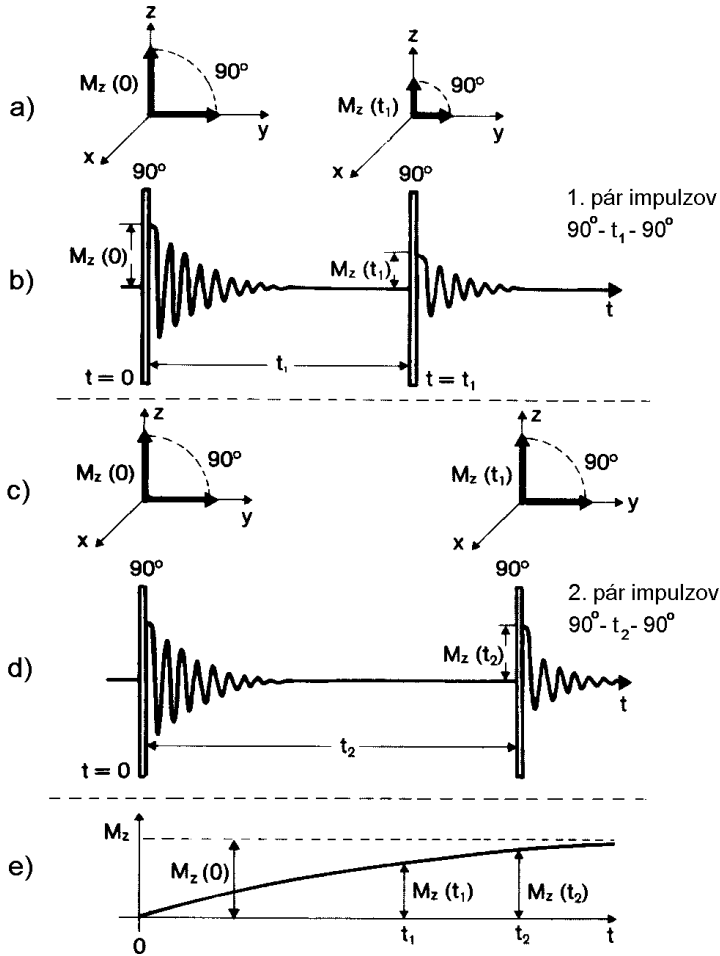


Metodika merania spinovo-mriežkového relaxačného času T_1 

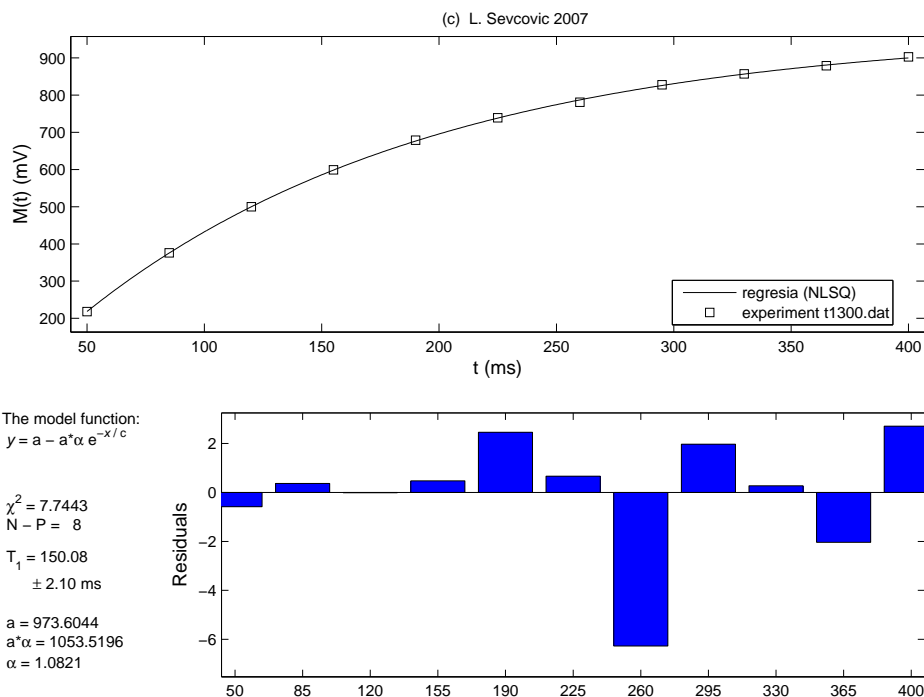
Obrázok 2–8 Impulzná sekvencia $90_x^\circ - \tau - 90_x^\circ$ na meranie spinovo-mriežkového relaxačného času T_1

- a) Efekt prvej série impulzov s časovým odstupom $\tau = t_1$
 b) Magnetizácia v okamihu $\tau = t_1$ je určená amplitúdou $M_z(t_1)$
 c) Efekt druhej série impulzov s časovým odstupom $\tau = t_2$. Keďže $t_2 > t_1$ magnetizácia $M_z(t_2)$ je väčšia ako $M_z(t_1)$. Použitím niekoľkých impulzných párov, každý s inou hodnotou τ , môžeme zostrojiť relaxačnú krivku e). Copyright © 1983 Holz

RF poľa, čiže $\omega_1 = 0$. Integrácia tejto rovnice so začiatočnou podmienkou $M_z = 0$ pre $\tau = 0$ dáva výsledok

$$M_z(\tau) = M_0 [1 - \exp(-\tau/T_1)], \quad (2.69) \quad \text{eq:63}$$

Impulzné metódy umožňujú rôznymi spôsobmi merať časovú konštantu T_1 v širokom rozmedzí hodnôt. Všeobecne je najpoužívanejšiou procedúrou impulzná sekvencia $90_x^\circ - \tau - 90_x^\circ$, za predpokladu, že $T_1 \gg T_2$. V tomto prípade signál voľnej precesie po 90° -ovom impulze klesá podstatne rýchlejšie ako M_z stačí dosiahnuť rovnovážny stav. Druhým 90° -ovým impulzom teda môžeme zistiť hodnotu M_z po čase τ . Ak systému umožníme vrátiť sa do rovnovážneho stavu tým, že počkáme dobu aspoň $5T_1$ (pri $5T_1$ je $M_z = 0,993M_0$) a zopakujeme impulznú sekvenciu s inou hodnotou τ , môžeme určiť rýchlosť tlmenia M_z , tak ako je to znázornené na Obrázku 2–8. Oblast, cez ktorú sa τ mení je závislá od T_1 a obyčajne sa musí priblížiť k hodnotám $3T_1$ až $4T_1$. Kvalitatívne sa tlmenie M_z stanoví z Blochovej rovnice (2.12c), keď ju riešime pri podmienke vypnutia

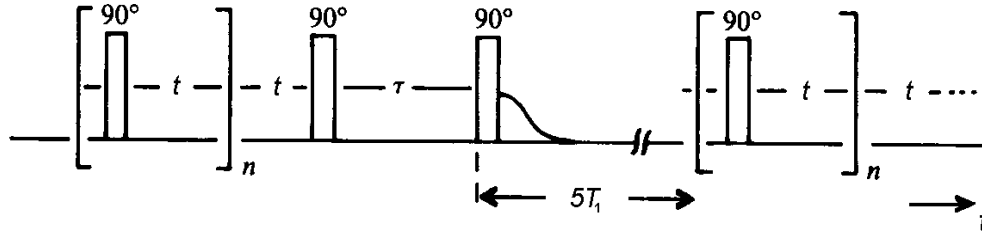


Obrázok 2–9 Priebeh relaxačnej krivky pri meraní T_1 , pre vlákno z izotaktického PP pri teplote 300 K. Relaxačný čas bol vypočítaný programovým systémom MATLAB[®] použitím nelineárnej regresie

fig:t1300

kde $M_z(\tau)$ je začiatková hodnota signálu FID po 90° -ovom impulze v časovom okamihu τ a M_0 je limitná hodnota magnetizácie pre veľmi dlhý čas²⁵ medzi dvoma 90° -ovými impulzmi. Relaxačný čas T_1 určíme fitovaním rovnice (2.69) použitím nelineárnej metódy najmenšieho súčtu štvorcov odchylok pre modelovú funkciu $y = a - a \alpha \exp(-x/b)$, kde α je faktor vyjadrujúci nepresnosť nastavenia 90° -ového impulzu. Ak je séria 90° -ových impulzov opakovaná napr. s tým istým τ , vektor magnetizácie vzorky \mathbf{M} rýchle dosiahne stacionárny stav. Hodnota \mathbf{M} v danom stave závisí od τ a T_1 . Ustálená hodnota \mathbf{M} signálu sa zaregistruje a séria $90_x - \tau - 90_x$ sa opakuje s iným τ . Keďže sa \mathbf{M} otáča o 90° -ov, začiatková podmienka pre integráciu rovnice (2.12c) je $M_z = 0$ pri $t = 0$. Grafické zobrazenie $M_z(\tau)$ v závislosti od τ je vyjadrené exponenciálou, z ktorej sa určí T_1 tak, ako je to zobrazené na Obrázku 2–9.

²⁵ Prakticky musí byť splnená podmienka $\tau \gg 5T_1$.



Obrázok 2 – 10 Znáznorenie impulznej sekvencie na meranie spinovo-mriežkového relaxačného času T_1 saturačnou metódou SPS (*Saturation Pulse Sequence*). Copyright © 1993 McBrierty and Packer

fig:t1satmer

Séria $90_x^\circ - \tau - 90_x^\circ$ šetrí čas ak je T_1 veľké, zvlášť, keď sa vykonáva akumulácia signálu na vylepšenie pomeru signálu k šumu. Použitie tejto metódy je obmedzené pre látky s $T_2 \ll T_1$, v opačnom prípade zostatková zložka magnetizácie do smeru y' v časovom okamihu τ by bola otočená do smeru z a to by znehodnotilo začiatočnú podmienku použitú na určenie T_1 . Na presné meranie T_1 sa najčastejšie používa metodika $180_x^\circ - \tau - 90_x^\circ$ (MARTIN ET AL., 1980).

Naše merania spinovo-mriežkového relaxačného času T_1 sme však vykonali použitím tzv. *saturačnej metódy*, ktorá sa realizuje impulznou sekvenciou $[(90_x^\circ - t - 90_x^\circ - t - \dots - t - 90_x^\circ)_{\text{SPS} = 20 \text{ ms}} - \tau - 90_x^\circ]_n$, kde SPS (*saturation pulse sequence*) vyjadruje sériu 90° -ových impulzov, ktoré sa aplikujú na vzorku počas 20 ms s prestávkami medzi impulzmi $t = 100 \mu\text{s}$ (pozri Obrázok 2 – 10).

V monografii Martina a spolupracovníkov (1980) je na strane 259 opísaná metóda s aperiódickou sekvenciou saturačných impulzov APS (*aperiodic pulse sequence*), napr. $[(90_x^\circ - t_{12} - 90_x^\circ - t_{11} - \dots - t_0 - 90_x^\circ)_{\text{APS} = 8063 \text{ ms}} - \tau - 90_x^\circ]_n$, kde čas medzi saturačnými impulzmi sa znižuje napr. z hodnoty $t_{12} = 2^{12} = 4096 \text{ ms}$ na $t_0 = 1 \text{ ms}$, čiže v tomto prípade aperiódická sekvencia pozostáva zo 14 impulzov.

Časový interval t medzi impulzmi v balíkoch SPS a APS musí spĺňať podmienku $T_2^* < t \ll T_1$. Výhoda týchto metód na meranie T_1 je ich schopnosť eliminovať nepresnosť 90° -ového impulzu pri inicializácii podmienky $M_z = 0$ pre $t = 0$. V experimentoch, kde je relaxácia spinového systému neexponenciálna je veľmi dôležitá znalosť presnej hodnoty začiatočnej magnetizácie M_0 . Tú zisťujeme meraním signálu FID po 90° -ovom impulze. Počet impulzov v balíkoch závisí od toho, aká je zostatková hodnota magnetizácie vzorky v smere osi z po 90° -ovom impulze z dôvodu nepresného preklopenia magnetizácie vzorky do roviny $x'y'$. Prakticky stačí 4 až 16 impulzov (FUKUSHIMA AND ROEDER, 1981). Ďalšou výhodou je možnosť zmiernenia podmienky čakacej doby na návrat spinového systému do rovnovážneho stavu, pri meraní veľkých hodnôt relaxačného času T_1 .