

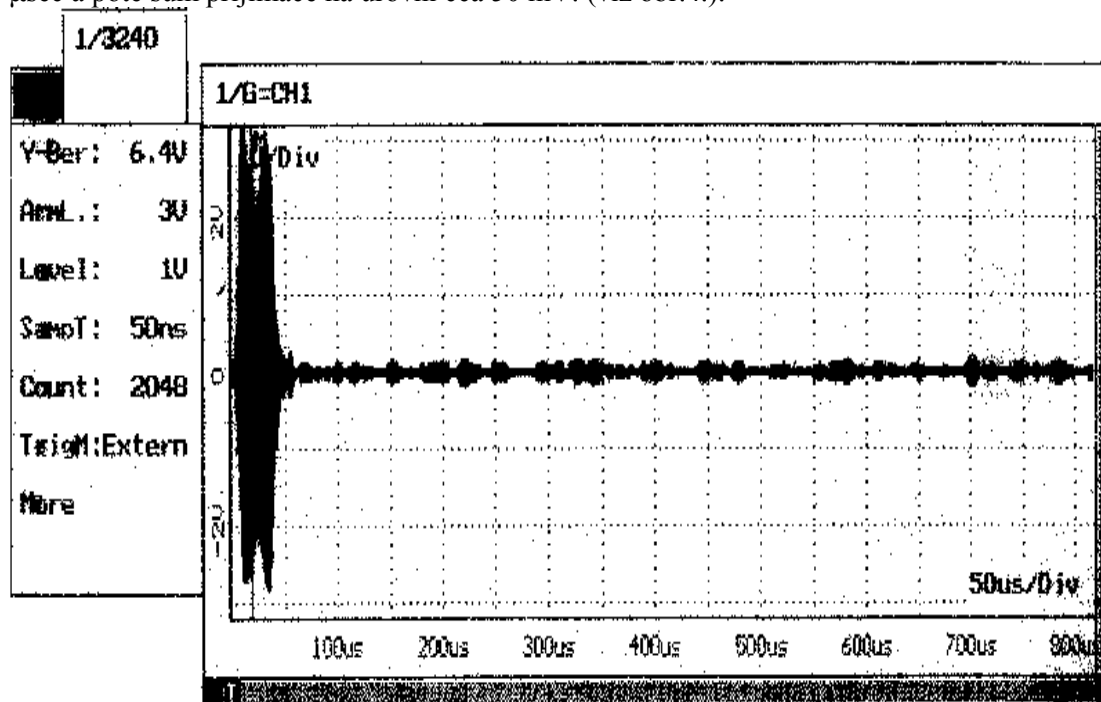
A10-A-Pulzní metoda NMR (část základní) – postup měření

A1) Nastavení optimálních excitačních podmínek signálu FID ^1H ve vzorku pryže

- Uvedte do provozu všechny přístroje v sestavě spektrometru, kromě výkonového zesilovače VZ. Na **útlumu dB** nastavte hodnotu 33 dB. Na **posunovači fáze PF** nastavte přepínač druhu provozu do polohy „on line“. Vypočítejte rezonanční frekvenci signálu NMR protonů v našem magnetu s využitím hodnoty (16):

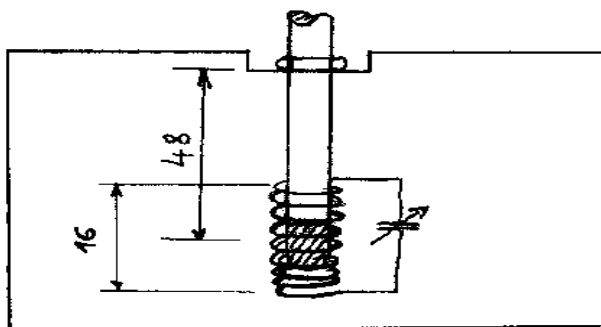
$$f_0 = \gamma' B_0, \quad \gamma' = \frac{\gamma}{2\pi} = 42.512990 \text{ MHz T}^{-1} \quad (17)$$

a nastavte ji na **generátoru S1**. Na generátoru S2 nastavte hodnotu o 2 MHz nižší. Aktivujte program SCOPE na řídicím počítači a nastavte tři okna podle doporučení a postupem uvedeným níže v dodatku. Na **mezifrekvenčním zesilovači MF** nastavte šířku pásma 100 kHz a maximální útlum 36 dB. **Pulsní generátor PG** nastavte tak, aby produkoval jeden měřicí puls (A) o délce $\tau_A \approx 10 \mu\text{sec}$ zpožděný oproti počátku serie o $10 \mu\text{sec}$ a jeden synchronizační puls (C) o délce $\tau_C \approx 0.5 \mu\text{sec}$ zpožděný oproti měřicímu pulsu o $70 \mu\text{sec}$. Opakovací dobu T_{RIG} volte $T_{\text{RIG}} = 0.3 \text{ sec}$. „Režim kanálů“ nastavte „1-AB / 3-CD“, „Spouštění“ do polohy „AUT.“ Všechny parametry pulsů „B“ a „D“ vynulujte. Přepínačem „SYNCHR. PULSY“ volte synchronizaci pulsem „A“. Stiskněte tlačítko „START“. Uvedte do provozu **výkonový stupeň VZ**. V okně č.1. je vidět oblast „mrtvé doby přijímače“ cca 60 μsec a poté šum přijímače na úrovni cca 50 mV. (viz obr.4.).



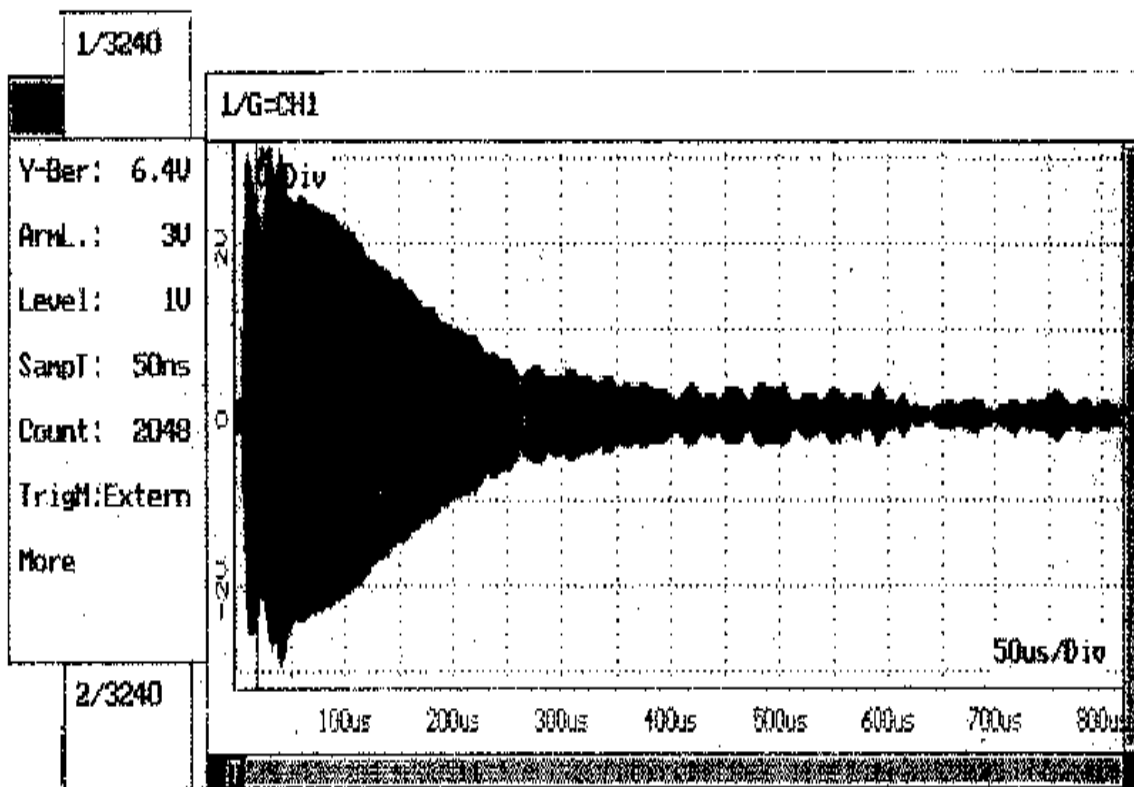
Obr.4.

V okně č.3. je při nastavení vhodné délky časové základny vidět excitační TTL puls. Pomocí kalibru, nebo měřením podle obr.5. zkontrolujte nastavení hloubky vzorku pryže.



Obr.5.

Horizontální posuv sondy nastavte na hodnotu: 0.00 , **vertikální posuv** na hodnotu: 4.00. Vložte vzorek do sondy. V okně č.1. se po skončení mrtvé doby přijímače objeví signál volné precese FID (Obr.6).



Obr.6.

- *Nalezněte oblast optimální homogenity magnetického pole. Posunujte zvolna vertikálním posuvem sondy okolo hodnoty 4.00 a sledujte změnu tvaru signálu volné precese. Protože je signál FID Fourierovým obrazem distribuce magnetického pole (rezonančních frekvencí) v oblasti vzorku (viz teoretická část), je maximální homogenita magnetického pole v situaci, kdy je pokles signálu FID nejpomalejší, signál je „nejdelší“.*

- *Korigujte excitační frekvenci signálu.* Zvolte synchronizaci pulsem „C“ a aktivujte měřicí program „SUM_AUT.EXE“. Volte počet sumací 10. Po skončení programu je zobrazena maximální amplituda spektra po provedení FFT odpovídající části signálu FID. Po návratu do programu „SCOPE“ (tlačítkem „ESC“) zobrazte v okně č.3. spektrum signálu FID. Spektrum je zobrazeno vůči excitační frekvenci. Odečtěte odchylku rezonanční frekvence od frekvence excitační a korigujte frekvence generátorů S1 a S2.
- *Nastavte délku excitačního pulsu* na maximum amplitudy signálu FID.
- *Nalezněte optimální hodnotu trigrovací doby T_{RIG} .* Změřte závislost amplitudy spektra signálu FID na trigrovací době T_{RIG} v oblasti $0.01 \text{ sec} \leq T_{\text{RIG}} \leq 1.0 \text{ sec}$. Volte vhodně krok změny trigrovací doby T_{RIG} s ohledem na změnu amplitudy signálu. Závislost zpracujte graficky. Vzhledem k tomu, že závislost amplitudy signálu na trigrovacím čase je exponenciální ve tvaru (viz výše):

$$A = A_0 \left(1 - \exp \left(-\frac{T_{\text{RIG}}}{T_1} \right) \right), \quad (18)$$

je volba vhodného trigrovacího času vždy kompromisem mezi požadavkem na maximální velikost signálu (opakovaně excitovat pokud možno relaxovaný soubor jaderných spinů) na jedné straně a dobou měření (při větších nárocích na sumaci signálu při nízkém poměru signál/šum) na straně druhé. Stanovte a nastavte optimální trigrovací dobu a fitem experimentálních dat rovnici (20) stanovte relaxační dobu T_1 .

A2) Měření závislosti amplitudy signálu FID ^1H ve vzorku pryže na délce excitačního pulsu

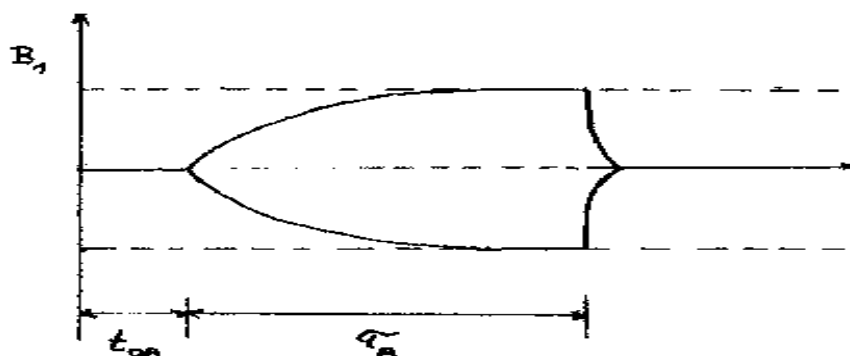
- *Změřte amplitudu spektra signálu FID* pro různé délky excitačních signálů v oblasti $2 \mu\text{sec} \leq \tau_A \leq 40 \mu\text{sec}$. Měření proveďte s krokem $2 \mu\text{sec}$. Protože se při prodlužování excitačního pulsu posunuje (v čase) i oblast mrtvé doby přijímače a počátek signálu FID, je zapotřebí při měření s rostoucí délkou excitačního pulsu prodlužovat i odstup mezi měřicím a synchronizačním pulsem, tak aby byla měřena (snímána) pokud možno stejná část signálu FID.
- *Měřenou závislost zpracujte graficky.* Teoretickou závislostí je rovnice pro příčnou složku jaderné magnetizace. V rotujícím souřadném systému v rezonanci je tato závislost dána jednoduchým vztahem (14 viz. výše):

$$A = A_0 \sin(\omega_1 \tau_A), \quad (19)$$

kde $\omega_1 = 2\pi\gamma B_1$ a B_1 je amplituda rf pole v místě vzorku. Pokud chceme ověřit platnost této formule měřením amplitudy spektra, studujeme absolutní hodnoty a proto je třeba měřené hodnoty srovnávat se vztahem:

$$A = A_0 \text{abs}(\sin(\omega_1 \tau_A)), \quad (20)$$

Pro menší úhly otočení nepopisuje vztah (20) dobře experimentální data, protože excitační puls není ideálně pravoúhlý. Díky omezené šířce pásma excitační trasy spektrometru (rezonančního obvodu se vzorkem) a proměnným časovým konstantám v době excitace a příjmu signálu má excitační puls tvar, který je schematicky znázorněn na obr.7.



Obr.7.

Podmínku pro úhel otočení: $\varphi = \gamma B_1 \tau$ (viz výše) je potom nutno nahradit obecnější formulí:

$$\varphi = \gamma \int_0^{\tau} B_1(t) dt, \quad (21)$$

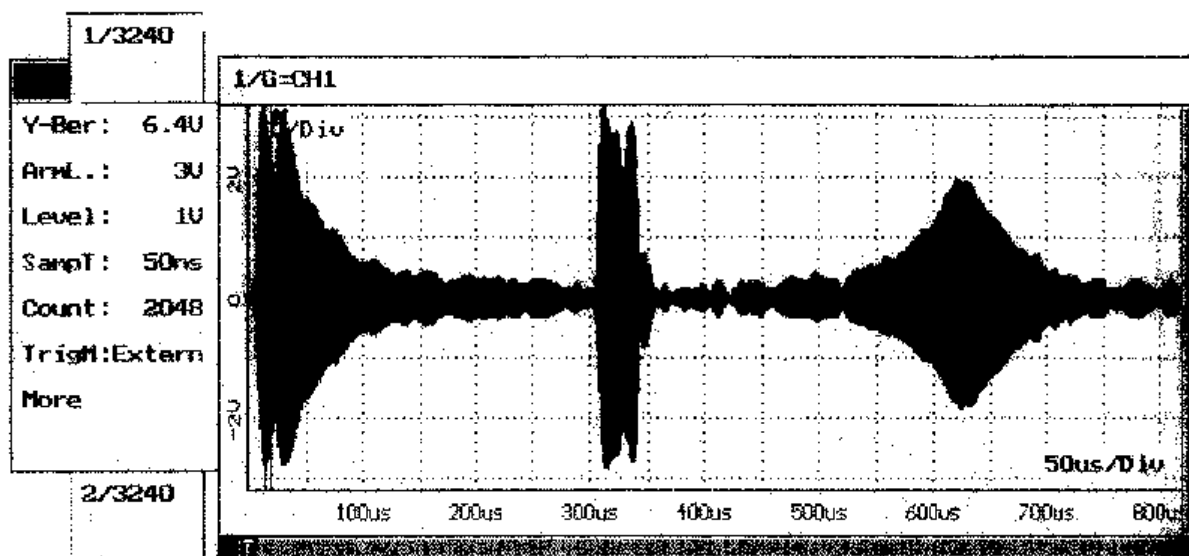
a délky pulsů odpovídající například úhlům otočení o $\pi/2$ a π budou větší, než by odpovídalo pulsu pravoúhlému (obr.7.). V oblastech větších úhlů otočení, kdy je puls již téměř na maximální amplitudě je možno použít pro diskusi experimentálních dat místo vztahu (20) např. vztah:

$$A = A_0 \text{abs}(\sin(\omega_1 \tau_A + \varphi_0)), \quad (22)$$

v této oblasti je možno též odhadnout amplitudu (maximální) B_1 .

A3) studium signálu dvouimpulsového spinového echa ^1H ve vzorku pryže

- Na pulsním generátoru PG nastavte dva excitační pulsy ve vzdálenosti $t_{12} = 300 \mu\text{sec}$. Délku prvního pulsu („A“) nastavte tak, aby puls odpovídal $\pi/2$ pulsu, délku druhého pulsu („B“) tak, aby úhel otočení odpovídal π . (Využijte výsledků ad A2). Opakovací dobu T_{RIG} nastavte stejně jako v bodě a). Při synchronizaci pulsem „A“ se ve vzdálenosti $300 \mu\text{sec}$ za druhým pulsem objeví signál spinového echa (viz. obr. 8.).



Obr. 8.

- *Změňte polohu sondy*, vertikálním posuvem ji vysuňte výše, do oblasti horší homogenity magnetického pole. Sledujte chování signálu spinového echa, jeho šířku. Nastavte (polo)šířku signálu kolo 150 μsec (vert. posuv $\cong 10.00$). Nastavte zpoždění synchronizačního pulsu „C“ na 100 μsec . Při synchronizaci pulsem „C“ změřte spektrum signálu spinového echa a opravte excitační frekvenci a frekvenci reference přijímače. Zkontrolujte, zda je signál FID po druhém excitačním pulsu skutečně nulový.
- *Nastavte několik různých vzdáleností excitačních pulsů* t_{12} (v intervalu 300 – 7000 μsec) a přesvědčte se, že signál spinového echa má vždy maximum ve vzdálenosti t_{12} od druhého pulsu. Měření proveďte v nastavení se synchronizací pulsem „C“. Zpoždění pulsu „C“ je nutno zvětšovat stejně jako vzdálenost excitačních pulsů t_{12} . Dále se přesvědčte o tom, že s rostoucí vzdáleností pulsů klesá amplituda signálu. Výsledek zpracujte graficky a kvalitativně diskutujte. Využijte datových souborů *.ASC.

A4 Studium procesu koherentní sumace

- *Nastavte signál spinového echa* podle úkolu A3.
- *Zvětšete vzdálenost excitačních pulsů* na hodnotu $t_{12} \cong 7 \text{ msec}$. Při synchronizaci pulsem „C“ se zpožděním 6.8 msec je signál spinového echa při jediném průběhu pozorovatelný na úrovni šumu.
- *Měřte postupně spektra* tohoto signálu s nastavením různého počtu sumací (N) (např. N = 1, 10, 100). Výsledky znázorněte graficky s využitím datových souborů D:\TMP*.ASC. Diskutujte kvalitativně proces zlepšování poměru signál/šum.