

PRAKTIKUM IV

Úloha č.: **X**

Název: Studium nukleární magnetické rezonance

Vypracoval: **Michal Bareš**

dne 8.11.2007

Pracovní úkol

- 1) Nastavte optimální excitační podmínky signálu FID ^1H ve vzorku pryže.
- 2) Změřte závislost amplitudy signálu FID ^1H ve vzorku pryže na délce excitačního pulzu. Určete velikost amplitudy radiofrekvenčního pole B_1 .
- 3) Studujte signál dvouimpulzového spinového echa ^1H ve vzorku pryže.
- 4) Studujte proces koherentní sumace.

Teorie

Pokud se atomové jádro s vlastním magnetickým momentem μ_0 nachází ve vnějším magnetickém poli indukce \mathbf{B} , vykonává jeho mag. moment Larmorovu precesi s úhlovou rychlostí ω , danou vztahem

$$\omega = \gamma B \quad (1)$$

kde γ je tzv. gyromagnetický poměr daného jádra. Suma magnetických momentů všech jader v jednotkovém objemu látky určuje celkovou magnetizaci \mathbf{M} . Vzhledem k tomu, že uspořádání jednotlivých jaderných momentů je bez přítomnosti vnějšího magnetického pole náhodné, je celková magnetizace v takovém případě nulová. V přítomnosti konstantního vnějšího magnetického pole je vektor magnetizace konstantní a má směr rovnoběžný se směrem pole. Energie jednotlivých momentů závisí na jejich orientaci vůči vnějšímu poli jako

$$E = -\vec{\mu} \cdot \vec{B} \quad (2)$$

Pokud skokově změním směr vnějšího pole, dojde ke změně magnetizace, přičemž přechod do nové rovnovážné polohy probíhá postupně. Podélná složka magnetizace M_{\parallel} relaxuje podle vztahu

$$M_{\parallel} = M_{\parallel 0} \left(1 - e^{-\frac{t}{T_1}} \right) \quad (3)$$

kde T_1 je spin-mřížková relaxační doba. Spolu s tím dochází rovněž ke změně energie interakcí spinového systému s dalšími stupni volnosti (obecně nazývanými mřížkou).

Příčná složka magnetizace je v rovnovážné poloze nulová, neboť úhlové rychlosti precese jednotlivých momentů se navzájem nepatrně liší (zejména důsledkem lokálních nehomogenit magnetického pole), což má za následek obecně náhodnou orientaci rotujících příčných složek jednotlivých momentů. Při skokové změně směru vnějšího magnetického pole se objeví příčná magnetizace $M_{\perp 0}$, která relaxuje k nulové rovnovážné hodnotě jako

$$M_{\perp} = M_{\perp 0} e^{-\frac{t}{T_2}} \quad (4)$$

kde T_2 je tzv. spin-spinová relaxační doba. Při změně příčné složky interagují jednotlivé momenty mezi sebou a nedochází ke změně energie spinového systému, neboť ta závisí pouze na podélné složce magnetizace.

Pro studování jevu NMR se ke stacionárnímu magnetickému poli přidává harmonické pole B_1 , které je řádově slabší než B_0 . V případě, že frekvence tohoto pole je blízká frekvenci Larmorovy precese mag. momentů, dochází k rezonanci – v korotující souřadné soustavě se magnetické momenty začnou otáčet s úhlovou rychlostí

$$\omega_1 = \gamma B_1 \quad (5)$$

což vede k rotaci vektoru magnetizace. Tento jev je dobře měřitelný pomocí změn indukčního toku, které jsou rotací magnetizace způsobeny.

Pulzní metoda NMR spočívá ve vysílání krátkých radiofrekvenčních pulsů a o vhodné délce, které způsobují otočení vektorů magnetických momentů (a tedy i magnetizace) o definovaný úhel

$$\varphi = \omega_1 t_a \quad (5)$$

V případě otočení vektoru magnetizace o $\pi/2$ bude příčná složka magnetizace maximální, stejně jako měřená odezva, zatímco při otočení o π bude tato složka opět nulová a nebudeme pozorovat žádnou odezvu. Velikost (amplituda) příčné složky magnetizace závisí na délce pulzu jako

$$A = A_0 \left| \sin(\omega_1 t_a + \varphi_0) \right| \quad (6)$$

Přičemž člen φ_0 zohledňuje tvar excitačního signálu, který není přesně pravoúhlý.

Nehomogenita vnějšího magnetického pole způsobuje rozptyl hodnot úhlových rychlostí precese jednotlivých momentů. Po skončení pulzu a proto dohází k rozfázování rotujících příčných složek magnetických momentů a k zániku příčné magnetizace. Tento proces je rychlejší než spin-spinová relaxace a proto je nutné jej pro studium relaxace eliminovat. To se provádí pomocí sekundárního pulzu b o takové délce, která způsobí sklopení vektorů magnetických momentů o π . Vlivem tohoto sklopení dojde k opětovnému zfázování příčných složek momentů, a to po čase t_{ab} , který je rovný času odstupu pulsů a a b . Toto zfázování je pozorovatelné jako tzv. spinové echo, jehož amplituda již relaxuje dle vztahu (4) jako

$$A = A_0 e^{-\frac{2t_{ab}}{T_2}} \quad (7)$$

Výsledky měření

Nastavení optimálních excitačních podmínek ve vzorku spočívalo v nalezení takového místa, kde je vnější magnetické pole co možná nejhomogennější a relaxace příčné složky nejpomalejší. Posouval jsem tedy vzorek mezi nástavci permanentního magnetu používaného v experimentu tak, aby byla pozorovaná odezva co nejdélejší. Dále bylo nutné nalézt optimální frekvenci excitačního pulzu tak, aby docházelo k rezonanci. V takovém případě platí $\omega = \omega_1$ a tuto frekvenci lze spočítat jako

$$f = \frac{\gamma}{2\pi} B = 18,306 \text{ MHz} \quad (8)$$

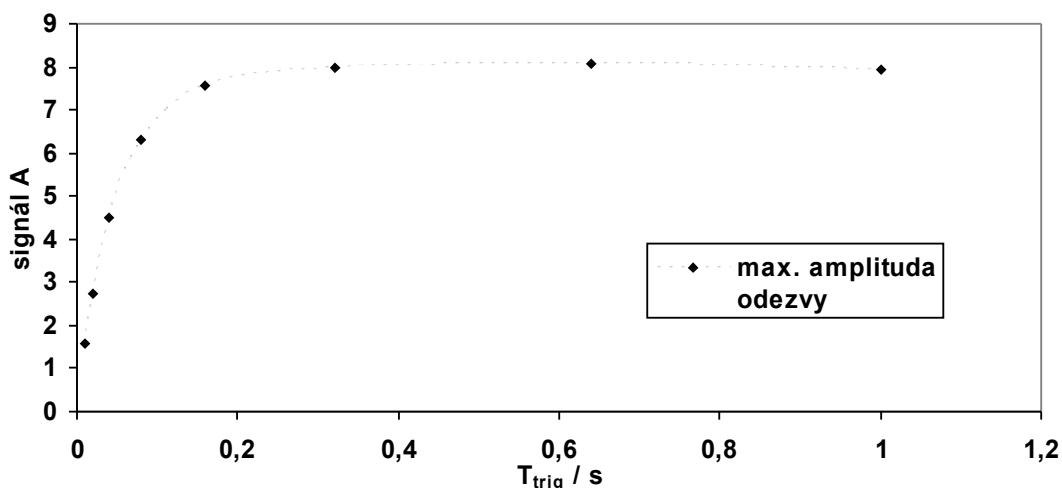
kde $\gamma/2\pi = 42,512990 \text{ MHz}$ a $B = 0,4306 \text{ T}$. Nastavil jsem takto vypočítanou frekvenci jako frekvenci excitačního pulzu a pomocí fourierovy transformace odezvy prováděné měřicím programem jsem jí doladil na $f_0 = 18,303 \text{ MHz}$ tak, aby docházelo k maximální rezonanci. Fourierova transformace odezvy na vypočítanou a následně doladěnou frekvenci (zvýrazněná) je znázorněna na obrázku 1.4.

Délku excitačního pulzu jsem nastavil na $10 \mu\text{s}$, kdy byla amplituda odezvy největší. Excitační pulz byl indikován na monitoru a je znázorněn na obrázku 1.2. Poté jsem hledal optimální trigovací dobu T_{trig} . Amplituda odezvy je největší, pokud je spinový systém před vysláním pulzu plně relaxovaný, na druhé straně ponechat systém zcela relaxovat mezi jednotlivými pulzy by bylo časově velmi náročné. Proto jsem zvolil takovou fritovací dobu, kdy se již amplituda odezvy příliš nelišila od maximální a časové nároky na měření nebyly příliš velké. Závislost maxima amplitudy odezvy na trigovací době je shrnuta v tabulce 1 a znázorněna v grafu 1. Signál je uveden v relativních jednotkách.

Tabulka 1: Závislost maxima amplitudy odezvy na trigovací době

$T_{\text{trig}} / \text{s}$	0,01	0,02	0,04	0,08	0,16	0,32	0,64	1,00
signál A	1,578	2,723	4,498	6,304	7,545	7,983	8,089	7,936

Graf 1: Závislost maxima amplitudy odezvy na trigovací době



Je zřejmé, že největší amplituda odezvy se s dostatečnou přesností blíží maximu již při trigovací době kolem 0,3s, kterou jsem tedy zvolil jako vhodnou pro další měření. Rovněž je patrná dobrá shoda s teorií předpokládanou exponenciální závislostí amplitudy odezvy na T_{trig} . Také jsem změřil amplitudu šumu (tj. bez vyslání excitačního pulsu), což mi potvrdilo, že při zvoleném T_{trig} je s ohledem na šum systém dostatečně relaxovaný. Hodnoty šumu jsou uvedeny v tabulce 2. Měřená hodnota signálu je znázorněna na obrázku 1.1, ze kterého je rovněž patrné, že v časech kolem 0,3s po vyslání pulsu již signál poklesl na úroveň šumu.

Tabulka 2: Amplituda šumu při trigovací době 0,3s

měření č.	1	2	3
signál	0,383	0,148	0,333

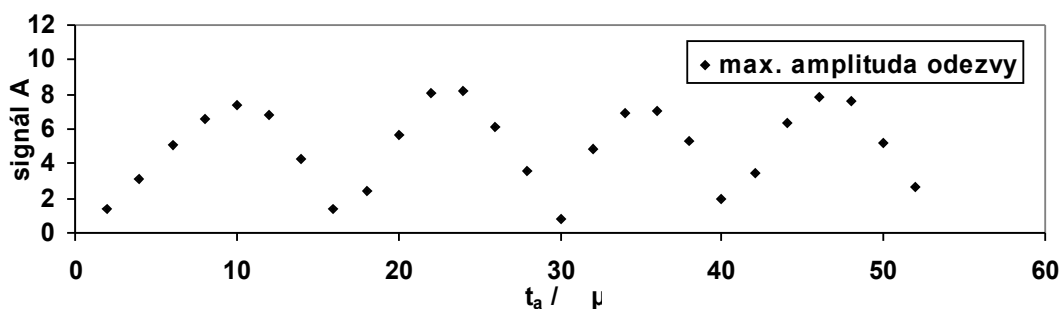
Poměrně velký rozptyl hodnot bude dále ještě diskutován. Chybu měření amplitudy odezvy jsem stanovil právě jako změřenou amplitudu šumu.

Dále jsem měřil závislost maximální amplitudy odezvy na délce excitačního pulzu. Výsledky tohoto měření jsou shrnuty v tabulce 3 a znázorněny v grafu 2.

Tabulka 3: Závislost maxima amplitudy odezvy na délce excitačního pulzu

$t_a / \mu\text{s}$	signál A	$t_a / \mu\text{s}$	signál A
2	1,44	28	3,61
4	3,16	30	0,85
6	5,08	32	4,80
8	6,56	34	6,87
10	7,34	36	7,00
12	6,84	38	5,28
14	4,32	40	1,93
16	1,44	42	3,49
18	2,40	44	6,34
20	5,62	46	7,85
22	8,06	48	7,59
24	8,22	50	5,25
26	6,13	52	2,60

Graf 2: Závislost maxima amplitudy odezvy na délce excitačního pulzu

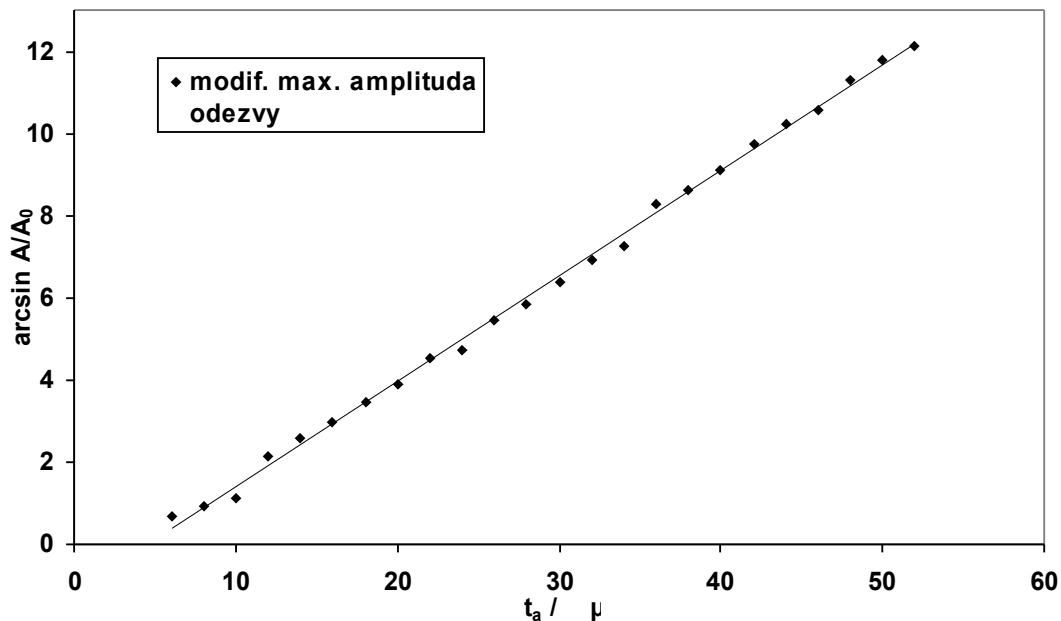


Pro jednoduchost zpracování pomocí programu Excel jsem vztah (6) přepsal jako

$$\arcsin \frac{A}{A_0} = \omega_1 t_a + \varphi_0 \quad (9)$$

Ze kterého jsem následně určil frekvenci $\omega_1 = (0,256 \pm 0,004)$ MHz pomocí lineární regrese. Datové body odpovídající délce pulzu 2 a 4 μs jsem ze zpracování vyloučil, neboť odezvy na velmi krátké pulsy se neřídí vztahem (6), ale ukazují „náběh“ odezvy, způsobený tvarem pulsu (který není pravouhlý jak v teorii předpokládáme). Právě pro krátké pulsy (a tedy malá otočení magnetických momentů) je nedokonalý tvar pulsu významný. Hodnoty přepočítané podle vztahu (9), které jsem zpracovával regresí jsem znázornil v grafu 3.

Graf 3: Modifikovaná závislost maxima amplitudy odezvy na délce excitačního pulzu



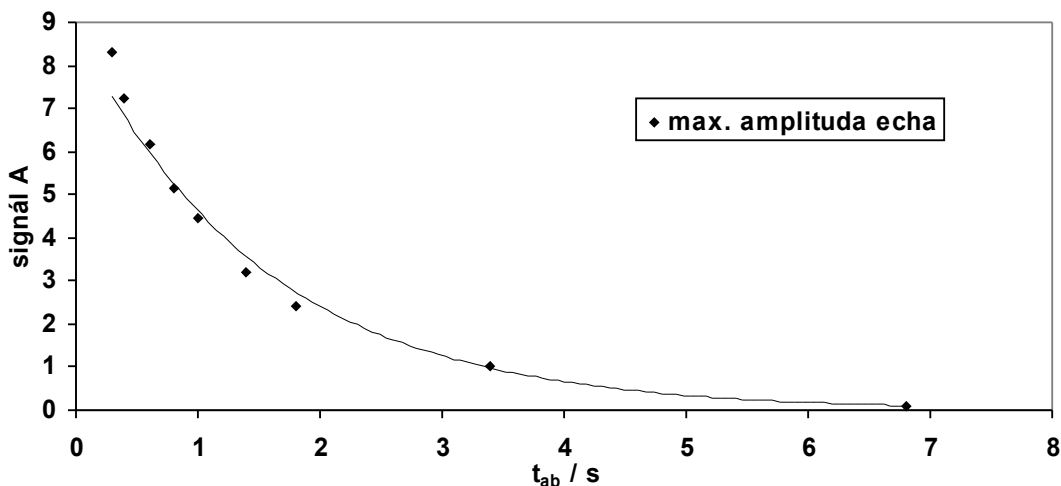
Při známém $\gamma = 18,303\text{MHz}$ jsem posléze spočítal indukci $B_1 = (9,6 \pm 0,2) \cdot 10^{-4} \text{T}$.

Dále jsem zkoumal dvouimpulzové spinové echo. Nejprve jsem vyslal primární excitační $\pi/2$ – puls a a po čase t_{ab} sekundární π puls b . Spinové echo mělo maximum vždy po čase $2t_{ab}$, jak je patrné z obrázku 2.1. Měnil jsem odstupy t_{ab} a měřil, jak se mění maximální amplituda echa. Výsledky jsou shrnuty v tabulce 4 a znázorněny v grafu 4.

Tabulka 4: Závislost maxima amplitudy spinového echa na odstavu pulsů

t_{ab} / ms	300	400	600	800	1000	1400	1800	3400	6800
signál A	8,21	7,25	6,18	5,13	4,45	3,21	2,39	1,01	0,11

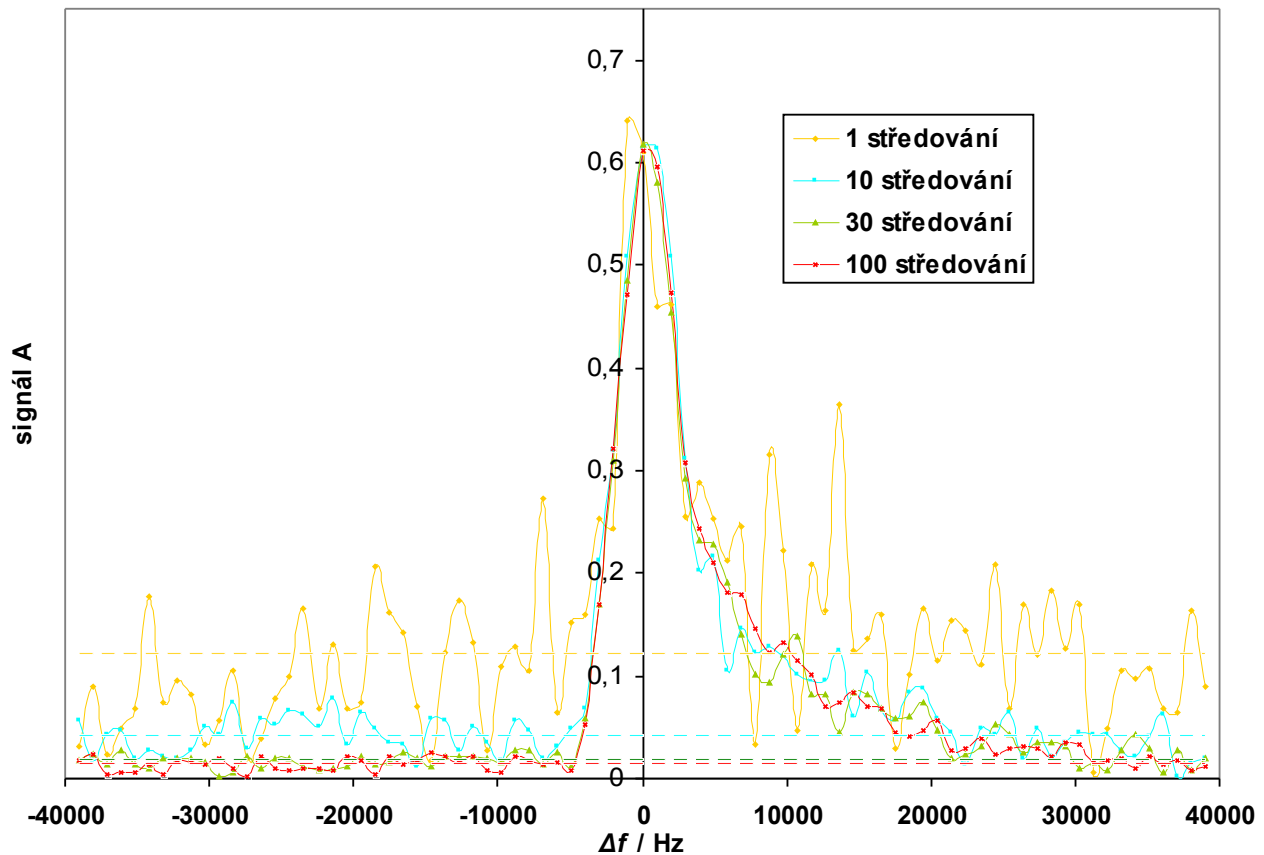
Graf 4: Závislost maxima amplitudy spinového echa na odstavu pulsů



Podle vztahu (7) jsem pomocí exponenciální regrese určil relaxační dobu $T_2 = (3,0 \pm 0,2) \text{s}$. Posledním úkolem, který jsem prováděl bylo studium koherentní sumace. Měřil jsem spinové echo podobně jako v úkolu 3) s tím, že jsme volil takový odstavu pulsů, kdy byl signál srovnatelný se šumem.

Měnil jsem počet středování a zkoumal, jak se chová poměr signál/šum. Výstupem měřicího programu bylo fourierovskými transformovanou odezvou - spektrum spinového echa s nulou odpovídající frekvenci f . Pro lepší měřítko jsem část naměřených frekvencí do grafu nevynášel. Střední hodnotu šumu jsem do grafu vynesl jako přerušovanou čáru s barvou odpovídající příslušnému spektru, přičemž tuto hodnotu jsem počítal z oblasti dat mimo peak ($\Delta f < -5\text{kHz}$ a $\Delta f > 20\text{kHz}$).

Graf 4: Spektrum spinového echa- závislost odstupů signál / šum na počtu středování



Z grafu je velmi dobře patrné, jak se vzrůstajícím počtem středování klesá náhodný šum a vystupuje původně špatně patrný signál. Při větším počtu měření by bylo možné zkonstruovat relevantní závislost střední hodnoty šumu na počtu středování a ověřit tak souvislost plynoucí z teorie náhodných chyb, která udává střední hodnotu odchylky nepřímo úměrnou počtu měření (v našem případě středování).

Diskuze

Nejprve je nutné poznamenat, že během měření se aparatura nechovala zcela standardně – občas docházelo bez zjevných příčin k silnému zakolísání signálu a někdy se změnila škála zobrazení na monitoru, což na první pohled nebylo možné odlišit od zakolísání či výpadku signálu. Vzhledem k tomu, že ke kolísání signálu docházelo zejména na začátku měření, je možné (a podle mého názoru i pravděpodobné), že byla do jisté míry ovlivněna přesnost měření závislosti odezvy na trigovací době. Nasvědčují tomu i naměřené maximální hodnoty šumu (tab. 2, pro 10 středování, zhruba 0,2), které vysoko překračují střední hodnotu šumu zjištěnou na závěr experimentu (viz. graf 4, střední hodnota šumu pro 10 středování je zhruba 0,04). Je proto možné, že jsem v důsledku toho systematicky nadhodnotil chybu určení signálu při dalších měřeních (a tedy i chybu veškerých výsledků). V průběhu experimentu jsem se však snažil na tyto jevy dávat pozor a měření, která by byla takto hrubě ovlivněná jsem nebral v úvahu a rovnou je zopakoval. Při zpracování výsledků jsem pak již žádnou zjevně hrubou chybu neobjevil.

Realizace některých úkolů byla do značné míry subjektivní – např. nalezení oblasti dobré homogenity magnetického pole v část 1), kdy se maximální odezva hledala pohledem na grafické znázornění signálu na monitoru.

Změřené a spočítané závislosti - exponenciální závislost amplitudy odezvy na trigovacím čase při spin-mřížkové relaxaci, periodická závislost amplitudy odezvy na délce excitačního pulzu i exponenciální závislost amplitudy signálu spinového echa při spin-spinové relaxaci relativně dobře odpovídají teoretickým předpokladům. Samotné spinové echo bylo velmi dobře pozorovatelné, jak je zřejmé z obrázku.

Závěr

Nastavil jsem optimální excitační podmínky pro měření signálu FID ^1H ve vzorku pryže. Změřil jsem amplitudu signálu v závislosti na trigovací době T_{trig} (viz. tabulka 1 a graf 1). Dále jsem změřil závislost max. amplitudy signálu v závislosti na délce excitačního pulzu (tabulka 3 a grafy 2 a 3). Z naměřených hodnot jsem spočítal amplitudu indukce radiofrekvenčního pole $B_1 = (9,6 \pm 0,2) \cdot 10^{-4} \text{T}$.

Pozorováním dvouimpulzového spinového echa jsem se přesvědčil o platnosti teoretických předpokladů týkajících se efektu opětovného zřázování příčných složek magnetických momentů a změřil jsem závislost signálu echa v závislosti na odstavu pulzů (tabulka 4 a graf 4). Z těchto výsledků jsem spočítal spin-spinovou relaxační dobu $T_2 = (3,0 \pm 0,2) \text{s}$.

Zkoumal jsem proces koherentní sumace, závislost střední hodnoty amplitudy šumu a chování poměru signál/šum pro různý počet středování (viz graf 5). Provedl jsem diskuzi výsledků a možných zdrojů chyb provázejících měření.

Literatura

[1] studijní text k úloze č. 10; <http://physics.mff.cuni.cz/vyuka/zfp>