

Oddělení fyzikálních praktik při Kabinetu výuky obecné fyziky MFF UK

Praktikum 4

Úloha č. A 10

Název: Studium nukleární magnetické resonance

Pracoval: Mária Šoltéssová stud.sk.: F-14 dne: 18.10.2006

Odevzdal dne:

Hodnocení:

Připomínky:

kapitola referátu	možný počet bodů	udělený počet bodů
Teoretická část	0 - 3	
Výsledky měření	0 - 10	
Diskuse výsledků	0 - 4	
Závěr	0 - 2	
Seznam použité literatury	0 - 1	
Celkem	max. 20	

Posuzoval:.....

dne:

Pracovná úloha:

1. Nastavenie optimálnych excitačných podmienok signálu FID ^1H vo vzorke pryže.
2. Meranie závislosti amplitúdy signálu FID ^1H vo vzorke pryže na dĺžke excitačného pulzu. Určenie veľkosti amplitúdy rádiofrekvenčného poľa B_1 .
3. Štúdium signálu dvojimpulzového spinového echa ^1H vo vzorke pryže.
4. Štúdium procesu koherentnej sumácie.

Teoretická časť:

Ak sa jadro s nenulovým magnetickým momentom μ nachádza vo vonkajšom homogénnom statickom magnetickom poli s indukciou B_0 , vykonáva magnetický moment tzv. Larmorovu precesiu okolo smeru magnetického poľa s uhlovou rýchlosťou ω_0 danou ako

$$\omega_0 = \gamma B_0, \quad (1)$$

kde koeficient γ sa nazýva gyromagnetický pomer daného jadra.

Vektorový súčet magnetických momentov μ jednotlivých jadier v jednotke objemu látky sa nazýva jadrová magnetizácia M . Jej veľkosť je pri nulovom vonkajšom magnetickom poli vďaka náhodnému usporiadaniu jednotlivých magnetických momentov nulová. Pri nenulovom vonkajšom magnetickom poli B_0 je vektor magnetizácie M konštantný a orientovaný v smere magnetického poľa.

Pri zmene vonkajšieho magnetického poľa sa vektor M neorientuje do nového smeru okamžite, ale k svojej novej rovnovážnej hodnote sa blíži postupne. Pozdĺžna zložka vektoru M relaxuje podľa vzťahu

$$M_{\parallel} = M_{\parallel}^0 (1 - e^{-t/T_1}). \quad (2)$$

Pri tomto procese sa mení energia spinového systému, relaxačná doba T_1 sa preto nazýva tiež spin-mriežková relaxačná doba. Pričná zložka magnetizácie pri zmene smeru vonkajšieho magnetického poľa postupne vymizne podľa vzťahu

$$M_{\perp} = M_{\perp}^0 e^{-t/T_2}, \quad (3)$$

kde T_2 je tzv. spin-spinová relaxačná doba, obecné rôzna od T_1 .

V NMR experimentoch je k stacionárnemu poľu B_0 pridávané rádovo slabšie rádiofrekvenčné kruhovo polarizované pole B_1 . Toto pole má na výslednú magnetizáciu vplyv iba v prípade, že jeho frekvencia je totožná s Larmorovou frekvenciou jadier precedujúcich v poli B_1 , keď dochádza k rezonancii. V rezonancii sa magnetické momenty v korotujúcej sústave začnú otáčať s frekvenciou $\omega_1 = \gamma B_1$, čo vedie k vzniku rotujúceho vektoru magnetizácie, ktorý je už dobre merateľný.

V moderných experimentoch sa väčšinou používa pulzná metóda NMR, ktorá spočíva vo vysielaní krátkého rádiofrekvenčného pulzu. Ten spôsobí odklonenie magnetizácie o presne definovaný uhol. V experimente je meraný premenlivý indukčný tok v okolí vzorky. V prípade, že vektor magnetizácie je otočený o celočíselný násobok π , nie je nameraný teoreticky žiaden signál, maximum signálu je dosiahnuté pri otočení o nepárne násobky $\pi/2$. Amplitúda pulzu je obecné popísaná vzťahom

$$A = A_0 \sin(\omega_1 t_1), \quad (4)$$

kde τ_A je dĺžka pulzu. Keďže meriame absolútnu hodnotu amplitúdy, môžeme použiť vzťah

$$A = A_0 |\sin(\omega_1 t_1 + j_0)|, \quad (5)$$

kde φ_0 je fázový posun daný tvarom excitačného signálu.

Vzhľadom k nízkej homogenite použitého magnetického poľa je spektrum Larmorovských frekvencií jadier vo vzorke pomerne široké. Preto dochádza k rýchlemu vymiznutiu rotujúcej priečnej zložky magnetizácie po skončení pulzu vplyvom rozfázovania precesí jednotlivých častí vzorky. To má za následok vyrušenie priečnej zložky magnetizácie, pričom tento proces je rýchlejší ako spin-spinová relaxácia.

Na pozorovanie spin-spinovej relaxácie je nutné študovať signál dvojpulzového echa. Vznik spinového echa je podmienený vyslaním $\pi/2$ -pulzu a následne π -pulzu s oneskorením t_{AB} , ktorý spôsobí opätovné sfázovanie precesí po dobe t_{AB} . Pokles amplitúdy spinového echa je už spôsobený spin-spinovou interakciou a je teda popísaný závislosťou

$$A = A_0 e^{-2t_{AB}/T_2}, \quad (6)$$

kde T_2 je tzv. spin-spinová relaxačná doba.

Výsledky meraní:

V našom experimente sme sledovali vzorku pryže vloženú do magnetického poľa vytvoreného permanentným magnetom. Na meranie a spracovanie spektier sme používali počítačový program SCOPE.

Najprv sme nastavili optimálne podmienky signálu FID ^1H . Optimálne nastavenie je zobrazené na priloženom obrázku 1. Frekvenciu rádiokvencného poľa sme nastavili na odhadnutú hodnotu 18,270 MHz. Pohybovali sme vzorkou v poli magnetu a hľadali sme miesto, v ktorom je magnetické pole čo najviac homogénne. Polohu vzorky sme nastavili tak, aby pokles signálu FID bol čo najpomalší.

Ďalej sme nastavili vhodnú excitačnú frekvenciu signálu. Pomocou programu SUM_AUT.EXE sme spravili Fourierovu transformáciu signálu FID a tým zistili jeho spektrum. Zobrazili sme si spektrum pomocou počítača a odčítali sme rozdiel medzi excitačnou frekvenciou a maximom spektra. O tento rozdiel sme korigovali excitačnú frekvenciu na hodnotu

$$f_0 = 18,291 \text{ MHz.}$$

Potom sme nastavili dĺžku excitačného pulzu na hodnotu 10 μs , pretože pri tejto hodnote bola amplitúda signálu FID najväčšia

Merali sme taktiež závislosť amplitúdy signálu A_{FFT} na trigrovacej dobe T_{RIG} v rozsahu od 10 ms do 1s, aby sme určili jej optimálnu hodnotu. Namerané hodnoty sú uvedené v tabuľke 1, závislosť je vynesená v grafe 1. Amplitúdu signálu A_{FFT} sme určovali pomocou Fourierovej transformácie, je udávaná v relatívnych jednotkách. Aby sme určili jej chybu, zmerali sme amplitúdu pri vypnutom excitačnom poli, čím sme získali intenzitu šumu ako $A_{FFT}^{\text{sum}} = 0,14$ a.u. Túto hodnotu považujeme za odchýlku merania amplitúdy pri všetkých meraniach, v tabuľkách ju explicitne neuvádzame. Nameranými hodnotami sme preložili pomocou programu Origin závislosť podľa vzťahu (2), čím sme získali relaxačnú dobu T_1 ako

$$T_1 = (35,7 \pm 0,5) \text{ ms,}$$

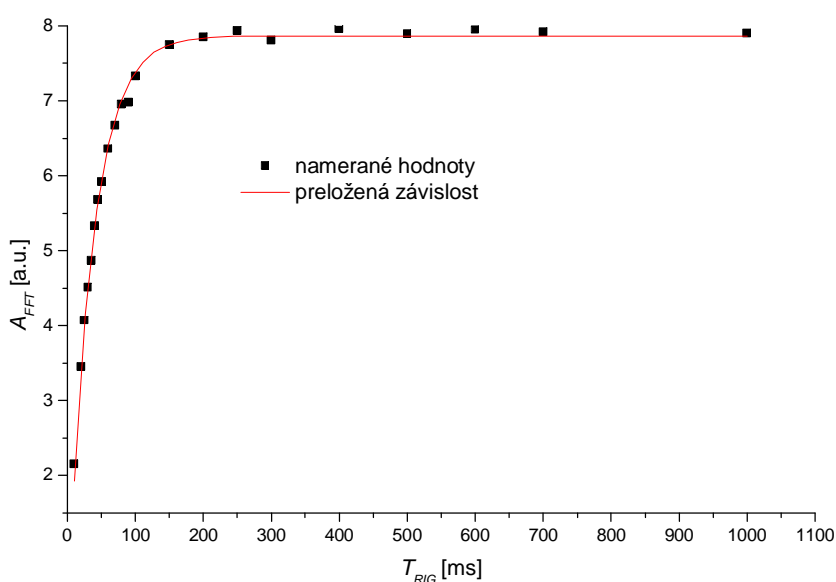
chyba je určená z fitu programom Origin.

Tabuľka 1: Závislosť amplitúdy signálu FID na trigrovacej dobe

A_{FFT} [a.u.]	T_{RIG} [ms]	A_{FFT} [a.u.]	T_{RIG} [ms]
------------------	----------------	------------------	----------------

10	2,15	90	6,98
20	3,45	100	7,33
25	4,07	150	7,75
30	4,51	200	7,85
35	4,87	250	7,94
40	5,33	300	7,81
45	5,68	400	7,96
50	5,92	500	7,89
60	6,36	600	7,95
70	6,67	700	7,92
80	6,95	1000	7,90

Graf 1: Závislosť amplitúdy signálu FID na trigrovacej dobe



S ohľadom na namerané hodnoty sme trigrovaciu dobu T_{RIG} pre ďalšie merania nastavili na hodnotu 300 ms, pri ktorej bola amplitúda signálu maximálna a pri vyšších dobách už nerástla.

Ďalej sme merali závislosť amplitúdy signálu FID A_{FFT} na dĺžke excitačného pulzu τ_A . Merali sme v intervale od 2 μs do 40 μs . Namerané hodnoty sú uvedené v tabuľke 2, závislosť je vynesena v grafe 2. Ďalej sme už len zväčšovali dĺžku excitačného pulzu a zaznamenávali hodnoty τ_{A0} , pri ktorých sa amplitúda javila minimálna. Namerané hodnoty sú uvedené v tabuľke 3. Chybu merania τ_{A0} odhadujeme vzhľadom k tomu, že určovanie minima signálu bolo subjektívne, signál sa javil minimálny pri širšom rozmedzí časov τ_A . Z týchto nameraných hodnôt sme určili lineárnou regresiou dĺžku $\pi/2$ pulzu ako

$$t_{p/2} = (6,1 \pm 0,1) \mu\text{s},$$

chyba je určená z lineárnej regresie spojená s chybou určenia τ_{A0} , hodnotu ω_1 ako

$$w_1 = (0,260 \pm 0,004) \text{ MHz}$$

chyba je určená prenesením chyby $\tau_{\pi/2}$, a veľkosť poľa B_1 ako

$$B_1 = (0,970 \pm 0,016) \text{ mT},$$

chyba je určená prenesením chyby ω_I .

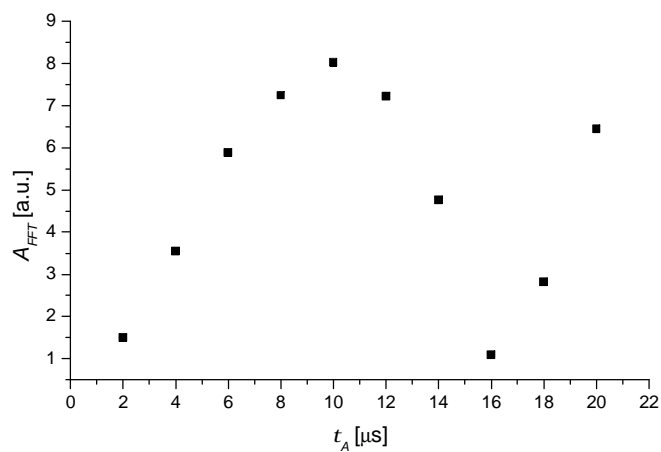
Tabuľka 2: Závislosť amplitúdy signálu FID na dĺžke pulzu

τ_A [μs]	A_{FFT} [a.u.]	τ_A [μs]	A_{FFT} [a.u.]
2	1,49	12	7,22
4	3,54	14	4,76
6	5,89	16	1,09
8	7,24	18	2,82
10	8,03	20	6,44

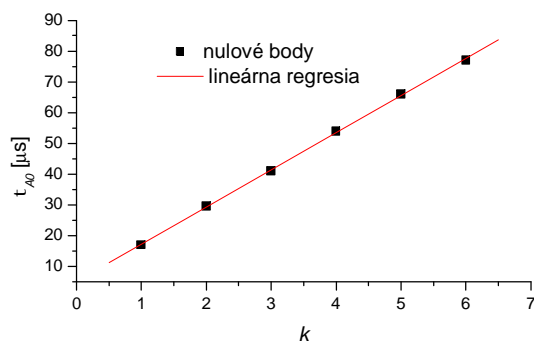
Tabuľka 3: Nulové body amplitúdy signálu FID

nulové body	
k	τ_{A0} [μs]
1	$17,0 \pm 1,0$
2	$29,5 \pm 1,0$
3	$41,0 \pm 1,0$
4	$54,0 \pm 1,0$
5	$66,0 \pm 1,0$
6	$77,0 \pm 1,0$

Graf 2: Závislosť amplitúdy signálu FID na dĺžke pulzu



Graf 3: Nulové body amplitúdy signálu FID



Ďalej sme študovali signál dvojimpulzového spinového echa. Po vyslaní $\pi/2$ -pulzu bol s oneskorením t_{AB} vyslaný π -pulz a následne s oneskorením t_{AB} bol pozorovaný signál echa. Dĺžku $\pi/2$ -pulzu a π -pulzu sme nastavili na základe hodnôt nameraných v predošlej úlohe. Merali sme závislosť amplitúdy signálu A_{FFT} na vzdialenosti pulzov t_{AB} . Namerané hodnoty sú uvedené v tabuľke 4, závislosť je vynesená v grafe 4. Signál dvojimpulzového spinového echa je znázornený na priloženom obrázku 2.

Fitovaním nameraných hodnôt závislosťou (6) (s pripočítanou konštantou, ktorá nemusí byť nutne nulová, pravdepodobne z dôvodu šumu) môžeme určiť spin-spinovú relaxačnú dobu T_2 ako

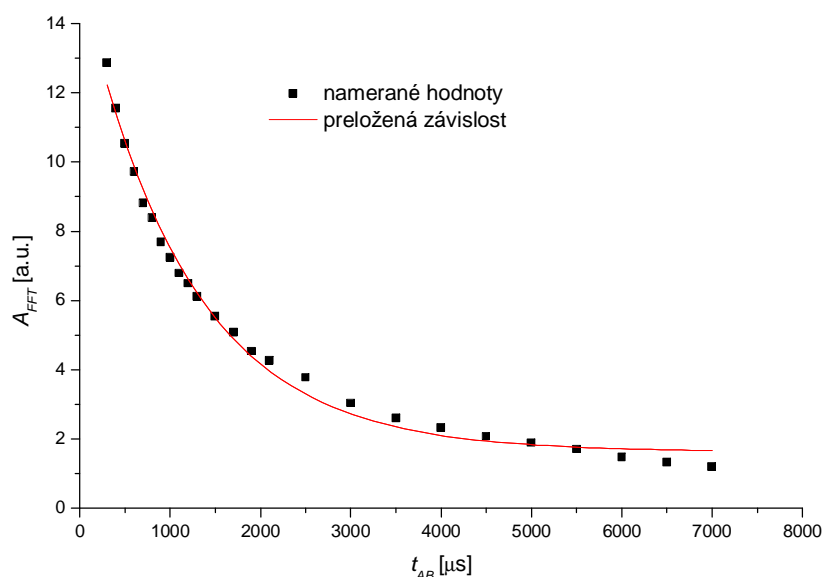
$$T_2 = (2,4 \pm 0,1) \text{ ms},$$

chyba je určená z fitu.

Tabuľka 4: Závislosť amplitúdy signálu spinového echa na vzdialenosti pulzov

t_{AB} [μs]	A_{FFT} [a.u.]	t_{AB} [μs]	A_{FFT} [a.u.]	t_{AB} [μs]	A_{FFT} [a.u.]
300	12,87	1200	6,50	4000	2,32
400	11,55	1300	6,11	4500	2,08
500	10,54	1500	5,55	5000	1,89
600	9,73	1700	5,08	5500	1,71
700	8,82	1900	4,54	6000	1,48
800	8,39	2100	4,27	6500	1,33
900	7,69	2500	3,78	7000	1,20
1000	7,25	3000	3,04		
1100	6,79	3500	2,60		

Graf 4: Závislosť amplitúdy signálu spinového echa na vzdialenosti pulzov



Ďalej sme pozorovali, ako sa mení pomer signál – šum v závislosti od počtu sumácií. Merali sme postupne signál spinového echa a určovali jeho spektrum s nastavením piatich rôznych počtov sumácií: $N = 1, 10, 20, 50, 100$. Namerané spektrá sú zobrazené v grafe 5, pre lepšiu prehľadnosť sú krivky oproti sebe posunuté. Z oblasti

vpravo od vyznačenej zvislej čiary v grafe 5 sme určili strednú hodnotu šumu $\langle A_{\text{sum}} \rangle$ pre každú hodnotu N . Vypočítané hodnoty sú uvedené v tabuľke 5. Závislosť strednej hodnoty relatívnej intenzity šumu $\langle A_{\text{sum}} \rangle$ na N je vynesená v grafe 6. Hodnoty sú preložené teoretickou závislosťou $\frac{c}{\sqrt{N}}$ pomocou programu Origin. Hodnota konštanty c bola určená ako

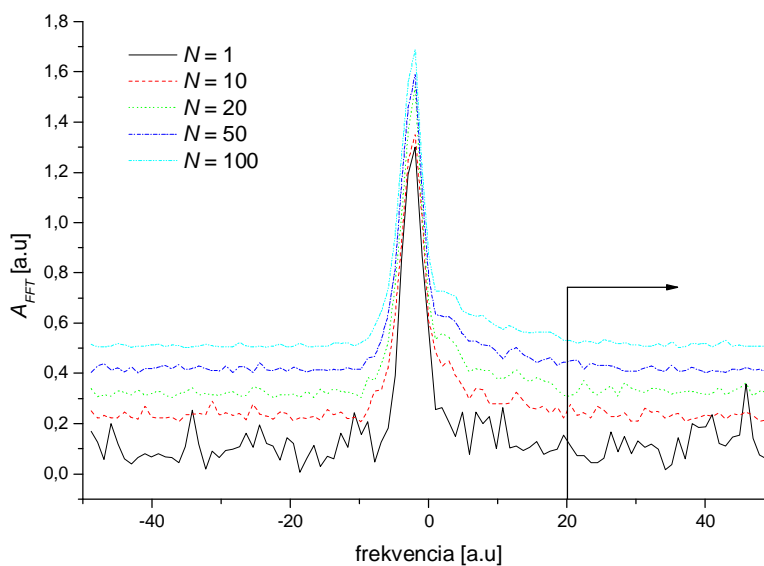
$$c = (0,120 \pm 0,003) \text{ a.u.},$$

chyba je určená z fitu.

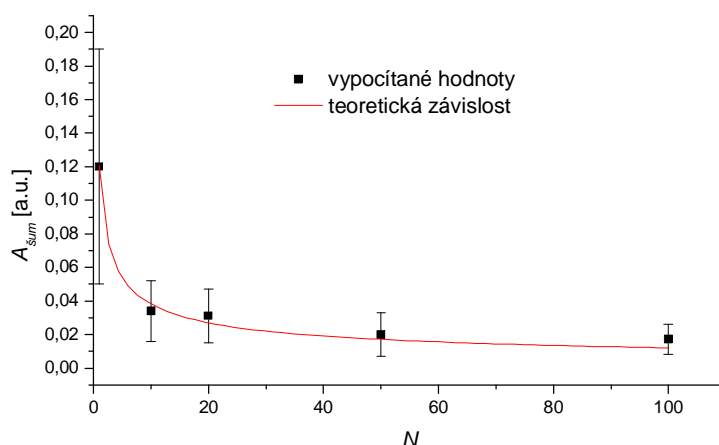
Tabuľka 5: Stredná hodnota relatívnej intenzity šumu pre rôzny počet sumácií

N	$\langle A_{\text{sum}} \rangle$ [a.u.]
1	$0,120 \pm 0,070$
10	$0,034 \pm 0,018$
20	$0,031 \pm 0,016$
50	$0,020 \pm 0,013$
100	$0,017 \pm 0,009$

Graf 5: Spektrá signálu spinového echa pre rôzny počet sumácií



Graf 6: Závislosť strednej hodnoty relatívnej intenzity šumu na počte sumácií



Diskusia:

Namerané hodnoty pre spin-mriežkovú relaxáciu zodpovedajú teoretickej exponenciálnej závislosti (2) pomerne dobre. Z grafu 1 taktiež vidíme, že voľba trigrovacej doby 300 ms bola oprávnená, lebo pre vyššie hodnoty sa už amplitúda signálu nezväčšuje.

Závislosť amplitúdy signálu na dĺžke excitačného pulzu je periodická, čo zodpovedá teoretickým predpokladom. Vzťah (5) však túto závislosť nepopisuje celkom presne. Hlavne pre menšie uhly vznikajú odchýlky, pretože excitačný pulz ne je pravouhlý, ale má tvar znázornený v [1], obr. 7. To sa prejavilo aj v grafe 2, kde vidíme, že namerané hodnoty prvej polperiódy nie sú symetrické.

Zmerali sme hodnoty dĺžok excitačného pulzu, pri ktorých sa amplitúda javila minimálna. Tieto hodnoty však boli zaťažené pomerne veľkou chybou, pretože určovanie minima amplitúdy signálu bolo subjektívne. Táto chyba sa potom prejavila na určení dĺžky $\pi/2$ -pulzu, a teda aj frekvencie a amplitúdy rádiofrekvenčného poľa B_1 .

Pri meraní signálu dvojjimpulzového spinového echa sa potvrdil teoretický predpoklad, že amplitúda s rastúcou vzdialenosťou klesá. Tento pokles by mal byť exponenciálny, naitovaná krivka však nevystihuje celkom dobre namerané hodnoty. To sa prejavilo aj na väčšej relatívnej chybe určenia relaxačnej doby T_2 (4%) ako v prípade T_1 (1%).

Pri zväčšovaní počtu sumácií použitých na určenie spektra sa zlepšoval aj pomer signál – šum. Toto zlepšenie je viditeľné v grafe 5, pre vyšší počet sumácií je krivka mimo hlavného maxima hladšia. Ako vidno z grafu 6, stredná hodnota amplitúdy šumu sa znižuje so zväčšujúcim sa počtom sumácií v závislosti na prevrátenej hodnote odmocniny z N , čo je v súlade s tým, že hodnota chyby aritmetického priemeru N meraní je úmerná $1/\sqrt{N}$.

Záver:

Nastavili sme optimálne excitačné podmienky pre meranie signálu FID vo vzorke pryže. Zmerali sme závislosť amplitúdy signálu na dĺžke trigrovacej doby (graf 1), z ktorej sme určili spin-mriežkovú relaxačnú dobu

$$T_1 = (35,7 \pm 0,5) \text{ ms.}$$

Zmerali sme závislosť amplitúdy signálu na dĺžke excitačného pulzu (graf 2 a 3), z ktorej sme určili amplitúdu rádiových frekvencií ako

$$B_1 = (0,970 \pm 0,016) \text{ mT.}$$

Zmerali sme signál dvojimpulzového spinového echa (graf 4), z ktorého sme určili spin-spinovú relaxačnú dobu ako

$$T_2 = (2,4 \pm 0,1) \text{ ms.}$$

V závislosti na počte sumácií sme merali zlepšovanie pomeru signál – šum pri meraní spektra pulzu (graf 5). Určili sme závislosť strednej hodnoty amplitúdy šumu na počte sumácií (graf 6).

Literatúra:

[1] Študijný text k úlohe č. A 10, <http://physics.mff.cuni.cz/vyuka/zfp>