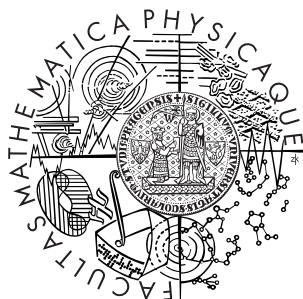


Univerzita Karlova v Praze
Matematicko-fyzikální fakulta

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE



Kateřina Cvešperová

Metody zpracování NMR signálu spinových ech

Katedra fyziky nízkých teplot

Vedoucí bakalářské práce: RNDr. Zdeněk Tošner, Ph.D.

Studijní program: fyzika, fyzika se zaměřením na vzdělávání

2008

Děkuji vedoucímu své bakalářské práce RNDr. Zdeňkovi Tošnerovi, Ph.D. za trpělivost, ochotu a pomoc při psané této práci.

Prohlašuji, že jsem svou bakalářskou práci napsala samostatně a výhradně s použitím citovaných pramenů. Souhlasím se zapůjčováním práce a jejím zveřejňováním.

V Praze dne

Kateřina Cvešperová

Obsah

1	Úvod	5
1.1	Motivace	5
1.2	Cíl práce	6
1.3	Členění	6
2	Teorie NMR	8
2.1	Historie a použití NMR	8
2.2	Princip NMR	9
2.3	Signál spinového echa	14
2.4	Technické uspořádání	16
3	Metody zpracování signálu	18
3.1	QCPMG	20
3.2	Σ CPMG	21
3.3	Porovnání metod	22
4	Výsledková část	24
4.1	Simulace	24
4.2	Aplikace na experimentální data	36
5	Závěr	47
	Literatura	48

Název práce: Metody zpracování NMR signálu spinových ech

Autor: Kateřina Cvešperová

Katedra (ústav): Katedra fyziky nízkých teplot

Vedoucí bakalářské práce: RNDr. Zdeněk Tošner, Ph.D.

e-mail vedoucího: tošner@natur.cuni.cz

Abstrakt: Měříme-li NMR v pevných látkách, narážíme na problém rychlého vymizení signálu po aplikaci měřicího pulsu, který může vyhasnout dříve než jsme schopni jej detekovat. Tento problém lze řešit sekvencí spinového echa, které vzniká po aplikaci dalšího pulsu po pulsu měřícím, kdy dojde k opětovné koherenci a vzniku signálu. Těchto pulsů můžeme aplikovat více za sebou a získat tak sérii spinových ech. V předkládané práci byla pomocí programů generujících NMR signál vytvořených v prostředí Matlabu tato série simulována a následně zpracována pomocí metod QCPMG, Σ CPMG a metody zpracování základního signálu, včetně metod pro vylepšování poměru signál/šum (S/N). Tyto postupy byly navzájem srovnány.

Klíčová slova: NMR, spinové echo, QCPMG, CPMG, zero filling

Title: Methods for processing of NMR spin echo signals

Author: Kateřina Cvešperová

Department: Department of Low-Temperature Physics

Supervisor: RNDr. Zdeněk Tošner, Ph.D.

Supervisor's e-mail address: tošner@natur.cuni.cz

Abstract: NMR in solids often struggles with a problem of fast signal decay, sometimes so fast that it can escape detection due to hardware limitations (receiver dead time). This problem can be overcome using a spin echo pulse sequence. A series of spin echoes can be created by repetition of the basic element, the method known as CPMG. In this work we compare several ways of signal processing and using programs created in system Matlab.

Keywords: NMR, spin echo, QCPMG, CPMG, zero filling

Kapitola 1

Úvod

Jevem nukleární magnetické rezonance (NMR) rozumíme rezonanční chování mikrofyzikálních objektů s magnetickým momentem ve vnějším magnetickém poli. Konkrétně se jedná o atomová jádra s magnetickým momentem, která jsou ve zkoumané látce přítomna. Jedním z nejvhodnějších jader pro experimenty NMR je jádro izotopu vodíku 1H , protože se objevuje v 100% zastoupení, obsahuje jediný proton se spinem $I = 1/2$ a má druhou nejvyšší Larmorovu frekvenci (kap. 2.2), takže lépe indukuje NMR signál v cívice. Kromě izotopu vodíku jsou dalšími používanými prvky i například jádra uhlíku ^{13}C , dusík ^{15}N , fosfor ^{31}P a deuterium 2D . Jádra těchto prvků jsou ve vzorcích přítomna v přirozeném zastoupení izotopů nebo jimi látka může být obohacena. Jádra se spinem větším než $1/2$ mají navíc i elektrický kvadrupólový moment, jehož interakce s elektrony v jádře může jev NMR ovlivňovat.

1.1 Motivace

Při NMR experimentech v pevných látkách se často potýkáme s problémem měření širokých rezonančních čar. Po aplikaci měřicího pulsu signál volné precese (FID) velmi rychle klesá a může vyhasnout dříve, než jsme schopni jej detekovat (kvůli mrtvé době přijímací trasy). Tento problém lze obejít pomocí sekvence spinového echa, kdy maximum signálu nastává v pozdějších časech po závěrečném pulsu. Široké čáry s sebou však nesou další potíže, a to zpravidla nízký poměr signálu k šumu (S/N). Měření je tak třeba mnohokrát opakovat. Avšak za vhodných podmínek (dlouhá relaxační doba T_2 , kap. 2.2) lze vygenerovat několik spinových ech za sebou a každé z nich

detekovat. Takto získané signály lze jednoduše sečíst a tím zvýšit S/N (metoda Σ CPMG [1]). Když ale provedeme Fourierovu transformaci signálu s několika echy přímo (metoda QCPMG [2]), získáme spektrum rozmělněné do úzkých čar, jejichž obálka dává původní široké spektrum. Protože ale intenzita celého spektra zůstává stejná, bude v tomto případě mnohem lepší poměr S/N.

1.2 Cíl práce

Předmětem práce je porovnat způsoby zpracování získaných signálů a určit podmínky, kdy je výhodnější použít ten či onen způsob. Konkrétní cíle této bakalářské práce jsou následující:

- Osvojení základů metody nukleární magnetické rezonance
- Podrobnější studium metod zpracování NMR signálu
- Vytvoření simulačních programů pro generování NMR signálů s různými relaxačními vlastnostmi
- Porovnání metod zpracování signálu série spinových ech
- Aplikace na experimentální data

1.3 Členění

Teoretická část této práce pojednává o historii a použití NMR a jejich základních principech z hlediska mikroskopického i makroskopického popisu. Dále popisuje vznik a charakteristiku základního signálu a série spinových ech a technické uspořádání NMR experimentů, kde se tyto signály měří.

Třetí kapitola, nazvaná metody zpracování signálu, vysvětluje jednotlivé postupy používané při zpracování série ech jak z teoretického hlediska, tak i formou praktických ukázek. Tato sekce obsahuje i metodu jejich porovnávání.

Hlavní částí práce je čtvrtá kapitola, která popisuje vytvoření signálu série spinových ech s různými relaxačními časy pomocí simulačních programů v prostředí Matlabu a následné zpracování této série jednotlivými metodami. Dále jsou porovnávány jednotlivé metody z hlediska doby trvání echa a pro

různé relaxační časy T_2 a vše shrnuje diskuze výsledů. V druhé sekci této kapitoly aplikujeme používané metody a postupy na data získaná z NMR experimentů včetně použití metody zero filling.

Kapitola 2

Teorie NMR

2.1 Historie a použití NMR

Elektromagnetický signál pocházející z jader atomů byl popsán a pozorován už v roce 1944, od té doby našel jev nukleární magnetické rezonance (NMR) širokého použití. Při podrobnějším zkoumání jevu NMR byly nejprve objeveny a teoreticky popsány elektromagnetické interakce mezi jádrem a vnějším magnetickým polem, mezi jednotlivými jádry atomů a interakce mezi jádrem a elektronovým obalem v přítomnosti vnějšího magnetického pole. První experimenty ukázaly možnost využití při zkoumání fyzikálních a chemických vlastností látek.

Rozvoj počítačové techniky v následujících letech umožnil použití Fourierovy transformace na analýzu NMR signálu a sestavení účinnějších NMR spektrometrů. Nová metoda NMR spektroskopie našla uplatnění především v chemii, kdy lze studiem píku získaných NMR identifikovat nejen prvky, ale i chemickou strukturu sloučenin. Interakce mezi částicemi jako např. J-vazba, chemický posun se uplatňují při NMR experimentech, kdy chemický posun umožňuje atomární rozlišení a díky J-vazbě jsme schopni určit vazebnou strukturu molekuly. NMR je velmi užitečná pro nedestruktivní analýzu vzorků. Rádiové vlny a magnetické pole snadno proniknou do mnoha neferomagnetických látek a materiálů. Proto například drahé biologické vzorky jako RNA, DNA nebo proteiny mohou být pomocí NMR zkoumány po dlouhou dobu než jsou použity destruktivní biochemické metody.

Dalším úspěchem bylo použití NMR jevu při vývoji techniky zobrazování a tím aplikaci NMR v medicíně. Technika zvaná NMR tomografie (MRI - magnetic resonance imaging) přináší výsledky v oblasti podrobného zobra-

zování měkkých tkání. NMR tomografie využívá zastoupení vody v tkáních a její relaxační vlastnosti, které jsou základem pro vysoký kontrast.

Jev NMR se však netýkal pouze těchto odvětví, další uplatnění našel i ve fyzice, a to při zkoumání struktur látek.

Techniky NMR jsou dnes používanými nástroji v mnoha oborech vědy a medicíny. K jejich vývoji přispělo mnoho významných objevů, za které jejich autoři získali Nobelovu cenu. Jako první se NMR zabýval Isidor Isaac Raabi, který tento jev poprvé pozoroval a měřil a kterému byla v roce 1944 udělena Nobelova cena za jeho rezonanční metodu při zjišťování magnetických vlastností atomových jader. Další ocenění na poli fyziky byli Felix Bloch a Edward Mills Purcell, kteří rozšířili studium jevu NMR i pro kapaliny a pevné látky a v roce 1952 získali Nobelovu cenu za rozvoj nových metod pro přesná měření jaderného magnetismu a s tím spojené objevy. Nobelovu cenu za chemii získal v roce 1991 Richard R. Ernst, a to za rozvoj využití Fourierovy transformace a technik dvourozměrné spektroskopie, čímž došlo k masivnímu rozšíření NMR v chemii (identifikace molekul). V roce 2002 byla oceněna opět Nobelovou cenou za chemii skupina vědců Kurt Wüthrich, John B. Fenn a Kóiči Tanaka, kteří svými objevy přispěli k rozvoji metod identifikace a strukturní analýzy biologických makromolekul. V oblasti medicíny to jsou Paul Lauterbur a Sir Peter Mansfield, ti dostali v roce 2003 Nobelovu cenu za objevy ve vztahu k NMR zobrazování.

2.2 Princip NMR

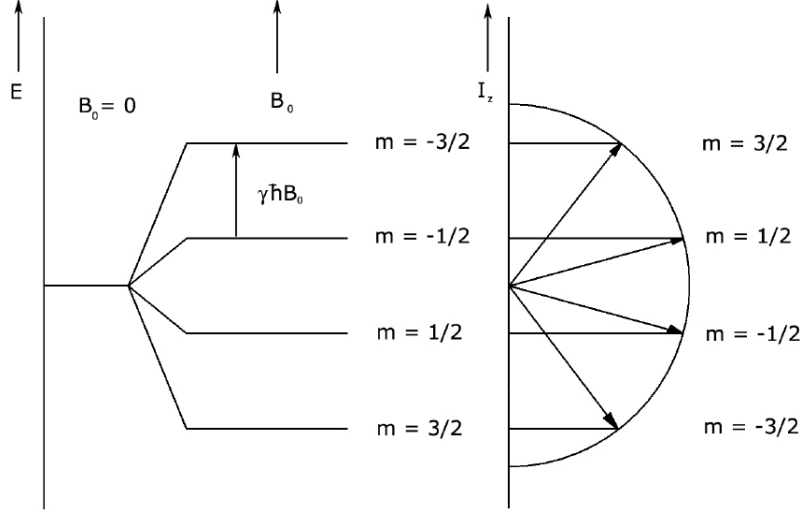
Mikroskopický popis

Při jevu NMR dochází k rezonančnímu chování mezi jádry atomů s nenulovým spinem $\hat{\mathbf{I}}$ a magnetickým momentem $\hat{\boldsymbol{\mu}}$ a vnějším magnetickým polem. Vztah těchto veličin je dán gyromagnetickým poměrem [3, str.24] a redukovanou Planckovou konstantou jako

$$\hat{\boldsymbol{\mu}} = \gamma \hbar \hat{\mathbf{I}} \quad (2.1)$$

Vložíme-li takovou částici do vnějšího magnetického pole o indukci $\mathbf{B}_0$, dochází k tzv. Zeemanově interakci mezi magnetickým momentem $\hat{\boldsymbol{\mu}}$ a magnetickým polem $\mathbf{B}_0$. Pole volíme orientované ve směru osy z , tj. $\mathbf{B}_0 = (0, 0, B_0)$. Tato interakce vyruší degeneraci hladin (pro danou hodnotu spinu I existuje $2I + 1$ hladin se stejnou energií) a výsledkem je Zeemanův multiplet, kdy každá hladina bude mít jinou hodnotu energie a bude odpovídat

možnostem natočení spinu v magnetickém poli. Na Obr. 2.1 [3, str.25] je znázorněna situace pro $I = 3/2$



Obr. 2.1

Vzdálenost hladin Zeemanova multipletu udává vztah

$$\Delta E = |\gamma| \hbar B_0 \quad (2.2)$$

Aplikujeme-li na částici ve statickém magnetickém poli časově proměnné pole $\mathbf{B}_1$ [4, str. 16-18] s konstantní amplitudou, rotující v rovině xy úhlovou rychlostí ω , bude toto pole indukovat přechody mezi sousedními hladinami v Zeemanově multipletu (pro $B_1 \ll B_0$). Tento přechod je spojený s absorpcí nebo emisí kvanta ΔE , které si můžeme označit jako $\Delta E = \hbar \omega_0$. Tímto nám podmínka (2.2) přechází na tvar podmínky pro Larmorovu frekvenci

$$\omega_0 = |\gamma| B_0 \quad (2.3)$$

Tato podmínka pro úhlovou frekvenci pole $\mathbf{B}_1$ je nutná k tomu, aby mohlo docházet k přechodům mezi hladinami Zeemanova multipletu.

Makroskopický popis

Pro klasický popis uvažujme jádro s magnetickým momentem $\boldsymbol{\mu}$ a momentem hybnosti $\mathbf{I}$, mezi kterými platí tato závislost

$$\boldsymbol{\mu} = \gamma \mathbf{I} \quad (2.4)$$

Nachází-li se toto jádro v homogenním statickém magnetickém poli o indukci $\mathbf{B}_0$, pak pro magnetický moment platí pohybová rovnice

$$\frac{d\boldsymbol{\mu}}{dt} = \gamma(\boldsymbol{\mu} \times \mathbf{B}_0) \quad (2.5)$$

Pro její snadnější řešení si zvolme neinerciální soustavu $S' = (x', y', z' = z)$ rotující konstantní úhlovou rychlostí $\boldsymbol{\omega}$ kolem osy z . Pohybová rovnice v této soustavě přechází na tvar [4, str. 1,2]

$$\frac{d\boldsymbol{\mu}}{dt} = \gamma(\boldsymbol{\mu} \times \mathbf{B}_{\text{ef}}) \quad (2.6)$$

kde efektivní pole $\mathbf{B}_{\text{ef}}$ má tvar

$$\mathbf{B}_{\text{ef}} = \mathbf{B}_0 + \frac{\boldsymbol{\omega}}{\gamma} \quad (2.7)$$

Zvolíme-li si za $\boldsymbol{\omega}$ hodnotu $\boldsymbol{\omega}_0 = -\gamma\mathbf{B}_0$, bude pak magnetický moment vůči soustavě S' nehybný a v laboratorní soustavě S bude opisovat kuželovou plochu kolem osy z . Můžeme tedy říct, že koná precesní pohyb, tzv. Larmorovu precesi, s úhlovou rychlostí $\boldsymbol{\omega}_0$, kterou nazveme Larmorovou frekvencí. Vztah mezi vektory $\boldsymbol{\omega}_0$ a $\mathbf{B}_0$

$$\omega_0 = |\gamma|B_0 \quad (2.8)$$

je analogií (2.3) při kvantovém popisu.

Působí-li na částici kromě statického pole $\mathbf{B}_0$ orientovaného ve směru osy z ještě pole $\mathbf{B}_1$ kruhově polarizované v rovině xy volíme rotující soustavu S' podobně, ale s podmínkou, že osa x' bude rovnoběžná s vektorem $\mathbf{B}_1$. Dostáváme opět rovnici (2.6), kde pro efektivní pole $\mathbf{B}_{\text{ef}}$ platí

$$\mathbf{B}_{\text{ef}} = \left(B_0 + \frac{\omega_z}{\gamma} \right) \mathbf{k} + B_1 \mathbf{i}, \quad (2.9)$$

kde $\mathbf{i}$ je jednotkový vektor ve směru osy x , $\mathbf{k}$ jednotkový vektor ve směru osy z a ω_z z -tová složka úhlové rychlosti vektoru $\mathbf{B}_1$. V analogii s předchozím případem bude magnetický moment v rotující soustavě konat precesní pohyb kolem efektivního pole $\mathbf{B}_{\text{ef}}$ s Larmorovou frekvencí pro rotující soustavu $\boldsymbol{\omega}'_0$

$$\boldsymbol{\omega}'_0 = -\gamma\mathbf{B}_{\text{ef}} \quad (2.10)$$

V soustavě spojené s laboratoří magnetický moment rotuje kolem osy z s úhlovou rychlostí ω , složením těchto dvou pohybů získáváme precesi spojenou s nutací.

Pokud odpovídá frekvence kruhově polarizovaného pole $\mathbf{B}_1$ Larmorově frekvenci pro statické pole $\mathbf{B}_0$ (2.8), pak se efektivní pole redukuje na hodnotu

$$\mathbf{B}_{\text{ef}} = \mathbf{B}_1 \quad (2.11)$$

Tento stav odpovídá jevu magnetické rezonance. Magnetický moment v tomto případě preceduje kolem osy x' s úhlovou rychlostí $\omega' = \gamma B_1$. Byli-li magnetický moment v čase $t = 0$ ve směru pole $\mathbf{B}_0$, pak úhel precese, tj. úhel který svírá osa z a x' , je $\pi/2$.

Necháme-li kruhově polarizované pole B_1 s frekvencí ω_0 , působit pouze po určitou dobu τ , dojde pouze k pootočení vektoru magnetického momentu v rovině y', z' o úhel $\varphi = \gamma B_1 \tau$. Po skončení působení pole $\mathbf{B}_1$ bude magnetický moment opět precedovat kolem směru pole $\mathbf{B}_0$. Tímto postupem jsme schopni pomoci kruhově polarizovaného pole měnit úhel precese. Této skutečnosti se využívá při měření magnetické rezonance pulsními metodami. Pulsy pole $\mathbf{B}_1$, tzv. radiofrekvenční pulsy, pro které je $\Delta\varphi = \pi/2, \pi$ atd., se nazývají $\pi/2$ -pulsy, π -pulsy.

U NMR pevných látek spin interaguje s magnetickým nebo elektrickým polem. Prostorové uskupení a chemická vazba mezi dvěma atomy mohou způsobit vzrůst interakce mezi atomy. V základě je tato interakce závislá na orientaci. V závislosti na malé nebo žádné pohyblivosti (krystalové mřížky, membrány,...) mají anizotropní interakce vliv na chování systému jaderných spinů. V důsledku interakce mezi jádrem a elektronovým obalem dochází u pevných látek k rozšíření oblasti rezonančních frekvencí (NMR spektra) jádra. Z druhé strany v klasické NMR kapalných látek vede například Brownův pohyb k vystředování interakcí, protože molekuly se reorientují rychleji než je časová škála experimentu. Proto se tyto interakce v časovém průběhu NMR experimentu neprojevují. Pro srovnání je typická šířka NMR spektra Δf_0 u kapalin $\Delta f_0 \approx 10^{-6} f_0$, zatímco v pevných látkách jsou spektra širší $\Delta f_0 \approx 10^{-4} f_0$. Pro dosažení vysoké rozlišovací schopnosti je potřeba pracovat s co nejvyšší možnou základní frekvencí $f_0 (= \omega_0/2\pi)$ a tedy jak plyne ze vztahu (2.8) i s co největším externím magnetickým polem.

Blochovy rovnice

Při bližším rozboru jevu NMR je potřeba vzít v úvahu, že zkoumané makroskopické objekty obsahují velké množství gyromagnetických částic, které mohou ve vzorku interagovat mezi sebou i se svým okolím. Pro makroskopický popis chování systému jaderných magnetických momentů je potřeba si zavést veličinu pro celkový magnetický moment systému, a to jadernou magnetizaci $\mathbf{M}$, která je vektorovým součtem všech magnetických momentů $\boldsymbol{\mu}$ obsažených v jednotkovém objemu vzorku. Pro nulové vnější pole jsou jednotlivé magnetické momenty rozděleny rovnoměrně do všech směrů a magnetizace je nulová. Vloží-li však vzorek do statického magnetického pole (např. $\mathbf{B}_0 = (0, 0, B_0)$), vznikne nenulová magnetizace $\mathbf{M} = (0, 0, M_0)$ ve směru pole. Ustavení rovnováhy neproběhne okamžitě po "zapnutí" pole, složka magnetizace ve směru pole M_z relaxuje k hodnotě M_0 s exponenciální závislostí

$$M_0 - M_z = M_0 \cdot e^{-\frac{t}{T_1}}, \quad (2.12)$$

kde t je čas po zapnutí pole a T_1 , tzv. podélná relaxační doba. Při ustavování rovnováhy se s hodnotou M_z mění i energie systému, protože energii jednotlivých magnetických momentů můžeme vyjádřit jako

$$E = \boldsymbol{\mu} \cdot \mathbf{B}_0 \quad (2.13)$$

Celý systém si tedy vyměňuje energii s jinými stupni volnosti (rotační a translační pohyby molekul). Souhrn všech těchto stupňů volnosti se kterými systém interaguje se nazývá mřížka a konstanta T_1 se také nazývá spin-mřížková relaxační doba.

Natočíme-li po ustálení rovnováhy, tj. magnetizace dosáhne hodnoty M_0 magnetické pole B_0 do nového směru $\mathbf{B}'_0$, vytvoříme novou počáteční příčnou a podélnou složku magnetizace vzhledem k $\mathbf{B}'_0$. Podélná složka M'_z opět relaxuje dle (2.12) a rotující příčná složka M'_p postupně klesá až k nule. Toto klesání způsobují dva procesy: magnetické momenty se stáčí k novému směru magnetického pole a jednotlivé momenty mají rozdílné úhlové rychlosti precese (více například v [3, str.61]). Příčné složky momentů, které v počátku měli všechny stejný směr, v důsledku různých úhlových rychlostí precese vytvoří postupně "vějíř" kolem směru pole $\mathbf{B}'_0$, navzájem se vyruší a příčná složka magnetizace M_p bude nulová. Pokles této složky magnetizace lze popsat následující závislostí

$$M_p = M_{p0} \cdot e^{-\frac{t}{T_2}}, \quad (2.14)$$

Časová konstanta T_2 se nazývá příčná nebo také spin-spinová relaxační doba. Při procesu zániku příčné složky magnetizace nedochází k předávání energie, tj. k interakcím s mřížkou, ale interagují pouze spiny mezi sebou v rámci systému (odtud spin-spinová). pro pevné látky jsou rozdílné úhlové rychlosti precese dominantním jevem spin-spinové relaxace a platí $T_2 \ll T_1$, u izotropních kapalin může dojít i k situaci, kdy $T_2 \approx T_1$. Časové změny složek magnetizace vyvolané relaxačními procesy vyjadřují rovnice

$$\begin{aligned} \left(\frac{dM_{x,y}}{dt} \right)_{rel} &= -\frac{M_{x,y}}{T_2} \\ \left(\frac{dM_z}{dt} \right)_{rel} &= -\frac{M_z - M_0}{T_1} \end{aligned} \quad (2.15)$$

Zkombinujeme-li tyto rovnice s (2.5) dostaneme pohybové rovnice pro magnetizaci ve vnějším magnetickém poli $\mathbf{B}$, tzv. Blochovy rovnice

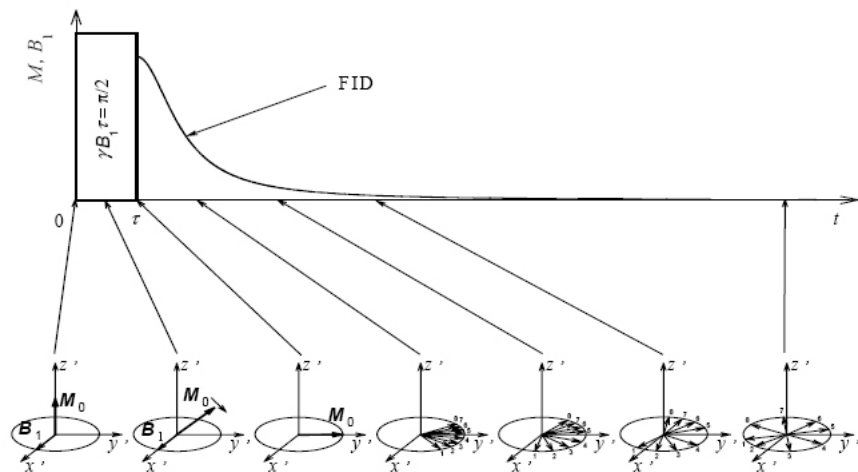
$$\begin{aligned} \left(\frac{dM_{x,y}}{dt} \right) &= \gamma(\mathbf{M} \times \mathbf{B})_{x,y} - \frac{M_{x,y}}{T_2} \\ \left(\frac{dM_z}{dt} \right) &= \gamma(\mathbf{M} \times \mathbf{B})_z - \frac{M_z - M_0}{T_1}, \end{aligned} \quad (2.16)$$

kde pole $\mathbf{B}$ má dvě složky: pole $\mathbf{B}_0$ ve směru osy z a časově proměnné pole $\mathbf{B}_1$ v rovině xy , pro které platí $B_1 \ll B_0$. Blochovy rovnice slouží k popisu jevu magnetické rezonance pomocí veličin T_1 a T_2 , magnetická pole $\mathbf{B}_0, \mathbf{B}_1$ jsou zde chápány jako lokální pole kolem rezonující částice.

2.3 Signál spinového echa

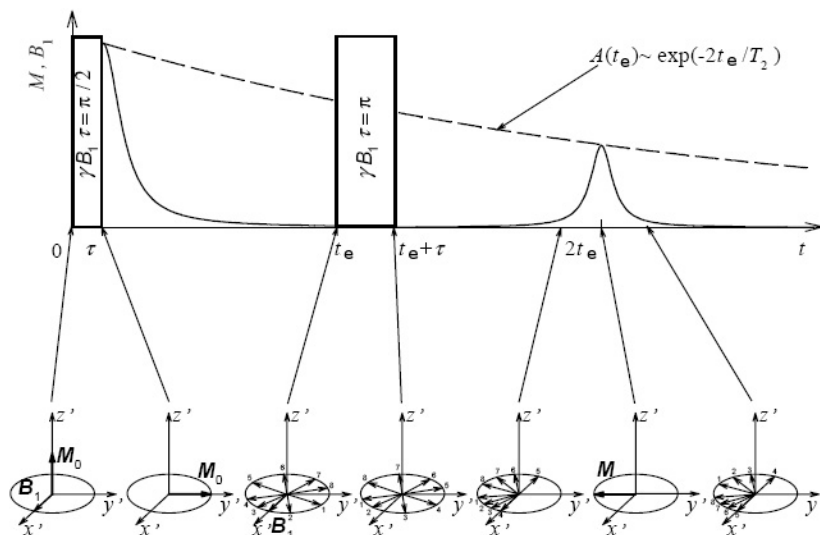
Precedující příčná složka magnetizace je po aplikaci radio-frekvenčního pulsu velmi malá, ale detekovatelná. Rotující magnetizace generuje rotující magnetické pole a platí, že změna magnetického pole vyvolává v uzavřeném obvodu elektrický proud. Umístíme-li do blízkosti rotující magnetizace cívku, začne cívku procházet proud. Tento oscilující proud nazýváme NMR signál nebo signál volné precese (free-induction decay, FID).

Aplikujeme-li na magnetizaci $\pi/2$ -puls, je po skončení pulsu příčná složka magnetizace maximální a relaxuje dle (2.14). Tuto relaxaci urychluje i rozfázování jednotlivých momentů, jako důsledek různých Larmorových frekvencí (Obr. 2.2 [3]). Toto rozdělení frekvencí má praktický význam, je-li při poklesu příčné složky magnetizace jevem dominantním. V tomto případě není časová závislost amplitudy příčné složky, kterou získáme z FIDu, obecně exponenciální, ale dává nám přímo Fourierův obraz spektra NMR.



Obr. 2.2

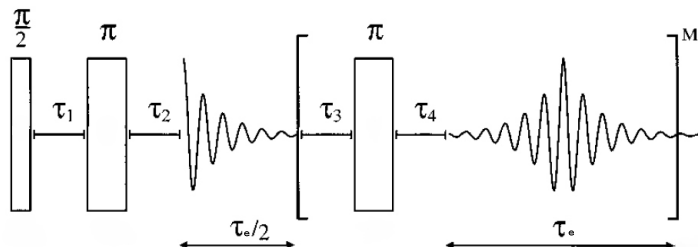
Pokud po odeznění signálu FID aplikujeme v čase t_e další π -puls, dojde v čase $2t_e$ k opětovné koherenci spinů a vzniku signálu spinového echa (Obr. 2.3 [3]). Časový průběh v narůstající i klesající části odpovídá časovému průběhu signálu FID, intenzita však bude nižší, protože relaxace magnetizace stále probíhá. Této skutečnosti se využívá pro měření relaxační doby T_2 .



Obr. 2.3

Opakujeme-li sekvenci π -pulsů s proměnným počtem cyklů m , ale konstantní dobou trvání echa t_e (Obr. 2.4 [2]), dostaneme sérii spinových ech.

Tato sekvence pulsů se nazývá CPMG, podle autorů Carr, Purcell, Meiboom, Gill.



Obr. 2.4

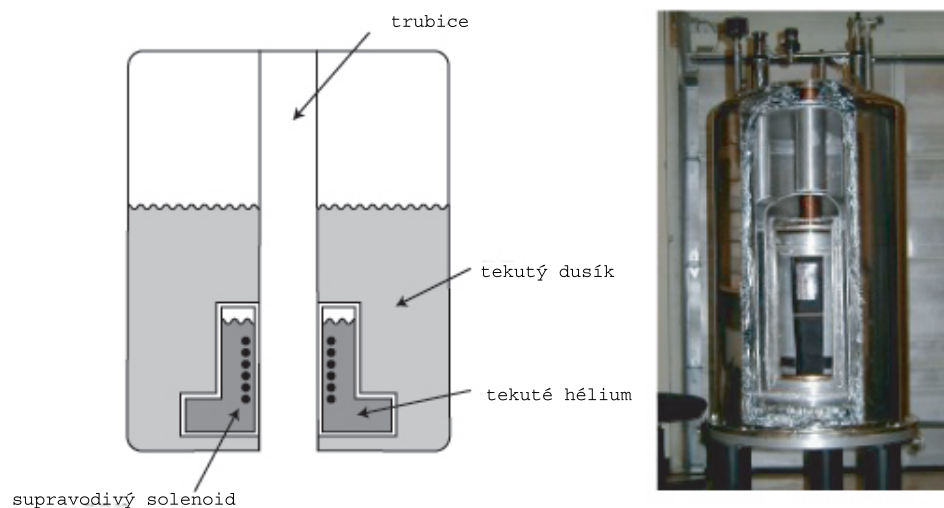
2.4 Technické uspořádání

Měření NMR experimentů je technicky náročné, protože vyžaduje vysokou citlivost (NMR signál je velmi slabý) a přesnost. Důležitou podmínkou těchto měření je vysoká homogenita magnetického pole, kdy u komerčních spektrometrů je vyžadována změna pole v okolí vzorku 10^{-9} . Homogenitu pole lze dosáhnout použitím supravodivých magnetů. Aby supravodivý materiál nekladl odpor a byl schopen vytvořit stálé magnetické pole, je nutné jej udržovat při teplotě varu kapalného helia (4K). Supravodivým materiálem, ze kterého se cívka vyrábí, je slitina Nb a Sn . Tato cívka je ponořena v lázni kapalného He , která, aby nedocházelo k tepelným ztrátám, je dále uzavřena v nádrži s kapalným N_2 o teplotě 77K. Nádrže jsou od sebe a od vnějším prostředím odizolovány vakuem.

Středem solenoidu prochází trubice (Obr. 2.5 [5]), která umožňuje umístit sondu se vzorkem do místa maximálního pole. Tato trubice je od nádrží s chladicím médiem tepelně odizolována, aby si vzorek udržoval pokojovou teplotu. V dnešní době lze tímto způsobem dosáhnout magnetického pole přes 20T, což pro proton odpovídá Larmorově frekvenci 900MHz. Kromě primárního solenoidu, který vytváří magnetické pole, jsou zde i menší sekundární cívky, které slouží ke korekci nehomogenit v magnetickém poli.

Další částí spektrometru je vysílací sekce, kterou je ovládáno radiofrekvenční pole, a přijímací sekce, kde dochází k převodu analogového signálu ze vzorku na digitální (více v [5, kap.4]). Důležitou součástí je sonda, která má několik funkcí: udržuje vzorek v oblasti homogenního magnetického pole, detekuje signál ze vzorku a v případě pevných látek obsahuje zařízení na rotaci vzorku (metoda Magic Angle Spinning, umožňuje redukovat šířku píků

ve spektru [6]), dále může obsahovat přídavné cívky, které se používají pro kontrolovanou prostorovou nehomogenitu pole při NMR zobrazování (MRI). Sondy jsou nejvíce specializovanou částí spektrometru a liší se pro použité vzorky (kapaliny, pevné látky).



Obr. 2.5

Kapitola 3

Metody zpracování signálu

Důležitou podmínkou pro první zpracování signálu, kterým je jeho digitalizace, je Nyquistovo kritérium: Vzorkovací frekvence musí být nejméně dvakrát větší než je nevyšší frekvence, kterou chceme získat. Splněním této podmínky jsme schopni zpětně rekonstruovat původní signál. Signál získaný na výstupu můžeme zapsat jako $S(t) = S_{NMR}(t) + S_{noise}(t)$, kde $S_{NMR}(t)$ je signál získaný nukleární magnetickou rezonancí a $S_{noise}(t)$ signál šumu. Amplitudu šumu definujeme jako střední kvadratickou odchylku signálu $N = \sqrt{\langle S_{noise}^2 \rangle}$. Šumem nazýváme nekontrolovatelný náhodný signál a jeho zdroje jsou následující: tepelný pohyb nabitých částic ve vzorku (ionty), tepelný pohyb elektronů v přijímací cívce. Způsobů potlačení šumu, tj. snížení hladiny šumu, je několik: (1) zlepšením elektronických a konstrukčních parametrů spektrometrů, (2) využitím různých statistických vlastností signálu a šumu.

Dalším krokem ve zpracování výstupního signálu je jeho Fourierova transformace (FT). FT je pouze matematická technika, která převádí funkci času na funkci frekvence. Cílem FT je zviditelnit jednotlivé komponenty signálu a nemá žádnou informační hodnotu, pouze převádí informaci v signálu do přístupnější formy (FT signálu nazveme spektrem).

Vraťme se nyní k bodu (2), který lze uvést na příkladu: Provádíme-li měření opakovaně a data sčítáme, koherentní signál poroste lineárně, ale náhodný šum pouze jako odmocnina z počtu opakování. Kromě potlačení šumu, lze signál a tím i poměr S/N vylepšit i jinými postupy [7, kap.1.3]. Už při digitalizaci signálu můžeme ovlivnit vzhled píku spektra, a to vhodným počtem bodů při vzorkování signálu. Protože součástí algoritmu Fourierovy transformace je i interpolační hodnot, čím více bodů máme k dispozici, tím

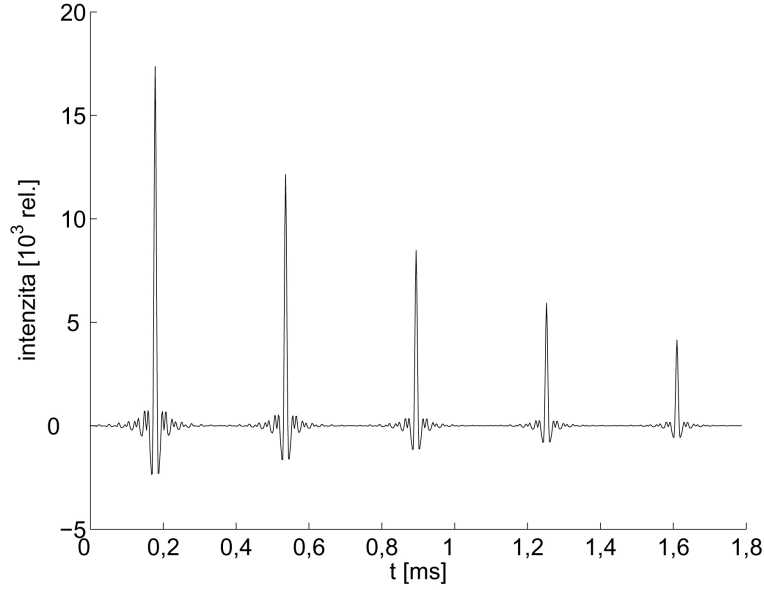
přesněji bude spektrum odpovídat skutečnosti. Omezením je zde velikost paměti, do které se data ukládají. Rozlišení při digitalizaci je zároveň nepříměrné s dobou nabírání dat (akviziční doba). Tento problém lze obejít použitím metody zero filling, kdy díky vlastnostem diskrétní Fourierovy transformace můžeme k bodům základního FIDu přidat určitý blok nul a tím zvýšit přesnost výsledného spektra bez ovlivnění akviziční doby.

Dalším problémem při získávání signálu, je délka akviziční doby. Zvolíme-li tento čas příliš dlouhý, dochází ke konci, kdy signál již vymizí, k nabírání šumu, který se pak objeví i ve spektru. Pokud je akviziční čas krátký, dochází k oříznutí signálu a tím k deformaci spektra. Tento problém řeší váhová funkce. Přenásobíme-li FID funkcí s danými parametry, dojde k potlačení šumu, do FT ho již vstupuje méně (je mu přidělena "menší váha") a zlepší se S/N. Na druhou stranu oříznutý FID lze váhovou funkcí upravit tak, aby klesal k nule, avšak ve výsledném spektru dochází k rozšíření píků, která brání zpětné integraci spektra [7, str.31-33]. Tato metoda hraje důležitou roli v 2-D NMR spektroskopii.

Označme si S_0 jako signál volné precese (FID), který lze zároveň vyjádřit i jako $S_0 = H(t)S_e(t)$, kde S_e je signál spinového echa a $H(t)$ Heavisideova funkce, tzn. $H(t) = 0$ pro $t < 0$ a $H(t) = 1$ pro $t > 0$. Je-li signál S_0 detekovatelný přímo, provedeme rovnou jeho FT (pro naše další potřeby si tento postup nazveme FT základního signálu). V případě, že signál rychle odezní a pokud to vlastnosti látky dovolí, používá se na jeho zesílení metoda spinového echa. Celou sérii ech můžeme zapsat jako (Obr.3.1)

$$S(t) = \sum_{n=0}^{\infty} S_e(t - n\tau)e^{-\frac{t}{T_2}}, \quad (3.1)$$

kde τ je doba mezi jednotlivými echy (odpovídá τ_e v Obr.2.4).



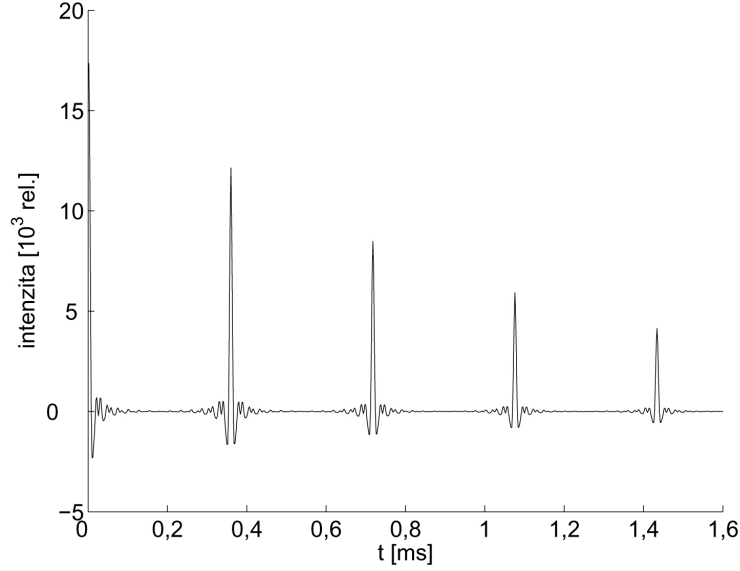
Obr. 3.1-Série spinových ech, $\tau_e = 0,356ms$, $T_2 = 1ms$

3.1 QCPMG

Tato metoda využívá signál celé série, ale bez poloviny prvního echa (Obr.3.2), což nám zajistí funkce $H(t)$

$$S(t) = \sum_{n=0}^{\infty} H(t) S_e(t - n\tau) e^{-\frac{t}{T_2}}, \quad (3.2)$$

Fourierova transformace tohoto signálu nám dá kombinaci úzkých spektrálních čar (píků), jejichž obálka odpovídá Fourierovu obrazu signálu S_0 , protože ale intenzita spektra zůstává stejná, dochází k zvýšení poměru S/N. Pro amplitudu šumu platí, že je úměrná $\sqrt{T_2}$.



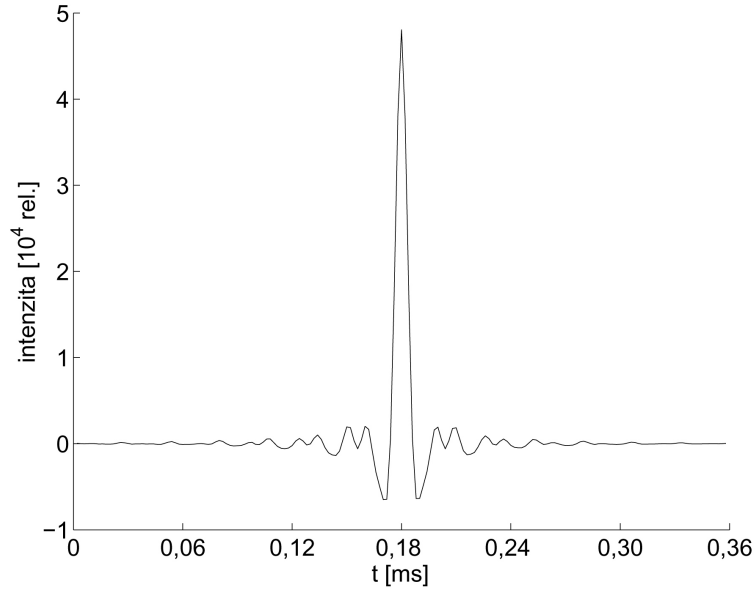
Obr. 3.2-Signál QCPMG, $\tau_e = 0,356ms$, $T_2 = 1ms$

3.2 Σ CPMG

Pro tuto metodu vezmeme všechna echa naměřena po jednotlivých π -pulsech a sečteme je (Obr.3.3). Rovnice (3.1) se nám změnila na tvar

$$S(t) = S_e(t')e^{-\frac{t'}{T_2}} \frac{1}{1-q}, \quad (3.3)$$

kde t' je čas pro echa posunutá do počátku a člen $q = e^{-\frac{\tau}{T_2}} < 1$. Využijeme zde bodu (2) a to, že signál a šum mají různé statistické vlastnosti. Zatímco signál echa je po každé aplikaci pulsu stejný (až na nižší intenzitu v důsledku spin-spinové relaxace), šum se mění. Sečteme-li jednotlivé signály ech, bude intenzita narůstat rychleji než šum, který v tomto případě narůstá jako $\sqrt{m}$, kde m je počet cyklů.



Obr. 3.3-Signál Σ CPMG, $\tau_e = 0,356ms$, $T_2 = 1ms$

3.3 Porovnání metod

Signály získané jednotlivými metodami jsou mezi sebou porovnávány pomocí zisku G , který lze definovat jako poměr intenzit spekter v daném bodě [1]. Pro porovnání metod QCPMG a Σ CPMG dostáváme poměr signálů

$$\frac{S_Q}{S_\Sigma} = G_{Q/\Sigma} = \frac{T_2}{\tau} \left(1 - e^{-\frac{\tau}{T_2}} \right)$$

a označím-li si $\frac{\tau}{T_2} = x$, pak je zisk úměrný funkci

$$G_{Q/\Sigma} = \frac{1}{x} \left(1 - e^{-x} \right) \quad (3.4)$$

Z porovnání spekter získaných metodou QCPMG a Fourierovou transformací základního signálu (f_z) plyne pro zisk vztah [1]

$$\frac{S_Q}{S_{f_z}} = G_{Q/f_z} = \frac{2T_2}{\tau}$$

$$\text{a pro } \frac{\tau}{T_2} = x$$

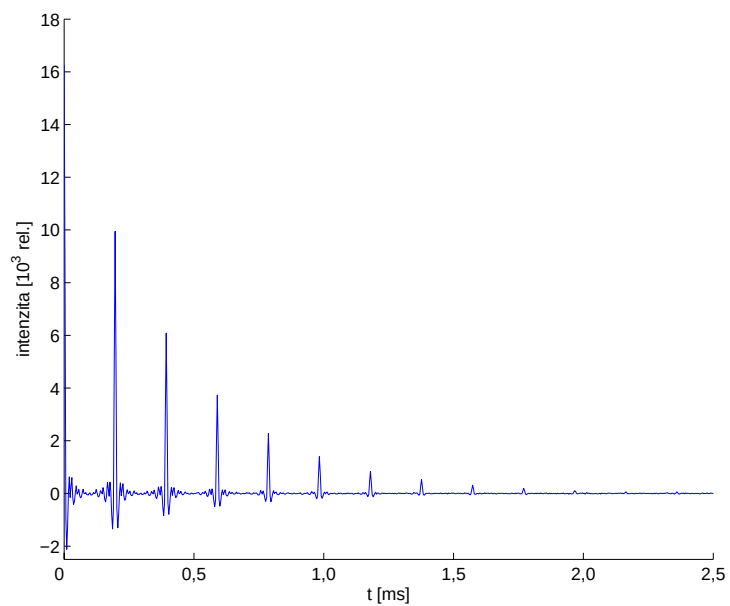
$$G_{Q/f_z} = \frac{2}{x}. \tag{3.5}$$

Kapitola 4

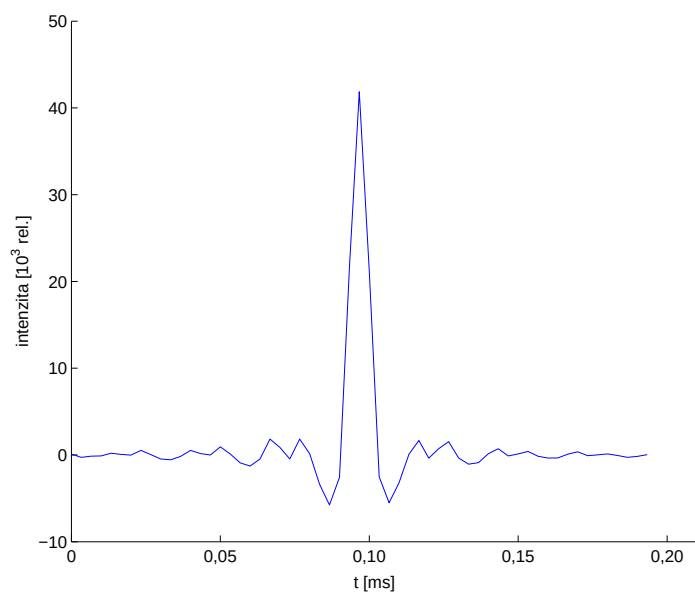
Výsledková část

4.1 Simulace

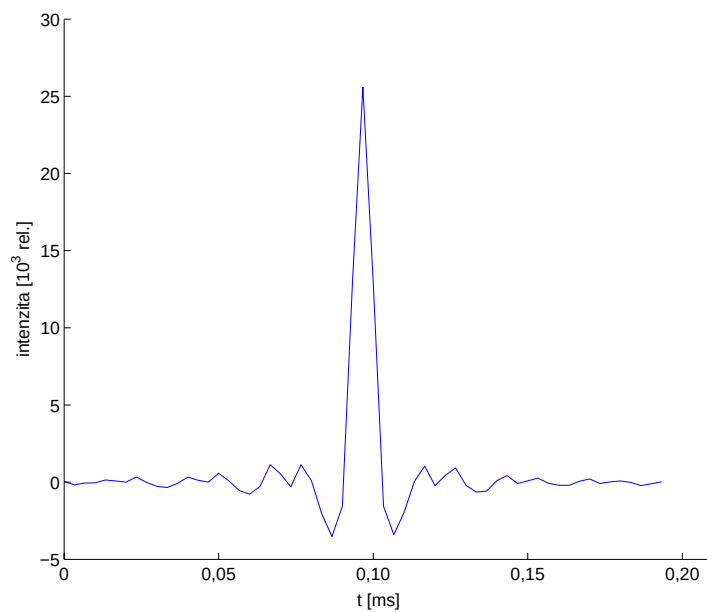
Simulace jsem prováděla v prostředí Matlabu za použití programů pro generování FIDu se šumem. Následovalo vytvoření sérií QCPMG, Σ CPMG1 (použita všechna echa), Σ CPMG2 (součet od druhého echa včetně), základního signálu a jejich FT pro různé hodnoty τ_e a dvě hodnoty T_2 . Dobu τ_e jsem počítala z počtu bodů tvořících FID. Následující grafy ukazují, jak vypadají spektra a signály pro různá τ_e . Pro různé relaxační doby T_2 zde grafy neuvádím, lišily by se pouze rychlostí s jakou echa vymizí, tj. sklonem exponenciály z obr. 2.3.



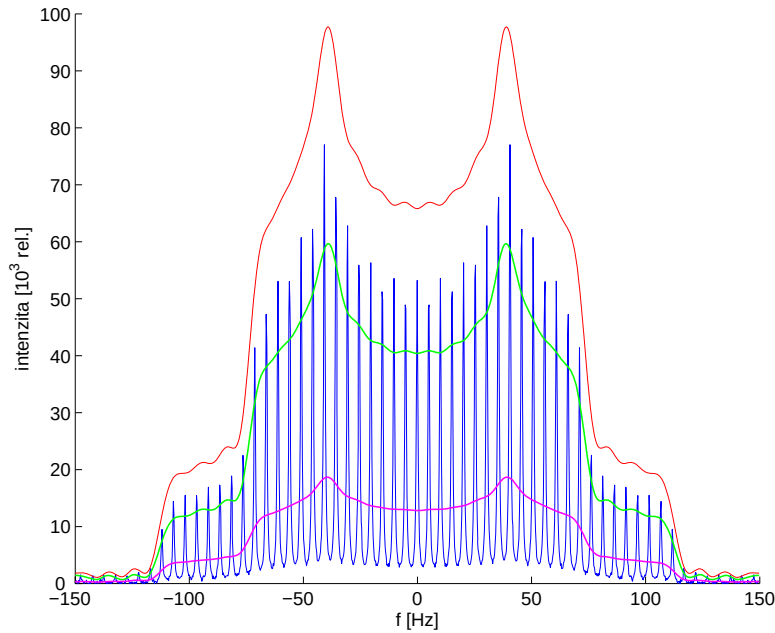
Graf 4.1-Série QCPMG pro $\tau_e = 0,19 \text{ ms}$ a $T_2 = 0,4 \text{ ms}$. Jedná se o celou sérii spinových ech, pouze oříznutou o polovinu prvního echa.



Graf 4.2-Série Σ CPMG1 pro $\tau_e = 0,19 \text{ ms}$ a $T_2 = 0,4 \text{ ms}$. Série vznikne sečtením všech spinových ech. Výsledná intezita signálu se zvýší.

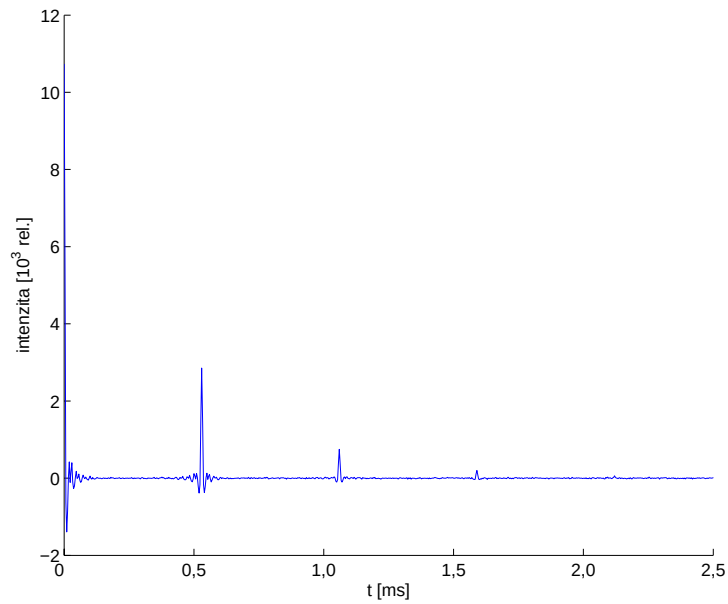


Graf 4.3-Série Σ CPMG2 pro $\tau_e = 0,19 \text{ ms}$ a $T_2 = 0,4 \text{ ms}$. Signál vzniká opět sečtením spinových ech, ale s vynecháním prvního. Jeho intenzita je oproti Σ CPMG1 nižší, vzhledem k QCPMG zůstává pořád vyšší.



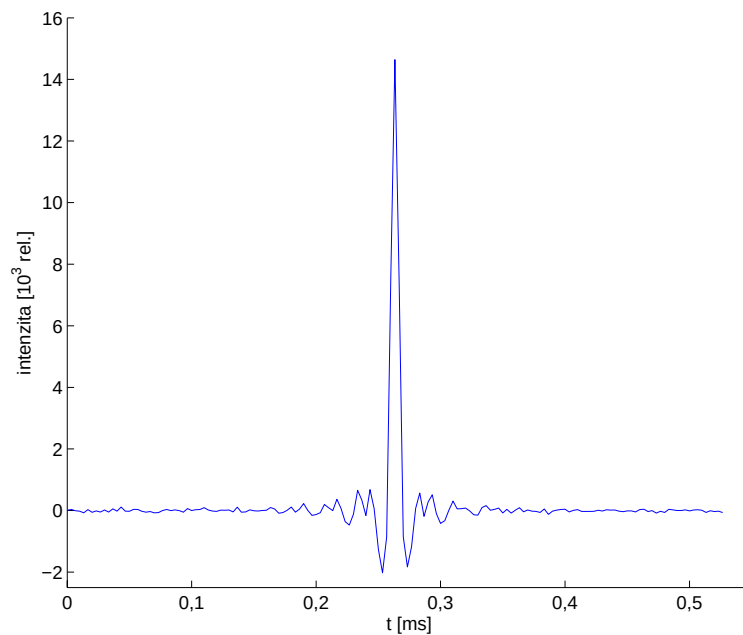
Graf 4.4-FT signálů pro $\tau_e = 0,19 \text{ ms}$ a $T_2 = 0,4 \text{ ms}$. Červené spektrum je FT série ΣCPMG1 , modré QCPMG, zelené ΣCPMG2 a fialové patří FT základního signálu. Nejintenzivnější spektrum ΣCPMG1 tvoří FT celé série. Spektrum QCPMG je nižší, protože v signálu chybí polovina nejintenzivnějšího echa. Následuje spektrum ΣCPMG2 vytvořené ze série bez celého prvního echa a nejmenší intenzitu má spektrum základního signálu, který obsahoval jen polovinu prvního echa.

Grafy 4.2, 4.3 ukazují, že signály ΣCPMG1 a ΣCPMG2 se velmi podobají a liší se pouze intenzitou. Z grafu 4.4 vidíme, že spektra jednotlivých sérií se chovají obdobně. Nejintenzivnější je spektrum ΣCPMG1 , kde provedeme FT celé série. Spektrum QCPMG převyšuje spektrum ΣCPMG2 , i když u původních signálů tomu bylo naopak. Je to způsobeno tím, že se spektrum QCPMG rozděluje do píků. Obsah plochy pod křivkou spektra QCPMG bude nižší než u ΣCPMG2 .

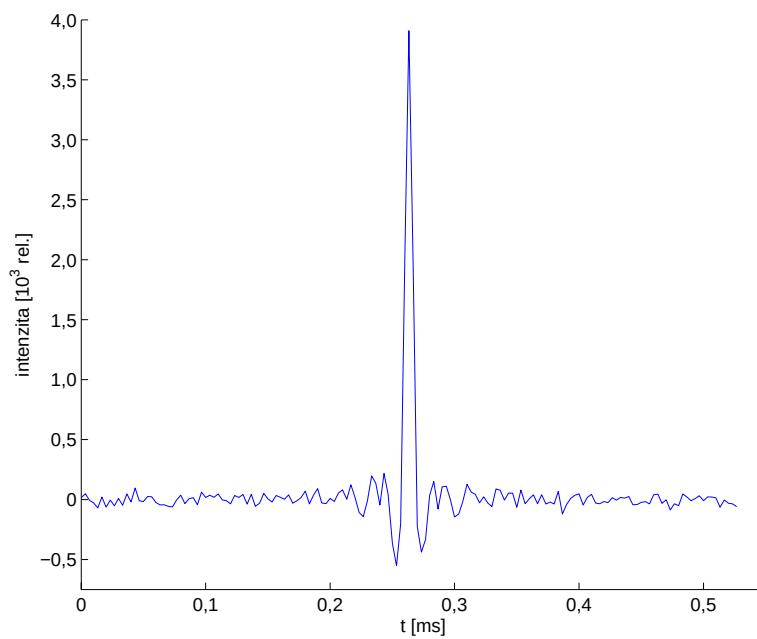


Graf 4.5-Série QCPMG pro $\tau_e = 0,52 \text{ ms}$ a $T_2 = 0,4 \text{ ms}$. Doba τ_e vzrostla, echa jsou od sebe vzdálenější a tudíž jsme schopni jich detekovat méně a s menší intenzitou než v důsledku relaxace vymizí.

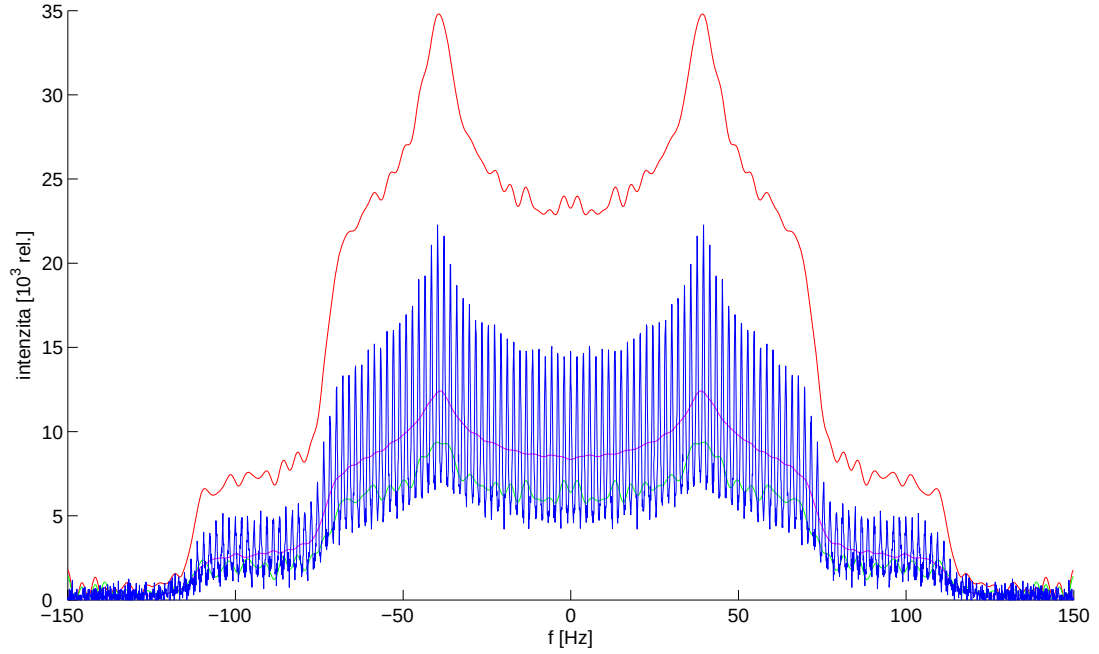
S rostoucí dobou trvání echa, klesá nejen intenzita signálu QCPMG, ale taky počet ech. Srovnáme-li grafy 4.1 a 4.5, pro echo čas $\tau_e = 0,19 \text{ ms}$ detekujeme za 2,5 ms 12 ech, kdežto v případě času $\tau_e = 0,52 \text{ ms}$ jsou to už pouze 4 echa.



Graf 4.6-Série Σ CPMG1 pro $\tau_e = 0,52 \text{ ms}$ a $T_2 = 0,4 \text{ ms}$. Signál vznikne sečtením všech ech. Z důvodu menšího počtu ech je i následná intenzita nižší než u grafu 4.2 a vidíme, že i šum se tolik nepotlačí a poměr S/N se sníží. Intenzita signálu převyšuje signál QCPMG ale s menším rozdílem.

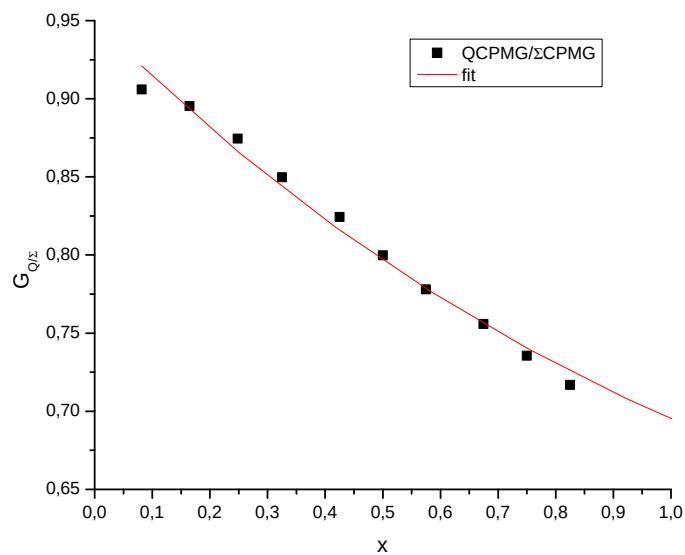


Graf 4.7-Série Σ CPMG2 pro $\tau_e = 0,52 \text{ ms}$ a $T_2 = 0,4 \text{ ms}$ vzniká součtem všech ech bez prvního, z toho důvodu se intenzita snižuje a poměr S/N klesá.

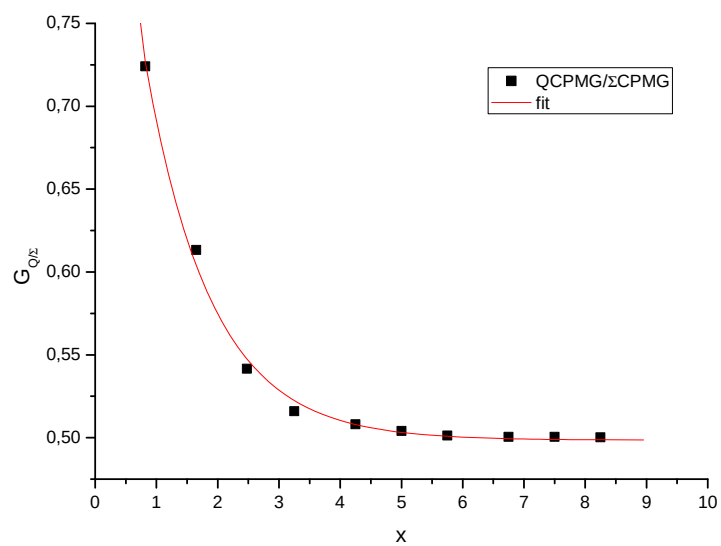


Graf 4.8-FT signálů pro $\tau_e = 0,52 \text{ ms}$ a $T_2 = 0,4 \text{ ms}$. Nejintenzivnější je červené spektrum ΣCPMG1 , jeho intenzita ale vzhledem ke grafu 4.4 značně poklesla a objevuje se vliv šumu (zvlnění křivky). Druhé nejintenzivnější je modré spektrum QCPMG, následuje fialové spektrum základního signálu, které zde převýšilo zelené spektrum ΣCPMG2 , u něhož došlo k součtu pouze málo intenzivních ech a tudíž je tento signál velmi zahlcen šumem.

Pro porovnávání spekter jsem vytvořila algoritmus k nalezení bodů s maximální intenzitou ve spektru QCPMG (vrcholy píků). Následně jsem v těchto bodech vyhodnotila intenzity spekter QCPMG a ΣCPMG1 (zisk $G_{Q/\Sigma}$ pro dané τ_e , resp. x, kap. 3), QCPMG a ΣCPMG2 (zisk $G_{Q/\Sigma2}$), QCPMG a základního signálu (zisk $G_{Q/fz}$). Spektra jsem nasimulovala a následně vyhodnotila pro deset hodnot τ_e a dvě hodnoty T_2 .



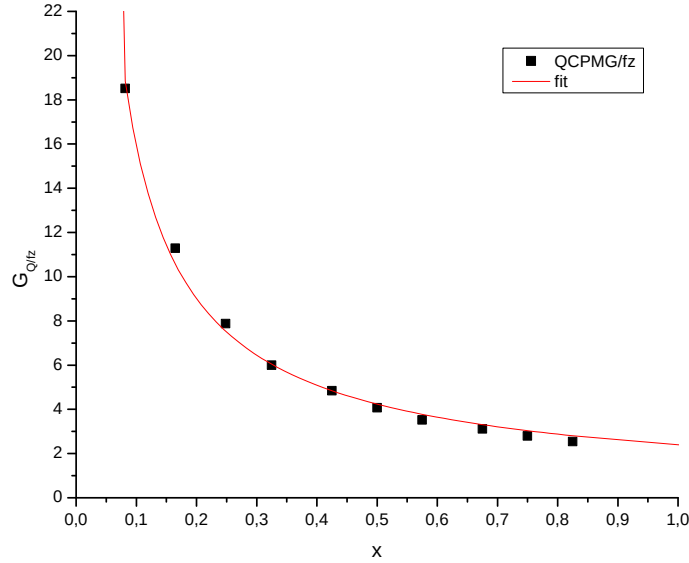
Graf 4.9-Závislost zisku $G_{Q/\Sigma}$ na bezrozměrné veličině x pro $T_2 = 4 \text{ ms}$.
Pro delší časy τ_e klesá intenzita spektra QCPMG a poměr $G_{Q/\Sigma}$ se snižuje.



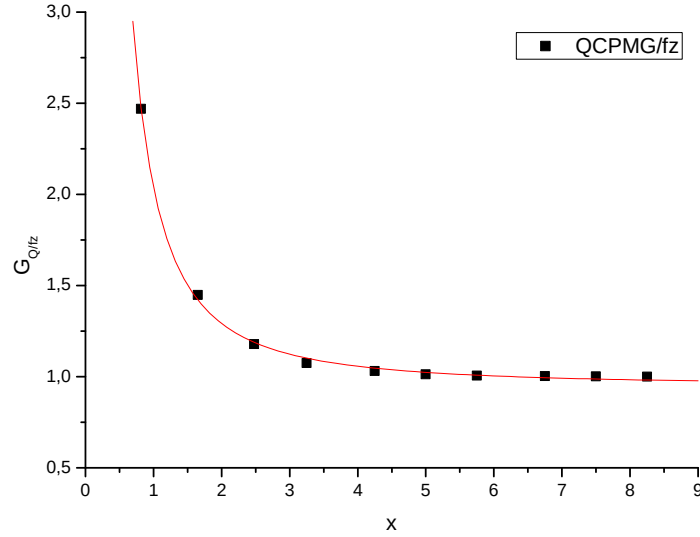
Graf 4.10-Závislost zisku $G_{Q/\Sigma}$ na bezrozměrné veličině x pro $T_2 = 0,4 \text{ ms}$.
Pro kratší dobu T_2 echo rychleji vymizí a intenzitu spektra pak určuje pouze první echo, které je u QCPMG poloviční.

U zisku $G_{Q/\Sigma}$ v grafu 4.9 vidíme, že pro malé τ_e jsou spektra QCPMG a Σ CPMG1 téměř shodná a jejich podíl se blíží 1. Je tomu proto, že pro malé τ_e obsahuje série mnoho ech a chybějící polovina u prvního echa QCPMG se neprojeví. Závislost zisku G na hodnotě x v grafu 4.9 se chová exponenciálně a odpovídá vztahům uvedeným v [1]. Data v grafu se pro malé hodnoty τ_e neshodují s proloženou křivkou, je to způsobeno tím, že FID obsahoval velmi málo bodů a docházelo k oříznutí a tudíž i ke ztrátě části informace o signálu.

Graf 4.10 ukazuje stejnou závislost, avšak pro $x > 1$, tj. $\tau_e > T_2$, kdy už dochází k rychlejšímu vymizení ech z důvodu spin-spinové relaxace. Pro limitní případ $\tau_e \rightarrow \infty$ detekujeme u obou metod pouze první echo, které má u QCPMG poloviční intenzitu a zisk $G_{Q/\Sigma}$ se blíží 0,5. Ačkolik je závislost v grafu 4.10 také exponenciální, neshoduje se s teoretickými předpoklady. Důvodem je, že při odvozování vztahu 3.4 pro zisk $G_{Q/\Sigma}$ předpokládáme, že $\tau_e \ll T_2$, tj. že $x \ll 1$. Proto lze graf 4.10 chápat jako zobecnění teoretických vztahů, u něhož sice neznáme kvantitativní vztah, ale které v limitních hodnotách odpovídá reálnému chování spekter signálů.

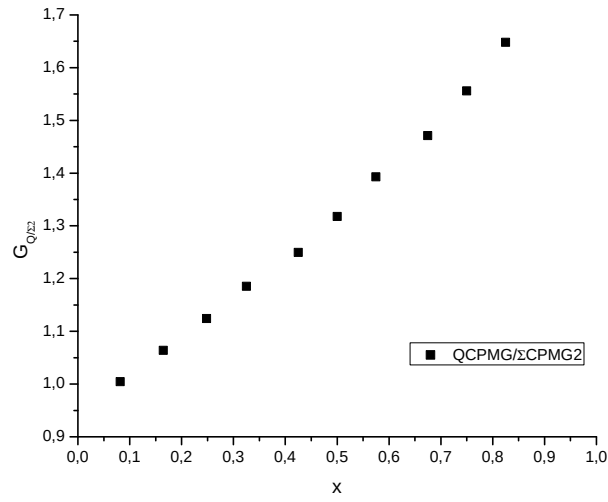


Graf 4.11-Závislost zisku $G_{Q/fz}$ na bezrozměrné veličině x pro $T_2 = 4 \text{ ms}$. S rostoucím τ_e rychle klesá počet naměřených ech a tím i intenzita spektra QCPMG. Spektrum základního signálu, které závisí pouze na polovině prvním echu, se příliš nemění a poměr intenzit klesá.

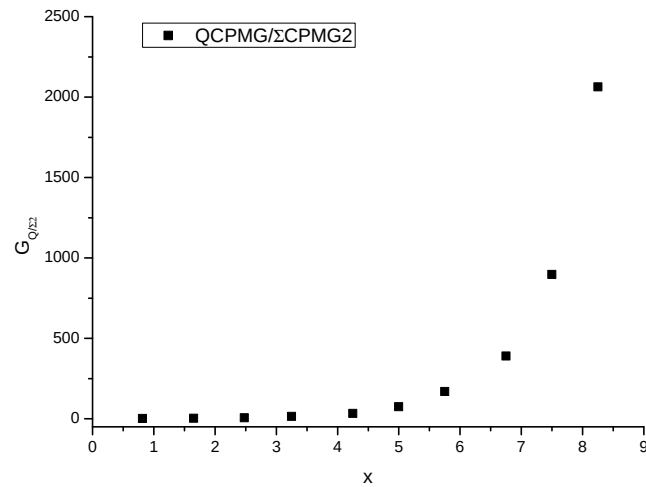


Graf 4.12-Závislost zisku $G_{Q/fz}$ na bezrozměrné veličině x pro $T_2 = 0,4 \text{ ms}$. Zkrátíme-li dobu T_2 , pak pro velké τ_e detekujeme pouze první echo, které je u QCPMG i základního signálu stejné (použijeme pouze jeho polovinu).

Zisk $G_{Q/fz}$ udává poměr mezi intenzitou spektra QCPMG a spektra základního signálu. Závislost v grafu 4.11 se shoduje s předpokládanou teorií (3.5). Pro malé časy τ_e nabere metodou QCPMG celou sérii ech. Základní signál ale obsahuje jen polovinu prvního echa a jejich poměr se blíží vysokým hodnotám. Graf 4.12 opět nespňuje základní předpoklad teorie $\tau_e \ll T_2$, přesto však zobrazená závislost odpovídá reálnému chování spekter, kdy pro $\tau_e \rightarrow \infty$ nabereme pouze první echo. Spektra si v tomto případě budou odpovídat a jejich poměr $G_{Q/fz}$ půjde k 1. Spektra QCPMG i základního signálu budou FT poloviny prvního echa.



Graf 4.13-Závislost zisku $G_{Q/\Sigma 2}$ na bezrozměrné veličině x pro $T_2 = 4 \text{ ms}$.
 Pro malé časy τ_e absence prvního echa nehraje velkou roli a spektra se rovnají. S rostoucím echo časem však intenzita Σ CPMG2 bez prvního echa klesá velmi rychle klesá.



Graf 4.14-Závislost zisku $G_{Q/\Sigma 2}$ na bezrozměrné veličině x pro $T_2 = 0,4 \text{ ms}$. Detekujeme-li pouze první echo, je spektrum Σ CPMG2 pouze FT šumu a poměr $G_{Q/\Sigma 2} \rightarrow \infty$

Jak můžeme vyčíst z grafu 4.14, pro velké hodnoty τ_e metoda ΣCPMG2 selhává. Za daných podmínek, tj. $\tau_e \ll T_2$, kdy detekujeme velké množství ech, se však metody ΣCPMG2 a ΣCPMG1 neliší (na chybějícím prvním echu nezáleží).

Ačkoliv je metoda ΣCPMG2 méně efektivní než ΣCPMG1 , je standartní nastavení dnešních komerčních spektrometrů takové, že měří až od poloviny prvního echa. Při následném zpracování metodou ΣCPMG je pak nutné první echo vynechat z důvodu nedostatku dat. Při vhodné volbě parametrů τ_e a T_2 dávají dobrý výsledek jak metoda QCPMG tak i ΣCPMG2 . Proto pokud dodržíme podmínku $\tau_e \ll T_2$, můžeme naměřená spektra zpracovávat libovolnou metodou (kromě základního signálu, jehož spektrum je vždy nejnižší). V potřebujeme-li zpracovat spektra pro $\tau_e \approx T_2$ a $\tau_e > T_2$ je vhodné volit, pokud nemáme k dispozici celé první echo, metodu QCPMG. Pokud máme k dispozici sérii s celým prvním echem, dostaneme lepší výsledky po zpracování signálu metodou ΣCPMG1 .

4.2 Aplikace na experimentální data

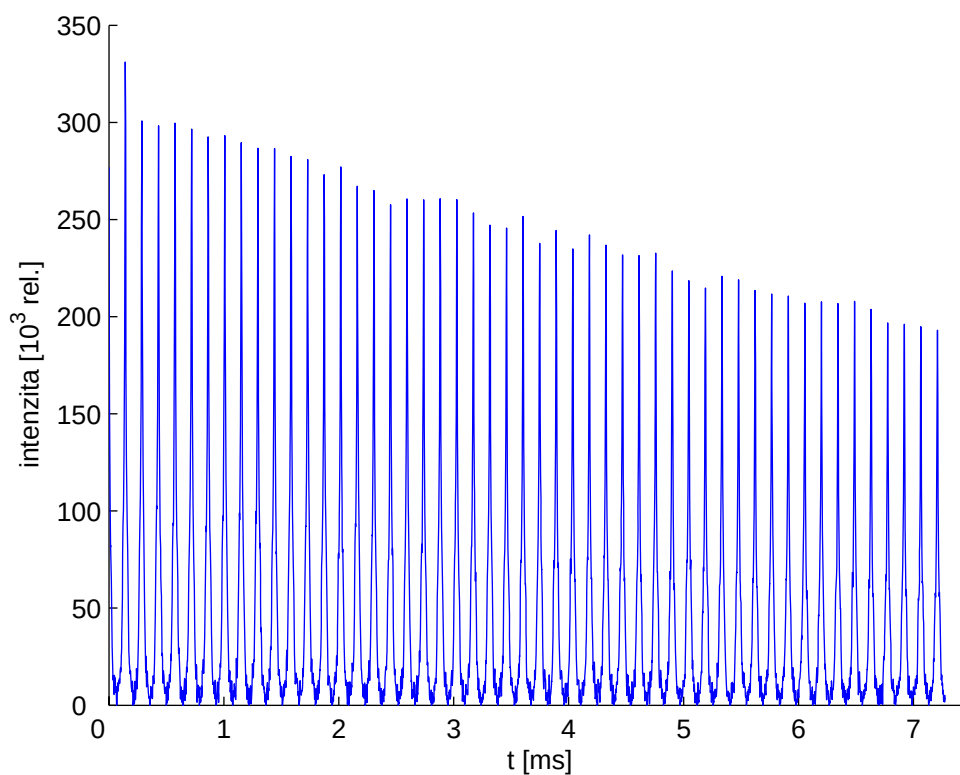
V této sekci použijí dříve zmíněné metody QCPMG, ΣCPMG1 , ΣCPMG2 na dvě sady experimentálních dat, které vznikly při měření spekter magnetitů.

Magnetit je ferimagnetický minerál s chemickým vzorcem Fe_2O_3 (oxid železa) patřící do skupiny korundů. Strukturu krystalu magnetitu tvoří dva typy kubické mřížky, které jsou nestejněměrně obsazené ionty železa (Fe^{+2} , Fe^{+3}). Při vyšších teplotách (nad 585°C) se magnetické vlastnosti ztrácí a dochází k dislokaci nosičů magnetického náboje, tj. není-li přítomno vnější magnetické pole, látka nemá magnetický moment. Naopak při nižších teplotách jsou ve ferimagnetických látkách magnetické momenty atomů ^{57}Fe obsazené v iontech Fe^{+2} a Fe^{+3} opačné, ale různě velké, proto se navzájem nevyruší a vzniká spontánní magnetizace i bez působení vnějšího magnetického pole.[8],[9]

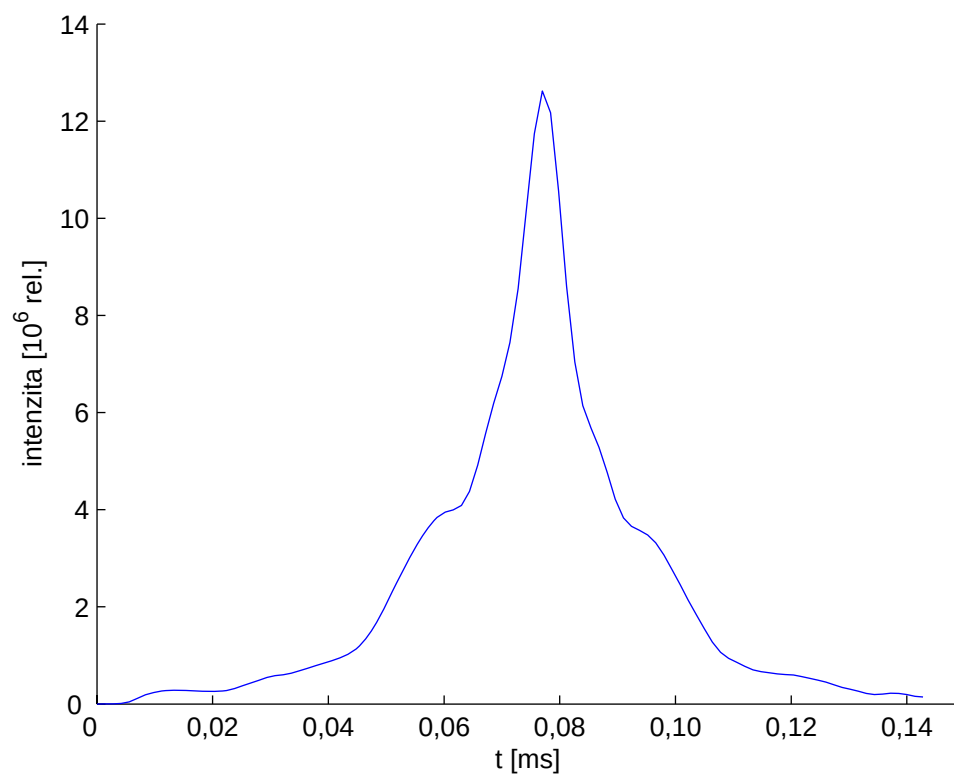
Grafy 4.15, 4.16 ukazují, jak vypadají signály získané z experimentálních dat zpracované jednotlivými metodami před FT. Při měření bylo detekováno velmi mnoho ech (Graf 4.15), z toho důvodu jsou signály ΣCPMG1 , ΣCPMG2 téměř totožné (viz sekce 4.1), proto zde uvádím pouze jeden graf pro oba signály. V grafu 4.17 vidíme FT jednotlivých signálů, spektra sig-

nálů ΣCPMG1 , ΣCPMG2 splývají. Výsledky druhé sady experimentálních dat jsou zaneseny v grafech 4.18, 4.19 a 4.20.

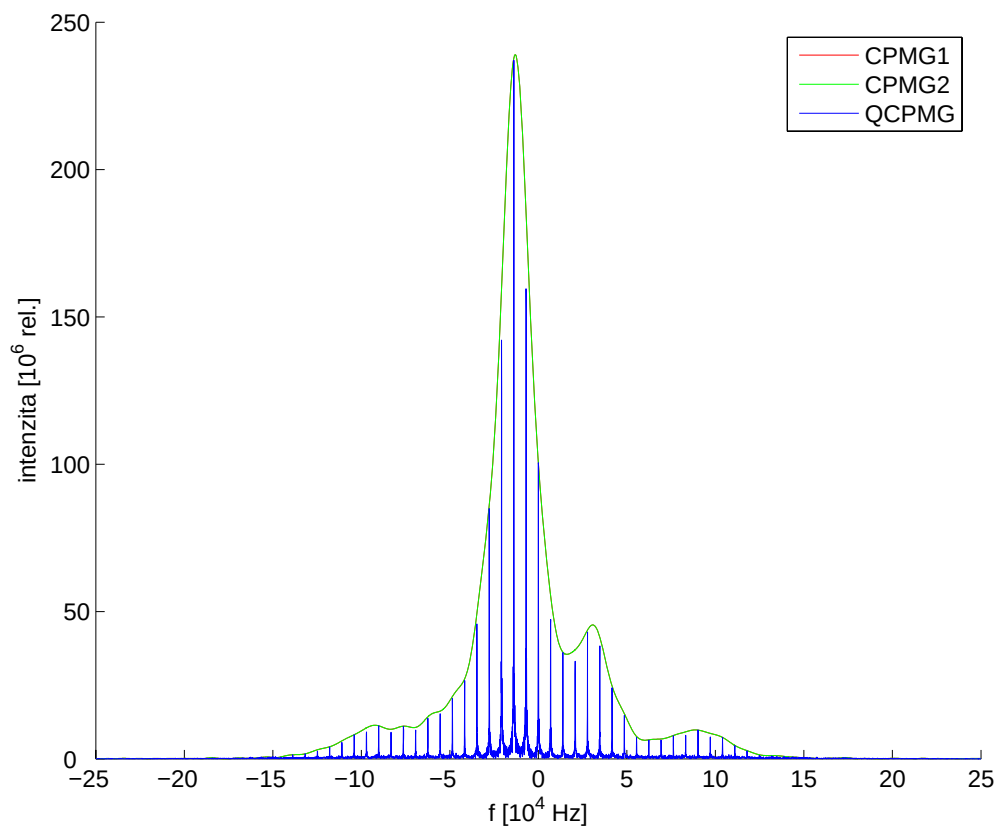
Z grafu 4.15 je vidět, že po dobu nabírání signál zcela nevymizel. Odhadneme-li τ_e na 0,10 ms (graf 4.16) a čas T_2 spodním odhadem na 10 ms, můžeme ukázat, že podmínka pro vhodně zvolené parametry $\tau_e \ll T_2$ byla splněna a lze očekávat shodné výsledky metod v následujícím vyhodnocení.



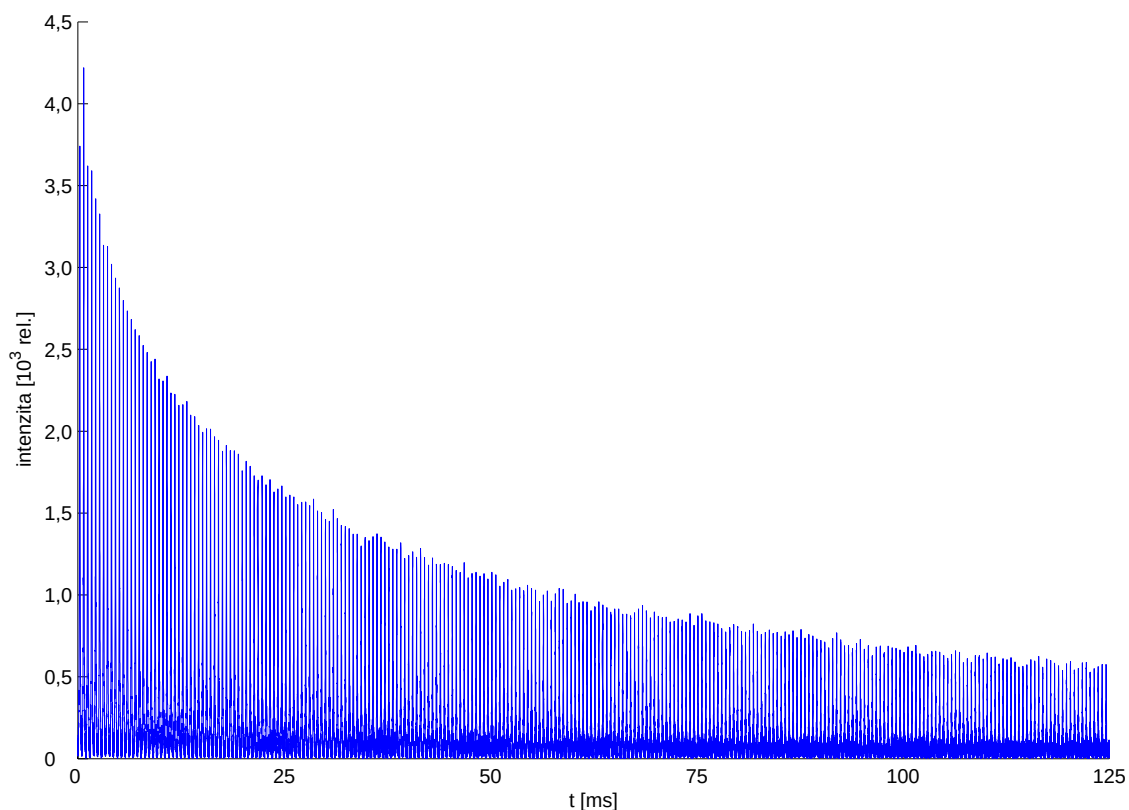
Graf 4.15-Signál QCPMG. Po celou dobu měření nestihl signál zcela zrelaxovat a výsledná série obsahuje mnoho intenzivních ech, které zajišťují nízký poměr S/N ve výsledném spektru.



Graf 4.16-Signál Σ CPMG1, Σ CPMG2. Protože série obsahuje mnoho ech, absence prvního intenzitu sečteného signálu nezmění. Šum, který je v sérii QCPMG patrný, se zde vysčítal.



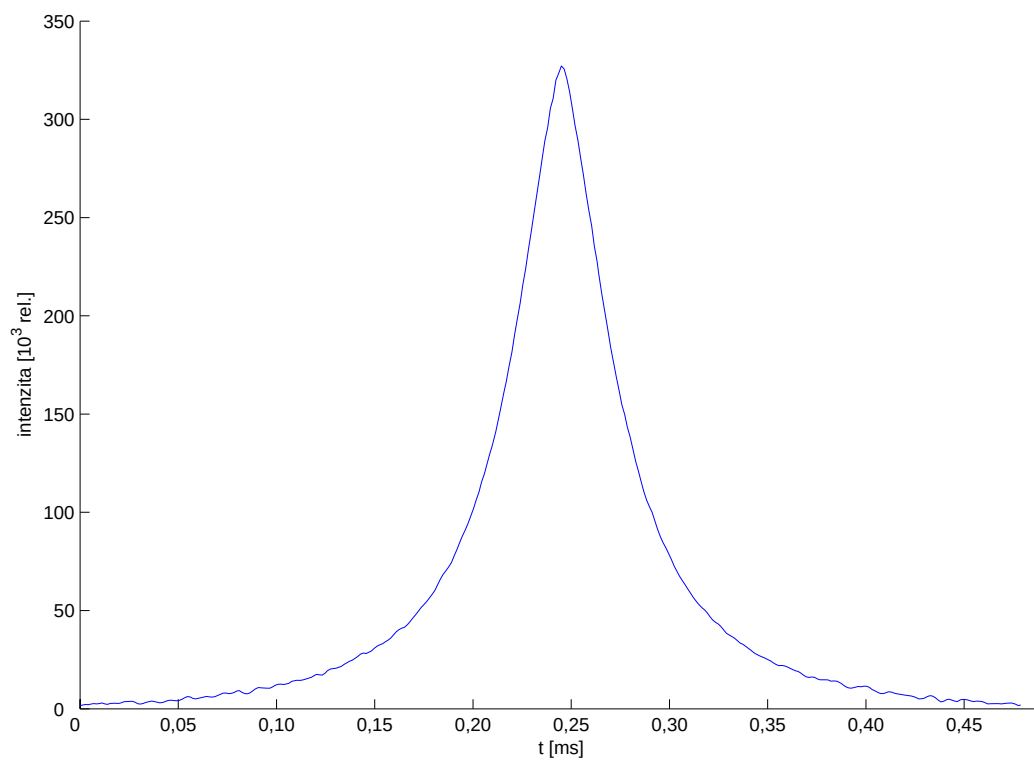
Graf 4.17-Zpracovaná spektra experimentálně naměřených dat. Protože byla splněná podmínka pro τ_e a T_2 dávají jednotlivé metody stejné výsledky a spektra mají stejnou intenzitu. Spektra Σ CPMG1, Σ CPMG2 stejně jako původní signály splývají.



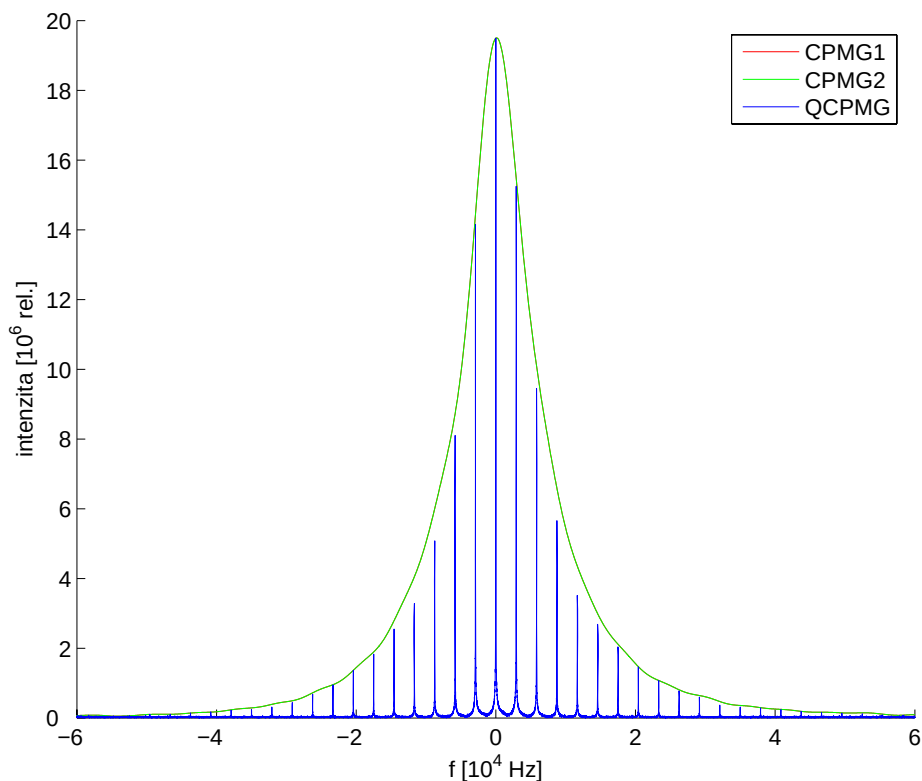
Graf 4.18-Signál QCPMG. Použitím delší akviziční doby bylo detekováno mnohem více ech, která nejsou v tomto grafu dobře rozeznatelná.

Grafy 4.18-20 znázorňují signály a spektra naměřená na jiných materiálech než v předešlé sadě. Ověříme si parametry τ_e , T_2 (odhadem z grafů 4.18, 4.19): $\tau_e = 0,50$ ms a $T_2 = 150$ ms podmínku $\tau_e \ll T_2$ opět splňují.

V grafu 4.18 je vidět dlouhá doba relaxace, kdy signál ani na konci měření úplně nevymizel. Protože se zvýšil počet ech, vzrostlo zároveň i množství nabíraného šumu.

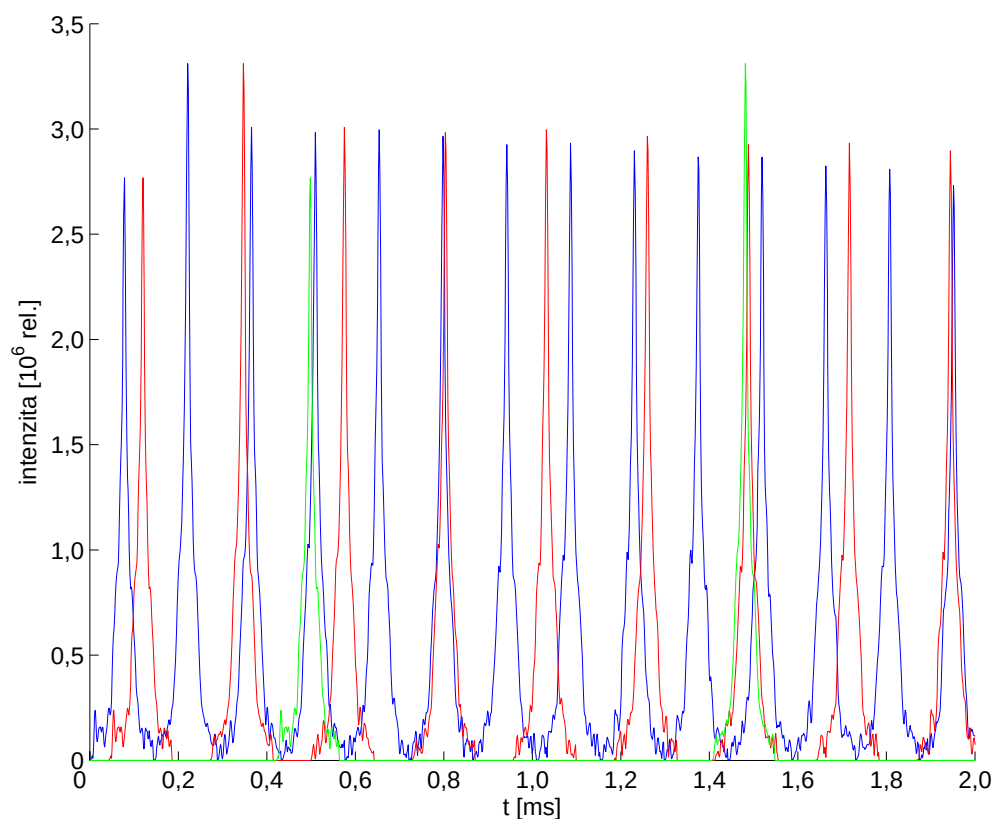


Graf 4.19-Signál Σ CPMG1, Σ CPMG2. Původní série obsahuje mnoho ech, proto chybějící první echo nemá na intenzitu signálu vliv a oba signály jsou shodné. Při sčítání dochází k potlačení šumu a zvýšení S/N.



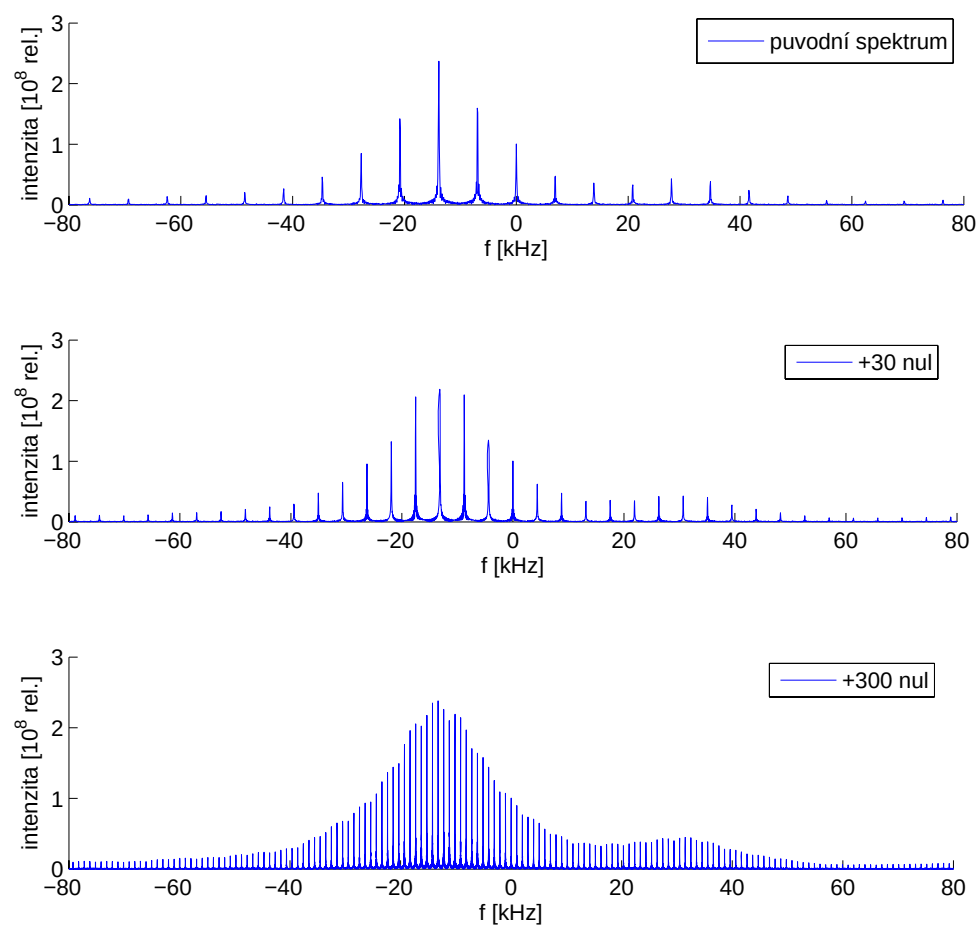
Graf 4.20-Zpracovaná spektra experimentálně naměřených dat. Splněním podmínky pro parametry dostáváme opět totožné výsledky: intenzity spekter, až už se jedná o metodu QCPMG, Σ CPMG1 nebo Σ CPMG2. Spektra Σ CPMG1, Σ CPMG2 nelze rozlišit, protože se stejně jako signály překrývají.

Metoda QCPMG nabízí při zpracování signálu zajímavé možnosti. Jednou z nich je doplňování nulami ne na konec měřeného signálu, jak je to obvyklé, ale mezi jednotlivá echa. To vede k umělému prodloužení času τ_e (bez ovlivnění akviziční doby) a následně, po FT, k zahuštění úzkých píků ve spektru. Tato metoda se nazývá zero filling. Grafy 4.21, 4.22 ukazují její aplikaci na experimentální data první série a grafy 4.23, 4.24 série druhé. Přidáním nul dochází k zahuštění spektra, jeho intenzita se nemění. Na grafech 4.21 a 4.23 je vidět pouze výřez z původní série, aby bylo posunutí ech dobře patrné.

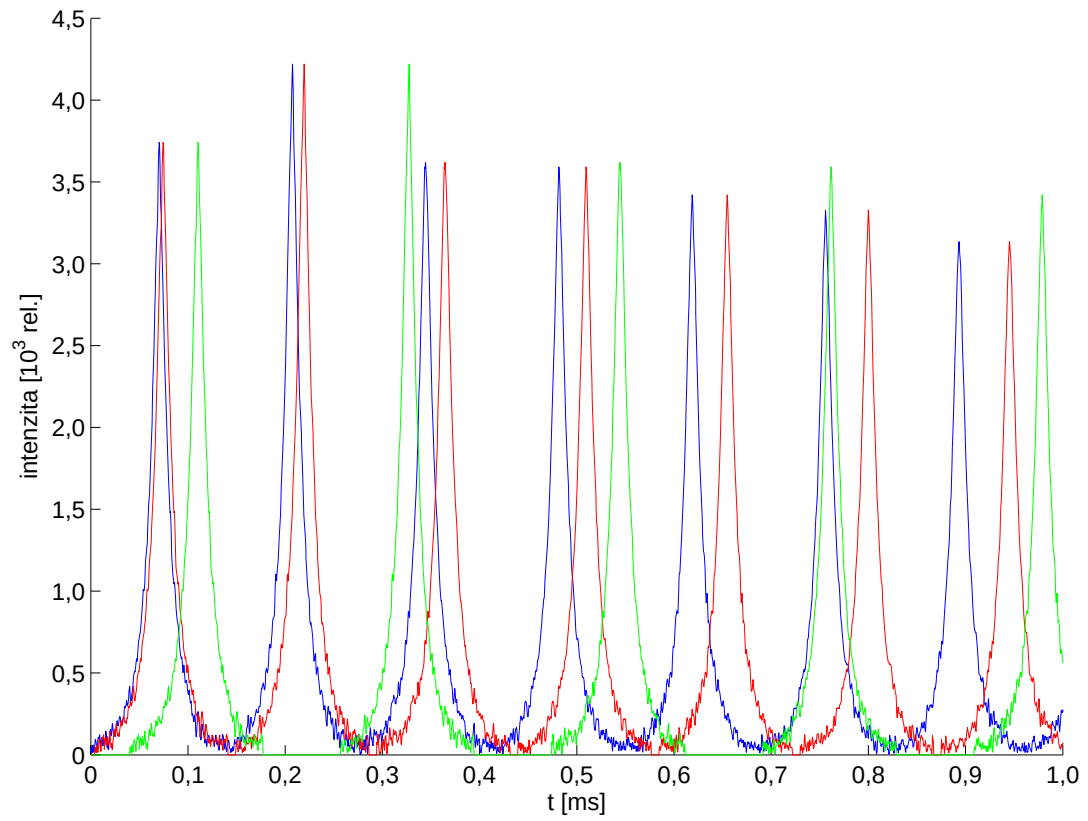


Graf 4.21-Původní série a série s doplněnými nulami. Červeně je vyznačena série ech s přidanými 30 nulami na začátku a konci každého echa, zeleně pak série, kam jsem přidala 300 nul na každý konec echa (tato echa jsou pak vzdálenější).

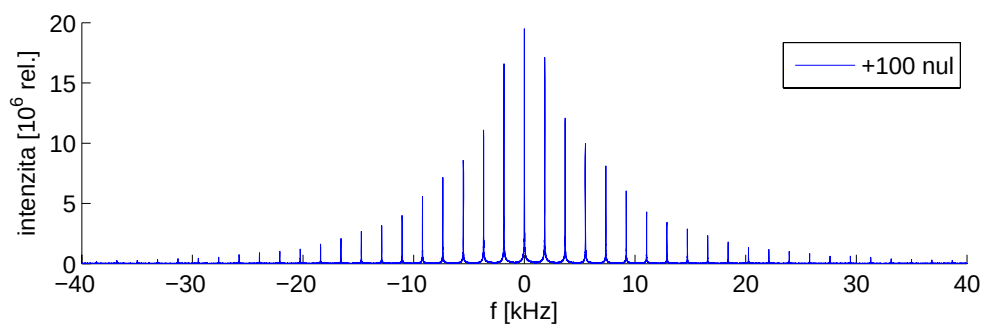
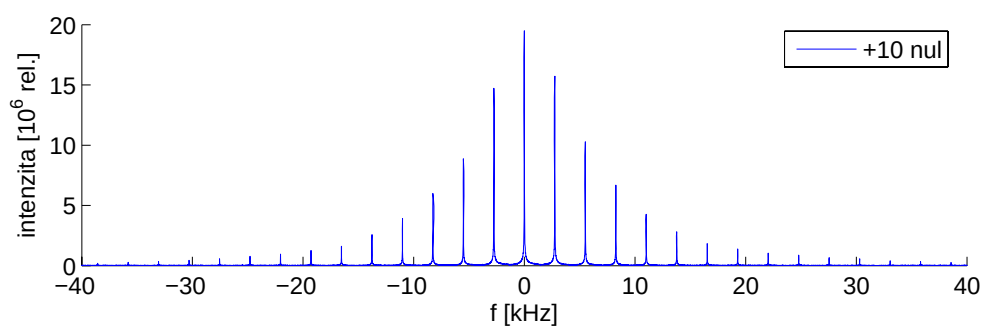
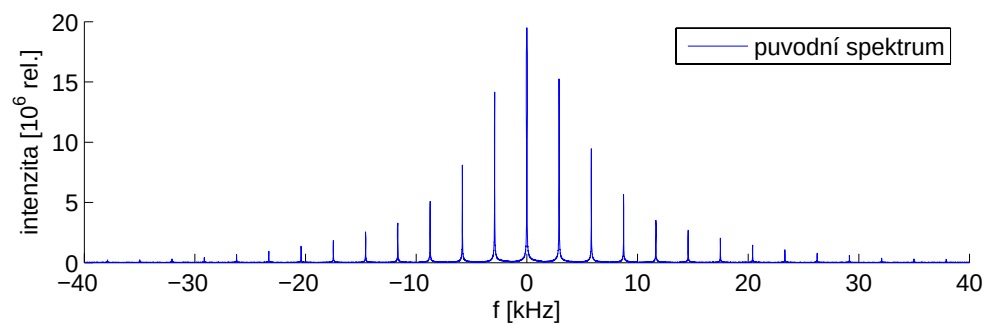
Přidáme-li ke každému echu nuly, dojde k prodloužení času τ_e a vzdálení ech. Výhoda této úpravy spočívá v tom, že kdybychom zvyšovali dobu trvání echa při měření, zároveň by nám ubýval počet naměřených ech, protože by v důsledku relaxace dříve vymizeli. Pokud ale přidáme pouze nuly, echa uměle vzdálíme, ale jejich intenzita se nesníží a výsledné spektrum série QCPMG má zřetelnější tvar (zahuštění píků).



Graf 4.22-FT sérií bez nul a s přidávanými nulami. Čím více nul k echu přidáme, tím přesněji je tvar výsledného spektra QCPMG. Přidání nul neovlivní poměr S/N.



Graf 4.23-Původní série druhé sady a série s doplněnými nulami. V tomto případě jsem doplnila k echům na začátek a konec 10 nul (červený signál) a 100 nul (zelený signál). Tyto úpravy pak mají za následek prodloužení doby τ_e .



Graf 4.24-FT sérií druhé sady. Připojením nul, dosáhneme toho, že se spektrum QCPMG zahustí bez vlivu na intenzitu spektra nebo poměr S/N.

Kapitola 5

Závěr

Cílem této práce bylo seznámení se s teorií NMR v pevných látkách a s NMR spektroskopií. Dále jsem porovnávala metody QCPMG, Σ CPMG a FT základního signálu pro zpracování signálu série spinových ech používaného při NMR experimentech v pevných látkách. Tyto metody byly vyhodnoceny pomocí simulačních programů v prostředí Matlabu a aplikovány na experimentální data. Shrnutí výsledků práce je následující:

- Seznámila jsem se s teorií NMR a jejím použitím v praxi, tj. příprava vzorku, postupy měření, detekce signálu a jeho následné zpracování.
- Při vhodně zvolených parametrech lze použít k zpracování signálů metodou QCPMG, Σ CPMG1 i Σ CPMG2 bez prvního echa. Pro obecné nastavení experimentů se metoda pro zpracování Σ CPMG1 jeví jako nejvýhodnější, pokud máme k dispozici celé první echo. Obsahuje-li série pouze polovinu prvního echa, pak lepších výsledků v dosáhneme metodou QCPMG, která je v porovnání se Σ CPMG2 a základním signálem přesnější.
- Zkoumané metody byly použity na experimentální data získaná při měření na magnetitech a potvrdili se závěry plynoucí ze simulací.
- Rozšířením metody QCPMG - zero fillingem je možné spektrum vylepšit bez změny akviziční doby.

Literatura

- [1] Lefort R., et al.: *Optimization of data acquisition and processing in Carr-Purcell-Meiboom-Gill multiple quantum magic angle spinning nuclear magnetic resonance*, J.Chem. Phys., Vol.116, No.6, 2002
- [2] Larsen H. F., et al.: *Solid-State QCPMG NMR of Low- γ Quadrupolar Metal Nuclei in Natural Abundance*, J. Am. Chem. Soc., s. **7080-7086**, 2000
- [3] Englich J., Pilař J., Sedlák B.: *Experimentální metody biofyziky II.*, Státní pedagogické nakladatelství, Praha, 1983.
- [4] Goldman M.: *Quantum Description of high-resolution NMR in Liquids*, Oxford University Press, 1988.
- [5] Levitt H. M.: *Spin Dynamics. Basics of Nuclear Magnetic resonance.*, Wiley.
- [6] Klinowski J., Antzutkin O. N.: *New Techniques in Solid-state NMR*, Springer, 2005.
- [7] Sanders J. K. M., Brian H. K.: *Modern NMR Spectroscopy - A guide for chemist*, Oxford University Press, 1994.
- [8] Novák P., et al.: *NMR in magnetite below and around the Verwey transition*, Physical Review B 1, Vol.61, No.2, s. **1256**, 2000-II
- [9] Štěpánková H., et al.: *^{57}Fe NMR and spin structure of manganese ferrite*, Physical Review B 77, s. **092416-1**, 2008