

KONŠTRUKCIA IMPULZNÉHO SPEKTROMETRA JMR
PRE TUHÉ LÁTKYКОНСТРУКЦИЯ ИМПУЛЬСНОГО СПЕКТРОМЕТРА ЯМР
ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ ТВЕРДЫХ ТЕЛCONSTRUCTION OF SPECTROMETER FOR SOLID STATE
PULSE NMR SPECTROSCOPY

LADISLAV ŠEVČOVIČ

KATEDRA FYZIKY EF VŠT

JURAJ LAŠANDA

MTA KÖZPONTI FIZIKAI KUTATÓ INTÉZET, BUDAPEST

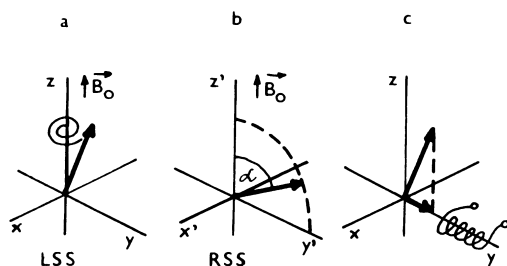
Úvod

Objav rezonančnej absorpcie v energie systémom jadrových spinov umiestnených v magnetickom poli, známy pod menom jadrová magnetická rezonancia (JMR), v krátkom čase našiel široké uplatnenie nielen vo fyzike, ale tiež v iných vedných odboroch. Táto metóda merania umožňuje skúmať štruktúry molekúl, vnútorného pohybu v kvapalinách i v tuhých látkach, vnútorných polí vo feromagnetikách a iné. Veľké uplatnenie JMR si vynútil výskum v širokej oblasti metód indikácie jadrových rezonančných signálov. Bol vyvinutý celý rad elektronických zariadení na indikáciu javu JMR od najjednoduchších až po zložité a náročné spektrometre. Do osobitnej skupiny patria metódy, v ktorých je skúmaný súbor jadrových spinov vystavený nie spojitému, ale impulznému pôsobeniu v energie, a pozorujú sa signály po ukončení týchto v impulzov. Táto metóda často nazývaná „impulzná metóda“, je jedinou metódou dávajúcou možnosť priameho merania relaxačných časov.

Magnetická jadrová relaxácia je proces, v ktorom súbor skúmaných spinov umiestnených vo vonkajšom statickom magnetickom poli prechádza po predchádzajúcom narušení ich rovnovážneho stavu do stavu termodynamickej rovnováhy. Privedením silného vysokofrekvenčného poľa, vo forme v impulzu, ktorý je kolmý na statické pole \mathbf{B}_0 s frekvenciou ω_0 , vektor celkovej jadrovej magnetizácie skúmanej vzorky \mathbf{M} sa sklopí napr. do roviny xy ($\pi/2$ alebo tiež 90° -ový impulz) a začne sa presným pohybom okolo smeru \mathbf{B}_0 vracat' do rovnovážneho smeru Larmorovou frekvenciou, ktorá sa rovná ω_0 (Farrar and Becker, 1971).

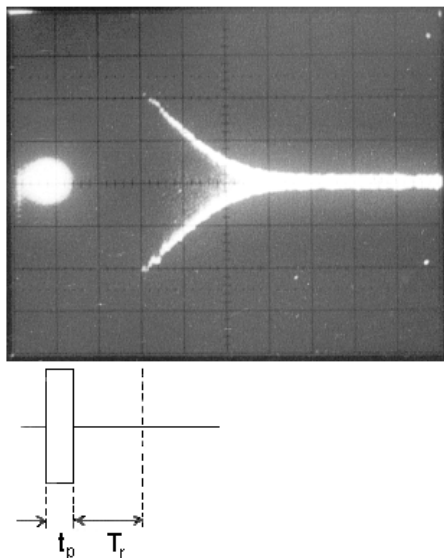
Ide o zložitý pohyb v laboratórnej súradnej sústave LSS (xyz), preto okrem LSS zavádzame rotujúcu súradnú sústavu RSS ($x'y'z'$), ktorá rotuje okolo smeru \mathbf{B}_0 uhlovou rýchlosťou v poľa ω_0 , v dôsledku toho pozorujeme v RSS len sklápanie vektora \mathbf{M} smerom do roviny $x'y'$. Po ukončení v impulzu je vektor \mathbf{M} vychýlený pod uhlom $\alpha = \omega_0 t_p$, kde t_p je čas trvania v impulzu. V tomto okamihu začíname snímať signál JMR. Vektor jadrovej magnetizácie sa pô-

sobením relaxačných procesov, ktoré sú podmienené výmenou energie spinov medzi sebou (časová konštanta tohto procesu T_2 je časom spinovo-spinovej relaxácie) a tiež medzi súborom spinov a ich okolím, ktoré tvorí mriežka (časová konštanta tohto procesu T_1 je časom spinovo-mriežkovej relaxácie), sa bude vracat' do svojho rovnovážneho smeru, pritom jeho zložka M_{xy} bude v cievke umiestnenej v rovine xy indukovať signál JMR (pozri obr. 1c).



Obrázok 1: Pohyb vektora celkovej magnetizácie vzorky M v laboratórnej (LSS) a rotujúcej (RSS) súradnicovej sústave

Keď $\alpha = \pi/2$, t. j. ν_f impulz s uhlovou rýchlosťou ω_0 trval $t_p = (\pi/2)/\omega_0$, potom sa v cievke indukuje s časom t exponenciálne klesajúci signál – FID (*free induction decay*), pozri obrázok 2. Metódou Fourierovej transformácie (FT) sa dá ukázať, že FID obsahuje rovnakú informáciu o fyzikálnych procesoch vo vzorke ako rezonančné spektrum merané stacionárnou metódou (CW metóda).



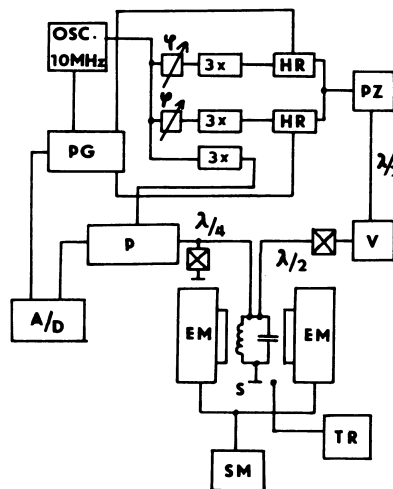
Obrázok 2: Záznam signálu voľnej precesie celkovej magnetizácie protónov (pred fázovou detekciou, bod A na obrázku 4) so vzorky, ktorú tvorí zväzok navinutých polypropylénových vlákien objemu asi $0,5 \text{ cm}^3$ pri izbovej teplote. Dĺžka 90° -vého impulzu je $3,5 \mu\text{s}$. Vertikálne delenie je 200 mV/diel , horizontálne delenie je $5 \mu\text{s/diel}$

Meranie signálu voľnej precesie je základné meranie na určenie amplitúdy a iných charakteristík magnetizácie skúmanej vzorky. FID po 90° -ovom impulze poskytuje spektrálnu informáciu potrebnú pre FT JMR. FID po sekvenciách impulzov sa využíva na meranie relaxačných časov.

Opis aparatury

Meranie relaxačných časov v tuhých látkach kladie na zložitú experimentálnu aparaturu veľmi prísne požiadavky (Farrar and Becker, 1971; Clark, 1964).

Náročné je najmä meranie spinovo-mriežkového relaxačného času v rotujúcej súradnicovej sústave $T_{1\rho}$ (Farrar and Becker, 1971; Connor, 1971). Za 90° -ovým impulzom treba vytvoriť dlhý ν_f impulz („spin-lock“ impulz) s variabilnou dĺžkou do 100 ms s konštantnou amplitúdou poľa B okolo $1,5$ až 2 mT ($\Delta\phi = \pi/2$). Dôležitou požiadavkou je tiež krátky čas oživenia spektrometra po ukončení ν_f impulzu T_r (nesmie prevýšiť $10 \mu\text{s}$, pozri obrázok 2).



Obrázok 3: Bloková schéma spektrometra: HR – hradlo, PZ – predzosilňovač, OSC – oscilátor, P – prijímač, V – vysielač, S – sonda, EM – elektromagnet, A/D – analogovo-digitálny prevodník, ϕ fázový posúvač, $3\times$ – násobič, PG – programový generátor, SM – stabilizátor magnetického poľa. TR – teplotný regulátor

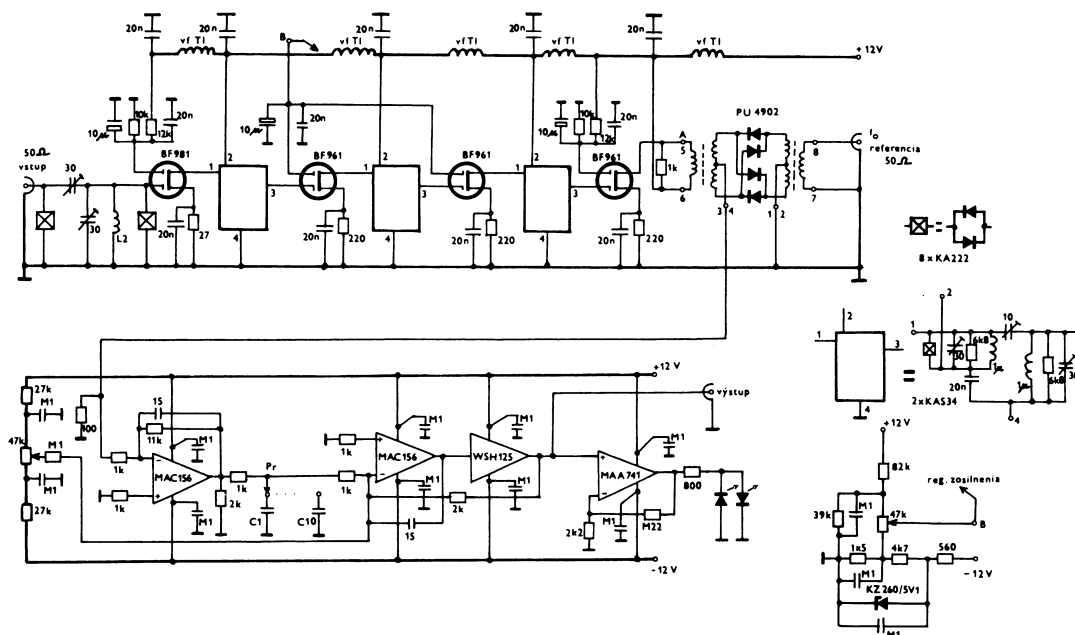
Bloková schéma impulzného spektrometra, na ktorom sme robili experimenty na meranie relaxačných časov $T_1, T_2, T_{1\rho}$ a T_{1D} (Jeener et al., 1965) na frekvencii 30 MHz na jadrách vodíka, je znázornená na obrázku 3. ν_f napätie z kryštálového oscilátora sa privádza na fázové posúvače a násobiče. V samostatnom násobiči sa vytvára aj referenčné napätie s pevnou fázou pre synchronný detektor prijímača. V hradlách sa tvoria ν_f impulzy s rôznymi

fázami a po zosilnení predzosilňovačom postupujú na výkonový zosilňovač, v ktorom sú zosilnené na amplitúdu niekoľko 100V s krátkym časom narástania a zániku (časová konštanta rezonančného obvodu v anódovom obvode výkonového zosilňovača je $\tau = 2Q/\omega_0 = 0,11 \mu\text{s}$). Počas trvania vf impulzu je vysielateľ pripojený k sonde cez skrížené diódy, ktoré v prestávkach medzi impulzmi účinne oddeľujú vysielateľ od sondy v čase detekcie JMR signálu. Veľký dynamický odpor sondy je transformovaný na hodnotu 50Ω , t. j. výstupnú impedanciu vysielateľa a charakteristickú impedanciu prenosového kábla dĺžky $\lambda/2$, ktorý umožňuje maximálny prenos energie, a v čase prijímania cez kábel dĺžky $\lambda/4$

na vstupnú impedanciu prijímača.

V impulznej JMR spektroskopii s jednocievkovou sondou je hlavným problémom zahltenie vf zosilňovača prijímača a jeho pomalé oživenie po ukončení výkonového vf impulzu. Mŕtva doba prijímača je kritická v JMR meraniach tuhých látok, kde spinovo-mriežkové relaxačné časy sú niekedy kratšie ako stovky mikrosekúnd a jadrový signál sa musí snímať čo možno najskôr po účinku zodpovedajúcej impulznej sekvencie.

Prijímač skonštruovaný pre JMR experimenty v tuhých polyméroch je opísaný v práci (Ševčovič, 1988). Jeho vylepšená verzia je znázornená na obrázku 4.



Obrázok 4: Schéma prijímača impulzného spektrometra JMR

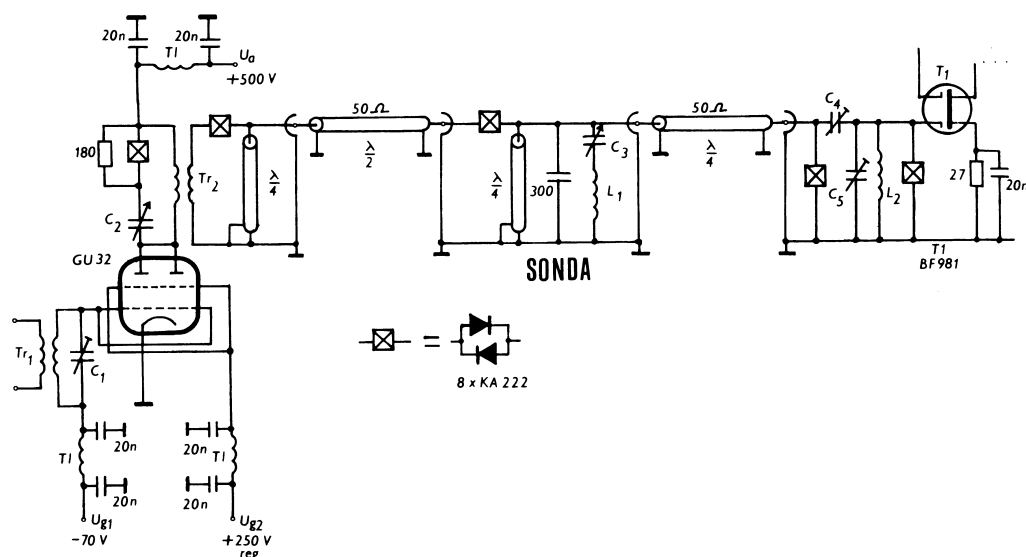
Linearita prijímača v prevažnej miere závisí od vf zosilňovača. Limitujúca úroveň vf signálu na výstupe je 5 dBm ($400 \text{ mV}/50 \Omega$), pri celkovom zosilnení 70 dB a prenosovej šírke pásma 1,5 MHz (v bode A na obrázku 4). Pásmo prenosu video zosilňovača je variabilné od 10 kHz do 1 MHz, pri celkovom zosilnení 26 dB.

Prepojenie vysielateľa, sondy a prijímača ilustruje obrázok 5. Cievka sondy je vytvorená z 10 závitov postriebreného medeného vodiča a je tienená mosadzným valcom. Faktor kvality rezonančného obvodu sondy Q je prijatý kompromisne, má hodnotu 40, pretože pomer S/N je úmerný \sqrt{Q} a mŕtva doba spektrometra závisí od času zániku napätia na rezonanč-

nom obvode sondy, ktoré je priamo úmerné Q podľa vzťahu (Lowe and Tarr, 1968)

$$T_r = \frac{Q}{\pi f} \ln \frac{U_0}{U_s}, \quad (1)$$

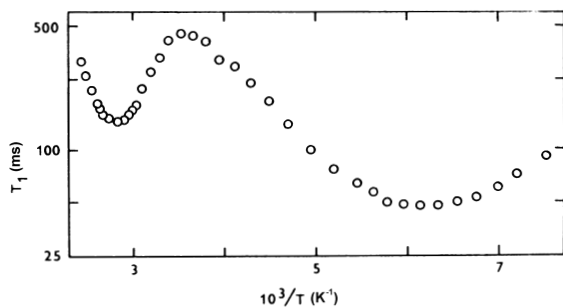
kde U_0 je amplitúda vf impulzu, U_s je amplitúda úrovne šumov. Posledný stupeň výkonového zosilňovača pracuje v triede C s elektrónkou GU32. Pri výkone v impulze 200 W je dĺžka 90° -ového impulzu pre vodíkové jadrá $3,5 \mu\text{s}$ a mŕtva doba spektrometra $6 \mu\text{s}$. Meranie sme vykonali na polypropylénových vláknoch objemu asi $0,5 \text{ cm}^3$ pri izbovej teplote, bez použitia tlmiacich obvodov na skrátenie času zániku vf napätia na rezonančnom obvode sondy.



Obrázok 5: Prepojenie vysielača, sondy a prijímača. $\lambda/2$ a $\lambda/4$ sú koaxiálne káble dĺžky polovice a štvrtiny vlnovej dĺžky pracovnej frekvencie spektrometra

Výsledky meraní a záver

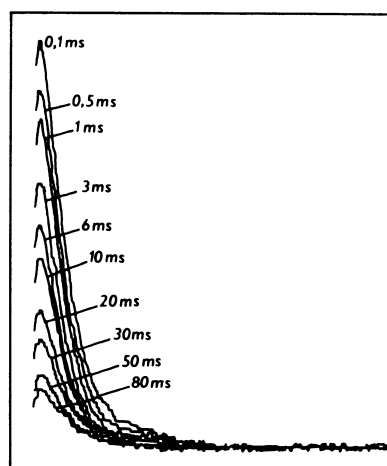
Na obrázku 6 je znázornená teplotná závislosť spinovo-mriežkového relaxačného času T_1 modifikovaného polypropylénového vlákna. V celom teplotnom intervale je maximálna relatívna chyba merania relaxačného času menšia ako 4,5 %



Obrázok 6: Teplotná závislosť spinovo-mriežkového relaxačného času T_1 pri frekvencii 30 MHz, získaná z modifikovaného polypropylénového vlákna

Meranie sme vykonali metódou nasýtenia, ktorá dovoľuje vylúčiť vplyv nepresného nastavenia 90° -ového impulzu na výsledok merania T_1 . Pri dostatočnej stabilite spektrometra je presnosť merania určená linearitou systému v zosilňovač a synchronný detektor a počtom akumulácií meranej hodnoty magnetizácie vzorky, ktorá môže byť viac alebo menej zaťažená šumom. Merali sme ju na vhodne vybranom mieste signálu voľnej precesie vzorkovacím voltmetrom s 10-bitovým rozlíšením. Po akumulácii 10 hodnôt bola stredná chyba merania magnetizácie men-

šia ako 2 mV a rozsah meraných hodnôt bol 100 až 900 mV. Nelinearita v zosilňovač a synchronného detektora je menšia ako 1 % pre výstupné napätia do 4 V a dlhodobé zmeny zosilnenia sú menšie ako 0,3 % v priebehu 8 hodín. Záznam signálov voľnej precesie po použití impulznej sekvencie na meranie relaxačného času $T_{1\rho}$, spracované záznamovým zariadením prechodových dejov NEO 205, znázorňuje obrázok 7. Maximálna relatívna chyba merania relaxačných časov $T_{1\rho}$ použitím vzorkovacieho voltmetra a spriemerovaním hodnôt meraní je menšia ako 1 %.



Obrázok 7: Záznam signálu voľnej precesie (po fázovej detekcii) pri meraní $T_{1\rho}$ zo zväzku polypropylénových vlákien. Časy pri jednotlivých priebehoch znamenajú dĺžku „spin-lock“ impulzu, ktorý nasleduje za 90° -ovým impulzom (Hartmann and Hahn, 1962)

Opakované meranie vykonané s niekoľkotýždenným odstupom potvrdili dobrú reprodukovateľnosť nameraných výsledkov. Najväčší rozdiel medzi hodnotami relaxačných časov bol menší ako 4%.

Adresa prvého autora: RNDr. Ladislav Ševčovič, Katedra fyziky, FEI TU v Košiciach, Park Komenského 2, 041 20 Košice, E-mail:ladislav.sevcovic@tuke.sk, WWW: <http://people.tuke.sk/ladislav.sevcovic>

Literatúra

CLARK, W. G. 1964. Rev. Sci. Instrum. vol. 35, p. 316

CONNOR, T. M. 1971. *Magnetic Relaxation in Po-*

lymers. The Rotating Frame Method. NMR Basic Principles and Progress, vol. 4, p. 247

FARRAR, T. C. – BECKER, E. D. 1971. Pulse and Founer Transform NMR, Acad. Press, New York, London, 1971

HARTMANN, S. R. – HAHN, E. L. 1962. Phys. Rev. vol. 128, p. 2042

JEENER, J. – DuBOIS, R. – BROEKAERT, P. 1965. Phys. Rev. vol. 139A, p. 1959

LOWE, I. J. – TARR, C., E. 1988. J. Phys. E: Sci. Instrum. vol. 1, p. 320

ŠEVČOVIČ, L. 1988. *Radio-frequency Receiver for Pulsed NMR Application.* Materiály XX. Ogólnopolskiego Seminarium MRJ, Raport IFJ 1404, Kraków, 1988, s. 240