

Nukleární magnetická rezonance (NMR) (část základní)

Ján Pulmann

11. 1. 2013

Úlohy

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

Teória

Častica s magnetickým momentom môže vo vonkajšom magnetickom poli konať tzv. Larmorovu precesiu. Frekvencia tejto precesie závisí na veľkosti magnetického poľa B_0 lineárne ([1]).

Magnetické pole má za úlohu aj vytvoriť nerovnomernú populáciu hladín s rôzne natočenými magnetizáciami, takže môžeme sledovať magnetizované atómy globálne - príspevky sa nevyrušia.

Magnetický moment sa uvádza v násobkoch jadrového magnetónu (s elementárnym nábojom e a hmotnosťou protónu m_p)

$$\mu_N = \frac{e\hbar}{2m_p}. \quad (1)$$

Pre jadro s momentom hybnosti \mathbf{I} má magnetický moment tvar

$$\boldsymbol{\mu} = g\mu_N \frac{\mathbf{I}}{\hbar}, \quad (2)$$

kde g je takzvaný jadrový g -faktor.

Teraz už môžeme vyjadriť uhlovú rýchlosť precesného pohybu

$$\omega_0 = \frac{g\mu_N}{\hbar} B_0 \equiv \gamma B_0, \quad (3)$$

kde sme zaviedli veličinu γ nazývanú gyromagnetický pomer.

Ak budeme budiť jadro ďalším magnetickým poľom s frekvenciou blízkou ω_0 , môžeme pozorovať rezonanciu.

Rovnovážny stav jadra je ale orientovaný v smere magnetického poľa. Po vychýlení z rovnovážnej polohy môžeme priblížiť návrat späť exponenciálnou časovou závislosťou. Zložka magnetizácie v smere poľa sa vracia s charakteristickým časom T_1 , zložka kolmá na pole s časom T_2 (vzťahy 8 a 9 v [1]). Tieto časy nazývame postupne spin-mriežkovou a spin-spinovou relaxačnou dobou. V pevných látkach platí $T_2 \ll T_1$ - priečna zložka magnetizácie vymizne oveľa rýchlejšie.

Pri meraní budeme stáčať magnetizáciu spínaním rotujúceho magnetického poľa s veľkosťou $B_1 \ll B_0$. Toto pole rotuje v rovine kolmej na smer konštantného poľa B_0 . Ak budíme poľom o (uhlovej) frekvencii presne ω_0 , priečna magnetizácia má po pulze trvajúcom τ veľkosť

$$M_{t=0} = M_0 \sin(\gamma B_1 \tau) \equiv M_0 \sin \varphi. \quad (4)$$

Podľa veľkosti φ nazývame potom pulz $\pi/2$ -pulz či π -pulz.

Pri ďalšej nehomogenite stacionárneho poľa je pokles priechnej zložky magnetizácie ešte oveľa rýchlejší. Závislosť veľkosti magnetizácie na čase potom nazývame *FID* - *free induction decay*. [1] hovorí, že táto závislosť je Fourierových obrazom spektra NMR.

Na maximálne vybudenie používame $\pi/2$ -pulz, naopak π -pulz nevytvorí žiadnu priečnu magnetizáciu. Ak však tento pulz aplikujeme po odoznení signálu *FID* (v čase t_w), dôjde v čase $2t_w$ ku opätovnému sfázovaniu rozfázovaných magnetických momentov. π -pulz totiž práve spôsobí výmenu pomalých a rýchlych pulzov (obrázok 2 v [1]). Amplitúda tohoto signálu však stále klesá dobou T_2 , teda pre ňu platí

$$A(t_w) \approx A_0 \exp\left(-\frac{2t_w}{T_2}\right). \quad (5)$$

Štatistika šumu

[1] uvádza v sekcii 5 podrobnú analýzu šumu a jeho sčítavanie pri opakovanom meraní. Šum sa pri opakovaných meraniach nasčítava, no jeho amplitúda rastie len s počtom meraní, v porovnaní s lineárne rastúcimi signálmi. Relatívne teda šum mizne s odmocninou z počtu meraní.

Princíp merania

Ako zdroj statického poľa použijeme permanentný magnet. Komerčné prístroje majú oveľa vyššie požiadavky na homogenitu poľa, no my sa uspokojíme aj s takýmto magnetom.

Striedavé pole je generované pomocou generátoru striedavého napätia. Toto napätie je zosilnené, modulované pulzným napätím a privedená na cievku pri vzorke. Tá istá cievka potom zaznamenáva zvyškové priečne pole vo vzorke. Počítač potom tento signál z cievky zaznamenáva a spracúva (okrem iného diskretnou Fourierovou transformáciou).

Postup merania

1. Na generátore striedavého napätia nastavíme frekvenciu okolo 18.306 MHz [2]. Nastavíme synchronizačný pulz na budiaci pulz a určíme tak mŕtvu dobu prístroja. O túto dobu potom posunieme synchronizačný pulz. Vzorkou posúvame, aby sme našli najpomalší proces poklesu *FID*, teda najväčšiu homogenitu poľa. Nakoniec v FT stredovaného signálu určíme skutočnú Larmorovu frekvenciu a korigujeme nastavenie generátoru napätia.
2. Budeme merať závislosť amplitúdy maxima v FT spektre na trigrovacej hodnote T_0 , teda opakovacej dobe pulzu. Pri príliš častých opakovaniach pulzu sa vzorka nestihne relaxovať, no dlhé pulzy sú nepraktické z hľadiska merania. Amplitúda signálu závisí na T_0 ako (viz. [1])

$$A = A_0 \left(1 - e^{-T_0/T_1}\right). \quad (6)$$

3. Ďalej budeme meniť dĺžku excitačného pulzu. Očakávame závislosť podľa 4. Meriame však absolútnu hodnotu magnetizácie, prekladáme teda závislosťou

$$A = A_0 |\sin(\omega_1 \tau)|, \quad (7)$$

kde bude platiť $\omega_1 = \gamma B_1$. [2] uvádza hodnotu

$$\frac{\gamma}{2\pi} = 42.512990 \text{ MHz/T}. \quad (8)$$

4. Na štúdium dvojimpulzového echa načítame prednastavenú pulzú sekvenciu. Dva excitačné pulzy budú od seba vzdialenú dobu t_w a pulzy budú postupne $\pi/2$ a π -pulzy. Pri druhom excitačnom pulze teda nevybudíme žiaden *FID* signál. Potom budeme meniť hodnotu t_w a budeme sledovať amplitúdu signálu spinového echa. Prekladáme vzťahom 5
5. Na konci nastavíme dlhú dobu t_w , takže nebudeme schopní pozorovať signál spinového echa priamo. Budeme teda stredovať cez zväčšujúce sa počty meraní. Zaznamenávame FT spektrá a vyhodnocujeme disperziu šumu.

Pomôcky

gumová vzorka, magnet, aparátúra - generátor a detektor magnetického poľa, generátor pulzov, zosilovače, počítač s AD prevodníkom

Výsledky merania

Mŕtvu dobu sme určili ako $70 \mu\text{s}$.

V tabuľke 1 a grafe 1 sú namerané hodnoty závislosti amplitúdy signálu na vzdialenosti trigro-
vacích signálov.

Z použitej frekvencie $f_0 = (18.305 \pm 0.001) \text{ MHz}$ môžeme pomocou vzťahu spočítať veľkosť
stacionárneho magnetického poľa

$$B_0 = (0.43057 \pm 0.00003) \text{ T}.$$

Neistotu amplitúdy vo Fourierovej transformácii sme odhadli s z rozdielu pri dvoch meraniach
urobených hneď po sebe.

Pre praktické meranie sme potom volili $T_0 = 400 \text{ ms}$.

Do tabuľky a grafu 2. sme zanesli výsledky druhého merania, kde sme menili dĺžku pulzu.
Vieme tak zo vzťahu 4 spočítať magnetickú indukciu striedavého, priečného poľa

$$B_1 = (1.049 \pm 0.002) \text{ mT}.$$

Ako neistotu tu berieme štatistickú chybu určenia frekvencie. Dalej sme pri meraní použili dĺžku
 $\pi/2$ -pulzu rovnú $6 \mu\text{s}$ a pre π -pulz $11 \mu\text{s}$

Do grafu a tabuľky 3 sme zaznačili namerané intenzity spinového echa, v závislosti na vzdiale-
nosti medzi dvoma pulzami $t_w = D2$.

V tabuľke 4 sú spočítané disperzie šumu z meraní v grafu 5. (z častí bez peaku). Pri zisťovaní
odchýlky disperzie sme postupovali nasledovne: z hodnôt amplitúdy A sme vyrobili hodnoty

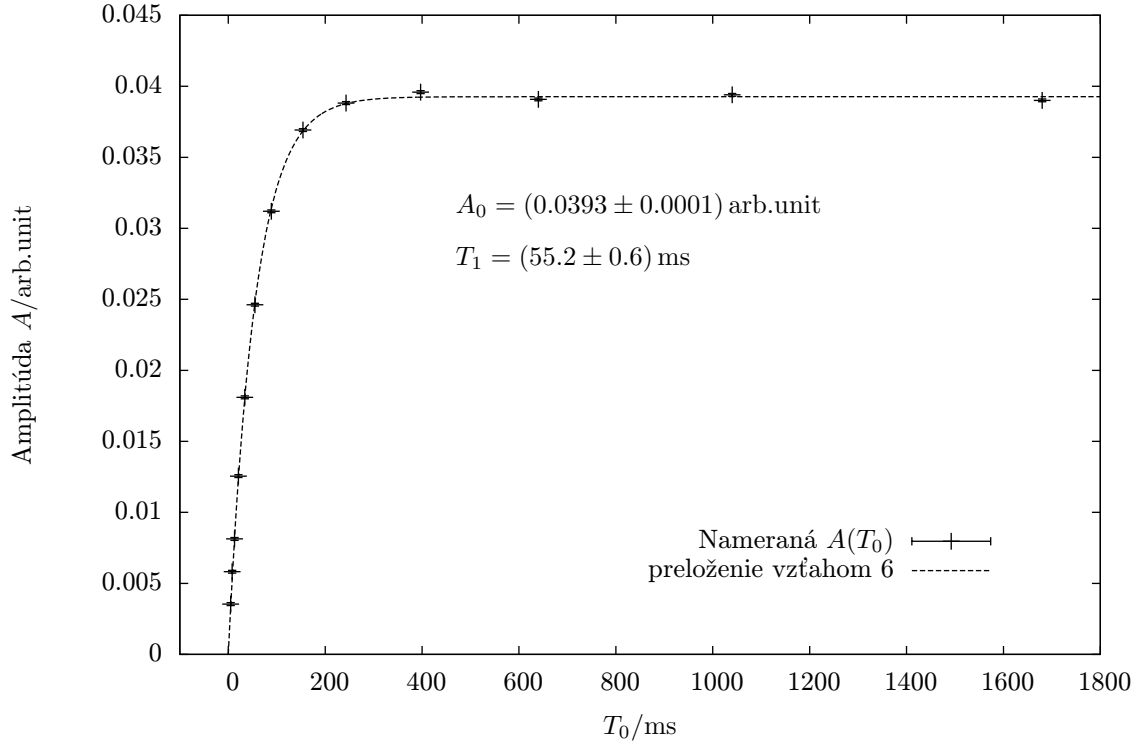
$$(A - \langle A \rangle)^2$$

a pre tieto hodnoty sme zistili strednú hodnotu a disperziu. Odmocninou z tohoto vzťahu sme
dostali disperziu hodnôt A a jej odchýlku.

V grafe 4. sú tieto hodnoty preložené teoretickou závislosťou zo vzťahu 28 v [2]. V grafe 5 sú
ukážky FT spektier pre rôzne počty meraní (a teda stredovaní).

T_0 / ms	Amplitúda $A / \text{arb.unit}$
5	0.0035 ± 0.0001
8	0.0058 ± 0.0001
13	0.0081 ± 0.0001
21	0.0126 ± 0.0001
34	0.0181 ± 0.0001
55	0.0246 ± 0.0001
89	0.0312 ± 0.0001
154	0.0369 ± 0.0001
243	0.0388 ± 0.0001
397	0.0396 ± 0.0001
640	0.0391 ± 0.0001
1040	0.0394 ± 0.0001
1680	0.0390 ± 0.0001

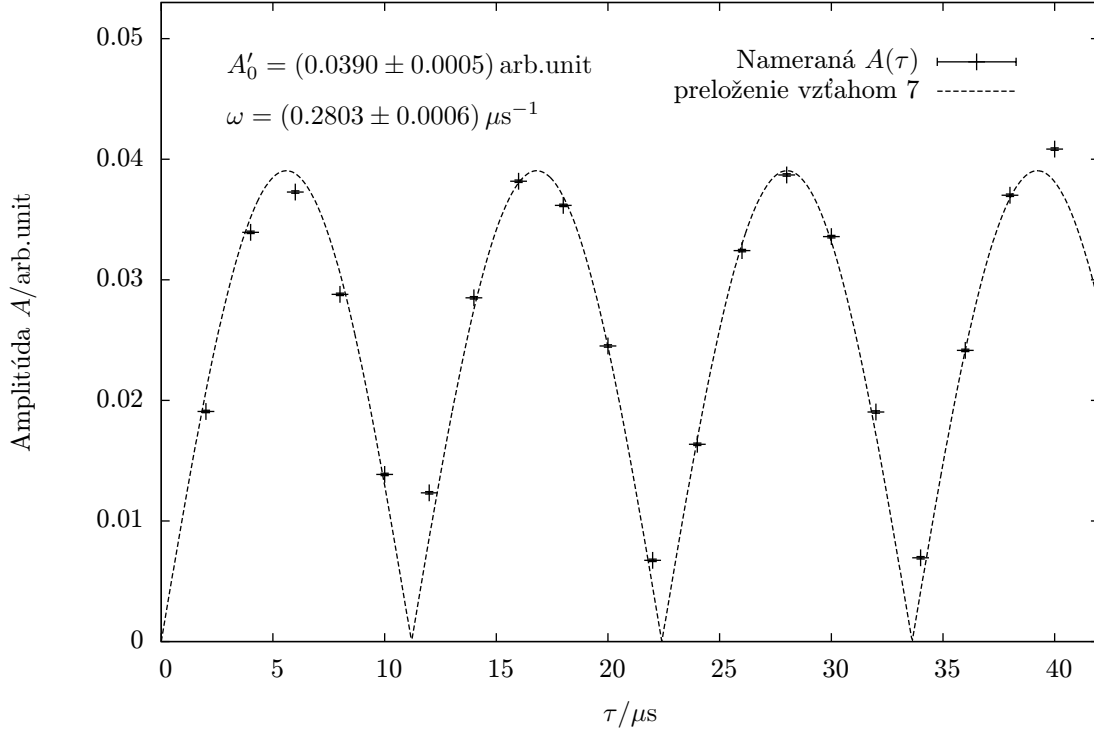
Tab. 1 Amplitúda *FID* pri premennej vzdialenosti budiacich signálov



Graf 1. Amplitúda *FID* pri premennej vzdialenosti budiacich signálov

$\tau / \mu\text{s}$	Amplitúda A /arb.unit
2	0.0191 ± 0.0001
4	0.0339 ± 0.0001
6	0.0373 ± 0.0001
8	0.0288 ± 0.0001
10	0.0139 ± 0.0001
12	0.0123 ± 0.0001
14	0.0285 ± 0.0001
16	0.0382 ± 0.0001
18	0.0362 ± 0.0001
20	0.0245 ± 0.0001
22	0.0067 ± 0.0001
24	0.0164 ± 0.0001
26	0.0324 ± 0.0001
28	0.0387 ± 0.0001
30	0.0336 ± 0.0001
32	0.0190 ± 0.0001
34	0.0069 ± 0.0001
36	0.0242 ± 0.0001
38	0.0370 ± 0.0001
40	0.0408 ± 0.0001

Tab. 2 Amplitúda *FID* pri premennej dĺžke pulzov



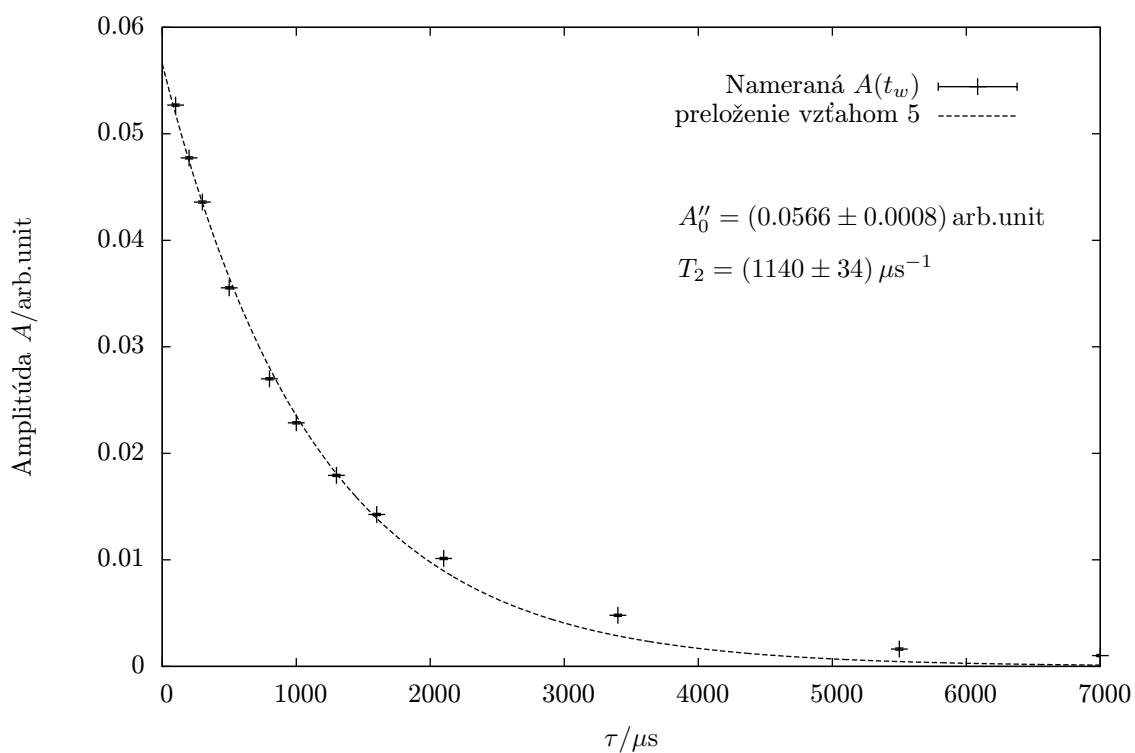
Graf 2. Amplitúda *FID* pri premennej dĺžke pulzov

$t_w / \mu s$	Amplitúda $A / \text{arb.unit}$
100	0.0527 ± 0.0001
200	0.0477 ± 0.0001
300	0.0436 ± 0.0001
500	0.0355 ± 0.0001
800	0.0270 ± 0.0001
1000	0.0229 ± 0.0001
1300	0.0179 ± 0.0001
1600	0.0143 ± 0.0001
2100	0.0101 ± 0.0001
3400	0.0048 ± 0.0001
5500	0.0016 ± 0.0001
7000	0.0010 ± 0.0001

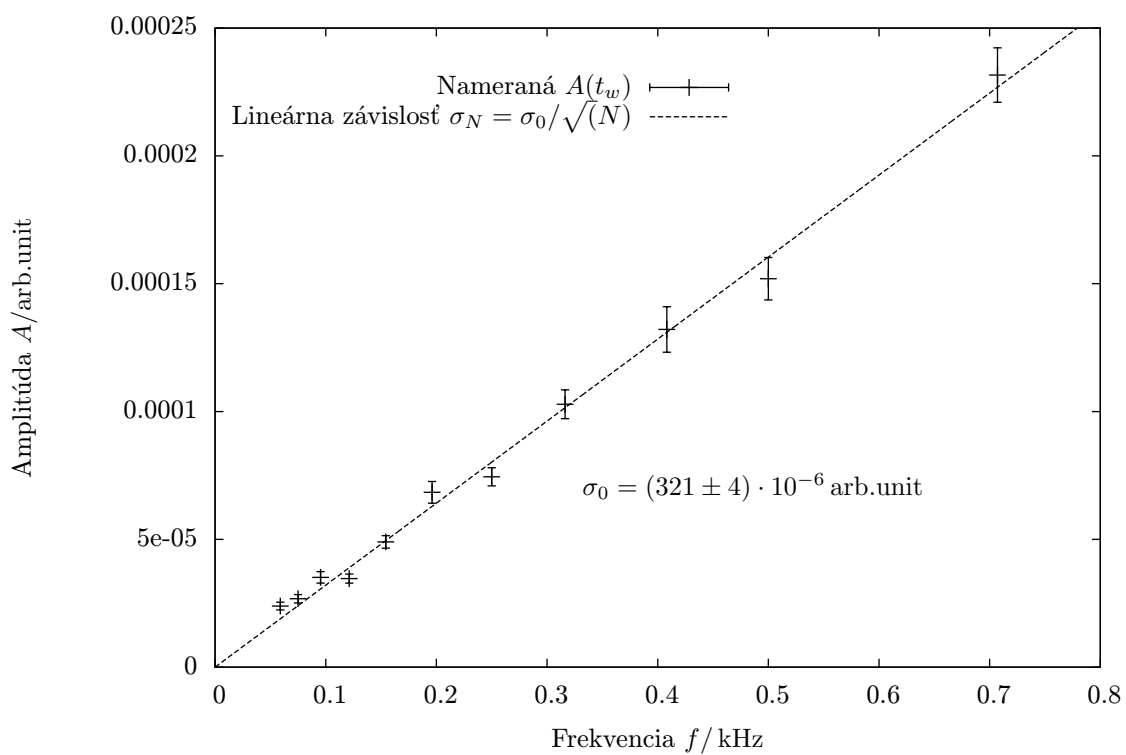
Tab. 3 Amplitúda spinového echa v závislosti na oneskorení π -pulzu

N	$1/\sqrt{N}$	σ_N Amplitúda $A / \text{arb.unit}$
2	0.707	230 ± 10
4	0.500	152 ± 8
6	0.408	132 ± 9
10	0.316	103 ± 6
16	0.250	74 ± 4
26	0.196	68 ± 4
42	0.154	49 ± 3
68	0.121	35 ± 2
110	0.095	35 ± 2
178	0.075	27 ± 2
288	0.059	24 ± 2

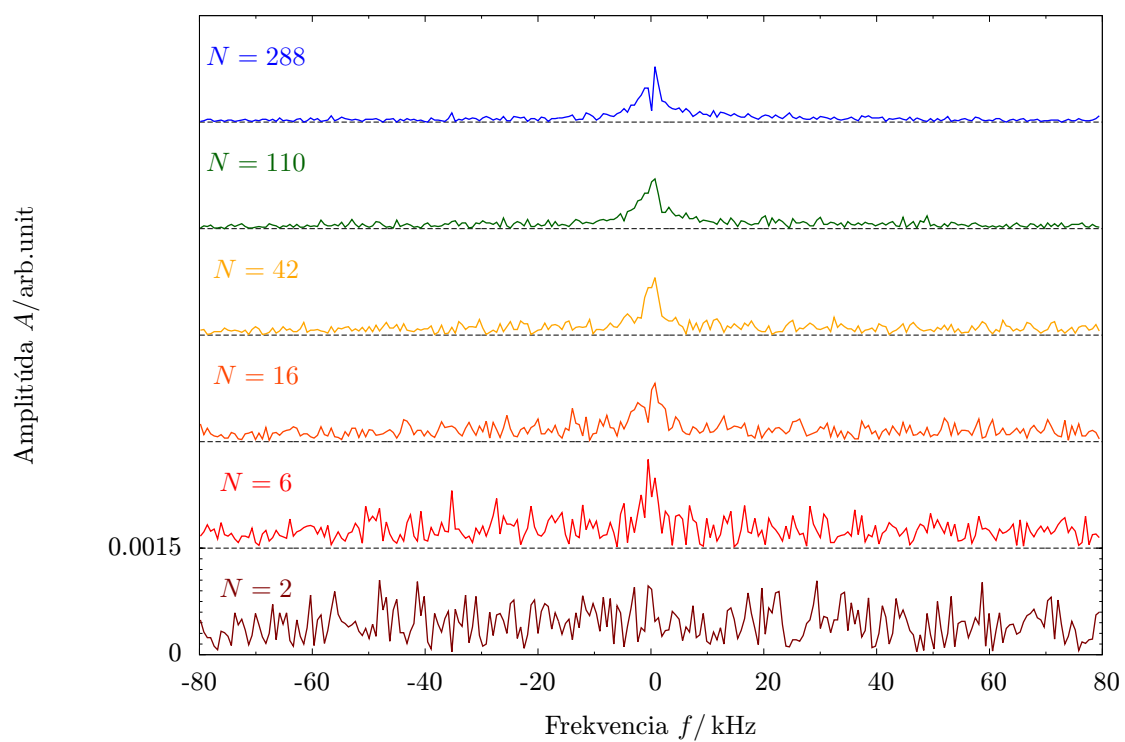
Tab. 4 Štandardné odchýlky stredované šumu v závislosti na počte stredovaných meraní N



Graf 3. Amplitúda spinového echa v závislosti na oneskorení π -pulzu



Graf 4. Štandardné odchýlky stredované šumu v závislosti na počte stredovaných meraní N



Graf 5. Ukážky FT spektier signálov spinového echa pre rôzne počty meraní N .

Diskusia

V súlade s predpovedami v [1] sme pozorovali *FID* signál, teda veľmi rýchle rozfázovanie magnetických momentov. Toto rozfázovanie bolo spôsobené nehomogenitou magnetického poľa permanentného magnetu. Vzhľadom na spôsob, akým sme merali, to ale nemalo vplyv na meranie. Mŕtva doba prístroja bola spôsobená tým, že prístroj meral aj budiaci pulz a taktiež chvíľu potom. Táto doba bola dostatočne krátka voči strednej dobe života *FID* signálu.

Vzorkou sme posúvali a odhadom z tvaru peaku vo Fourierovom obraze a z dĺžky signálu sme našli najdlhšie doznievajúci *FID* signál.

Z frekvencie odozvy sme určili relatívne silné pole B_0 vo vnútri magnetu.

Aby sme získali presnejšie výsledky, priemerovali sme viacero meraní. V grafe 1 sme zisťovali možné opakovacie doby - od 400 ms už nebol pozorovateľný pokles. Mohli sme takto tiež určiť pokles intenzity pozdĺžnej zložky magnetizácie T_1 . Porovnaním s meraním spin echa vidíme správnosť predpokladu $T_2 \ll T_1$.

Určili sme tiež veľkosť amplitúdy priečného magnetického poľa B_1 , potvrdzuje sa $B_1 \ll B_0$. V grafe 2 je tiež dobré overenie modelu, že striedavé magnetické pole stáča magnetizáciu konštantnou uhlovou rýchlosťou.

Celkovo sú merania NMR v dobrej zhode s teoretickými predpoveďami. Odchýlky môžu byť spôsobené šumom, nepresnosťou spínania a tiež zlyhávaním nášho teoretického modelu (ktorý je výrazne nekvantový).

Na štatistickom spracovaní sme si overili intuíciu vybudovanú dlhodobým meraním v praxi o škálovaní signálu a šumu. V grafe 4 vidíme dobrú zhodu (a tiež si uvedomíme, že náhodné dáta nemusia vždy ležať predpokladanej závislosti, aj keď odpovedajú modelu presne). V grafe 5 potom vidíme postupné zoslabovanie šumu, kvantifikované v predchádzajúcom grafe.

Záver

Určili sme veľkosti magnetických polí

$$\begin{aligned} B_0 &= (0.43057 \pm 0.00003) \text{ T}, \\ B_1 &= (1.049 \pm 0.002) \text{ mT}, \end{aligned}$$

a relaxačné doby pozdĺžnej a priečnej zložky magnetického poľa

$$\begin{aligned} T_1 &= (55.2 \pm 0.6) \text{ ms}, \\ T_2 &= (1140 \pm 40) \mu\text{s}. \end{aligned}$$

Namerali sme závislosti intenzity pulzov na rôznych časovaniach pulzov - ich dĺžke, rozstupe a perióde (tab. 1, 2, 3). V tabuľke 4 sme namerali priemerovanie náhodného šumu. V grafoch 1, 2, 3 a 4 sme overili teoretické závislosti o magnetizácii a o všeobecnom šume. V grafe 5 sme znázornili postupné vynáranie signálu zo zašumeného merania, pri priemerovaní cez zväčšujúci sa počet meraní.

Ku protokolu sú, okrem záznamu z merania, priložené aj obrázky *FID* signálu, jeho FT a spinový signál.

Literatúra

- [1] *Študijný text ku úlohe A10*
http://physics.mff.cuni.cz/vyuka/zfp/_media/zadani/texty/txt_410.pdf 5.11.2013
- [2] *Študijný text ku úlohe A10*
http://physics.mff.cuni.cz/vyuka/zfp/_media/zadani/pokyny/410a.pdf 5.11.2013