

1 Pracovní úkoly

Pulsní metoda NMR (část základní)

1. Nastavení optimálních excitačních podmínek signálu FID ^1H ve vzorku pryže
2. Měření závislosti amplitudy signálu FID ^1H ve vzorku pryže na délce excitačního pulzu. Určení velikosti amplitudy radiofrekvenčního pole B_1 .
3. Studium signálu dvouimpulzového spinového echa ^1H ve vzorku pryže
4. Studium procesu koherentní sumace

2 Teoretický úvod

Umístíme-li částici do konstantního magnetického pole s indukcí \vec{B}_0 , bude jádro částice, v našem případě vodíku, vykonávat Larmorovu precesi s úhlovou rychlostí

$$\vec{\omega}_0 = \gamma \vec{B}_0, \quad (1)$$

kde γ značí tzv. gyroskopický poměr. Mezi frekvencí a úhlovou frekvencí pohybu platí jednoduchý vztah $f_0 = \frac{\omega_0}{2\pi}$. Pokud by v magnetickém poli bylo umístěno pouze jedno jádro, pak by rotovalo stále s Larmorovou precesí, ale protože je v látce mnoho jader a navzájem se také ovlivňují, takže lokální hodnoty magnetického pole jsou odlišné, což vyvolává časovou změnu (relaxaci) magnetizace $M(t)$ potom, co těsně po rychlé změně získal vzorek magnetizaci M_0 .

$$M^{\parallel}(t) = M_0^{\parallel} \left(1 - e^{-\frac{t}{T_1}}\right), \quad (2)$$

kde T_1 je spin-mřížková relaxační doba. Spin-mřížková je, protože dochází k ztrátě energie jader, která se přenáší na jiné stupně volnosti - např. na kmity mřížky atd.

Pokud následně rychle změním orientaci vnějšího pole působícího na již zrelaxovaný vzorek, tak složky magnetizace kolmé na takto vzniklé nové externí pole postupně vymizí - jedná se tentokrát o spin-spinovou relaxaci, kterou můžeme popsat

$$M^{\perp}(t) = M_0^{\perp} e^{-\frac{t}{T_2}} \quad (3)$$

Pro experiment NMR se pak používá ještě druhé, kruhově polarizované, proměnné magnetické pole B_1 a to s takovou frekvencí, aby nastala rezonance jádra. Magnetické momenty jader v rezonanci pak začnou rotovat s úhlovou frekvencí $\omega_1 = \gamma B_1$. Pro délku pulzu pak má platit

$$\omega_1 \tau_m = \frac{\pi + 2k}{2} \quad k \in \mathbb{Z}, \quad (4)$$

aby se magnetické momenty natočily akorát do směru kolmého na \vec{B}_0 a magnetizace v případě vypnutí pole byla maximální. Pokud by součin úhlové frekvence s časem byl naopak celočíselným násobkem π , pak by magnetizace byla minimální. Pro maximální magnetizaci bude amplituda signálu

$$A = A_0 |\sin(\omega_1 \tau_m)|. \quad (5)$$

Vzhledem k tomu, že pole B_0 je vytvářeno permanentním magnetem s ne zcela homogenním polem, pak dochází k relativně rychlému rozfázování jednotlivých precesí jader a rozmývají se do "vějíře". Takto pak navenek vymizí celková magnetizace. Pokud ovšem na vzorek aplikujeme další pulz - tentokrát π pulz na rozdíl od předchozího $\frac{\pi}{2}$ pulzu - se zpožděním t_{12} . Dojde k otočení magnetických momentů a přitom se nezmění rychlost jejich rotace. Potom dojde ke "sběhnutí vějířku" zase do kompaktní formy, kdy se objeví kolem doby $2t_{12}$ spinové echo. Platí pro něj

Tabulka 1: Závislost amplitudy signálu na T_{trig}

$T_{trig}/\mu s$	A/au	$T_{trig}/\mu s$	A/au
5	0,00362	75	0,03090
10	0,00671	85	0,03325
15	0,00965	100	0,03591
20	0,01216	120	0,03784
25	0,01455	140	0,04030
30	0,01656	160	0,04139
35	0,01893	180	0,04223
40	0,02093	200	0,04255
45	0,02318	250	0,04318
50	0,02507	350	0,04362
55	0,02629	500	0,04372
65	0,02903	1000	0,04377

$$A(t_{12}) \approx e^{-\frac{2t_{12}}{T_2}}. \quad (6)$$

Kromě signálu měříme při experimentu také šum, který je náhodnou veličinou a má střední hodnotu 0 a určitý rozptyl, který závisí na počtu měření N jako

$$\sigma = \frac{1}{\sqrt{N}}. \quad (7)$$

3 Měření

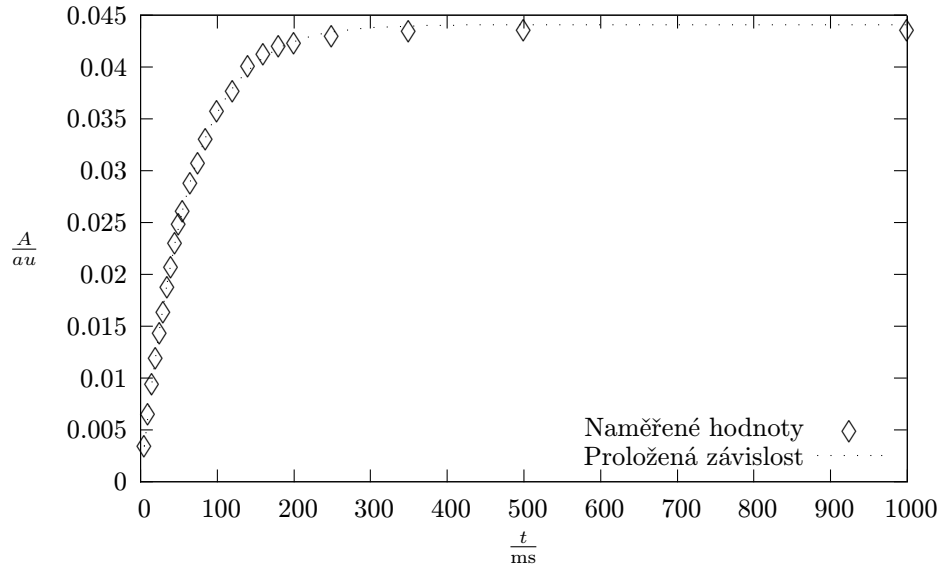
Magnetické pole B_0 bylo v našem případě vytvářeno permanentním magnetem a nebylo zcela homogenní (póly magnetu nebyly ve srovnání se vzdáleností mezi nimi řádově větší), ale pro účely našeho měření bylo dostatečné. Co nejlepší homogenitu pole jsem realizoval posunováním vzorku do místa, ve kterém měl co nejdelší průběh signálu FID. Pole magnetu v oblasti jeho středu se pohybuje kolem hodnoty $B_0 = 0,4309$ T. Pro prvotní určení nastavení přístroje byly použity hodnoty $\frac{\gamma}{2\pi} = 42,512990$ MHz, $f = \frac{\gamma}{2\pi} B_0 = 18,306$ MHz. Pak byl přístroj ještě doladován pomocí pohledu na Fourierovu transformaci (aby hlavní peak byl uprostřed transformované oblasti frekvencí). V průběhu měření se mění teplota v místnosti a proto se nastavení pohybovalo mezi 18,304 MHz a 18,305 MHz. Obrázek z nastavování frekvence, kdy nebyl peak vystředovaný je první na zvláštní vytisknutý graf.

Po signálu vzniká oblast tzv. mrtvé doby, která se nedá použít pro měření, protože měřicí přístroje jsou ještě zahlceny signálem z přístroje. To je vidět na druhém na zvláštní papír vytisknutém grafu. Mrtvou dobu jsme nastavili na $70 \mu s$. Signál excitačního pulzu jsme nastavili na dobu $6 \mu s$, což je vidět na třetím zvláštním papíru.

Na grafu na čtvrtém zvláštním papíru vidíme signál FID. Červenou barvou je i s mrtvou dobou, kdežto zelenou je signál bez mrtvé doby. A pak na pátém a čtvrtém papíře je spinové echo, resp. jeho spektrum.

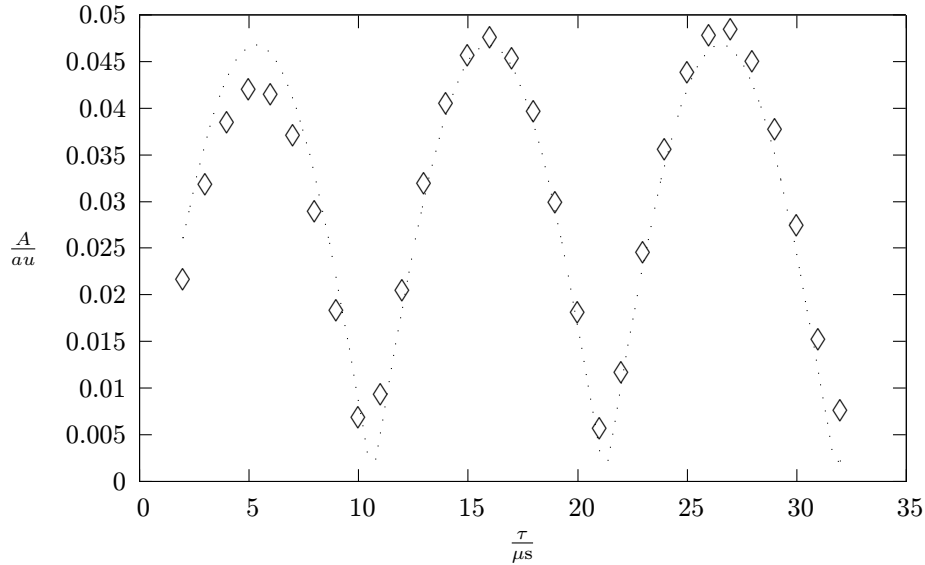
V tabulce č. 1 a na obrázku č. 1 je měření závislosti amplitudy signálu na trigrovací době. Všechny grafy byly vytvořeny pomocí grafu Gnuplot, který provedl i proložení hodnot metodou nejmenších čtverců s výpočtem chyby měření. Za použití vzorce (2) vychází $T_1 = (60,9 \pm 0,5) \mu s$.

V tabulce č. 2 a v grafu na obrázku č. 2 jsou naměřená data závislosti amplitudy odezvy vzorku na délce excitačního pulzu. Z proložení (5) vychází hodnota $\omega_1 = (0,2960 \pm 0,0008)$ MHz. Proto byl nastaven také pulz na $6 \mu s$. Z toho také vyplývá, že hodnota amplitudy magnetického pole je $B_1 = \frac{\omega_1}{\gamma} = (1,11 \pm 0,01)$ mT.

Obrázek 1: Graf závislosti amplitudy signálu na spouštěcí době T_{trig}

Tabulka 2: Závislost amplitudy signálu na době excitačního pulzu

$\tau/\mu s$	A/au	$\tau/\mu s$	A/au	$\tau/\mu s$	A/au
2	0,02196	12	0,02074	23	0,02479
3	0,03208	13	0,03218	24	0,03578
4	0,03878	14	0,04073	25	0,04408
5	0,04226	15	0,04591	26	0,04805
6	0,04171	16	0,04784	27	0,04873
7	0,03729	17	0,04562	28	0,04529
8	0,02918	18	0,03995	29	0,03803
9	0,01862	19	0,03009	30	0,02763
10	0,00716	20	0,01830	31	0,01552
11	0,00957	21	0,00590	32	0,00781
		22	0,01190		

Obrázek 2: Graf závislosti amplitudy signálu na době excitačního pulzu τ

Tabulka 3: Závislost amplitudy spinového echa na odstupu mezi pulzy

$t/\mu s$	A/au	$t/\mu s$	A/au
400	0,05095	1800	0,01645
500	0,04578	2300	0,01197
600	0,04204	2800	0,00885
700	0,03848	3500	0,00606
800	0,03565	4000	0,00440
1000	0,03026	5000	0,00260
1200	0,02569	6000	0,00187
1500	0,02039		

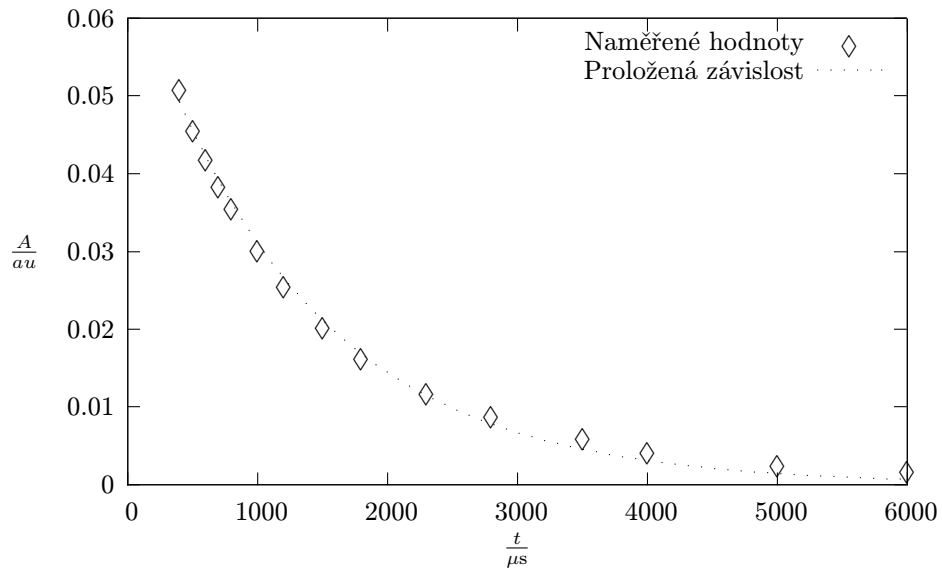
Dále bylo zkoumáno dvouimpulzové spinové echo a jeho amplituda v závislosti na časovém odstupu mezi jednotlivými pulzy. Naměřená data jsou v tabulce č. 3 a obrázek grafu je označen číslem 3. Z tohoto měření dle (6) byla určena relaxační doba $T_2 = (2610 \pm 80) \mu s$.

V obrázku č. 4 jsou grafy naměřených spekter ve stejném nastavení přístroje s různým počtem opakování měření od 2 do 200. V grafu jsou od sebe naměřená data posunuta vždy o 0,001 AU výše než předchozí datová řada pro větší přehlednost grafu. Z toho grafu je jasně vidět, že vyšším počtem se opravdu šum snižuje. To jsem ověřil tím, že jsem vybral úseky $f_s \in (-80, -50) \cup (50, 80)$ kHz, kde jsem sečetl naměřené hodnoty. Jedná se o oblasti, kde evidentně není signál NMR a kde je již čistě šum. Naměřené hodnoty jsou v tabulce č. 4 Tyto hodnoty jsem pak vynesl do grafu v závislosti na $\frac{1}{\sqrt{N}}$. Jak je vidět, tak dle předpokladu, vychází tato závislost jako lineární (se statistickou chybou méně jak 2%).

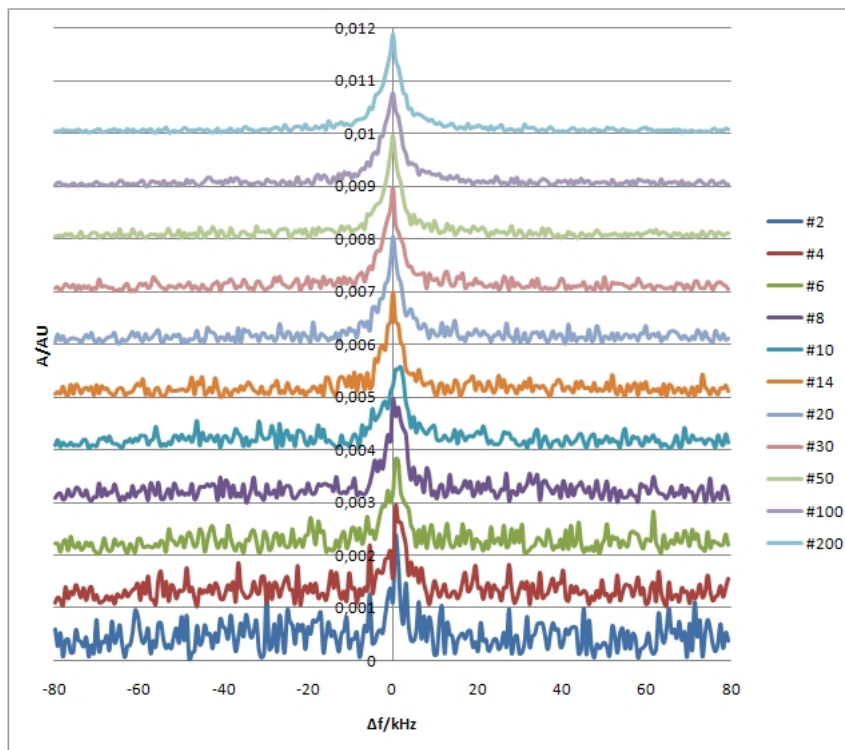
(8)

4 Diskuse

Nastavení hodnot měřících pulzů bylo na počátku provedeno podle zkušeností s předešlých měření v bylo ověřeno, že se jedná zhruba o hodnoty, které se blíží k nejhodnějším pro naše měření.



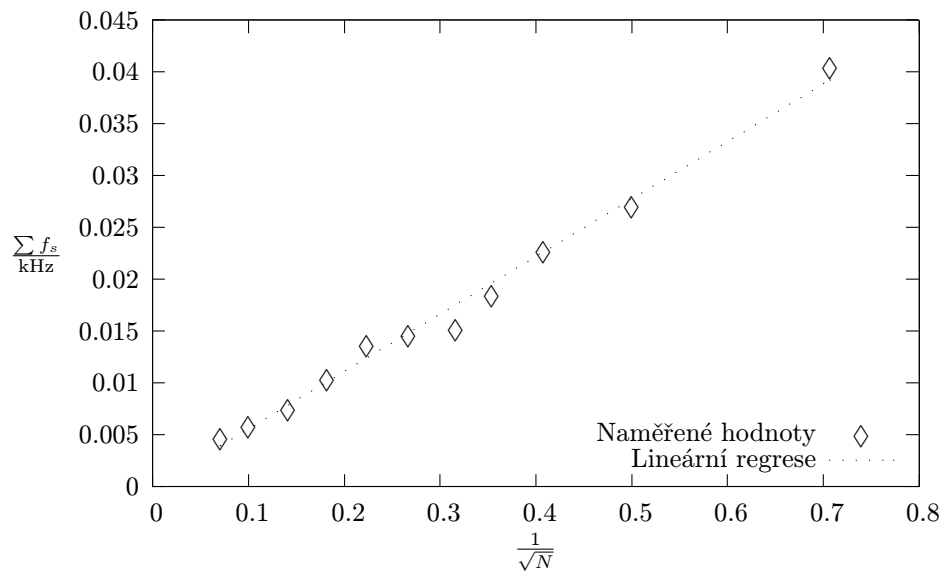
Obrázek 3: Graf závislosti amplitudy spinového echa na časovém odstupe mezi pulzy



Obrázek 4: Srovnání šumu naměřených spekter v závislosti na počtu měření

Tabulka 4: Naměřené hodnoty k procesu koherentní sumace

N	$1/\sqrt{N}$	$\sum f_s/\text{kHz}$	N	$1/\sqrt{N}$	$\sum f_s/\text{kHz}$	N	$1/\sqrt{N}$	$\sum f_s/\text{kHz}$
2	0,7071	0,04056	10	0,3162	0,01532	50	0,1414	0,00757
4	0,5000	0,02718	14	0,2673	0,01470	100	0,1000	0,00590
6	0,4082	0,02276	20	0,2236	0,01369	200	0,0707	0,00478
8	0,3536	0,01852	30	0,1826	0,01042			



Obrázek 5: Grafické znázornění závislosti šumu na počtu měření

V měření byl použit permanentní magnet, který nevytvářel zcela homogenní pole, což mohlo nepříznivě ovlivnit měření. Navíc nalezené oblasti s nejvyšší homogenitou je poměrně subjektivní. Dalším možným negativním vlivem byla změna teplot v rámci místnosti v průběhu měření.

Relaxační doba v měření spinového echa byla řádově větší než relaxační doba FID, což se shoduje s očekáváním.

Ověřil jsem, že při procesu koherentní sumace dochází k zvýraznění signálu na úkor šumu a to lineární závislostí rozptylu na $\frac{1}{\sqrt{N}}$.

5 Závěr

Určil jsem relaxační doby

$$T_1 = (60,9 \pm 0,5) \mu\text{s}$$

$$T_2 = (2610 \pm 80) \mu\text{s}$$

a úhlovou frekvenci

$$\omega_1 = (0,2960 \pm 0,0008) \text{ MHz}$$

a odpovídající amplitudu proměnného magnetického pole

$$B_1 = \frac{\omega_1}{\gamma} = (1,11 \pm 0,01) \text{ mT}$$

Byla ověřena závislost rozptylu šumu úměrná $\frac{1}{\sqrt{N}}$

6 Literatura

- [1] **Studijní text k fyzikálnímu praktiku**
Nukleární magnetická rezonance (NMR)
http://physics.mff.cuni.cz/vyuka/zfp/txt_410.pdf
- [2] *J. English:*
Úvod do praktické fyziky I
Matfyzpress, Praha 2006