

A10-A Nukleární magnetická rezonance (NMR)

Pracovní úkol:

A10-A) Pulzní metoda NMR (část základní)

- 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

Základní poznatky o nukleární magnetické rezonanci (NMR).

1. Úvod.

Jevem **nukleární magnetické rezonance** (NMR) rozumíme rezonanční chování mikrofyzikálních (kvantových) objektů s magnetickým momentem ve vnějším magnetickém poli. Konkrétně se zde jedná o atomová jádra s magnetickým momentem, přítomná ve zkoumané látce. Jádra s magnetickým momentem mají vesměs liché hmotové číslo. Výjimkou jsou čtyři jádra (isotopy) se sudým hmotovým číslem, která však mají lichý počet protonů a lichý počet neutronů (lichá jádra), ^2D , ^6Li , ^{10}B , ^{14}N .

Jedním z nejvhodnějších jader pro experimenty NMR je jádro izotopu vodíku ^1H , tj. jediný proton, jehož spin je $I=1/2$. Měření se však dají provádět i na řadě dalších jader (uhlík ^{13}C , deuterium ^2D aj.), která jsou ve vzorku přítomná v přirozeném zastoupení izotopů nebo jimiž může být látka obohacena (např. deuterizované vzorky). Jádra se spinem větším než $1/2$ (např. ^2D , $I=1$) mají navíc též elektrický kvadrupólový moment, jehož interakce s elektrickým polem v místě jádra může jev NMR ovlivňovat a dokonce i bez vnějšího magnetického pole lze za vhodných podmínek pozorovat jev nukleární kvadrupólové rezonance (NQR). V tomto praktiku se budeme zabývat výhradně magnetickou rezonancí protonů.

Pro chování vyšetřovaného jádra je důležitým pojmem jeho (efektivní) magnetický moment μ a vztah mezi tímto magnetickým momentem a celkovým momentem hybnosti jádra I . Zavedeme-li dále v analogii s Bohrovým magnetonem tzv. jaderný magneton μ_N vztahem:

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

kde m_p je hmotnost protonu a ostatní symboly mají obvyklý význam, má vztah mezi magnetickým momentem a celkovým momentem hybnosti jádra tvar:

$$\mu = \frac{g\mu_N}{\hbar} I. \quad (2)$$

Bezrozměrný koeficient úměrnosti g , který je charakteristikou daného jádra (v daném stavu), se nazývá **(jaderným) g-faktorem**. Celkový moment hybnosti jádra I je obvykle nazýván jaderným spinem, i když se zde jedná o vektorový součet spinových a orbitálních momentů hybnosti jednotlivých nukleonů. V některých případech se vztah (2) zapisuje ve tvaru:

$$\mu = \gamma I, \quad (3)$$

kde koeficient γ je opět konstantou daného jádra a nazývá se **gyromagnetickým poměrem** daného jádra.

Podle pravidel kvantování momentu hybnosti je maximální hodnota průmětu magnetického momentu do osy kvantování (např. osa z):

$$\mu_z = \hbar \gamma I, \quad (4)$$

kde I je maximální možná hodnota magnetického kvantového čísla jaderného spinu ($m_I = I, I-1, \dots, -I$). Tato složka magnetického momentu je často nazývána **jaderným magnetickým momentem** (μ_I) a lze ji s využitím vztahu (2) vyjádřit v násobcích jaderného magnetonu:

$$\mu_I = g\mu_N I. \quad (5)$$

Nachází-li se jádro s magnetickým momentem v homogenním statickém magnetickém poli o indukci \mathbf{B}_0 , vykonává magnetický moment tzv. **Larmorovu precesi** kolem směru magnetického pole s úhlovou rychlostí ω_0 :

$$\omega_0 = \gamma \mathbf{B}_0. \quad (6)$$

Je-li tedy magnetické pole v (laboratorní) soustavě souřadné ve směru osy z, takže: $\mathbf{B}_0 = (0, 0, B_0)$, zachovává se z-ová složka magnetického momentu a ostatní dvě složky konají v rovině kolmé k \mathbf{B}_0 harmonické kmity s frekvencí: $f_0 = \omega_0 / 2\pi$, posunuté ve fázi o $\pi/2$. Příčná složka magnetického momentu **preceduje s úhlovou rychlostí ω_0** . V okolí frekvence f_0 je možno pozorovat jev magnetické rezonance.

Ze vztahu (6) je vidět, že rezonanční frekvence je úměrná použitému statickému magnetickému poli. V látkovém prostředí je externí statické pole \mathbf{B}_0 modifikováno interakcemi jádra s elektronovým obalem vlastního atomu, popřípadě interakcemi s magnetickými momenty okolních atomů a jejich jader. Rezonanční frekvence daného jádra je potom určena **lokální hodnotou statického magnetického pole** a je tedy závislá na elektronové struktuře daného atomu a jeho okolí. Pro úplnost dodejme, že v případě, že jádro má nenulový kvadrupólový moment, mohou hodnotu rezonanční frekvence ovlivňovat též lokální pole elektrická. Protože však jádro vodíku ^1H , jehož NMR budeme v tomto praktiku sledovat, má spin $I=1/2$ a tudíž nulový kvadrupólový moment, nebudeme se dále kvadrupólovými efekty zabývat a odkazujeme na literaturu, např. [1], [2], [3].

V diamagnetických a paramagnetických látkách má elektronové okolí atomového jádra na frekvenci NMR jen slabý vliv. Proto zde není oblast rezonančních frekvencí daného jádra s rozdílným okolím v dané látce (**spektrum NMR**) příliš široká. Přesto však je řádový rozdíl mezi šířkami spekter v kapalinách a v amorfních a krystalických pevných látkách. Typicky je šířka spektra NMR (Δf_0) v kapalinách: $\Delta f_0 \approx 10^{-6} f_0$, zatímco v pevných látkách jsou spektra širší: $\Delta f_0 \approx 10^{-4} f_0$. Pro dosažení vysoké rozlišovací schopnosti a citlivosti spektrometrů NMR je nutno pracovat s co nejvyšší možnou hodnotou základní frekvence f_0 . Ta je podle (6) dána velikostí pole B_0 . V moderních spektrometrech NMR vysokého rozlišení se proto pracuje s externími magnetickými poli $B_0 \geq 10$ T vytvářenými supravodivými solenoidy, což pro protony odpovídá frekvenci $f_0 \geq 500$ MHz. U naší praktické úlohy však z důvodů snadné realizace používáme pro vytvoření pole B_0 permanentní magnet, který v dané mezeře dává pole asi 0.42 T, což v případě protonů odpovídá rezonanční frekvenci okolo 18 MHz. Důsledkem je výrazné snížení citlivosti a rozlišovací schopnosti zařízení, což je však kompenzováno podstatně nižšími nároky na jeho technickou úroveň.

2. Klasický makroskopický popis jevu NMR – Blochovy rovnice

Při bližším rozboru jevu magnetické rezonance je třeba vzít v úvahu, že rezonující částice nejsou izolované, ale mohou ve vzorku interagovat jak mezi sebou navzájem, tak se svým okolím. Pro makroskopický popis chování soustavy všech uvažovaných jaderných magnetických momentů („spinového systému“) je podstatná jaderná magnetizace \mathbf{M} , určená vektorovým součtem jaderných magnetických momentů $\boldsymbol{\mu}$ obsažených v objemové jednotce vzorku. V nulovém vnějším magnetickém poli jsou orientace momentů $\boldsymbol{\mu}$ náhodně rozděleny do všech směrů, takže magnetizace \mathbf{M} bude nulová. V přítomnosti statického magnetického pole (např. $\mathbf{B}_0 = (0, 0, B_0)$) však energie E jednotlivých momentů:

$$E = -\boldsymbol{\mu} \cdot \mathbf{B} \quad (7)$$

závisí na jejich orientaci vůči magnetickému poli. Při Boltzmannově rovnovážném rozdělení orientací momentů podle jejich energií pak vzniká nenulová magnetizace \mathbf{M} ve směru vnějšího magnetického pole \mathbf{B}_0 . Ustavení rovnováhy však neproběhne okamžitě po „zapnutí“ pole a složka magnetizace do

směru pole (M_z) se ke své rovnovážné hodnotě M_0 blíží postupně, relaxuje s exponenciální závislostí na čase t po zapnutí externího pole:

$$M_0 - M_z = M_0 \cdot \exp\left(-\frac{t}{T_1}\right), \quad (8)$$

kde konstanta T_1 je tzv. podélná relaxační doba. Při tomto ustavování rovnováhy se spolu s hodnotou M_z mění i energie spinového systému (7), systém si tedy musí vyměňovat energii s jinými stupni volnosti, spojenými např. s translačními či rotačními pohyby molekul látky. Souhrn všech stupňů volnosti v látce, s nimiž spinový systém interaguje, je v terminologii magnetické rezonance zvykem nazývat „mřížkou“, hovoříme proto o spin-mřížkové interakci a konstanta T_1 se nazývá také spin-mřížkovou relaxační dobou (a to i v případě nekystalických látek, kapalin či plynů).

Otočíme-li po ustavení rovnovážné magnetizace ve směru pole \mathbf{B}_0 magnetické pole do jiného směru \mathbf{B}_0' , vytvoříme novou počáteční podélnou a příčnou složku magnetizace (vzhledem k poli \mathbf{B}_0'). Zatímco podélná složka M_z' se blíží ke své maximální rovnovážné hodnotě (relaxuje) podle vztahu (8), velikost rotující příčné složky magnetizace M_t' postupně klesá a blíží se ke své rovnovážné hodnotě, tj. k nule. Náznorně lze tento pokles pochopit jako důsledek principálně dvou procesů. Jednak stáčení jednotlivých magnetických momentů k novému směru magnetického pole a jednak rozdílné úhlové rychlosti precese jednotlivých dipólových momentů. Rozdílné úhlové rychlosti precese jednotlivých momentů mohou existovat i v případě dokonale homogenního externího pole \mathbf{B}_0 jako důsledek lokální proměnnosti stacionární složky spektrální hustoty korelační funkce podélných složek fluktuujících lokálních magnetických polí (blíže viz část A10-B a dále např. [1]). Kolmé složky magnetických momentů, které na počátku měly všechny stejný směr, vytvoří díky různé úhlové rychlosti precese postupem času „vějíř“ s osou ve směru pole \mathbf{B}_0' , což opět vede k zániku příčné složky magnetizace. Výsledný pokles příčné složky magnetizace lze (v některých případech velmi přesně, v jiných alespoň kvalitativně) popsat exponenciální časovou závislostí:

$$M_t = M_{t0} \cdot \exp\left(-\frac{t}{T_2}\right) \quad (9)$$

s časovou konstantou T_2 , která bývá nazývána příčnou, nebo také spin-spinovou relaxační dobou. Název spin-spinová relaxační doba má zdůraznit adiabatický charakter druhého z výše uvedených procesů zániku příčné složky magnetizace. Tento proces může vést k zániku příčné složky magnetizace, aniž se změní energie systému spinů ve vnějším statickém poli (7), která na příčné složce magnetizace M_t nezávisí. Při změně M_t pak nedochází k interakci s mřížkou, za proces jsou odpovědné pouze interakce uvnitř systému spinů (spin-spinové). Rozdílná úhlová rychlost precese jednotlivých momentů (nehomogenita lokálního magnetického pole) je v pevných látkách obvykle dominantním procesem spin-spinové relaxace, takže platí $T_2 \ll T_1$. V izotropních kapalinách může naopak dojít k situaci, kdy $T_2 \approx T_1$ (blíže viz. např. [1], [2]).

V experimentech NMR standardně užíváme magnetické pole složené ze dvou členů: $\mathbf{B} = \mathbf{B}_0 + \mathbf{B}_t$, kde stacionární pole $\mathbf{B}_0 \equiv (0, 0, B_0)$ a pole \mathbf{B}_t je časově proměnné (radiofrekvenční) pole v rovině x, y . Radiofrekvenční pole je obvykle lineárně polarizované pole produkované radiofrekvenční cívkou, např.: $\mathbf{B}_t \equiv (2B_1 \cos(\omega t), 0, 0)$, přičemž $B_0 \gg B_1$. Za této situace je pro experiment NMR významná kruhově polarizovaná složka pole \mathbf{B}_t : $\mathbf{B}_t \equiv (B_1 \cos(\omega t), B_1 \sin(\omega t), 0)$ se smyslem rotace odpovídajícím základní Larmorově precesi okolo pole \mathbf{B}_0 .

S uvážením výše uvedených relaxačních vztahů (8) a (9), s využitím druhé věty impulzové a vztahu (4) pro jednotlivé spiny lze sestavit pohybové rovnice jaderné magnetizace v externím magnetickém poli \mathbf{B} , tzv. Blochovy rovnice:

$$\begin{aligned}\frac{d}{dt}M_{x,y} &= \gamma(\mathbf{M} \times \mathbf{B})_{x,y} - \frac{M_{x,y}}{T_2} \\ \frac{d}{dt}M_z &= \gamma(\mathbf{M} \times \mathbf{B})_z - \frac{M_z - M_0}{T_1}.\end{aligned}\tag{10}$$

Rovnice (10) jsou vždy pouze rovnicemi přibližnými. Jejich platnost je principiálně omezena platností přiblížení, v němž je možno pohyb jednotlivých spinů považovat za nezávislý a jejich pohybové rovnice jednoduše vektorově sečíst. Požadavek nezávislosti pohybu jednotlivých spinů konkuruje potřebě spin-spinových a spin-mřížkových interakcí, které mohou zajistit platnost relaxačních členů (8) a (9). Bez ohledu na omezenou platnost jsou v řadě případů Blochovy rovnice dobrým přiblížením (např. v kapaliných a málo viskózních látkách) a jejich řešení dává velice názorný pohled na jevy NMR. V pevných látkách je pro popis jevu nutno volit komplikovanější postupy s využitím aparátu kvantové mechaniky (viz např. [3], [4]).

Při řešení rovnic (10) je potom výhodné přejít do **rotující soustavy souřadné** ($x', y', z' \equiv z$), která se vůči soustavě laboratorní otáčí okolo osy z úhlovou rychlostí ω tak, že vektor \mathbf{B}_1 má např. stále směr osy x' . Protože je známo, že časová změna libovolného vektoru \mathbf{A} v laboratorní soustavě $d\mathbf{A}/dt$ a v soustavě rotující $(d\mathbf{A}/dt)_r$ spolu souvisejí vztahem:

$$\frac{d\mathbf{A}}{dt} = \left(\frac{d\mathbf{A}}{dt}\right)_r + (\boldsymbol{\omega} \times \mathbf{A}),\tag{11}$$

kde $\boldsymbol{\omega}$ je vektor úhlové rychlosti rotující soustavy souřadné, je možno rovnice (10) přepsat do tvaru:

$$\begin{aligned}\frac{d}{dt}M_{x,y} &= \gamma(\mathbf{M} \times \mathbf{B}_{\text{ef}})_{x,y} - \frac{M_{x,y}}{T_2} \\ \frac{d}{dt}M_z &= \gamma(\mathbf{M} \times \mathbf{B}_{\text{ef}})_z - \frac{M_z - M_0}{T_1},\end{aligned}\tag{12}$$

kde vektor \mathbf{B}_{ef} je tzv. efektivní pole, jehož složky v rotující soustavě jsou:

$$\mathbf{B}_{\text{ef}} = \left(B_1, 0, B_0 - \frac{\omega}{\gamma} \right).\tag{13}$$

Vidíme tedy, že v rotující soustavě jsou změny magnetizace dány jednak relaxačními procesy, jednak účinkem efektivního pole. Proti laboratorní soustavě je ovšem výhodou, že efektivní pole v rotující soustavě není funkcí času. To dává možnost vytvoření poměrně názorné představy o metodice experimentu a usnadňuje interpretaci výsledků jednoduchých měření jak ve stacionárním, tak v pulzním režimu.

3. Pulzní řešení Blochových rovnic

Experiment NMR se v zásadě rozlišuje podle doby trvání excitačního radiofrekvenčního pole B_1 vzhledem k délce relaxačních dob T_1 a T_2 . Pokud je doba působení excitačního pole podstatně delší než relaxační doby, hovoříme o stacionárním (kontinuálním) experimentu NMR, zatímco v opačném případě, kdy požadujeme, aby doba trvání radiofrekvenčního pulzu τ byla podstatně kratší, než jsou relaxační charakteristiky spinového systému, hovoříme o experimentu pulzním.

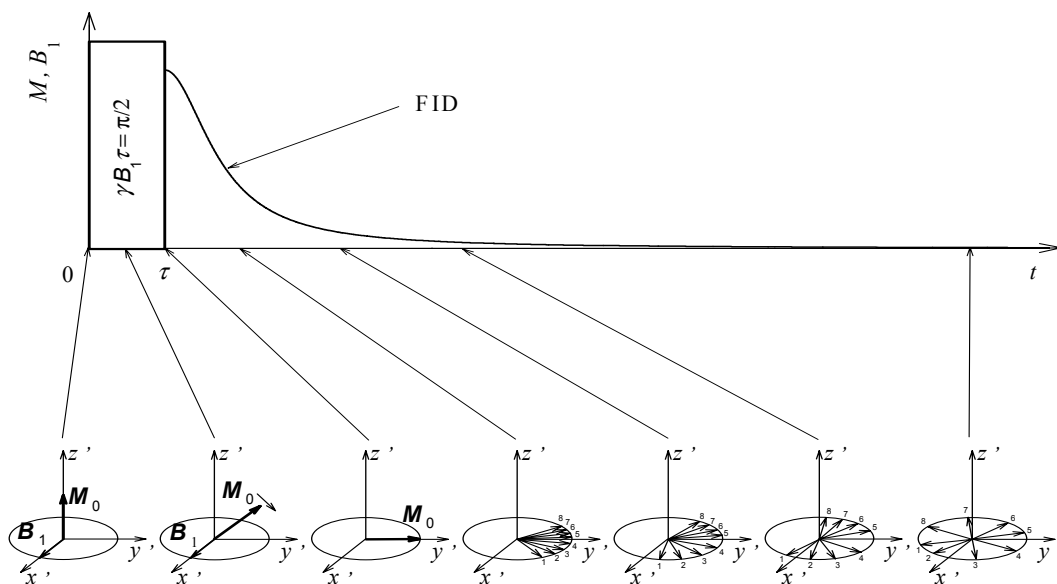
Historicky se nejprve rozvíjela metodika experimentu kontinuálního. Později se s rozvojem elektronické součástkové základny a hlavně možností číslicového zpracování dat stále více prosazovala metodika pulzní, která je dnes pro NMR metodikou naprosto dominantní. Pulzní metodika přinesla nejen nové možnosti měření relaxačních dob, ale umožnila rozvoj nových oblastí NMR spektroskopie (např. vícedimenzionální spektroskopie) a přinesla i principiálně nové možnosti aplikace, např. možnost rekonstrukce prostorového rozložení zkoumaného objektu (NMR imaging). V dalším textu se proto kontinuální metodikou NMR nebudeme zabývat a odkazujeme na speciální literaturu, např. [1], [2], [3].

Pulzní řešení Blochových rovnic (12) je možno za výše uvedených předpokladů provést ve dvou časových oblastech, kdy se rovnice významně zjednoduší. V první oblasti, v době trvání rf pulzu je možno zanedbat relaxační členy, protože předpokládáme, že rf pulz je vždy natolik krátký, že po dobu jeho trvání se relaxace neprojeví. Důsledkem tohoto zanedbání je (viz rov. (10)) prosté otáčení magnetizace kolem směru efektivního magnetického pole \mathbf{B}_{ef} . Při tomto otáčení se magnetizace vychýlí ze směru pole \mathbf{B}_0 (osy z'), v němž se nacházela v původně rovnovážném stavu. Vzniklá příčná složka magnetizace v rotujícím souřadném systému \mathbf{M}_t vytváří v cívice se vzorkem (v laboratorním systému souřadném) proměnný indukční tok, který je detekován jako signál magnetické rezonance. Je-li dále splněna výše zmíněná podmínka: $B_0 \gg B_1$, dochází k vytvoření významnější příčné složky magnetizace pouze tehdy, je-li v efektivním magnetickém poli (13) z -ová složka $(B_0 - \omega/\gamma) \approx 0$. Z toho podle (6) vyplývá **rezonanční charakter jevu**: $\omega \approx \gamma B_0 = \omega_0$.

V případě, že platí přesně: $\omega = \omega_0$, probíhá otáčení magnetizace v rovině (y', z') s úhlovou rychlostí $\omega_1 \approx \gamma B_1$ kolem směru pole B_1 (osy x'). Po dobu trvání rf pulsu τ se magnetizace stočí o úhel $\varphi = \omega_1 \tau$ a příčná složka magnetizace má potom velikost:

$$M_{t0} = M_0 \cdot \sin(\varphi) = M_0 \cdot \sin(\gamma B_1 \tau). \quad (14)$$

Nastavíme-li velikost pole B_1 a dobu jeho trvání (délku pulsu) τ tak, že úhel otočení $\varphi = \pi/2$, je příčná složka magnetizace po skončení pulsu maximální a hovoříme o **$\pi/2$ -pulsu**. Podobně je možno nastavit podmínky pro π -puls, $3/2\pi$ -puls, atd.

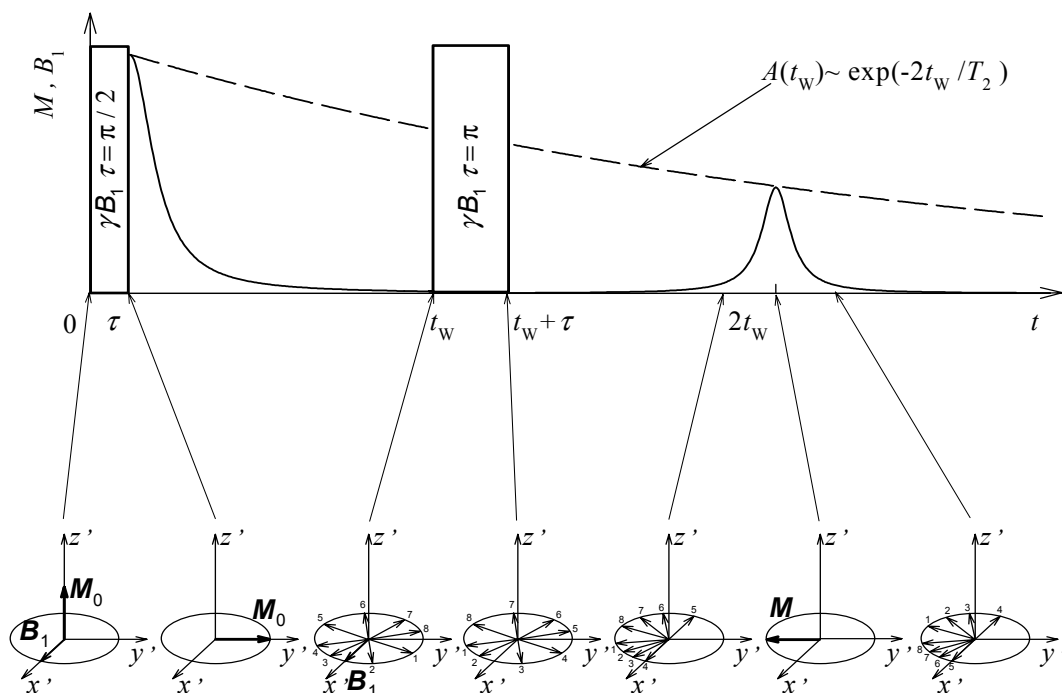


Obr.1

Po skončení pulsu je v rovnicích (12): $B_1 = 0$. V rotujícím systému souřadném ($\omega = \omega_0$) pak příčná složka jaderné magnetizace relaxuje exponenciálně podle rovnice (9) s počáteční hodnotou (14). Existuje-li však dodatečná nehomogenita pole B_0 (**rozdělení Larmorových frekvencí, spektrum NMR**) způsobená buď „stacionárními“ interakcemi daného jaderného spinu s nejbližším okolím, nebo nehomogenitou externího pole, může být pokles příčné složky oproti vztahu (9) podstatně urychlen.

Prakticky významné jsou případy, kdy je toto dodatečné rozdělení Larmorových frekvencí mechanismem dominantním. Časová závislost amplitudy příčné složky magnetizace po skončení excitačního pulsu, která může být získána z tzv. signálu volné precese (**free induction decay, FID**, obr.1) indukovaného jako radiofrekvenční napětí ve snímací cívce spektrometru (viz dále), již není obecně exponenciální a je přímo Fourierovým obrazem spektra NMR (blíže viz např. [2]). Pulzní metodika NMR tak skýtá velmi jednoduchou metodu nalezení spektra NMR detekcí a následným početním zpracováním principiálně jediného signálu FID. Je zřejmé, že pro dosažení optimální amplitudy signálu FID volíme excitaci $\pi/2$ -pulem, nebo pulsem s délkou a amplitudou odpovídající otočení o $(2k+1)\pi/2$. Při excitaci π -pulem je naopak signál FID nulový, čehož lze s výhodou využít například pro přesnou kalibraci délek pulsů, protože nalezení okamžiku průchodu nulou při nastavení s úhlem otočení π je podstatně citlivější, než nalezení maxima FID v okolí nastavení s úhlem otočení $\pi/2$.

Aplikujeme-li dále po odeznění signálu FID po $\pi/2$ -pulsu v čase t_w další, tentokrát π -puls, dojde v čase $2t_w$ k opětovné koherenci, vzniku signálu **spinového echa**. Jak již bylo řečeno, zaniká signál FID po úvodním $\pi/2$ -pulsu tím, že některé ze spinů mají v důsledku dodatečné nehomogenity



Obr.2

statického pole lokální rezonanční frekvenci vyšší než frekvence rotujícího systému souřadného (rychlejší spiny) a jiné naopak frekvenci nižší (spiny pomalejší). V rotujícím systému souřadném vzniká typické „rozfázování“ vedoucí k zániku výsledné příčné složky magnetizace, přestože příčné

komponenty magnetických momentů jednotlivých spinů stále existují (obr.1). Aplikací π -pulsu dojde k přetočení roviny (x',y') na sebe samu tak, že se obrátí momentálně existující pořadí spinů: nejrychlejší spiny se dostanou dozadu, nejpomalejší dopředu. Po uplynutí stejného časového intervalu t_w , tj. v čase $t=2t_w$ se proto fáze precese jednotlivých spinů opět shodují. V okolí tohoto časového okamžiku pozorujeme signál spinového echa (obr.2). Časový průběh signálu spinového echa jak v náběhové, tak v klesající části (back to back), odpovídá časovému průběhu signálu volné precese. Maximální amplituda signálu je však nižší, protože bez ohledu na průběh signálu FID stále probíhá relaxace podle vztahu (9). Tato skutečnost poskytuje unikátní možnost **měření relaxační doby** T_2 , protože pro maximální amplitudu signálu spinového echa $A(t_w)$ platí:

$$A(t_w) \approx \exp\left(-\frac{2t_w}{T_2}\right). \quad (15)$$

4. Experimentální uspořádání

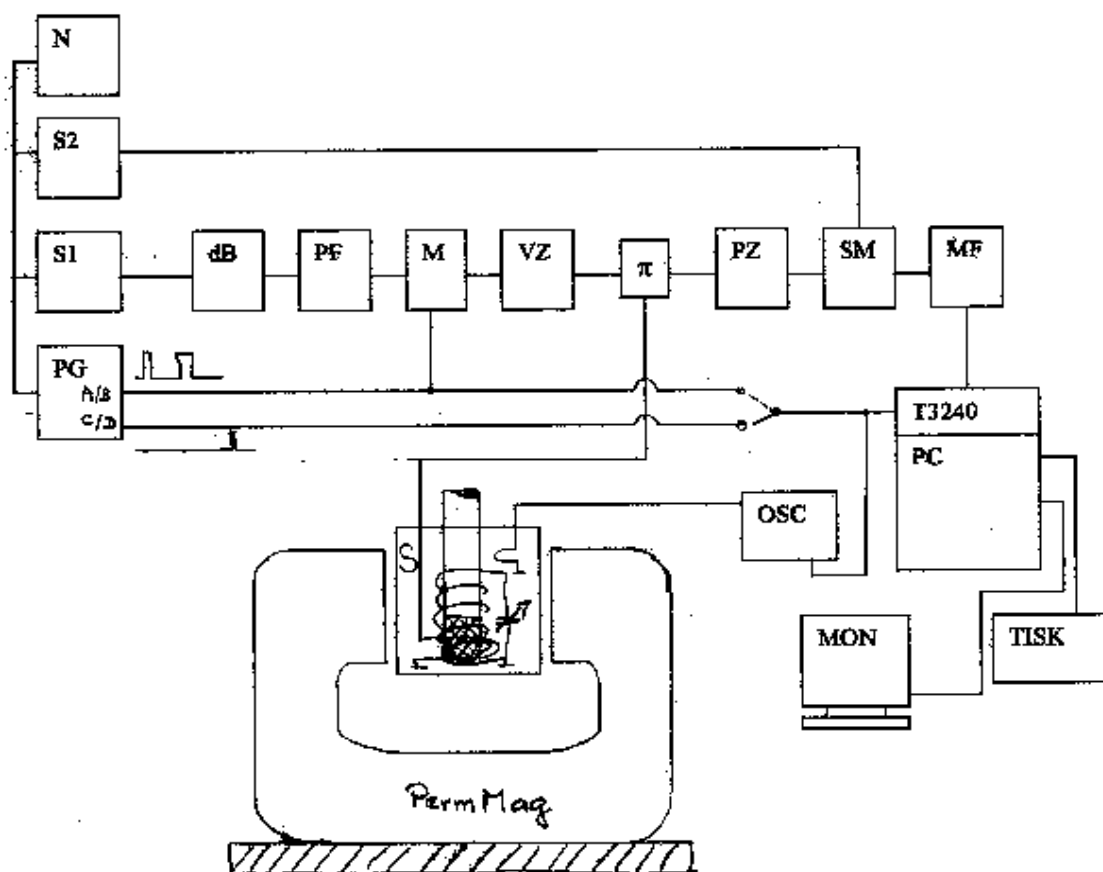
Schematický náčrtek měřicího zařízení (spektrometru NMR) je uveden na obr.3. Zdrojem **statického magnetického pole** B_0 je zde permanentní magnet Perm Mag; magnetické pole se v oblasti okolo geometrického středu štěrby pohybuje v okolí hodnoty:

$$B_0 = 0.4306 \text{ T}. \quad (16)$$

Magnetické pole je značně nehomogenní, což vyplývá z relativně široké štěrby vzhledem k průměru pólových nástavců. Homogenita magnetického pole je pro spektrometry NMR jedním z klíčových parametrů. V diamagnetických kapalinách a polymerech je nehomogenita magnetického pole dominantním příspěvkem k šířce čáry a omezuje tedy rozlišení ve spektrech NMR. Pro komerční spektrometry vysokého rozlišení se požaduje, aby změna magnetického pole v oblasti vzorku, tedy v oblasti řádu 1 cm^3 byla řádu 10^{-9} . Tuto hodnotu homogenity magnetického pole náš permanentní magnet zdaleka nedosahuje. V dalším postupu je možno se přesvědčit, že nejlepší homogenita magnetického pole našeho magnetu (nejužší křivka NMR) je v okolí středu pólových nástavců a dosahuje hodnoty okolo $5 \cdot 10^{-4}$. Protože však v našich úlohách nejde o studium spekter NMR, není tato poměrně nízká homogenita magnetického pole principiálně na závadu. Mnohem důležitějším parametrem magnetu je zde vysoká časová stabilita magnetického pole, která vyplývá z vlastního principu. Stabilita magnetického pole však může být i v případě permanentního magnetu ohrožena například kolísáním teploty v místnosti, které má vliv na geometrické rozměry magnetu (štěrby) a může způsobit změnu magnetické indukce, která je i v našem experimentu detekovatelná. Proto se doporučuje v průběhu měření občas kontrolovat rezonanční frekvenci a v případě potřeby změnit nastavení frekvence excitační.

Zdrojem **rf excitačního pole** jsou ve dvou kanálech číslicové generátory kmitočtu (syntetizéry) (S1). **Excitační syntetizéry** jsou umístěny ve dvou modulech bloku "**NMR digital processing unit**". Kanály mají základní kmitočty cca (15-20)MHz a (195-205)MHz. Kmitočet je možno měnit manuálně tlačítky po krocích 1kHz (resp. 10Hz). Prvý kanál je určen pro práci s permanentním magnetem, druhý pak pro experimenty NMR Imagingu s využitím supravodivého magnetu. V obou pásmech jsou kmitočty odvozeny od vysoce stabilního **normálu referenčního kmitočtu** (třetí modul bloku). Syntetizéry poskytují kontinuální rf signál na úrovni 1V. Úroveň excitačního rf signálu je (v obou kanálech) možno měnit **širokopásmovým digitálním atenuátorem** v rozsahu (0–30)dB. Atenuátor je opět fyzicky umístěn v třetím modulu bloku "**NMR digital processing unit**". Vhodný útlum je možno nastavit manuálně tlačítky. V stejném modulu je dále zařazen **posunovač fáze (PF)** excitačního signálu. Posunovačem fáze je možno nastavit dvě diskrétní hodnoty fázového posuvu ($0, \pi$), které je možno přepínat manuálně, nebo v měřicím programu automaticky. Kontinuální excitační rf signál je navíc ve třetím modulu modulován širokopásmovým **modulátorem** s velkým odstupem on/off (80 dB). Na výstupu modulátoru jsou již rf pulsy o úrovni dané nastavením atenuátorem, tedy v intervalu $\cong (0-1)V$. Řídící pulsy, které ovládají modulátor,

jsou produkovány programátorem (generátorem) pulzních sekvencí. Generátor může produkovat až čtyři excitační pulzy programovatelné jednoduchým tlačítkovým ovladačem. Vedle měřicích (excitačních) pulzů produkuje generátor pulzy synchronizační, které se používají pro synchronizaci desky A/D převodníku a dále "blanking" pulzy pro ovládání výkonového zesilovače (viz dále). Rf pulsy na výstupu modulátoru jsou dále zesíleny v širokopásmovém ((10-220)MHz **výkonovém zesilovači AMT 3205** s maximálním výkonem 300 W. Tento zesilovač pracuje trvale s maximálním zesílením a amplituda výstupních rf pulsů je tedy určena nastavením útlumu výše uvedeným attenuátorem. Uvážíme-li, že výstupní impedance výkonového stupně je $50\ \Omega$, je amplituda excitačních pulsů řádu 100 V. Na výstupu výkonového stupně je dále zařazena paralelní **kombinace (back to back) diod**. Při úrovni výkonových excitačních pulsů $\geq 1\text{ V}$ jsou diody za „kolenem“ charakteristiky a jejich impedance je tady v době excitace signálu zanedbatelná. V době příjmu signálu, pro napětí úrovně $\ll 1\text{ V}$ mají však diody významnou funkci. V prvé řadě představují vysokou impedanci pro šum a parazitní signály nízké úrovně (jejichž zdrojem může být generátor, nebo výkonový stupeň) která je vhodně zařazena v sérii s vlastním rezonančním obvodem se vzorkem a působí tady pro tato parazitní napětí jako výhodný dělič napětí. Za druhé pro signál NMR na nízké úrovni „odepíná“ od rezonančního obvodu se vzorkem nevhodně nízkou ($50\ \Omega$) výstupní impedanci výkonového zesilovače.



Obr.3

Vedle paralelních diod je na vstupu **sondy (S)** zařazen pasivní π -článek, jehož funkcí je ochrana vstupních obvodů přijímače v době působení výkonových excitačních pulsů. V sondě je v cívce paralelního rezonančního obvodu umístěn **vzorek**. Rezonanční obvod je naladěn na frekvenci excitace a k excitačnímu stupni je navázán přizpůsobenou induktivní vazbou. Dále je k rezonančnímu obvodu sondy volnou, nekalibrovanou vazbou navázán kontrolní výstup, na němž je možno (eventuálně) sledovat tvar excitačních pulsů pomocným **osciloskopem**.

Signál NMR je přiveden na vstup nízkošumového **širokopásmového předzesilovače (PZ)** s nepříliš vysokým ziskem, zařazeným přímo v těle sondy. Dále následuje **směšovač (SM)**. Směšovač je vždy zařazen v odpovídajícím modulu bloku "**NMR digital processing unit**". Jako referenční kmitočet je v každém modulu využíván automaticky generovaný signál s kmitočtem o 2 MHz nižší, než je kmitočet excitace (signálu NMR). Na výstupu směšovače je nízkofrekvenční propustí vybrán signál na rozdílovém kmitočtu (2 MHz). Tento signál je dále zesílen **mezifrekvenčním zesilovačem (MF)**. Tento zesilovač je opět fyzicky umístěn v příslušném modulu (frekvenčním kanále), má regulovatelný zisk v rozsahu (0-30)dB a dvě manuálně nastavitelné šířky pásma (1MHz a 100kHz). Signál NMR je dále zpracován 14 bitovým A/D převodníkem **desky GAGE CS14200-256M**. Vzorkování analogového signálu na mezifrekvenčním kmitočtu probíhá se vzorkovacím kmitočtem 50 MHz a při procesu vzorkování je tedy na každou periodu mezifrekvenčního kmitočtu "nabráno" 25 vzorků. Signál je v číslicové podobě dále zpracováván podle zvoleného programu měření a nakonec v ASCII formátu ukládán v adresáři D:\TMP\. Průběžný záznam časového průběhu excitace a signálu NMR je možno sledovat na monitoru řídicího počítače.

Závěrem je třeba připomenout, že do tohoto úvodu do problematiky magnetické rezonance nebyla kvůli omezenému rozsahu zahrnuta celá řada důležitých jevů a aplikačních možností (např. NMR vysokého rozlišení v kapalinách, vícedimenzionální spektroskopie NMR, NMR imaging a pod.). Čtenář se o nich může poučit ve speciální literatuře, jejíž citace lze najít např. v knihách [2], nebo [4].

Literatura:

- [1] J.Englich, J.Pilař, B.Sedlák, Experimentální metody biofyziky, Skriptum MFF UK, SPN Praha 1983
- [2] V.Prosser a kol., Experimentální metody bifyziky, kap. 7 - Magnetická rezonance, ACADEMIA PRAHA, 1989
- [3] B.Sedlák, R.N.Kuzmin, Jaderné rezonanční metody ve fyzice pevných látek, Skriptum MFF UK, SPN Praha 1978
- [4] C.P.Slichter, Principles of Magnetic Resonance, Springer-Verlag, Berlin 1978

Postup měření

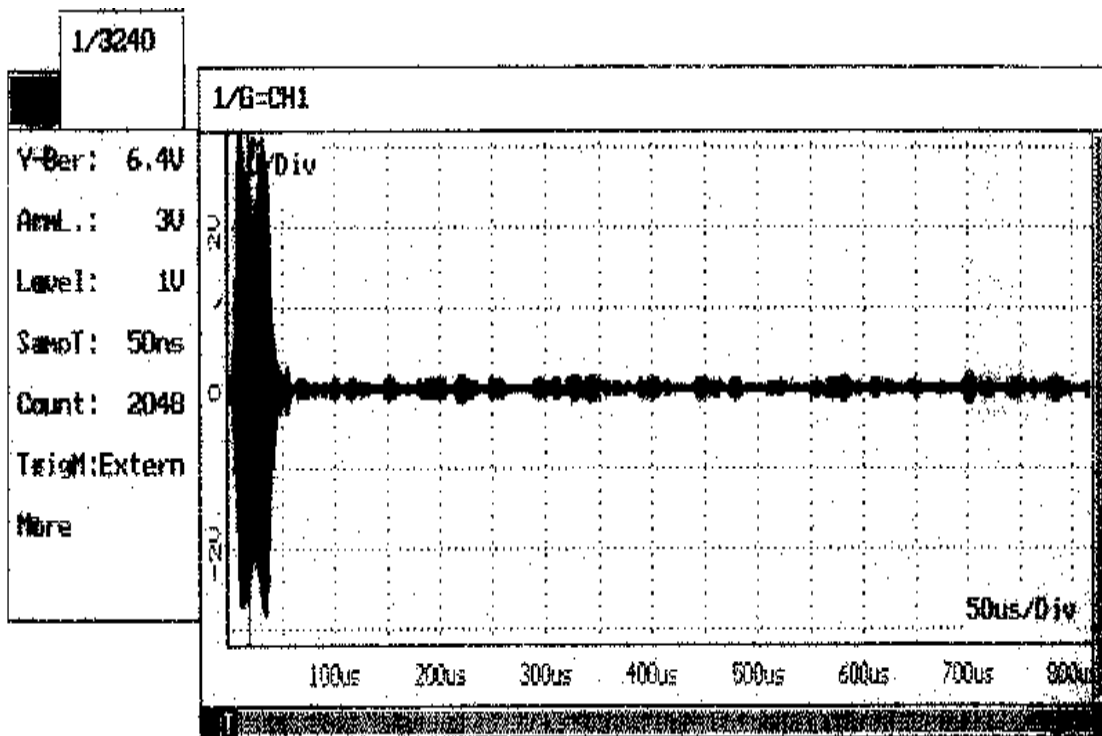
A1) Nastavení optimálních excitačních podmínek signálu FID ^1H ve vzorku pryže

- *Uvedte do provozu* všechny přístroje v sestavě spektrometru, kromě výkonového zesilovače VZ. Na **atenuátoru** nastavte hodnotu 27dB. Vypočítejte rezonanční frekvenci signálu NMR protonů v našem magnetu s využitím hodnoty (16):

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

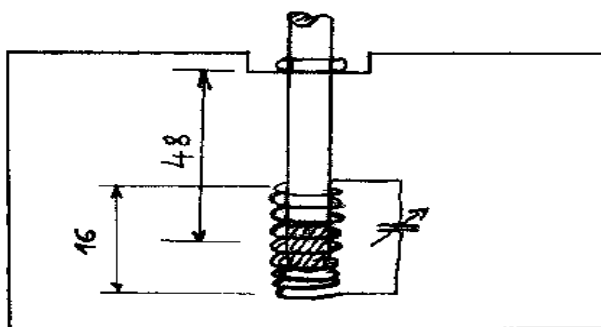
a nastavte ji na **generátoru S1**. Na řídicím počítači aktivujte měřicí program. Na **mezifrekvenčním zesilovači MF** nastavte šířku pásma 100 kHz a cca 20dB. **Pulsní generátor PG** nastavte tak, aby produkoval jeden měřicí puls (A) o délce $\tau_A \cong 10 \mu\text{s}$

zpožděný oproti počátku série o 10 μsec a jeden synchronizační puls (C) o délce $\tau_C \approx 0.5 \mu\text{sec}$ zpožděný oproti měřicímu pulsu o 70 μsec . Opakovací dobu T_{RIG} volte $T_{\text{RIG}} = 0.3 \text{ sec}$. Uved'te 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).



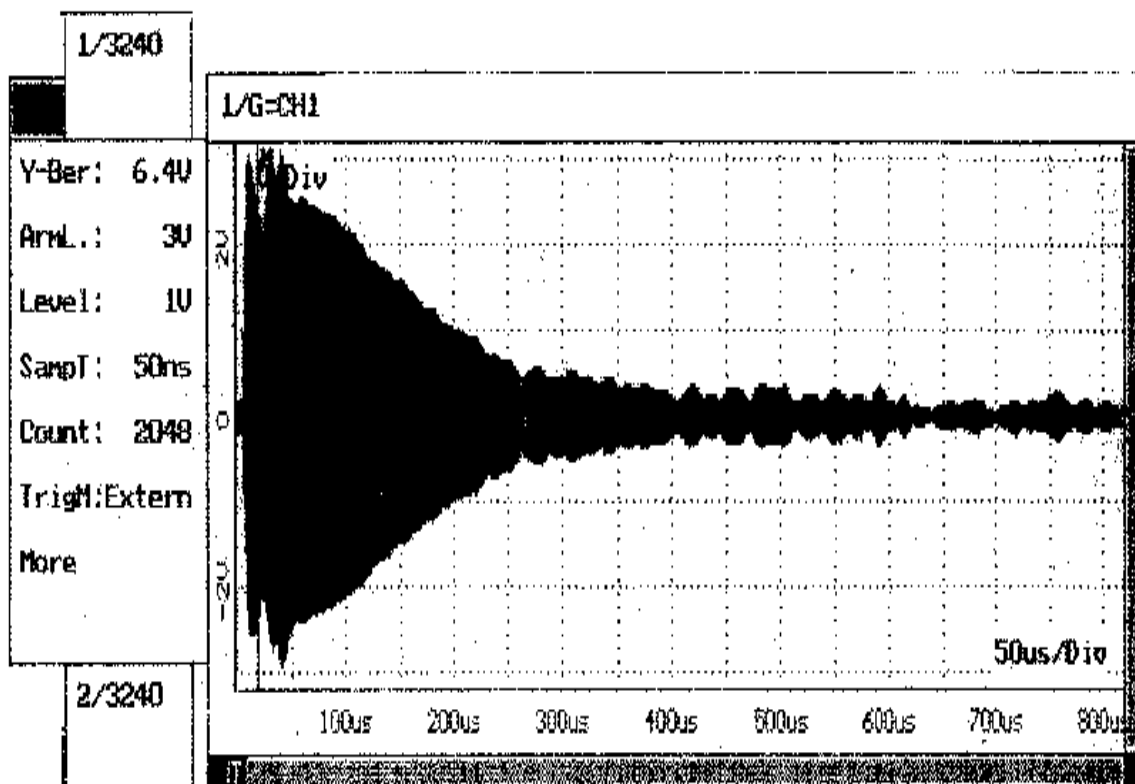
Obr.4

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. Volte počet sumací 10. Po skončení programu je zobrazena maximální amplituda spektra po provedení FFT odpovídající části signálu FID. V měřicím programu spektrum signálu FID. Spektrum je zobrazeno vůči excitační frekvenci. Odečtete odchylku rezonanční frekvence od frekvence excitační a korigujte frekvenci generátoru S1.
- *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

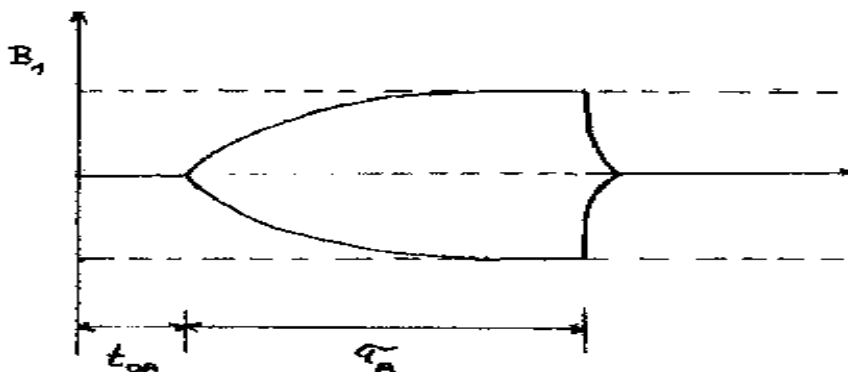
- *Změřte amplitudu spektra signálu FID* pro různé délky excitačních signálů v oblasti $2 \mu\text{sec} \leq \tau_A \leq 40 \mu\text{sec}$. Měření proveďte s krokem $2 \mu\text{sec}$. Protože se při prodlužování excitačního pulsu posunuje (v čase) i oblast mrtvé doby přijímače a počátek signálu FID, 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:

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

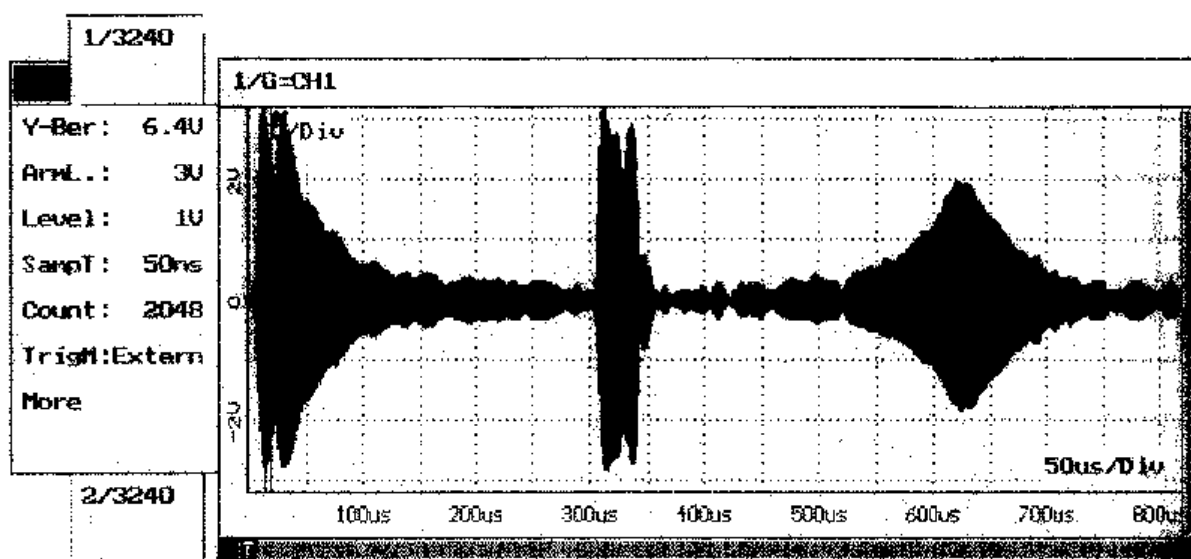
a délky pulsů odpovídající například úhlům otočení o $\pi/2$ a π budou větší, než by odpovídalo pulsu pravoúhlému (obr.7). V oblastech větších úhlů otočení, kdy je puls již téměř na maximální amplitudě, je možno použít pro diskusi experimentálních dat místo vztahu (20) např. vztah:

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

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

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

- Na pulsním generátoru 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 $150 \mu\text{sec}$ (vert. posuv $\cong 10.00$). Nastavte zpoždění synchronizačního pulsu „C“ na $100 \mu\text{sec}$. Při synchronizaci pulsem „C“ změňte 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 *.ASC. Diskutujte kvalitativně proces zlepšování poměru signál/šum.*