Úloha A10 – Studium nukleární magnetické rezonance

Pracovní úkol:

1. Nastavení optimálních excitačních podmínek signálu FID ^{1}H ve vzorku pryže.
2. Měření závislosti amplitudy signálu FID ^{1}H ve vzorku pryže na délce excitačního pulzu. Určení velikosti amplitudy radiofrekvenčního pole $\boldsymbol{B}_1$.
3. Studium signálu dvouimpulzového spinového echa ^{1}H ve vzorku pryže.
4. Studiu procesu koherentní sumace.

Teorie: Pokud ve zkoumané látce nějakým způsobem sjednotíme směr jaderných magnetických momentů většího množství částic (v tomto případě šlo o vodíková jádra – protony), je možno pozorovat makroskopické magnetické pole. Pokud toto pole navíc rotuje, lze jeho velikost jednoduše měřit přes napětí naindukované v cívce umístěné kolem vzorku.

Při studiu NMR se vzorek umístí do silného statického (a pokud možno homogenního) pole $\boldsymbol{B}_0$. Toto pole způsobí, že směry magnetických momentů se po nějaké době uspořádají do směru $\boldsymbol{B}_0$. Dále platí, že pokud nemá jaderný moment směr shodný s tímto externím polem, probíhá kromě *relaxace* (tedy srovnávání do směru pole) ještě *Larmorova precese* kolem směru $\boldsymbol{B}_0$ s úhlovou rychlostí

$$\boldsymbol{\omega}_0 = \gamma \boldsymbol{B}_0 \,, \tag{1}$$

kde γ je konstanta pro jedno určité jádro – tzv. *gyromagnetický poměr*. Pro protony platí (podle [1]) $\gamma = 2\pi \cdot \left(42{,}512990\,\mathrm{MHz\,T^{-1}}\right) = 267{,}1170 \cdot 10^6\,\mathrm{s^{-1}\,T^{-1}}$.

Pro získání makroskopického rotujícího pole je tedy potřeba vychýlit protony ze směru $\boldsymbol{B}_0$. K tomu se používá druhé, nestacionární pole $\boldsymbol{B}_1$ (*radiofrekvenční*). Toto pole je mnohem slabší než $\boldsymbol{B}_0$, ale pokud se mění s frekvencí ω_0 (*rezonanční podmínka*), dochází k rezonanci a je schopno postupně vychýlit směr jaderných magnetických momentů. Při měření tedy na vzorek vložený do statického pole $\boldsymbol{B}_0$ krátkou dobu působím kolmým kruhově polarizovaným polem $\boldsymbol{B}_1$, které se otáčí s frekvencí ω_0. Poté sleduji makroskopickou magnetizaci vzorku ve směru kolmém na $\boldsymbol{B}_0$.

Ve vzorku, ve kterém nejsou magnetické momenty jader směrovány podle externího magnetického pole dochází k tzv. *spin-mřížkové relaxaci*, kdy se momenty vyrovnávají podle magnetického pole. Tento jev se dá podle [1] v prvním přiblížení popsat exponenciální závislostí:

$$M(t) = M_0 \left(1 - \exp\left(-\frac{t}{T_1}\right)\right) \,, \tag{2}$$

kde M je složka magnetizace ve směru externího pole, M_0 její velikost v čase $t = 0$ a T_1 je spin-mřížková relaxační doba.

Je-li velikost proměnného pole B_1, budou se pod jeho vlivem směry jaderných momentů stáčet úhlovou rychlostí $\omega_1 = \gamma B_1$ (podle (1)). Pokud nastavíme délku pulsu t tak, aby platilo $\omega_1 t = \pi/2$, jedná se o $\pi/2$ *puls* a magnetické momenty se otočí do směru kolmého na $\boldsymbol{B}_0$. Tudíž naměříme maximální magnetizaci ve zkoumaném směru. Stejného efektu dosáhneme pro libovolný $(2k-1)\pi/2$ puls. Naopak, pokud bude délka pulsu celočíselným násobkem π/ω, budou po jeho skončení magnetické momenty orientovány ve směru $\boldsymbol{B}_0$ a naměříme minimální (teoreticky nulovou) magnetizaci.

Pro obecnou délku pulsu bude velikost kolmého průmětu magnetizace (při splnění rezonanční podmínky)

$$M(t) = M_0 \sin(\omega_1 t) = M_0 \sin(\gamma B_1 t) \,, \tag{3}$$

kde M_0 je velikost magnetizace ve směru původního pole $\boldsymbol{B}_0$ a t je doba trvání pulsu.

Po odeznění pulsu se magnetické momenty otáčí podle vztahu (1). Velikost externího pole je ale v různých místech vzorku poněkud odlišná, takže se liší i úhlové rychlosti. To vede k postupnému rozložení magnetických momentů do všech směrů a tudíž k zániku makroskopické magnetizace. Pokud v nějakém čase na vzorek aplikujeme π puls, otočí se směr rotace magnetických momentů (ale nezmění se rychlost rotace), takže v dvojnásobném čase budou mít všechny magnetické momenty opět stejnou fázi a bude možné pozorovat makroskopické *spinové echo*. Amplituda tohoto signálu tedy už nebude záviset na míře nehomogenity pole $\boldsymbol{B}_0$ a je tak možné měřit

spin-spinovou relaxaci. Tato relaxace probíhá opět přibližně exponenciálně (podle [1]) a amplitudu signálu echa v měřící aparatuře lze popsat vztahem

$$A \sim \exp\left(-\frac{2t_\mathrm{w}}{T_2}\right), \tag{4}$$

kde T_2 je spin-mřížková relaxační doba a t_w čas, kdy byl na vzorek aplikován π puls.

MĚŘENÍ: *Při měření se v použité aparatuře občas objevovaly chyby v synchronizaci radiofrekvenčního pole, takže výsledky využívající sumaci více měření byly někdy chybné a měření podle bodu 4 bylo prakticky neproveditelné.*

Na aparatuře jsem nastavil frekvenci radiofrekvenčního pole $\omega = 18{,}304\,\mathrm{MHz}$, která v rámci rozlišení A/D převodníku odpovídala maximu signálu po provedení FFT.

Nejprve jsem měřil spin-mřížkovou relaxaci. Velikost magnetizace vzorku ve směru pole $\boldsymbol{B}_0$ je přímo úměrná velikosti příčné magnetizace po aplikaci určitého pulsu pole $\boldsymbol{B}_1$, která odpovídá amplitudě signálu na detektoru. Zjišťoval jsem tedy maximální amplitudu v závislosti na prodlevě před opakováním měření (tj. před dalším pulsem). V této prodlevě docházelo ke zkoumané spin-mřížkové relaxaci. Pokud tuto prodlevu označím τ_1, platí podle (2)

$$A(\tau_1) \sim 1 - \exp\left(-\frac{\tau_1}{T_1}\right). \tag{5}$$

V tabulce 1 jsou uvedeny naměřené amplitudy vzniklé zprůměrováním deseti měření. Na základě těchto výsledků jsem jako optimální dobu pro opakování měření zvolil 350 ms.

Po proložení křivkou (5) (viz také graf 1) a nafitování hodnot koeficientů vychází

$$T_1 = (76 \pm 2)\,\mathrm{ms}.$$

Hodnota chyby je určena pomocí programu Gnuplot.

τ_1 [ms]	10	20	30	40	50	60	70	75
$A(\tau_1)$ [rel.]	0,2988	0,4990	0,7691	0,9288	1,0912	1,2155	1,2827	1,4227
τ_1 [ms]	80	90	100	200	300	500	750	1000
$A(\tau_1)$ [rel.]	1,5330	1,5197	1,6031	1,9924	2,2290	2,2418	2,2324	2,2286

Tabulka 1 – relativní amplituda signálu pro různé relaxační časy

Dále jsem měřil závislost amplitudy signálu na délce pulsu radiofrekvenčního pole. Na základě tohoto měření je možné určit trvání $\pi/2$ pulsu a π pulsu, dále také velikost amplitudy pole $\boldsymbol{B}_1$. Protože průběh $\boldsymbol{B}_1$ v pulsu netvoří přesný obdélník, neplatí obecně ani to, co je psáno v teoretické části. Pro delší pulsy je ale možné neostré hrany zanedbat a naměřená data by měla odpovídat vztahu

$$A(t) \sim |\sin(\omega_1 t + \varphi_0)|, \tag{6}$$

kde t je doba trvání excitačního pulsu, ω_1 úhlová frekvence otáčení magnetických momentů (viz také vztah (3)) a φ_0 fázový posun daný tvarem excitačního signálu.

Naměřená data jsou uvedena v tabulce 2.

$t\,[\mu\mathrm{s}]$	2	4	6	8	10	12	14	16	18	20
$A(t)$ [rel.]	0,4915	1,1548	1,7695	2,1114	1,9064	1,2652	0,3213	1,6680	2,4158	2,5397
$t\,[\mu\mathrm{s}]$	22	24	26	28	30	32	34	36	38	40
$A(t)$ [rel.]	1,7495	0,3072	1,6139	2,5763	2,2231	1,7367	0,2307	0,9297	1,2476	2,1475
$t\,[\mu\mathrm{s}]$	42	44	46	48	50	52	54	56	58	60
$A(t)$ [rel.]	0,4880	1,5547	2,6985	2,5721	2,1762	0,1582	1,9602	2,0515	2,6562	2,4370

Tabulka 2 – závislost amplitudy signálu na délce excitačního pulsu

Získané hodnoty jsem proložil funkcí (6) tak, že jsem při fitování nebral v úvahu hodnoty odpovídající první periodě. Výsledky jsou v grafu 2. Fitováním jsem získal hodnotu ω_1, ze které lze určit velikost pole:

$$\omega_1 = (0{,}340 \pm 0{,}005)\,\mathrm{MHz} \qquad \Rightarrow \qquad B_1 = (1{,}27 \pm 0{,}02)\,\mathrm{mT}.$$

Pro další měření jsem na základě tabulky 2 určil přibližné délky $\pi/2$ a π pulsů na 8 ms a 14 ms. Tyto hodnoty jsem ještě dále vyladil tak, aby byla amplituda signálu na obrazovce maximální, resp. minimální. Tím jsem získal poměrně přesně nastavené délky pulsů. S nimi jsem proměřoval signálové echo tak, že jsem měnil odstup těchto dvou pulsů a zjišťoval maximální amplitudu signálu v oblasti echa. Pokles amplitudy by měl odpovídat spin-spinové relaxaci (viz (4)).

Maximální hodnoty amplitudy po zprůměrování deseti měření a provedení FFT jsou uvedeny v tabulce 3. Dále jsem změřil fourierovské spektrum pro aparaturu bez vloženého vzorku. Průměr amplitudy přes celé spektrum je přibližně 0,03. Tato hodnota odpovídá šumu, který by měl být přítomen i v předchozích spektrech. Před prokládáním funkcí (4) je tedy potřeba od hodnot maximální amplitudy v tabulce 3 odečíst 0,3.

t_w [μs]	300	1000	1500	2000	3000	4000	5000	6000
Max [rel.]	5,4125	2,9311	2,0717	1,5792	0,9548	0,5550	0,4267	0,1970

Tabulka 3 – amplituda spinového echa v závislosti na čase t_w

Po proložení v programu Gnuplot (viz graf 3) získávám hodnotu

$$T_2 = (2{,}7 \pm 0{,}2)\,\mathrm{ms}\,.$$

Posledním úkolem bylo zjišťovat, jak se mění odstup signálu od šumu v závislosti na počtu sumací. Kvůli problémům s koherencí signálů měřící aparatury ale nebylo možné toto měření rozumně provést. Při vícenásobné sumaci se projevovalo chybné otočení fáze v aparatuře a zkoumaný signál tudíž nebyl oproti šumu příliš zvýrazněn.

DISKUZE: Jak je vidět z grafu 1, exponenciální závislost spin-mřížkové relaxace dobře odpovídá naměřeným hodnotám. Je také vidět, že doba 350 ms zvolená pro opakování měření skutečně leží až za ohybem grafu v části, kde další prodlužování doby už nezpůsobí znatelnou změnu magnetizace ve směru $\boldsymbol{B}_0$ (změnu hodnoty amplitudy).

Při měření závislosti amplitudy signálu na délce excitačního pulsu je vidět periodická závislost. První perioda je znatelně delší, což odpovídá předpokladu založenému na tvaru excitačního pulsu. Při měření se projevovaly chyby koherence. Některé zjevně chybné hodnoty jsem naměřil znovu, ale i tak je pravděpodobné, že jsou v grafu 2 hodnoty zatížené podstatnou chybou. Přesto se mi podařilo najít koeficienty, se kterými vztah (6) poměrně dobře vystihuje naměřená data od druhé periody dále.

Z grafu 3 je vidět, že nafitovaná exponenciální závislost nevystihuje dobře naměřené hodnoty pro spin-spinovou relaxaci. Otázkou je, jestli v tomto případě není dostatečně přesný vztah (4), nebo jestli jsou pozorované odchylky způsobené chybami měřící aparatury. Na základě naměřených dat to ale nejsem schopný určit.

Měření úkolu 4 je založeno na koherenci radiofrekvenčního pole. Ta nebyla kvůli chybě v aparatuře dodržena, takže toto měření nebylo možné provést s rozumnými výsledky.

ZÁVĚR: Pozoroval jsem spin-mřížkovou relaxaci ve vzorku pryže na protonech. Z naměřených výsledků jsem určil relaxační konstantu

$$T_1 = (76 \pm 2)\,\mathrm{ms}\,.$$

Měřil jsem závislost velikosti příčné složky magnetizace vzorku na délce budícího pulsu. Měření potvrdilo předpokládanou sinovou závislost a na jejím základě jsem určil amplitudu radiofrekvenčního pole

$$B_1 = (1{,}27 \pm 0{,}02)\,\mathrm{mT}\,.$$

Metodou spinového echa jsem eliminoval vliv nehomogenity pole $\boldsymbol{B}_0$ na pokles příčné složky magnetizace a proměřoval jsem rychlost spin-spinové relaxace. Získal jsem konstantu

$$T_2 = (2{,}7 \pm 0{,}2)\,\mathrm{ms}\,,$$

ale exponenciální křivka nevystihuje dobře naměřená data.

Redukci šumu pomocí koherentní sumace nebylo možné pozorovat a měřit kvůli chybě v měřící aparatuře.

LITERATURA:

[1] text k úloze A10