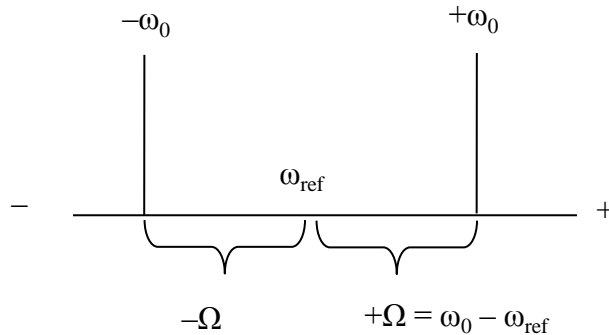


Egy csúcs offset vagy látszólagos frekvencia értéke, Ω , lehet mind pozitív mind negatív.

memo: $\Omega = \omega_0 - \omega_{\text{ref}}$.

ω_0 = a spin Larmor frek.

ω_{ref} = forgo keret frek.



FrekDiszk1. ábra Egy jelnek a látszólagos frekvenciája lehet pozitív vagy negatív

1D-ben ez nem probléma mert mérjük a mágnesezettség x - és az y -komponenseit amelyek együttese alapján építjük fel az idő spektrumot $S(t)$ -t, mely alakja

korábban $S(t) = S_0 \exp(-t/T_2) \exp(i2\pi \nu_a t)$, vagy röviden
 $S(t) = S_0 \exp(i\Omega t) \exp(-Rt)$ amely FT-je $S_0 [A(\omega) + iD(\omega)]$
 ahol $A(\omega) = R / \{R^2 + (\omega - \Omega)^2\}$ (abs. jel: max int. $\omega = \Omega$ értéknél)
 és $D(\omega) = -(\omega - \Omega) / \{R^2 + (\omega - \Omega)^2\}$.

A **frekvencia diszkriminálás** azért triviális a direkt dimenzióban, mert a $+\Omega$ offset-hez tartozó időspektrum az $\exp(+i\Omega t)$, míg a $-\Omega$ offset-hez tartozó időspektrum az $\exp(-i\Omega t)$, amit ténylegesen kvadratúra detektálással érünk el. (J. Keeler 437)

memo: $\exp(+i\Omega t) \neq \exp(-i\Omega t)$

A **második vagy indirekt D-ben** ugyanez nincs ami nagy probléma, mivel egy tipikus 2D spektrum az indirekt dimenzió mentén a moduláció $\cos(\Omega t_1)$ vagy $\sin(\Omega t_1)$. Pl. ACQ előtt a spinsűrűség operátor

- a HSQC-ban $+I_x \cos(\Omega_S t_1)$,
 - a HMBC esetén $-I_y \cos(\Omega_S t_1)$,
 - a COSY $I_{1x} \sin(\Omega_1 t_1) \cos(\pi J_{12} t_1)$
- stb.

memo: $\cos(+i\Omega t) \equiv \cos(-i\Omega t)$

tehát az indirekt dimenzióban $-\Omega$ nem különböztethető meg $+\Omega$

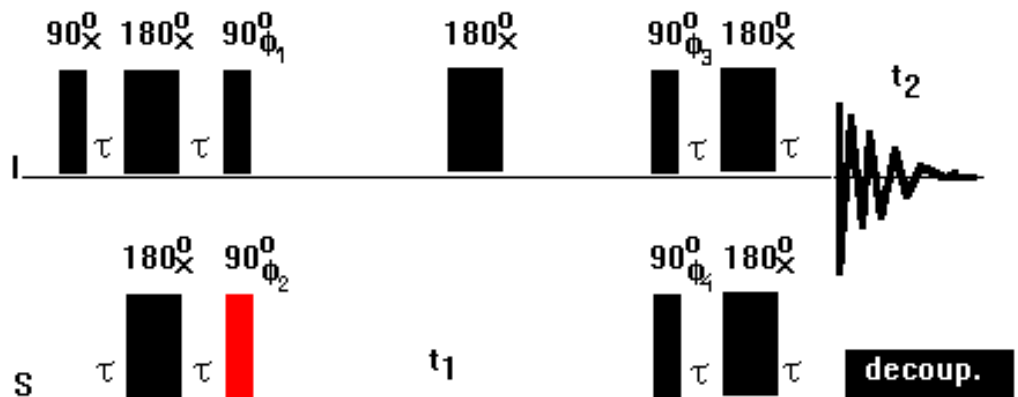
memo: $-\sin(i\Omega t) \equiv \sin(-i\Omega t)$

tehát az indirekt dimenzióban $-\Omega$ nem különböztethető meg $+\Omega$, noha intenzitása ellentétes lesz.

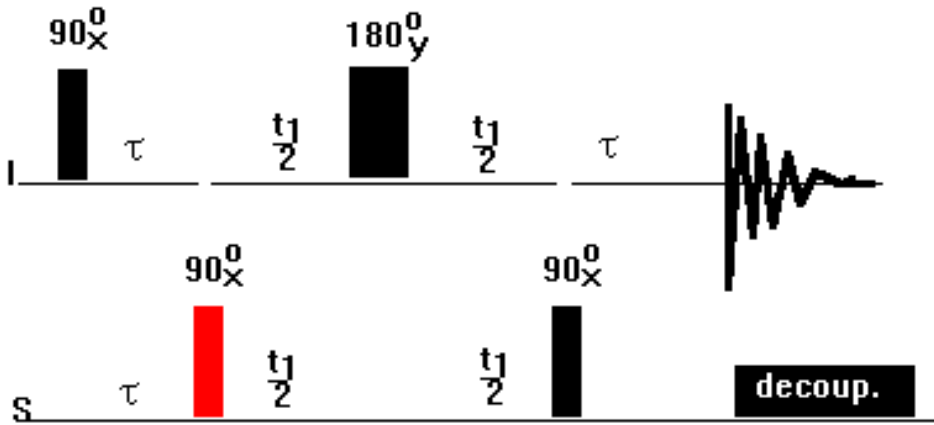
Tehát az indirekt, dimenzió mentén nincs frekvencia diszkrimináció.

Megoldás lenne, ha elő tudnánk állítani, pl. $\cos(-i\Omega t)t_1$ moduláció mellett $\sin(-i\Omega t)t_1$ modulációt is, és *vice versa*.

Ha pl. a HSQC-ben at első 90° S pulzus fázisát x -ről y -ra módosítjuk, akkor ACQ előtt a spinsűrűség operátor $+I_x \cos(\Omega_S t_1)$ -ról $+I_x \sin(\Omega_S t_1)$ -ra változik.



memo: ez az eljárás elég általános (a 90° -os fáziseltolása a t_1 -megelőző pulzusok mindegyikének a kívánt eredményre vezet. Heteronukleáris kísérletek során elég a heteroatom megfelelő pulzusainak a módosítása: pl. HMQC esetében elég az első S pulzus fázisának a modulálása.



Összességében tehát két adatsorunk lesz:

$$S_c(t_1, t_2) = \cos(\Omega_A t_1) \exp(-R^1 t_1) \exp(i\Omega_B t_2) \exp(-R^2 t_2)$$

$$S_s(t_1, t_2) = \sin(\Omega_A t_1) \exp(-R^1 t_1) \exp(i\Omega_B t_2) \exp(-R^2 t_2)$$

Melyek segítségével megoldható t_1 mentén a **frekvencia diszkriminálás**.

A P- és N- típusú szelekció (ami „fázisában csavart” „phase-twist” jelalakot eredményez)

Hozzuk létre az alábbi **pozitív**nak elnevezett függvényt a $\sin(\Omega_A t_1)$ és a $\cos(\Omega_A t_1)$ tagokból

$$\begin{aligned} S_p(t_1, t_2) &= S_c(t_1, t_2) + iS_s(t_1, t_2) \\ &= [\cos(\Omega_A t_1) + i \sin(\Omega_A t_1)] \exp(-R^1 t_1) \exp(i\Omega_B t_2) \exp(-R^2 t_2) \\ &= \exp(i\Omega_A t_1) \exp(-R^1 t_1) \exp(i\Omega_B t_2) \exp(-R^2 t_2) \end{aligned}$$

amelyben $\exp(i\Omega_A t_1)$ szerepel és amelyik már érzékeny Ω_A előjelére, tehát meg t_1 mentén is meg tudjuk különböztetni $-\Omega$ offset értéket a $+\Omega$ offset értéktől.

kérdés: milyen lesz a vonalalak?

A t_2 szerinti FT után

$$S_P(t_1, \omega_2) = \exp(i\Omega_A t_1) \exp(-R^1 t_1) [A_2(\Omega_B) + iD_2(\Omega_B)]$$

ahol $A_2(\Omega_B)$ egy Ω_B -re centrált abszorptív, míg $D_2(\Omega_B)$ egy Ω_B -re centrált diszperzív jel.

Majd t_1 szerinti FT után

$$S_P(\omega_1, \omega_2) = [A_1(\Omega_A) + iD_1(\Omega_A)] [A_2(\Omega_B) + iD_2(\Omega_B)]$$

ahol $A_1(\Omega_A)$ egy Ω_A -re centrált abszorptív, míg $D_1(\Omega_A)$ egy Ω_A -re centrált diszperzív jel.

Amiből a szorzás elvégzése után a következő alakot kapjuk:

$$S_P(\omega_1, \omega_2) = [A_1(\Omega_A)A_2(\Omega_B) - D_1(\Omega_A)D_2(\Omega_B)] + i [A_1(\Omega_A)D_2(\Omega_B) - D_1(\Omega_A)A_2(\Omega_B)]$$

ahol az első a valós, míg a második a képzetes rész.

A valós rész az $(\omega_1, \omega_2) = (\Omega_A, \Omega_B)$ helyen egy abszorptív és egy diszperzív jel szuperponáltját (különbségét) adja, amely egy „fázisában csavart” jelalakot eredményez. Tehát elértük a kívánt frekvencia diszkriminációt ám a kapott jel alakja nem kedvező!

memo: csinálhattuk volna az alábbi **negatív**nak nevezett függvényt

$$\begin{aligned} S_N(t_1, t_2) &= S_c(t_1, t_2) - iS_s(t_1, t_2) \\ &= \exp(-i\Omega_A t_1) \exp(-R^1 t_1) \exp(i\Omega_B t_2) \exp(-R^2 t_2) \end{aligned}$$

ami az

$$S_N(\omega_1, \omega_2) = [A_1(-\Omega_A)A_2(\Omega_B) - D_1(-\Omega_A)D_2(\Omega_B)] + i [A_1(-\Omega_A)D_2(\Omega_B) - D_1(-\Omega_A)A_2(\Omega_B)]$$

spektrumot eredményezi, ám a jelalak ugyanolyan kedvezőtlen.

kérdés: hogyan kaphatunk kedvezőbb jelalakot?

A States-Haberkon-Ruben, SHR eljárás

Vegyük a

$$S_c(t_1, \omega_2) = \cos(\Omega_A t_1) \exp(-R^1 t_1) [A_2(\Omega_B) + iD_2(\Omega_B)]$$

komplex jelnek csak a valós részét:

$$S_{c,R}(t_1, \omega_2) = \text{Re}[S_c(t_1, \omega_2)] = \cos(\Omega_A t_1) \exp(-R^1 t_1) A_2(\Omega_B)$$

Majd ugyanilyen megfontolások alapján vegyünk állítsuk elő a sin modulált jel valós részét:

$$S_{s,R}(t_1, \omega_2) = \text{Re}[S_s(t_1, \omega_2)] = \sin(\Omega_A t_1) \exp(-R^1 t_1) A_2(\Omega_B).$$

Most ezt a két tagot használjuk fel a komplex jel generálásához:

$$\begin{aligned} S_{\text{SHR}}(t_1, \omega_2) &= S_{c,R}(t_1, \omega_2) + iS_{s,R}(t_1, \omega_2) \\ &= [\cos(\Omega_A t_1) + i\sin(\Omega_A t_1)] \exp(-R^1 t_1) A_2(\Omega_B) \\ &= \exp(i\Omega_A t_1) \exp(-R^1 t_1) A_2(\Omega_B). \end{aligned}$$

Jól látszik, hogy az $\exp(i\Omega t_1)$ miatt megjelent t_1 mentén is a frekvencia diszkrimináció.

A t_2 szerinti FT után a 2D spektrum a következő:

$$\begin{aligned} S_{\text{SHR}}(\omega_1, \omega_2) &= [A_1(\Omega_A) + iD_1(\Omega_A)] A_2(\Omega_B) \\ &= A_1(\Omega_A) A_2(\Omega_B) + iD_1(\Omega_A) A_2(\Omega_B) \end{aligned}$$

Ennek a komplex jelnek a valós része az $(\omega_1, \omega_2) = (\Omega_A, \Omega_B)$ helyen már egy mindkét irányba abszorptív alakú jel: $\mathbf{A}_1(\Omega_A)\mathbf{A}_2(\Omega_B)$!

memo: ezzel az eljárással nem tudjuk megoldani a COSY típusú spektrumokban jelentkező problémát, ahol a diagonális és a diagonálison kívüli jelek alakja eltérő.

A TPPI vagy Redfield eljárás

Tekintsük a

$$S_c(t_1, t_2) = \mathbf{cos}(\Omega_A t_1) \exp(-R^1 t_1) \exp(i\Omega_B t_2) \exp(-R^2 t_2)$$

$$S_s(t_1, t_2) = \mathbf{sin}(\Omega_A t_1) \exp(-R^1 t_1) \exp(i\Omega_B t_2) \exp(-R^2 t_2)$$

időspektrumokat. Noha \cos és \sin eltérő függvények, fáziseltolással egymásba alakíthatók:

$\cos(\Omega t + \varphi)$ a jól ismert $\cos(A+B) = \cos A \cos B - \sin A \sin B$ összefüggés alapján

$= \cos(\Omega t) \cos(\varphi) - \sin(\Omega t) \sin(\varphi)$, ami ha $\varphi = -\pi/2$ akkor

$= \cos(\Omega t) \cos(-\pi/2) - \sin(\Omega t) \sin(-\pi/2)$.

Mivel $\cos(-\pi/2) = 0$ és $\sin(-\pi/2) = -1$ ezért, valóban $\mathbf{cos}(\Omega t - \pi/2) = \mathbf{sin}(\Omega t)$.

Ennek fényében a fenti \sin és \cos egyenletek a következő alakba vonhatók össze:

$$S(\varphi, t_1, t_2) = \mathbf{cos}(\Omega_A t_1 + \varphi) \exp(-R^1 t_1) \exp(i\Omega_B t_2) \exp(-R^2 t_2)$$

ahol $\varphi = 0$ eredményezi a \cos és $\varphi = -\pi/2$ a \sin modulált tagot.

Tehát φ változtatásával módosítani tudjuk a t_1 moduláló tagot, vagy másként φ fázisérték módosítható a megfelelő pulzus fázisának állításával.

De hogyan tehető φ értéke t_1 -el arányossá?

Legyen $\varphi = \omega_{\text{add}} t_1$ ahol ω_{add} az a fázisérték amivel modulálni fogjuk φ értékét:

$$S(\varphi, t_1, t_2) = \mathbf{cos}(\Omega_A t_1 + \omega_{\text{add}} t_1) \exp(-R^1 t_1) \exp(i\Omega_B t_2) \exp(-R^2 t_2)$$

$$= \mathbf{cos}([\Omega_A + \omega_{\text{add}}] t_1) \exp(-R^1 t_1) \exp(i\Omega_B t_2) \exp(-R^2 t_2)$$

azaz ahogy t_1 értékét inkrementáljuk a 2D mérés során úgy változtatjuk időarányosan φ értékét is. (Innen a név TPPI := time proportional phase incrementation.)

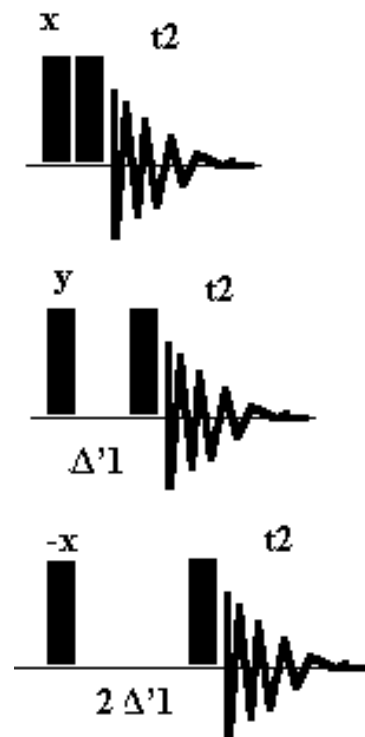
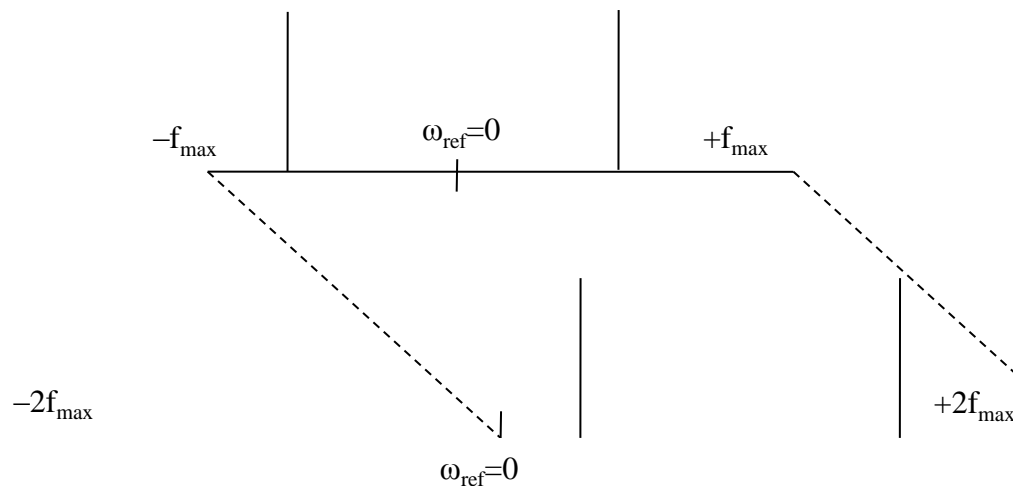
kérdés: hogyan tegyük ezt pontosan?

t_1 -et ekvidisztáns módon növeljük, azaz $t_1 = 0, \Delta_1, 2\Delta_1, 3\Delta_1, \dots = (j-1)\Delta_1$ ahol $j= 0,1,2,3,\dots$

Az így jellemezhető legnagyobb frekvencia $f_{\max} = 1 / (2\Delta_1)$ (Nyquist elmélet)

Ha t_1 mentén van már frekvencia diszkrimináció akkor az offset $-f_{\max}$ és $+f_{\max}$ között változik.

De ha nincs, akkor a teljes spektrumnak a pozitív tartományba kell esnie amit úgy érünk el hogy minden offset értékhez hozzáadunk $+f_{\max}$ -ot.



Mivel most a a maximális frekvencia $2f_{\max}$ ezért $\Delta'_1 = 1 / (4f_{\max})$.

Ebből következően $\varphi = 2\pi f_{\max} t_1$ illetve $\varphi_j = 2\pi f_{\max} (j-1)\Delta'_1$

De mivel $\Delta'_1 = 1 / (4f_{\max})$ ezért

$$\varphi_j = 2\pi f_{\max} (j-1) / (4f_{\max}) = (j-1)\pi/2$$

A COSY pulzusszekvencia esetében ez a következőt jelenti:

tehát minden inkrementálás során az első pulzus fázisát 90° -kal toljuk el. Tehát

$$S(\varphi, t_1, t_2) = \cos(\Omega_A t_1 + \pi/2) \exp(-R^1 t_1) \exp(i\Omega_B t_2) \exp(-R^2 t_2)$$

A States-TPPI adatgyűjtési eljárás

memo: a 2D spektrumok gyakran tartalmaznak úgynevezett axiális csúcsokat, jelek $\omega_1 = 0$ értéknél.

SHR módszer esetén ezek a jelek $\omega_1 = 0$ értéknél azaz a spektrum közepénél jelennek meg, ami rossz. TPPI módszer esetén az axiális csúcsok a spektrum szélénél jelennek meg, ami elfogadható.

A States-TPPI adatgyűjtési eljárás során a két módszert kombináljuk és így kapjuk a kedvező effektust. (*Keeler 239*)

Az abszolút intenzitás spektrum

$$S_P(t_1, t_2) = \exp(i\Omega_A t_1) \exp(i\varphi_1) \exp(-R^1 t_1) \exp(i\Omega_B t_2) \exp(i\varphi_2) \exp(-R^2 t_2)$$

Ahol a szokásos tényezők mellett $\exp(i\varphi_1)$ és $\exp(i\varphi_2)$ a két fáziskorrekciós tényező.

A következő egyenlőség miatt $\exp(i\varphi_1) \exp(i\varphi_2) = \exp(i[\varphi_1 + \varphi_2]) = \exp(i[\varphi_{\text{tot}}])$ a fenti egyenlet egyszerűsödik:

$$S_P(t_1, t_2) = \exp(i\varphi_{\text{tot}}) \exp(i\Omega_A t_1) \exp(-R^1 t_1) \exp(i\Omega_B t_2) \exp(-R^2 t_2)$$

FT után:

$$S_P(\omega_1, \omega_2) = \exp(i\varphi_{\text{tot}}) [A_1(\Omega_A)A_2(\Omega_B) - D_1(\Omega_A)D_2(\Omega_B)] + i[A_1(\Omega_A)D_2(\Omega_B) - D_1(\Omega_A)A_2(\Omega_B)]$$

A magnitúd mód spektrum:

$|S_{\mathbf{P}}(\omega_1, \omega_2)| = [S_{\mathbf{P}}(\omega_1, \omega_2) S_{\mathbf{P}}^*(\omega_1, \omega_2)]^{1/2}$ ahol $S_{\mathbf{P}}^*(\omega_1, \omega_2)$ a spektrum komplex konjugáltja.

Tehát

$$S_{\mathbf{P}}^*(\omega_1, \omega_2) = \exp(-i\varphi_{\text{tot}}) [A_1(\Omega_A)A_2(\Omega_B) - D_1(\Omega_A)D_2(\Omega_B)] - i[A_1(\Omega_A)D_2(\Omega_B) - D_1(\Omega_A)A_2(\Omega_B)]$$

Ebből következik hogy:

$$|S_{\mathbf{P}}(\omega_1, \omega_2)| = \{[A_1(\Omega_A)A_2(\Omega_B) - D_1(\Omega_A)D_2(\Omega_B)]^2 + [A_1(\Omega_A)D_2(\Omega_B) + D_1(\Omega_A)A_2(\Omega_B)]^2\}^{1/2}$$

Bár ez a jel mindkét dimenzióban egy abszorptív és egy diszpezív jelalak szuperponáltja, és mint olyan ezért a kelleténél szélesebb, a nagy előnye hogy nem függ a fázistól. Ez utóbbi kiiktatása járhat előnnyel.