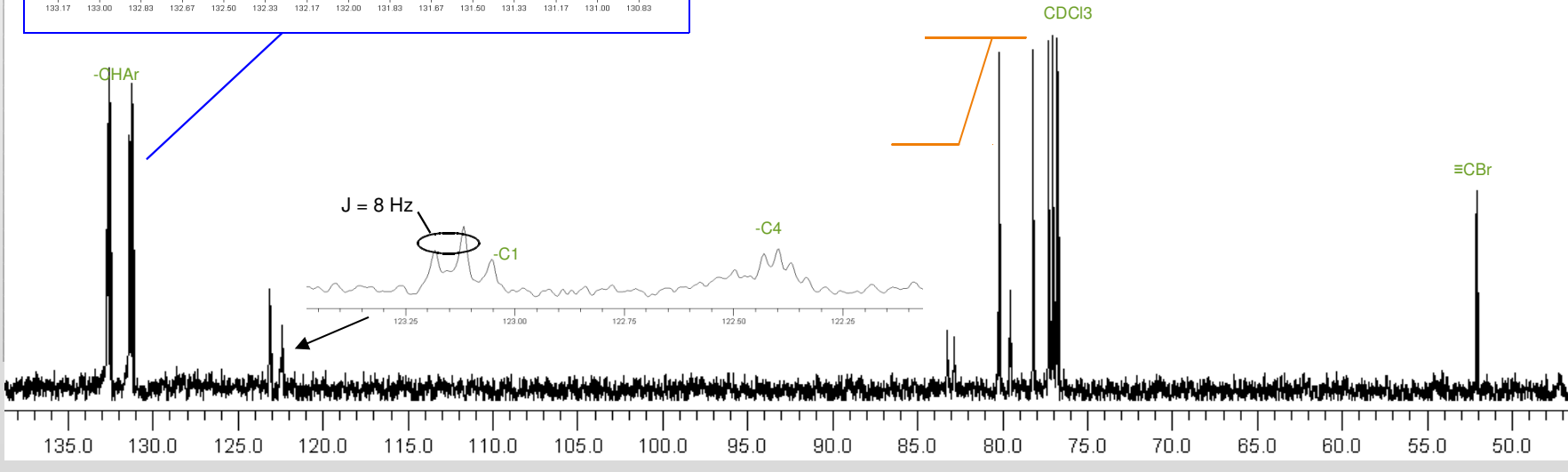
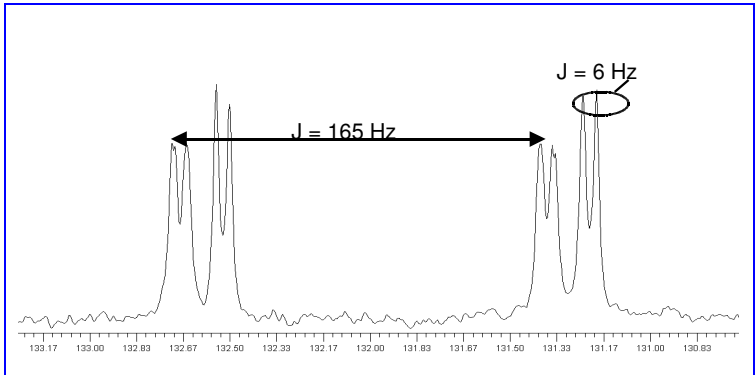
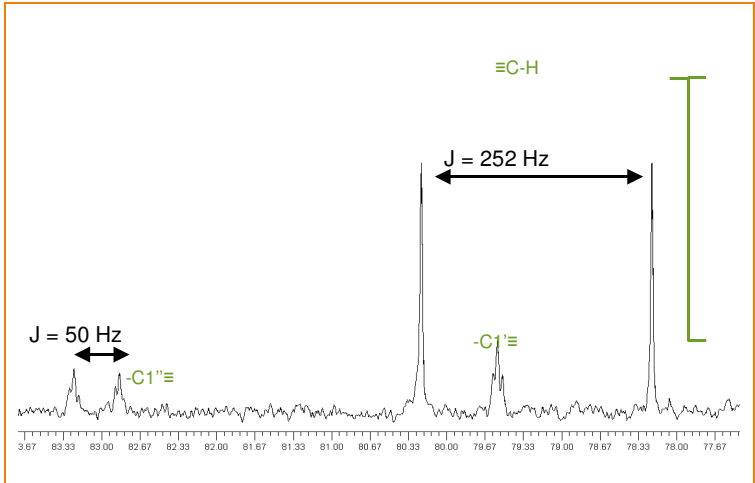
$d_1 = 0,001$



$d_1 = 20$







## Pomiar $T_1$

- Pomiar  $T_1$  – metoda IR (*ang.* inversion-recovery)

W metodzie tej stosuje się sekwencję pomiarową:

$$(t_d - 180^\circ - \tau - 90^\circ - t_a)_n$$

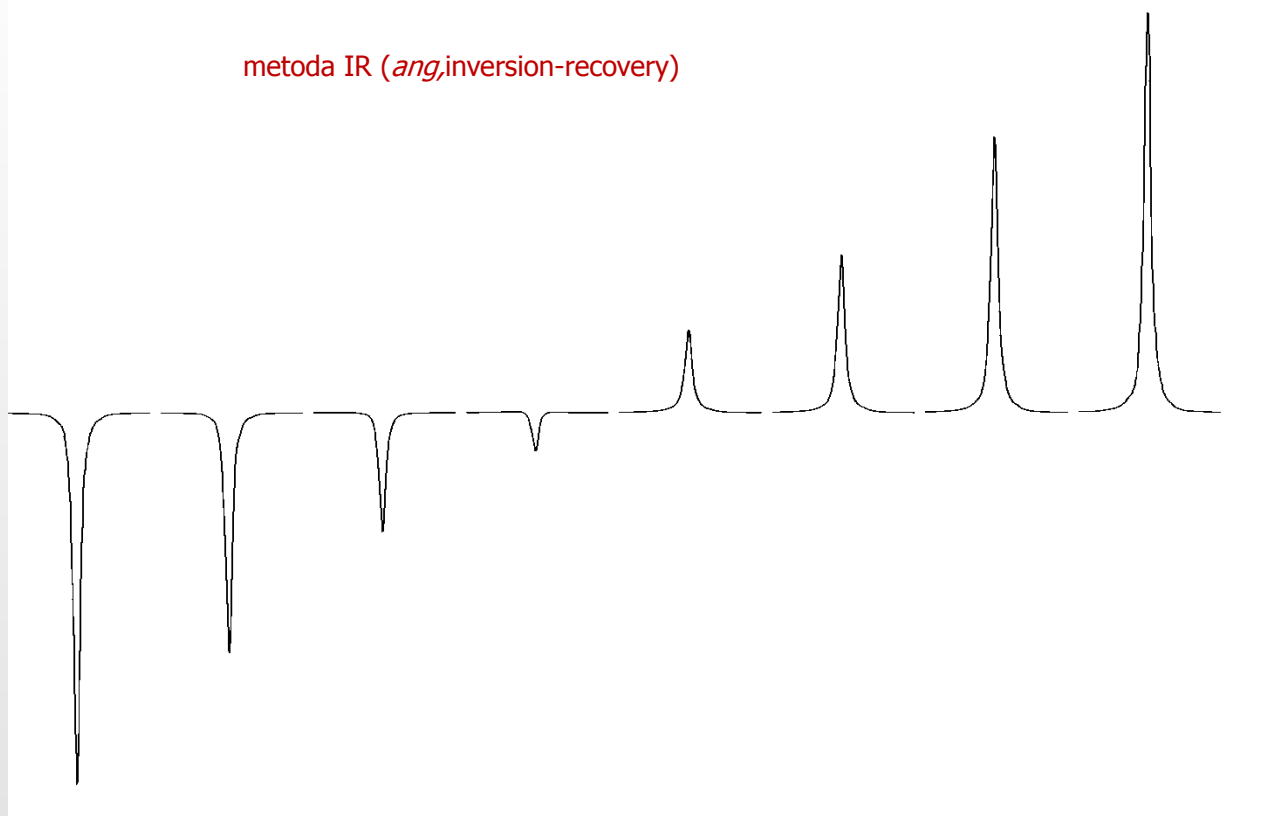
przerwa czasowa  $t_d$  musi być na tyle długa, by spełniony był warunek:

$$D = t_d + t_a \geq 5T_{1,\max}$$

- Pomiar  $T_1$  – metoda SR (*ang.* saturation-recovery)

$$(g - 90^\circ - g - \tau - 90^\circ - t_a)_n$$

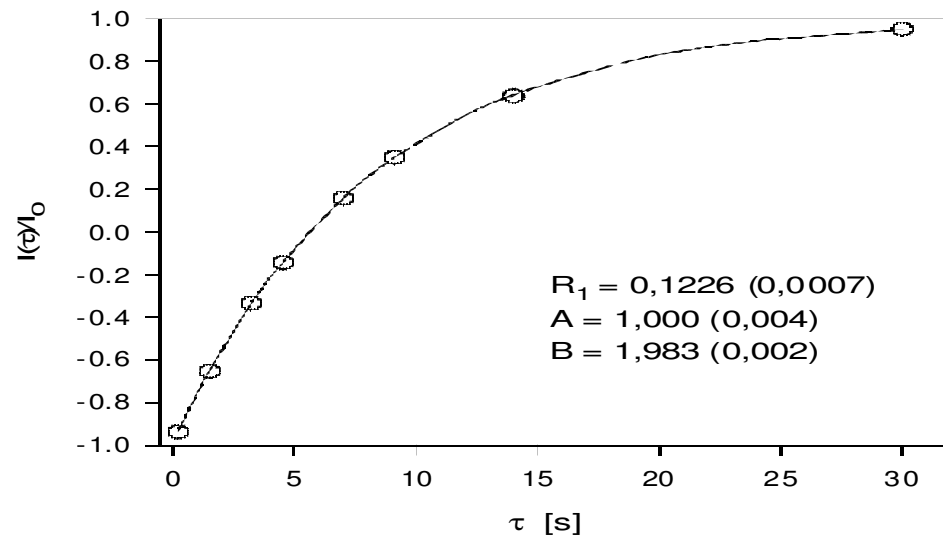
metoda IR (*ang*,inversion-recovery)



Sygnal jąder  $^1\text{H}$  acetonu zarejestrowany sekwencją IR dla ośmiu różnych czasów ewolucji (DMSO- $d_6$ , 25°C, 9,4 T), Pomiar wykonano przy  $D = 41$  s,

Czasy ewolucji,  $\tau$ , wynosiły: 0,2; 1,5; 3,2; 4,5; 7,0; 9,1; 14,0 i 30,0 s,

$$I(\tau) = A + B \exp(-R_1 \tau)$$



Efektywna szybkość zaniku magnetyzacji poprzecznej wiąże się z szerokością połówkową linii zależności:

$$W_2 = 1/(T_2\pi) \quad [\text{Hz}]$$

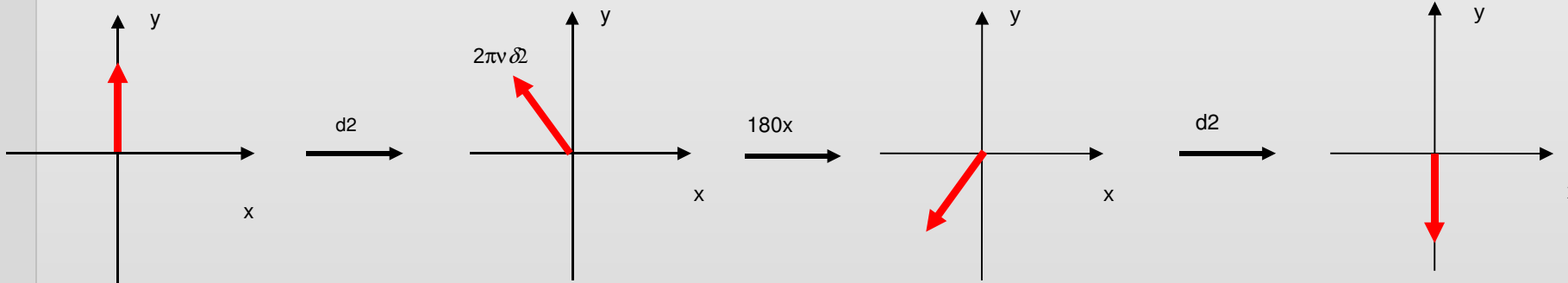
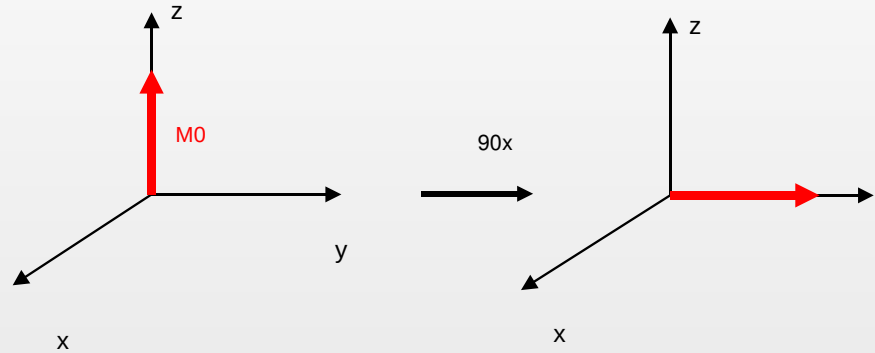
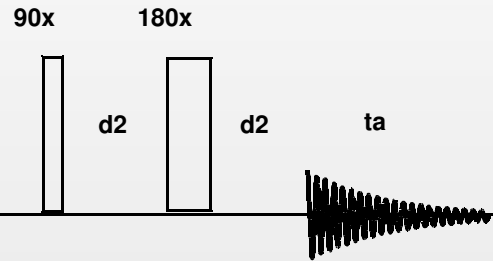
$$W = W_2 + W_e + W_a$$

Wymiana chemiczna

Czynniki aparaturowe i pomiarowe

## Sekwencja spinowego echa (SE)

$$I(\tau) = I_0 \exp(-R2\tau), \text{ gdzie } \tau = 2d2$$



Częściowa utrata  
spójności fazowej

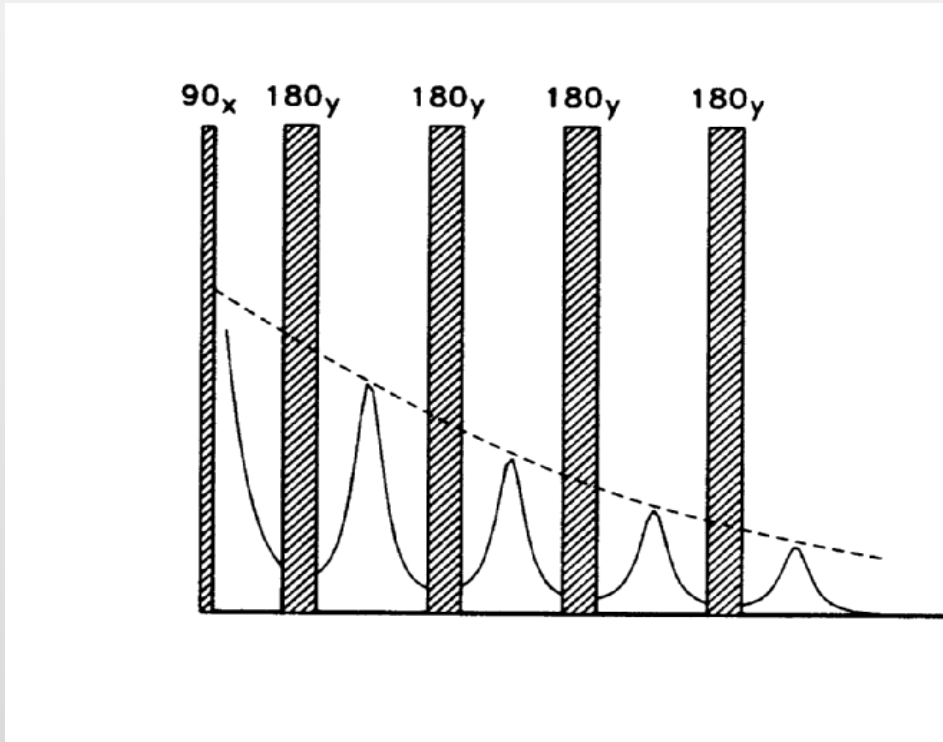
Zogniskowanie  
spinów



## Metoda Carra-Purcella-Meibooma-Gilla (CPMG)

do pomiaru szybkości relaksacji poprzecznej stosuje się metodę wielokrotnego echa spinowego

[d1- 90<sub>x</sub> (-δ- 180<sub>y</sub> -δ-)m-at]n



Przebieg zmian  $M_y$  pojedynczej linii dla wielokrotnego echa

$$I(\tau) = I_0 \exp(-R_2 \tau)$$

$$\tau = 2m\delta$$

# CPMG

