

1 Pracovní úloha

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 Teorie

2.1 Úvod

Jedna z kvantovomechanických vlastností částic je možnost vlastního vnitřního magnetického momentu – spinu. Nenulový spin mají většinou jádra s lichým nukleonovým číslem. Pozorováním interakcí spinu se střídavým magnetickým polem pomáhá ke zjištění chemického okolí zkoumaných protonů (jader vodíku) a tak i rozložení vodíku v organickém materiálu či chemickou strukturu látek bohatých na vodík.

2.2 Larmorova precese jaderných spinů ve vnějším magnetickém poli

Spin protonu $= |1/2\rangle$ reprezentuje magnetický moment jádra, který se podle [1] rovná

$$\mu = \gamma I, \quad (1)$$

kde γ je *gyromagnetický poměr*, charakteristický pro jednotlivá jádra a I je velikost spinu (1). Z kvantové mechaniky víme, že vertikální (z -ová) složka magnetického momentu je rovna

$$\mu_z = \gamma \hbar I. \quad (2)$$

V konstantním magnetickém poli $\mathbf{B}_0 = (0, 0, B_0)$ na jádro bude působit moment síly

$$\mathbf{M} = \vec{\mu} \times \mathbf{B}_0. \quad (3)$$

Díku tomuto momentu začne magnetický moment vykonávat precesní pohyb (Larmorovu precesi) okolo osy z s úhlovou rychlostí

$$\omega_0 = \gamma B_0. \quad (4)$$

Frekvence $f_0 = \omega/2\pi$ se nazývá *rezonanční frekvencí* a je podstatou metody NMR. K B_0 však musíme připočítávat i magnetické pole od ostatních blízkých jader. Proto jádra z různých chemických struktur mají různé rezonanční frekvence.

2.3 Relaxace složek magnetického momentu

Magnetický moment vykonávající Larmorovu precesi musí reagovat i na působení okolních atomů – interakcí s okolím se magnetický moment, původně nahodně směřující do prostoru, začne orientovat do směru působení vnějšího pole, tzn. do směru osy z (minimalizace energie). Tato relaxace se nazývá *spi-mřížková interakce* a popisuje se vztahem

$$m_0 - m_z = m_0 e^{-t/T_1}, \quad \Rightarrow \quad m_z = m_0(1 - e^{-t/T_1}). \quad (5)$$

Čas T_1 nazýváme podélná relaxační doba.

Pokud změním směr magnetického pole, podélná složka bude opět relaxovat do nového směru podle (5). Mimo to příčné složky magnetického momentu jádra začne v důsledku lokálních nehomogenit magnetického pole předbíhat, resp. zaostávat za Larmorovou frekvencí a okolo nového směru magnetického pole vytvoří symetrický „vejř“, čímž se tato složka z geometrie problému zeslabí. Tento jev má za následek úplnou relaxaci příčných složek magnetického momentu a je popsán

$$m_t = m_{t0} e^{-t/T_2}. \quad (6)$$

Časová konstanta T_2 se nazývá příčná relaxační doba.

2.4 Vybuzení rezonance rádiofrekvenčním polem

V experimentu se kromě pole \mathbf{B}_0 působí na vzorek i střídavým polem $\mathbf{B}_r = (2B_1 \cos(\omega t), 0, 0)$ s nastavitelnou frekvencí. Toto pole si umíme rozložit na dvě kruhově polarizované složky

$$\mathbf{B}_1 = (2B_1 \cos(\omega t), 0, 0) = (B_1 \cos(\omega t), B_1 \sin(\omega t), 0) + (B_1 \cos(\omega t), -B_1 \sin(\omega t), 0). \quad (7)$$

Zavedením *rotující soustvy souřadné*, která bude sledovat první ze složek, druhá bude obíhat v záporném smyslu úhlovou rychlostí -2ω a její vliv se vystředuje. Magnetický moment vykonávající Larmorovu precesi rychlostí ω_0 preceduje v této soustavě rychlostí $\omega_0 - \omega$. Pro tuto zmenšenou Larmorovu precesi můžeme zavést efektivní pole

$$\omega_0 - \omega = \gamma B_{\text{eff}}, \quad \Rightarrow \quad B_{\text{eff}} = \frac{\omega_0}{\gamma} - \frac{\omega}{\gamma} = B_0 - \frac{\omega}{\gamma}. \quad (8)$$

Výsledné pole, které působí na magnetický moment tedy je $\mathbf{B}_{\text{rot}} = (B_1, 0, B_0 - \omega/\gamma)$ – vidíme, že po nastavení frekvence pole na rezonanční frekvenci jader, zmizí efektivně magnetické pole ve směru z .

Řešené pohybové rovnice (Blochove rovnice, [1]) je v této soustavě snadné. Řešení se navíc zjednoduší pro případ, kdy oba trvání pulsu τ je mnohem kratší než relaxační doby T_1 , resp. T_2 .

To znamená, že při trvání pulzu s úhlovou frekvencí $\omega = \omega_0$ na magnetické momenty působí pole pouze ve směru osy x . Momenty začnou vykonávat precesi okolo osy x (tzn. od osy z k ose y) s úhlovou frekvencí $\omega_1 = \gamma B_1$. A nastavením doby pulsu τ tak, aby precedovaný úhel byl $\omega_1 \tau = \pi/2$, překlápíme tak magnetický moment od osy z do osy y . Tomuto pulsu se říká $\pi/2$ puls.

2.5 Signál FID a spinové echo

Po skončení $\pi/2$ pulzu je magnetické pole \mathbf{B}_1 nulové. Vychýlené magnetické momenty relaxují podle rovnic (5) a (6), čímž vytvářejí magnetické pole, které lze detekovat radiofrekvenční cívkou. Porozumíme tzv. signál volné precese (Free Induction Decay).

Larmorova precese jader je dána nehomogenitou pole, proto po krátkém čase od rezonance dojde k předbíhání a zaostávání některých momentů od střední frekvence γB_1 , tzn. dojde k dekoherenci a útlumu FD signálu.

Fourierovskou transformací takovéhoho utlumovaného signálu však můžeme využít k zjištění nehomogenit pole okolo jader – lokální pole mezi jádry.

Pokud za čas t_{12} od $\pi/2$ pulsu přivedeme ještě π puls, dojde k přetočení spinů. Efektivně se tento dekoherentní systém spinů za čas t_{12} vrátí do koherentního stavu, což se projeví opětovným zesílením FID signálu – pozorujeme tzv. spinové echo.

Spinové echo nám dává informace o transversální složce T_2 . Pro amplitudu spinového echa platí

$$A_{\text{max}}^{\text{SE}}(t_{12}) \propto e^{-2t_{12}/T_2}. \quad (9)$$

2.6 Šum signálu ve Fourierové transformaci signálu

V NMR spektrech se vyskytuje také náhodný šum, jako v každém měření, který často přesahuje svou amplitudou studovaný signál. Pro zlepšení poměru signál/šum proto data středujeme.

Úroveň šumu je charakterizována standardní odchylkou, kterou vypočítáme pomocí vztahu

$$\sigma_{u_n} = \sqrt{\frac{1}{1-K} \sum_{i=1}^K (u_{n_i} - \langle u_n \rangle)^2}, \quad (10)$$

kde $\langle u_n \rangle$ je střední hodnota signálu středovaná přes uvažované kanály. Pokud ale pro kanál započítáme místo u_{n_i} hodnotu $\overline{u_{n_i}}$ vystředovanou přes n měření, standardní odchylka šumu bude

$$\sigma_{\overline{u_n}} = \frac{\sigma_{u_n}}{\sqrt{n}}. \quad (11)$$

3 Měření

Při měření jsme postupovali podle [2]. Zkoumaným vzorkem byl kousek pryže.

3.1 Odhad mrtvé doby přijímače

Velikost magnetické indukce v aparatuře byla $B_0 = 0,4306$ T a z ní jsme vypočítali pomocí gyromagnetického poměru (v našem uspořádání platí $\gamma/2\pi = 42,513$ MHz·T⁻¹) rezonanční frekvenci zkoumaných jader vodíku

$$f_0 = \frac{\gamma B_0}{2\pi} = 18,306 \text{ MHz}.$$

Frekvenci pulsního generátoru jsme tedy měli nastavenou na hodnotu f_0 a zvolili jsme excitační puls o délce $\tau_A = 6 \mu\text{s}$ a opakovací dobu cyklu $T_0 = 400$ ms.

Po spuštění aparatury jsme dostali signál FID (příloha I) a profil pulzu (příloha II). Vidíme, že měření signálu FID je možné až po uplynutí tzv. mrtvé doby přijímače, kdy je přijímač přesycen dat a nepřijímá žádný další signál. Z grafu signálu FID jsme odhadli tuto dobu na

$$T_x = (40 \pm 3) \mu\text{s}.$$

Chyba měření byla odhadnuta z grafu. Za touto oblastí vidíme samotný signál FID, který je už optimalizovaný na polohu vzorku tak, aby signál byl co nejdelší.

V příloze II vidíme obálku excitačního pulzu a šum.

3.2 Stanovení optimální trigrovací doby T_0 a určení relaxačního času T_1

Volba času opakování prvotní excitace T_0 je důležitá, chceme-li dosáhnout optimálního využití času – největšího signálu za nejmenší čas měření. Podle [2] pro pevné vzorky platí $T_2 \ll T_1$, tzn. relaxaci příčné složky nemusíme uvažovat. Pro získání maximálního signálu FID tedy musíme čekat, než se magnetický moment zrelaxuje.

Podle (5) můžeme očekávat, že maximum transformovaného signálu FID bude mt v závislosti na T_0 kvalitativně stejný průběh

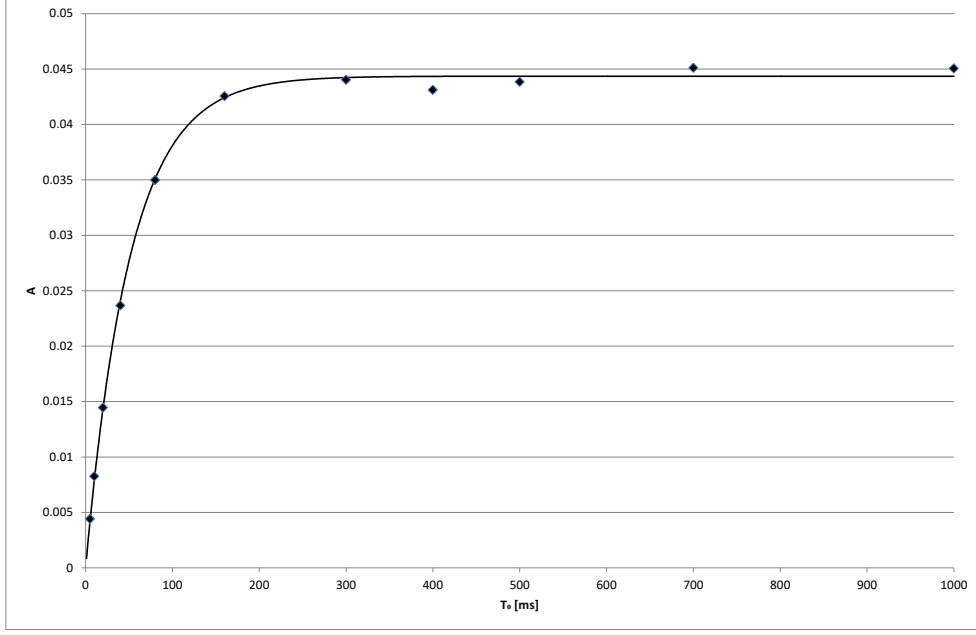
$$A_{\max}(T_0) = A_0 \left(1 - e^{-T_0/T_1}\right). \quad (12)$$

Tato závislost byla přeměřena i experimentálně. Na odstranění signálu v mrtvé době T_x jsme generovali se zpožděním $70 \mu\text{s}$ synchronizační puls, podle kterého se inicioval start měření.

Namerané hodnoty jsou uvedeny v tab. 1, resp. v grafu na obr. 1. Závislost jsme fitovali (12) s proěnnými parametry A_0 a T_1 . Výsledek fitu je:

$$A_0 = (0,0444 \pm 0,0006) , \quad T_1 = (51,1 \pm 1,0) \text{ ms}.$$

Z výsledků jsme usoudili, že doba, po které jsou již spiny zrelaxované, musí být alespoň 300 ms, pro další měření jsme proto volili tuto dobu $T_0 = 400$ ms.



Obr. 1: Závislost maximálního signálu FID na trigrovací době T_0 . Hodnoty A_{\max} jsou v arbitrárních jednotkách.

T_0/ms	A_{\max}	T_0/ms	A_{\max}
5	0,00442	300	0,04402
10	0,00826	400	0,04312
20	0,01445	500	0,04384
40	0,02366	700	0,0451
80	0,03499	1000	0,04505
160	0,04255		

Tabulka 1: Nameřené hodnoty závislosti maximálního signálu FID na trigrovací době. Hodnoty signálu A_{\max} jsou v arbitrárních jednotkách.

3.3 Měření amplitudy signálu FID na délce excitačního pulsu

V rezonanci závisí úhel natočení magnetickým momentu na čase pulzu jednoduše jako $\varphi = \omega_1 \tau_1$, kde ω_1 je úhlová frekvence otáčení spinů v rezonanci a τ_1 je délka pulsu.

Protože amplituda FID závisí pouze na z -ové projekci magnetického momentu, tato složka bude z geometrie záviset na $\sin \varphi$, respektive na jeho absolutní hodnotě.

V souladu s [2] pozorujeme, že amplituda fourierovského obrazu signálu FID bude na τ_1 záviset jako

$$A_{\max}(\tau_1) = A_0 |\sin \varphi(\tau_1)| = A_0 |\sin(\omega_1 \tau_1)| = A_0 |\sin(2\pi(\gamma/2\pi)B_1 \tau_1)|. \quad (13)$$

I tato závislost byla přeměřena experimentálně s proměnnou délkou pulsu τ_1 jsme zároveň měnili i začátek synchronizačního pulsu. V tab. 2 a v grafu na obr. 2 uvádíme naměřená data. Data jsme

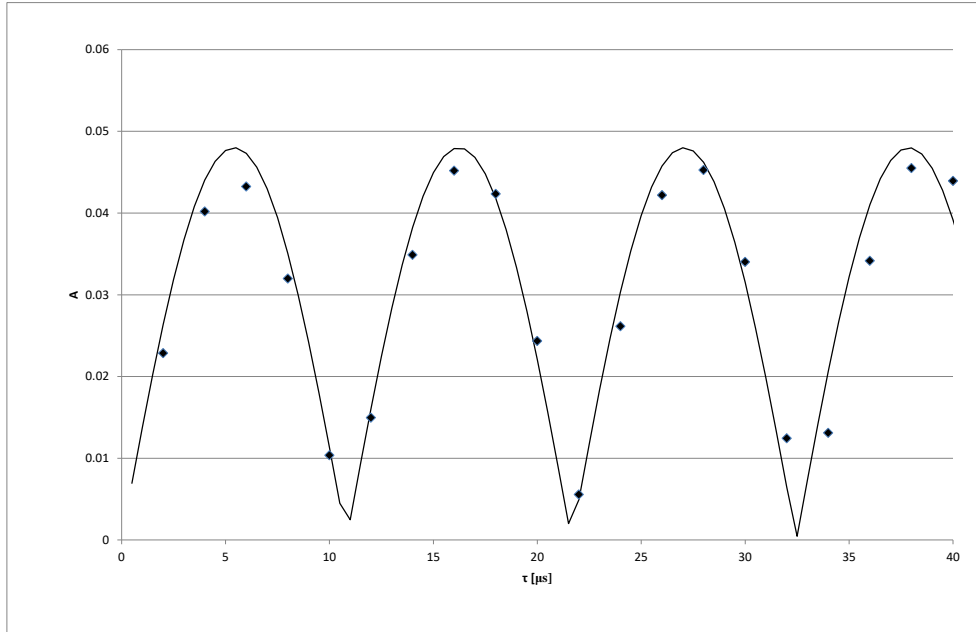
fitovali funkcí (13). Výsledky fitu jsou

$$A_0 = (0,0480 \pm 0,0008) ,$$

a

$$2\pi \frac{\gamma}{2\pi} B_1 = (0,2956 \pm 0,0008) \mu s^{-1} \Rightarrow B_1 = (1,066 \pm 0,003) \text{ mT} .$$

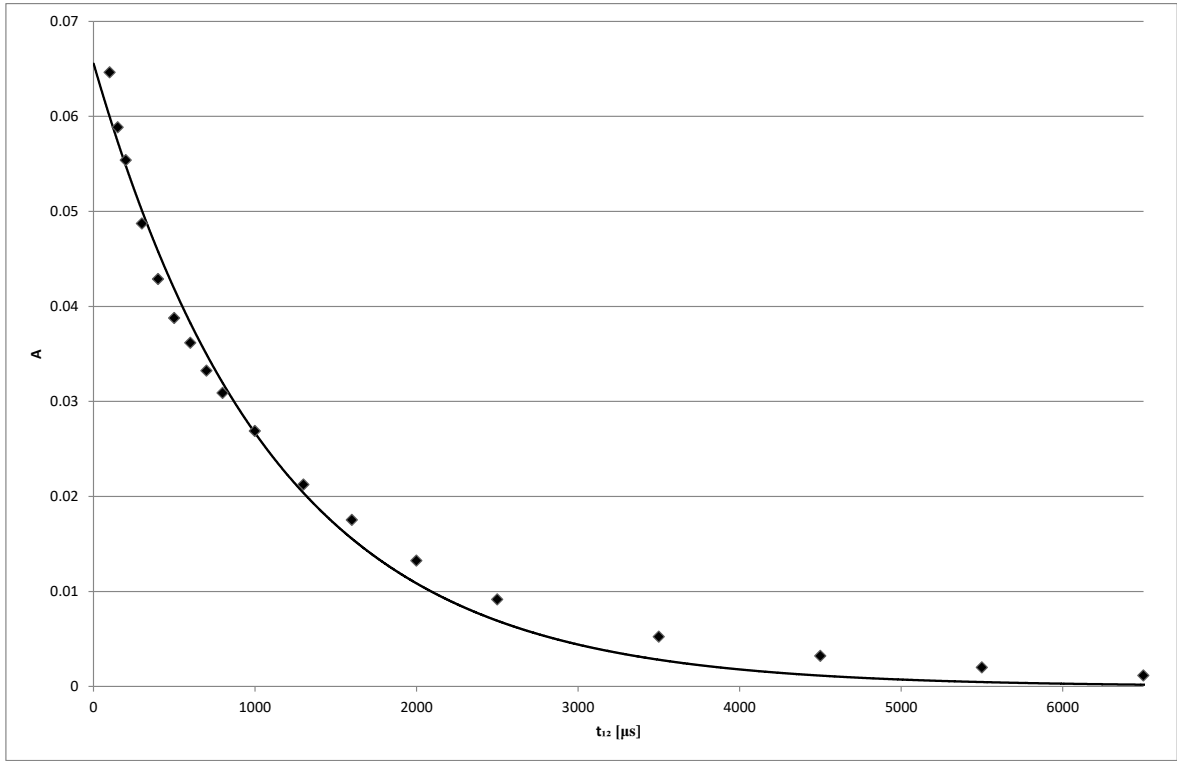
Toto je pole radiofrekvenční cívky, ověřili jsme, že je výrazně menší, než pole permanentního magnetu. Proměnné pole ovlivňuje vzorek jen díky rezonanci.



Obr. 2: Závislosť maximálnej intenzity dignálu FID na dĺžke excitačného pulzu. Vidíme periodický nárast intenzít, súvisiaci s tým, že pre tieto časy sa spiny otočili o násobky $\pi/2$.

$\tau_1/\mu s$	A_{\max}	$\tau_1/\mu s$	A_{\max}	$\tau_1/\mu s$	A_{\max}
2	0,0229	16	0,0452	30	0,0340
4	0,0402	18	0,0424	32	0,0124
6	0,0433	20	0,0243	34	0,0131
8	0,0320	22	0,0056	36	0,0342
10	0,0104	24	0,0262	38	0,0455
12	0,0150	26	0,0422	40	0,0439
14	0,0349	28	0,0453		

Tabuľka 2: Namerané hodnoty závislosti maximálneho signálu FID na dobe trvania excitačného signálu τ_1 . Hodnoty signálu A_{\max} sú v arbitrárnych jednotkách.



Obr. 3: Závislost maximální amplitudy spinového echa na rozestupu pulsů t_{12} . Klesající funkce indikuje relaxaci transversální složky.

3.4 Analýza amplitudy spinového echa

Z posledního grafu jsme určili ideální dobu pro $\pi/2$ pulz jako

$$\tau_1^* = \frac{\pi/2}{2\pi \frac{\gamma}{2\pi} B_1} \approx 5,6 \mu s .$$

V praxi jsme tuto délku pak volili rovnou $6 \mu s$. Abychom dosáhli spinového echa, přiložili jsme za t_{12} od začátku $\pi/2$ pulzu druhý π pulz s dobou trvání $2\tau_1^* \approx 11 \mu s$. Poté jsme po době $2t_{12}$ od začátku měření pozorovali spinové echo (příloha V), jehož průběh jsme následně fourierovsky transformovali (příloha VI).

Maximální intenzita signálu spinového echa bude v čase klesat podle vztahu (6).

Naměřené hodnoty pro tuto závislost jsou v tab. 3, nebo v grafu na obr. 3. Získaný průběh jsme fitovali funkcí z (6)

$$A_{\max}(t_{12}) = A_0 e^{-2t_{12}/T_2} , \quad (14)$$

Výsledné parametry vyšly

$$A_0 = (0,0656 \pm 0,0008) , \quad T_2 = (2,83 \pm 0,08) \text{ ms}$$

Porovnání výsledků vidíme, že spin-spinová relaxační doba je přibližně 8-krát menší než spin-mřížková.

3.5 Náhodný šum

Při optimalizovaným parametrech měření spinového echa jsme měnili počet (dvoj)-měření, přes které budeme středovat před provedením Fourierovské transformace signálu. Zaznamenaná spektra jsme

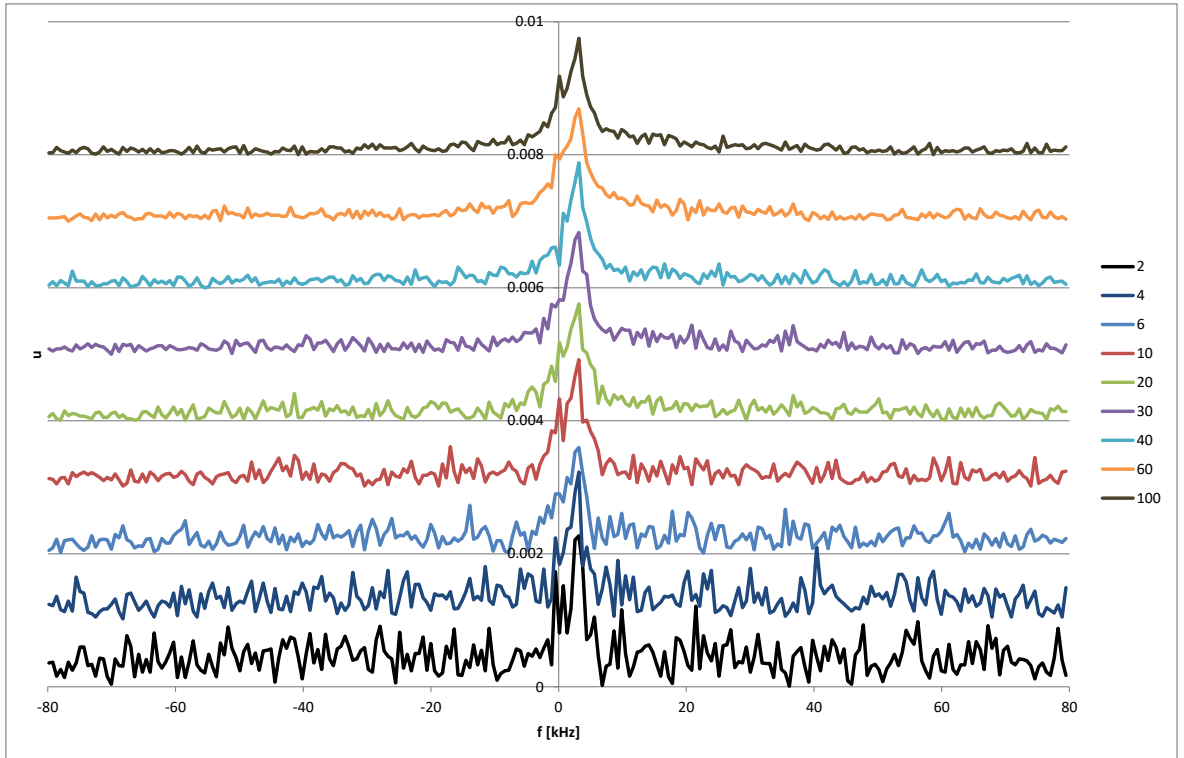
$t_{12}/\mu\text{s}$	A_{max}	$t_{12}/\mu\text{s}$	A_{max}	$t_{12}/\mu\text{s}$	A_{max}
100	0,06462	600	0,03617	2000	0,01324
150	0,05885	700	0,03322	2500	0,00916
200	0,05538	800	0,03089	3500	0,00523
300	0,04872	1000	0,02688	4500	0,00321
400	0,04287	1300	0,02124	5500	0,002
500	0,03877	1600	0,01752	6500	0,00114

Tabulka 3: Nameřené hodnoty závislosti maximálního signálu FID na velikosti časového intervalu t_{12} . Hodnoty signálu A_{max} jsou v arbitrárních jednotkách.

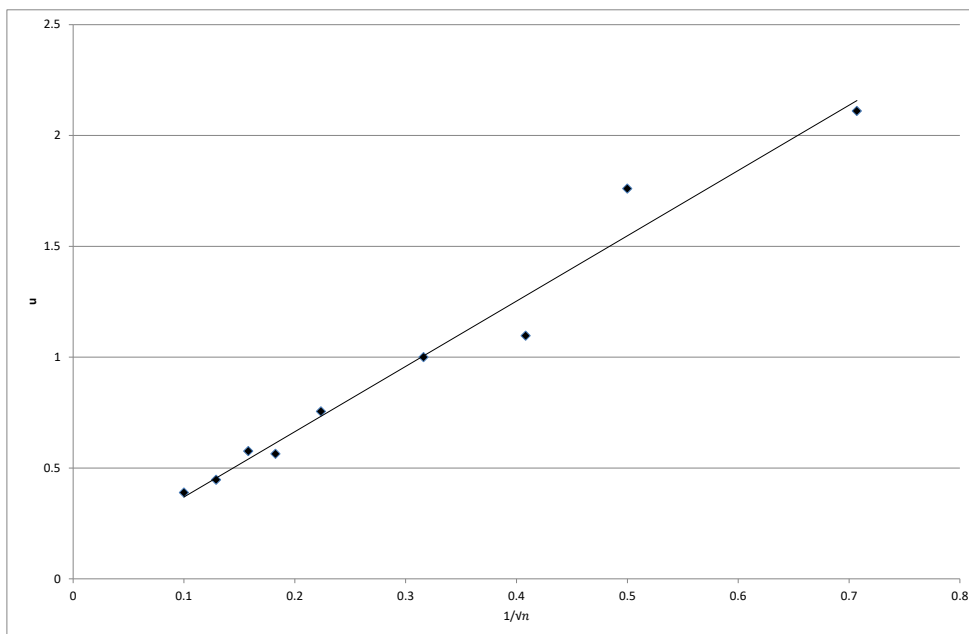
vynesli do grafu na obr. 4 (v rámci přehlednosti jsou spektra vůči sobě posunutá). Vidíme, že s rostoucím počtem středování n se zmenšuje amplituda šumu, zatímco amplituda signálu se výrazně nemění.

Pro kvalitativní ověření (11) jsme sbírali šumový signál z kanálů v rozsahu $[-80; -40] \text{ kHz} \cup [80; 40] \text{ kHz}$, u kterých jsme předpokládali, že neobsahují žádný signál.

Podle (10) jsme vypočítali standartní odchylku $\sigma_{\bar{u}_n}$. Takto získané hodnoty jsou uvedeny v tab. 4 a graficky na obr. 5. Vidíme, že závislost $\sigma_{\bar{u}_n}(1/\sqrt{n})$ je lineární, čímž jsme overili vztah (11).



Obr. 4: Porovnání NMR spekter pro různé úrovně statistického středování. Jednotlivá spektra jsou od sebe oddělená o 0.001. Vidíme, že poměr signál/šum s rostoucím n výrazně klesá.



Obr. 5: Závislost středování standardní odchylky $\sigma_{\overline{u}_n}$ na čísle $1/\sqrt{n}$, kde n je počet středových měření. Závislost je lineární, což značí správnost teoretického vztahu (11).

n	$\langle \overline{u}_n \rangle \cdot 10^4$
2	2,1103
4	1,7603
6	1,0964
10	1,0001
20	0,7547
30	0,5636
40	0,5757
60	0,4467
100	0,3893

Tabulka 4: Střední hodnoty s různým počtem středování přes naměřené hodnoty n .

4 Diskuse

4.1 Přesnost měření

Přesnost metody NMR nejvíce ovlivňuje homogenita pole permanentního magnetu. Magnet, používaný v aparatuře, vzhledem k uspořádání (křivost jednotlivých konců), dosahuje mnohem menší přesnosti, než je u typického NMR běžné.

Dále jsme syntetizér mohli nastavit pouze s přesností na 0,001 MHz, což je hrubým krokem a

mohlo to do měření vnést nepřesnosti. Nastavená optimální frekvence neodpovídala rezonanci přesně.

Koherentním středováním jsme snižovali šum přístrojů a výsledný poměr signál/šum byl uspokojivý.

4.2 Výsledky

Nastavením parametrů f_0 a T_0 jsme získali data, velmi přesne souhlasící s teoretickými závislostmi a na základě kterých jsme mohli získat hodnoty relaxačních dob relativně přesne (relativní chyba $\delta_{T_1} = 4,9\%$ a $\delta_{T_2} 3,1\%$).

Podobné kvality jsme dosáhli i u dalších fitovaných závislostí. Přesnost byla také dosažena díky velkému množství naměřených hodnot.

Potvrdili jsme, že středování přes větší soubor způsobuje pokles standartní odchylky lineárně s $1/\sqrt{n}$.

5 Závěr

Njeprve jsme se seznámili s technikou NMR metody a připravili jsme měření vzorku pryže. Odhadli jsme mrtvou dobu použitého detektoru

$$T_x = (40 \pm 3) \mu s,$$

a optimalizovali jsme nastavenou excitační frekvenci

$$\tilde{f}_0 = 18,302 \text{ MHz}$$

. Měřením signálu FID jsme pro různé opakovací periody optimalizovali také trigrovací dobu

$$T_0 > 300 \text{ ms}.$$

Na základě těchto měření jsme určili podélnou relaxační dobu

$$T_1 = (51,1 \pm 1,0) \text{ ms}.$$

Meřením signálu FID jsme určili magnetické pole budící cívky

$$B_1 = (1,066 \pm 0,003) \text{ mT},$$

a optimální dobu $\pi/2$ pulsu

$$\tau_1^* 5,6 \mu s \approx 6 \mu s.$$

Proložením amplitudy spinového echa očekávanou závislostí mezi $\pi/2$ a π pulsem jsme určili příčnou relaxační dobu

$$T_2 = (2,83 \pm 0,08) \text{ ms}$$

a vysvětlili jsme, že opravdu platí $T_2 \ll T_1$. Diskutovali jsme rozlišovací schopnost měření a identifikovali jsme nejvýznamnější zdroje chyb.

Závislostí koherentní sumace měření jsme ověřili, že zvyšující počet středovaných měření snižuje šum pozadí. Potvrdili jsme chování standartní odchylku, které splňuje teoretický vztah (11).

Literatúra

- [1] Studijní text k praktiku IV [online] (12.10.2017), dostupné na http://physics.mff.cuni.cz/vyuka/zfp/_media/zadani/texty/txt_410.pdf
- [2] Instrukce k úloze 10 v praktiku IV [online] (12.10.2017), dostupné na http://physics.mff.cuni.cz/vyuka/zfp/_media/zadani/texty/410a.pdf