

מדידת רלקסציה (תפוגה)

מאת רוי הופמן ויאיר עוזרי 04.02.2009

המדריך מותאם לשימוש שגרתי בספקטרומטר ה-400 מגהרץ.

החלקים המיועדים לספקטרומטר ה-200 מגהרץ של מעבדת הסטודנטים נמצאים במסגרת.

החלקים המיועדים לספקטרומטר ה-500 מגהרץ של מעבדת הסטודנטים נמצאים במסגרת מקווקוות.

תוכן העניינים

3	.1 איסוף
4	.2 עיבוד

1. איסוף

מדוד ספקטרום פרוטון כמפורט במדריך "מדידת ספקטרום NMR פרוטון". במקרה שיש רווין יש לקלקל את כוונון הגלאי ולמדוד את אורך הפולס - ראה במדריך "מדידת ספקטרום NMR פרוטון" פרק 6.

פתח קובץ עם הפרמטרים, לפי טבלה 1, למדידת רלקסציה (תפוגה) - ראה המדריך "מדידת ספקטרום NMR פרוטון" פרק 3.

טבלה 1. קבצי פרמטרים למדידת רלקסציה

ניסוי	פרמטרים
רלקסציה אורכית של T_1 של ^1H	9_Rel1HT1
רלקסציה רוחבית של T_2 של ^1H	9a_Rel1HT2
רלקסציה מסגרת מסתובבת של $T_{1\rho}$ של ^1H	9b_Rel1HT1rho
רלקסציה אורכית של T_1 של ^{13}C	9c_Rel13CT1

למדידת T_1 פתח את רשימת השהיות (vd) בהקלדה edlist vd ebair2. הכן רשימה של שהיות. עדיף להשתמש ב-32 שהיות אך ניתן לצמצם ל-8 כדי לחסוך זמן. ניתן לשנות את מספר השהיות בהקלדת 1 td ולהכניס את מספר השהיות. יש לוודא שהפרמטר si אינו פחות מ-1. על השהייה האחרונה להיות לפחות חמש כפול זמן הרלקסציה ומומלץ שהאחרים תהיו פורסות בשווה בין זמן קצר מאוד ועד כפול זמן הרלקסציה. לדוגמה אם זמן הרלקסציה הוא 3 שניות ומספר השהיות הוא שמונה, מומלץ שרשימת השהיות תהיה: 0.001, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 15. שמור את הקובץ בשם אחר ושנה את הפרמטר vclist לשם הקובץ.

למדידת T_2 פתח את הרשימה של שהיות (vc) בהקלדה edlist vc t2. הכן רשימה של שהיות. עדיף להשתמש ב-32 שהיות אך ניתן לצמצם ל-8 כדי לחסוך זמן. ניתן לשנות את מספר השהיות בהקלדת 1 td ולהכניס את מספר השהיות. יש לוודא שהפרמטר si אינו פחות מ-1. מומלץ כאשר השהיות הן ביחידות של כפולות של $(2 + p \times d20)$. מומלץ שהן תהיו פרוסות באופן שווה בין זמן קצר ועד כפול זמן הרלקסציה. לדוגמה אם זמן הרלקסציה הוא 0.2 שניות, d20 הוא 0.005 (ו-2 קצר מאוד) שניות ומספר השהיות הוא שמונה, מומלץ שרשימת השהיות תהיה: 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80. המספרים הם כפולים של שמור את הקובץ בשם אחר ושנה את הפרמטר vclist לשם הקובץ.

למדידת $T_{1\rho}$ פתח את הרשימה של רוחב הפולסים (vp) בהקלדה edlist vp t1rho. הכן רשימה של אורכי הפולס. עדיף להשתמש ב-32 ערכים אך ניתן לצמצם ל-8 כדי לחסוך זמן. מומלץ שאורכי הפולסים יהיו פורסים באופן שווה בין זמן קצר ועד כפול זמן הרלקסציה אך לא יותר מ-0.3 שניות. לדוגמה אם זמן הרלקסציה הוא 0.14 שניות ומספר השהיות הוא שמונה, מומלץ שרשימת השהיות תהיה (במיקרושניות): 10000, 40000, 80000, 120000, 160000, 200000, 240000, 280000. שמור את הקובץ בשם אחר ושנה את הפרמטר vplist לשם הקובץ. אם יש צורך בפולס ארוך יותר יש להנמיך את כוח פולס נעילת הספיין. אבל אז הוא ינעל רק חלק מהספקטרום ויהיה צורך להריץ אזורים שונים של הספקטרום בנפרד.

הפרמטר d1 הייב להיות יותר מחמש כפול T_1 פחות זמן הרלקסציה. הפרמטר p1 ו-p11 חייבים להיות מתאימות לפולס של 90° - ראה במדריך "מדידת ספקטרום NMR פרוטון" פרק 6.

ניתן לבדוק את משך הניסוי בהקלדת expt.

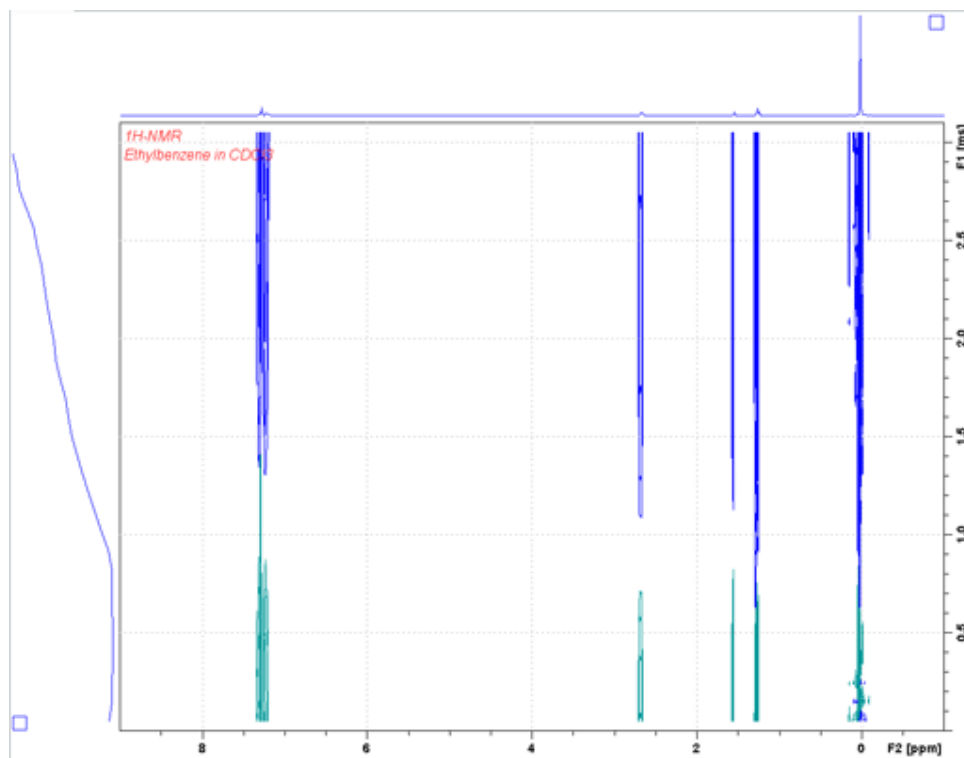
כדאי לשובב את הדוגמה ולאיסוף ארוך כדאי להפעיל autoshim. יש ללחוץ על AUTO SHIM בלוח הבקרה (במדריך "מדידת ספקטרום NMR פרוטון" תרשים 16-17) לפני האיסוף ובסוף האיסוף בטל את ה-AUTO SHIM.

אסוף את הספקטרום בהקלדת zg.

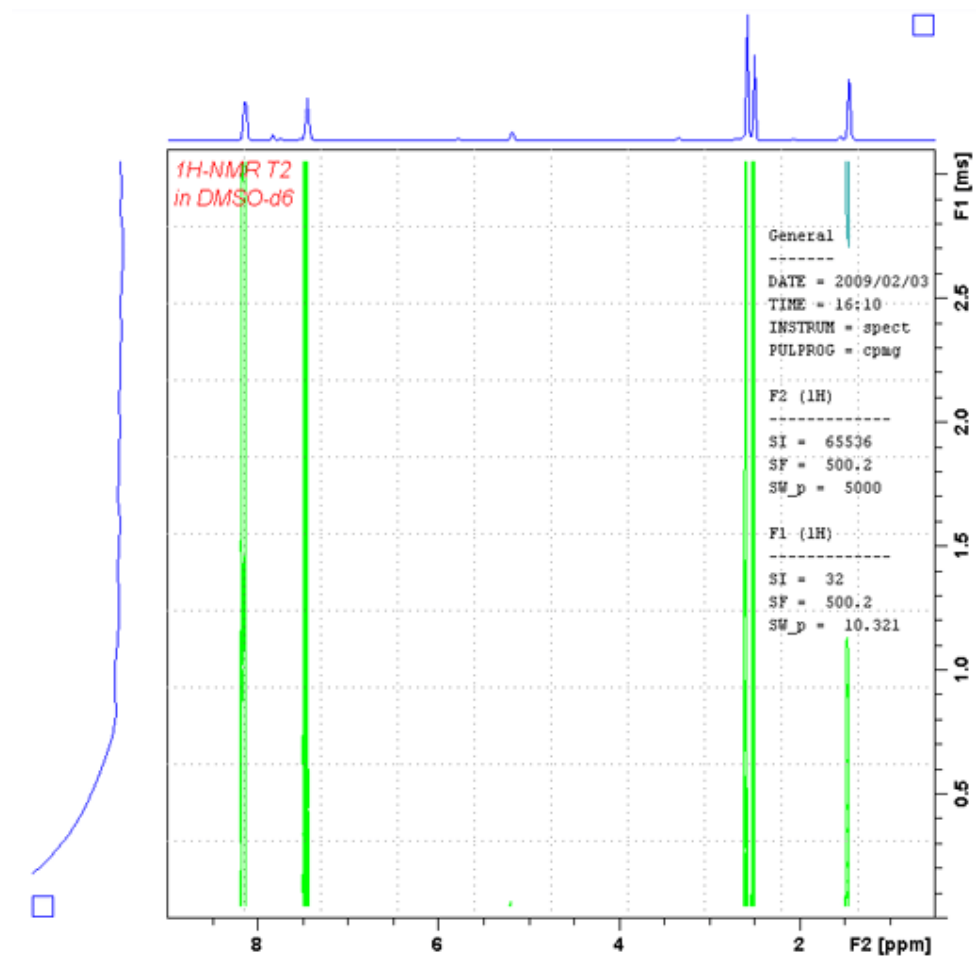
2. עיבוד

ניתן להשתמש בפונקציה חלון (אפודיזציה) כברירת המחדל או להתאים אותו כמפורט במדריך "מדידת ספקטרום NMR פרוטון" פרק 11. עבד את הספקטרום בהקלדת x.f2 (אין לתקן את קו הבסיס). תקן את הפאזה כמפורט במדריך "מדידת דיפוזיה בטכניקות SDNMR" פרק ג2 כדי לקבל ספקטרום כמו בתרשימים 1 ו-2. ל- T_1 השתמש בשורות האחרונות לצורך תיקון הפאזה ואילו ל- T_2 ו- $T_{1\rho}$ יש להשתמש בשורות הראשונות.

תרשים 1. ספקטרום של T_1 . היסט הכימי בסקלה האוכפית ורשימת השהיות באנכית. לשהיות הקצרות למתה הסיגנלים שליליים (ירוק) ואילו לשהיות הארוכות למעלה הם חיוביים (כחול).

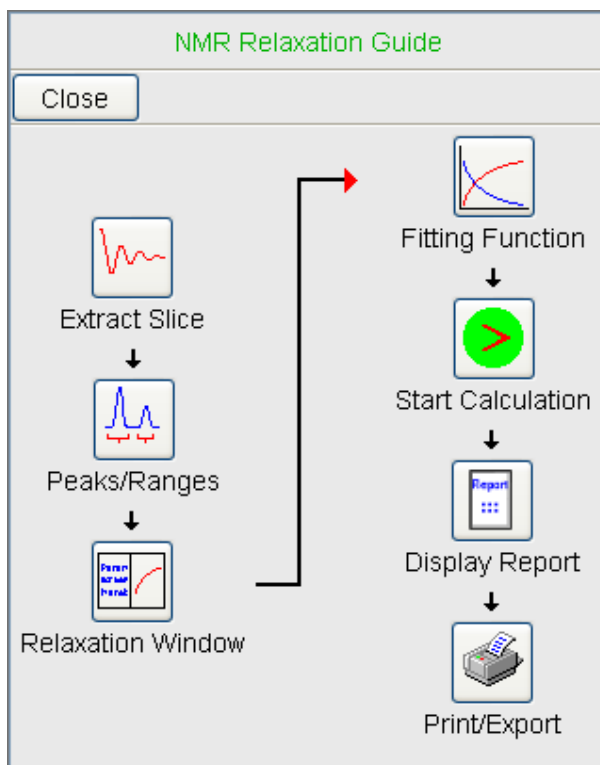


תרשים 2. ספקטרום של T_2 . היסט הכימי בסקלה האוכפית ורשימת השהיות באנכית. ל- T_2 ו- $T_{1\rho}$ כל חיוביים (ירוק).



לחץ על T1/T2 Relaxation Guide -> Analysis וייפתח מדריך NMR Relaxation Guide בצד ימין (תרשים 3).

תרשים 3. חלון מדריך לעיבוד רלקסציה



בהר Extract Slice ואחר כך בחר Spectrum ובחר את ה-Slice Number להיות האחרון ל- T_1 ו-1 ל- T_2 ו- $T_{1\rho}$. יופיע ספקטרום חד מימדי. תבצע אינטגרציה על הסיגנלים עבורם רוצים את זמני

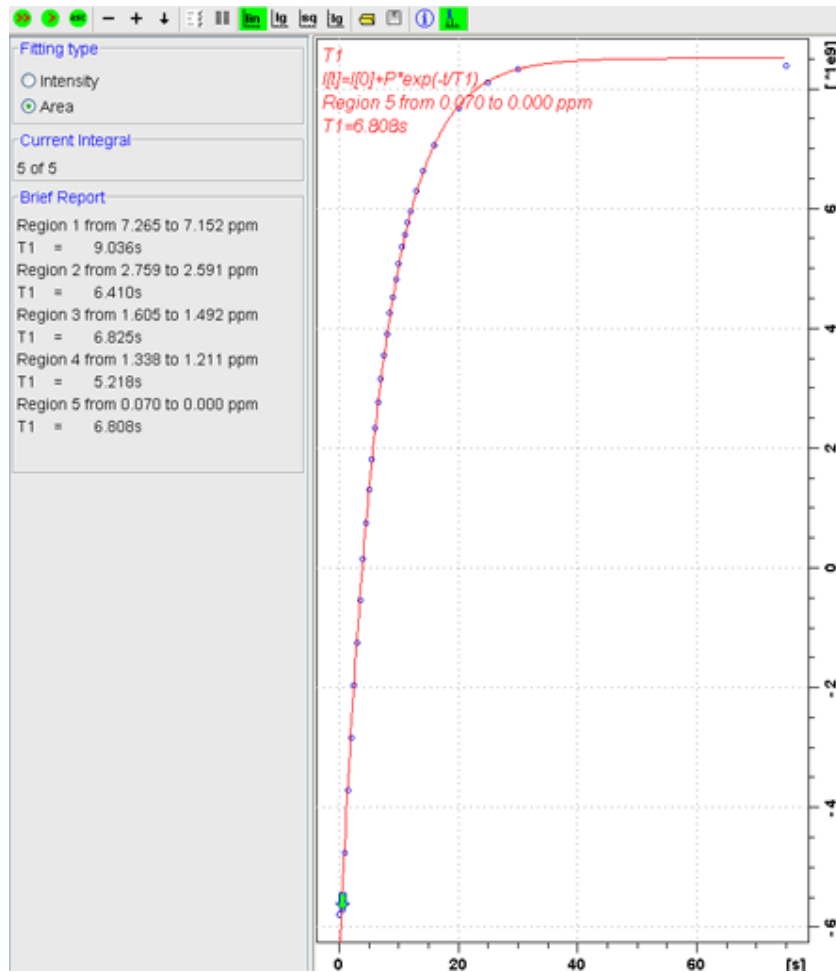
הרלקסציה. ולחץ על  ובחר את האפשרות

.ret. Extract Regions to Relaxation Module and. שים לב שה- T_1 של סיגנלים שונים בתוך מולטיפלט אחת שונים בדרך כלל באחוזים בודדים ולכן יש לבחור כל סיגנל בנפרד. התופעה אינה שייכת ל- T_2 ו- $T_{1\rho}$ ולכן ניתן לבחור מולט פלטים שלמים למדידות אלה. אם מופיעה הודעת שגיאה "no region specified for cursor 1 in intrng file" יש לשנות את הפרמטרים (MI, PC) ו-1. כמפורט במדריך "מדידת ספקטרום NMR פרוטון" פרק 16. של בחירה האוטומטית של הסיגנלים כך שלכל אינטגרל יהיה סיגנל נבחר בתוכו.

תרשים 4. חלון פרמטרים להתאמה רלקסציה

בחר Area במסגרת ה-Fitting type. לחץ על . רשימת פרמטרים תופיע (תרשים 4). ודה ש-FID# במסגרת General Parameters שוא למספר השורות. במסגרת Fitting function בחר את ה-List file name המתאים: T_1 ל- $vclist$, T_2 ל- $vclist$ ו- $T_{1\rho}$ ל- $vplist$. לסיגנלים חד-מערכתיים (monoexponential) במסגרת Fitting function בחר את ה-Function Type המתאים: T_1 ל- $uxnmrt1$, T_2 ל- $uxnmrt2$ ו- $T_{1\rho}$ ל- $cpt1rho$. לחץ על כדי לקבל התאמה ואת כל זמני הרלקסציה (תרשים 5) או על לקבל את זמן הרלקסציה לסיגנל הנוכחי. לחץ על לראות את הסיגנל הבא ו- לראות את הסיגנל הקודם. התוצאות של מדידת T_2 הם ביחידות של $(d20 \times 2 + p2)$ למרות שרשום שניות.

תרשים 5. חלון התאמה עם התוצאות בצד שמאל



לסיגנלים רב-מערכתיים (multiexponential) במסגרת Fitting function הכנס את מספר המרכיבים ל-Number of components בחר את ה-Function Type המתאים: ל- T_1 ו- T_2 ל- \expdec ול- $T_1\rho$. לחץ על Guesses במסגרת Iteration control parameters או צא מהחלון ולחץ על והכנס את הניחושים הראשוניים בהתאמה למשוואה בראש החלון הזה (תרשים 6). בדרך כלל יש להזין את הפרמטרים ולעבד כל סיגנל רב-מערכתי בנפרד. ניתן להפריד זמני רלקסציה השונים ב-30% במקרים מעולים ובדרך כלל ההפרש צריך להיות פי שניים.

תרשים 6. חלון עריכת הניחושים הראשוניים

Inversion-Recovery(T1) $I(t)=I_0(1-2*A*exp(-t/T1))$


Component 1

Guess I0	1.0	Step I0	0.1
Guess A	1.0	Step A	0.1
Guess T1	6 s	Step T1	0.1 s

Component 2

Guess I0	1.0	Step I0	0.1
Guess A	1.0	Step A	0.1
Guess T1	20 s	Step T1	0.1 s

OK Apply Cancel

אם ההתאמה של TOPSPIN אינו מספק או אינו מתאים ניתן ללחוץ על  ויופיע דוח מפורט עם רשימת כל הערכים. ניתן לשמור אותו בבחירת File -> Save as... ולהגדיר שם קובץ. ניתן לערוך את הקובץ העורך טקסטים כמו Notepad ולהכניס אותו לתוכנת עיבוד אחרת כמו Excel, Matlab, Origin, וכו'.