

Wydział	Imię i nazwisko 1. 2. 3. 4.	Rok	Grupa	Zespół	
<b>Metody Rezonansowe WFiIS AGH</b>	<b>Spektroskopia Magnetycznego Rezonansu Jądrowego</b>				
Data wykonania	Data oddania	Zwrot do popr.	Data oddania	Data zaliczenia	OCENA

## Cel ćwiczenia

Zapoznanie się z techniką spektroskopii magnetycznego rezonansu jądrowego przy użyciu techniki impulsowej. Zbadanie widm  $^1\text{H}$  roztworów wodnych i materiałów stałych – porównanie przesunięć chemicznych i szerokości linii widmowych. Zapoznanie się z sekwencjami impulsowymi stosowanymi do wyznaczania czasów relaksacji podłużnej ( $T_1$ ) i poprzecznej ( $T_2$ ).

## Zagadnienia kontrolne

*Ocena  
i podpis*

1. Warunek rezonansu magnetycznego.
2. Równania Blocha i wynikające z nich zależności czasowe dla magnetyzacji podłużnej i poprzecznej – czasy relaksacji spin-sieć i spin-spin.
3. Techniki impulsowe – sygnał swobodnej precesji i echo spinowe.
4. Technika detekcji fazy czułej oraz amplitudowej.
5. Przesunięcie chemiczne.
6. Metody wyznaczania czasów relaksacji  $T_1$ : inversion recovery, saturation recovery stimulated echo (metoda 3 impulsowa),
7. Metody wyznaczania czasu relaksacji  $T_2$ : z szerokości piku ( $T_2^*$ ), sekwencja spin echo, Carr Purcell (CP), Carr Purcell Meiboom Gill (CPMG)


## Literatura zalecana

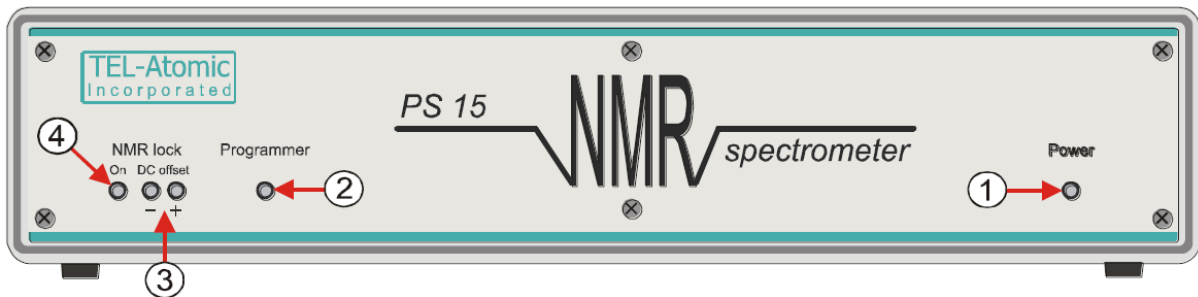
- J.H. Hank, *NMR Pulse Spectrometer PS15, Experimental Manual*, (rozdziały 2-4), [http://www.tel-atomic.com/spin\\_resonance/docs/PS-15\\_experimental.pdf](http://www.tel-atomic.com/spin_resonance/docs/PS-15_experimental.pdf)
- J.W. Hennel, *Wstęp do magnetycznego rezonansu jądrowego*, WNT 1998

## Literatura pomocnicza

- J.P. Hornak, *The Basics of NMR*, <http://www.cis.rit.edu/htbooks/nmr/>
- J.W. Hennel, J. Klinowski, *Podstawy magnetycznego rezonansu jądrowego*, UAM 2000

# 1. Opis aparatury

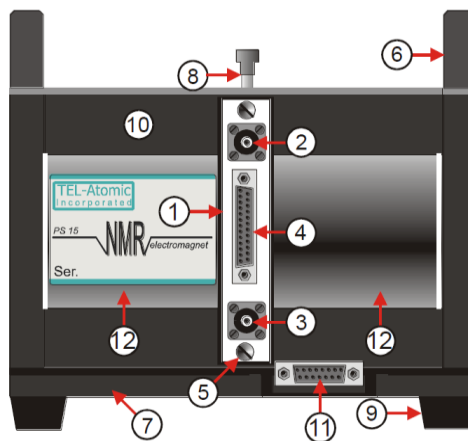
## A) Układ sterujący spektrometru



Rys. 1. Spektrometr MRJ PS-15. Panel przedni.

1. Dioda sygnalizująca, że spektrometr jest włączony.
2. Dioda sygnalizująca działanie programatora, mrga na czerwono, gdy sekwencja w jest toku.
3. Wskaźnik kompensacji DC dla elektromagnesu.
4. Wskaźnik stabilizatora MRJ dla elektromagnesu.

## B) Elektromagnes z głowicą pomiarową



Rys. 2. Spektrometr MRJ PS-15. Elektromagnes i przednia część głowicy pomiarowej.

1. Głowica pomiarowa.
2. Rx – wyjście sygnału MRJ do odbiornika.
3. Tx – wejście impulsów z nadajnika.
4. Interfejs wejście/wyjście głowicy pomiarowej.
5. Śruba mocująca głowicę pomiarową.
6. Uchwyt elektromagnesu.
7. Podstawa elektromagnesu.
8. **Badana próbka.**
9. Gumowe nóżki elektromagnesu.
10. Jarzmo elektromagnesu.
11. Interfejs cewek elektromagnesu (główna, strumienia, korekcyjna).
12. Bieguny elektromagnesu.

## C) Laptop z oprogramowaniem do sterowania i akwizycji danych.

## 2. Wykonanie ćwiczenia

Układ pomiarowy umożliwia wykonanie wielu eksperymentów opisanych jako warianty A - G, opisujących tak wykonanie jak i opracowanie pomiaru. Wyboru wykonywanych wariantów dokonuje prowadzący.

Wykonaj następujące warianty ćwiczenia:

Sekcja	Polecenia	Podpis prowadzącego
A) Metodyka pomiarowa		
B) Przesunięcie chemiczne		
C) Pomiar SNR		
D) Pomiar czasu relaksacji $T_1$		
E) Pomiar czasu relaksacji $T_2$		

Po uruchomieniu laptopa (użytkownik „Student”) należy zapoznać się z oprogramowaniem do sterowania spektrometrem (skrót na pulpicie „NMR Spectrometer”) i jego obsługą. W katalogu „*Studenci*” należy stworzyć podkatalog, w którym zapisywane będą wszystkie wykonane w trakcie ćwiczenia pomiary, według następującego formatu: „*dd.mm.rrrr*”. Dla przykładu, grupa wykonująca ćwiczenie 24 maja 2010 roku wszystkie pomiary zapisywać będzie w katalogu: „*C:\...\Data\Studenci\24.05.2010\*”. Po zapoznaniu ze sprzętem należy uruchomić układ sterujący włącznikiem znajdującym się w tylnej części układu sterującego.

## 3. Szczegółowy opis wariantów ćwiczenia do wykonania.

A) Metodyka pomiarowa: częstość rezonansowa, długości impulsów, optymalizacja fazy, sygnał swobodnej precesji, echo spinowe, pomiar SNR.

1. Włączyć program pomiarowy i wykonać procedurę *Spectrometer/Lock-on*, ustawić odbiór wyłącznie w pierwszym kanale odbiornika (*Channel 1*), ustawić tryb działania na *Mode/Spectroscopy*.
2. Wczytać sekwencję pojedynczego impulsu ('1P\_X') klikając na pole *Method*.
3. Umieścić próbkę **gliceryny** w elektromagnesie, ustawić optymalne parametry odbiornika (*Gain, Phase, Dwell time*) tak, aby zaobserwować sygnał swobodnej precesji. Gliceryna posiada krótki czas relaksacji  $T_1$ , w związku z czym jest dobrą próbką do wykonywania szybkich korekt ustawień – wymagany czas repetycji TR rzędu 500ms.
4. Sterując częstością nadajnika  $\Delta f_0$  zaobserwować oscylacje sygnału FID oraz ustawić rezonans (brak oscylacji w sygnale swobodnej precesji). Ewentualnie skorygować fazę. Zanotować ustawienia rezonansu (wartości  $f_0$  i  $\Delta f_0$ ).
5. Ustawić *Transmitter>Attenuator main=0*. Ustawić wskaźnik pomiaru poza czas martwy ( $>20\mu\text{s}$ ). Zaobserwować i zanotować wartości amplitudy sygnału, zmieniając czas trwania impulsu od  $0.2\mu\text{s}$  do  $20\mu\text{s}$ , co  $0.2\mu\text{s}$ . Wykonać wykres zależności amplitudy FID od czasu trwania impulsu i na tej podstawie wyznaczyć długość trwania impulsów  $\pi/2$  i  $\pi$ .
6. Ustawić długość impulsu  $\pi/2$ , ustawić pionowy wskaźnik w pobliżu maksimum mierzonego

sygnału (poza czasem martwym) i zmieniając przesunięcie fazowe odbiornika co  $2^\circ$  od  $0^\circ$  do  $258^\circ$ , obserwować i zapisać amplitudę sygnału FID. Wykonać wykres zależności amplitudy FID od przesunięcia fazowego i określić optymalne ustawienie przesunięcia fazowego.

7. Włączyć dwa aktywne kanały Q i I. Ustawić optymalne parametry odbioru (fazę i czas trwania impulsu  $\pi/2$ ) i zaobserwować sygnał swobodnej precesji (oscylacje sygnału). Zanotuj czas sygnału FID ( $T_{FID}$ ) pamiętając o czasie opóźnienia odbiornika ( $20\mu s$ ) oraz wyznacz szerokość pików rezonansowego ( $LW$ ), korzystając z transformaty Fouriera ( $FT$  na karcie *Processing*). Porównać czas trwania sygnału FID oraz szerokość pików rezonansowego dla próbki ciekłej (**distilled water**,  $TR=20s$ ) i stałej (**acrylic**,  $TR=500ms$ ).
8. Wczytać sekwencję dwóch impulsów ('2P\_X\_D'). Ustawić wyzwalenie po pierwszym impulsie (opcja  $P1$  w polu *Trig*) i odbiór wyłącznie w pierwszym kanale (*Channel I*) odbiornika. Wprowadzić wyznaczone w pkt A5 czasy impulsów  $\pi/2$  i  $\pi$ .
9. Zoptymalizować ustawienia odbiornika (*Gain*, *Dwell time*) oraz czas pomiędzy impulsami tak, by równocześnie zaobserwować sygnał swobodnej precesji i echo spinowe dla **gliceryny**.
10. Ustawić wyzwalenie po drugim impulsie (opcja  $P2$  w polu *Trig*). Zmieniając czas pomiędzy impulsami  $P1$  i  $P2$  zaobserwować zmianę amplitudy echa spinowego.

#### B) Przesunięcie chemiczne

1. Ponownie wczytać sekwencję pojedynczego impulsu ('1P\_X'), włączyć drugi kanał detekcji (*Channel Q*) oraz w razie konieczności skorygować suwakami (*DC level*) poziom DC w obu kanałach tak, by wynosił on zero na końcu mierzonego zakresu.
2. Dla **gliceryny**, ustawić częstotliwość nośną nadajnika ( $\Delta f_0=0Hz$ ) i zaobserwować oscylacje w sygnale FID, a następnie przełączyć program w tryb *Acquisition* i zebrać 5-10 akumulacji. Widma zapisać do plików. Przełączyć program w tryb *Processing*.
3. Wczytać zapamiętany plik i przeprowadzić transformację Fouriera (przycisk  $FT$ ), wprowadzić korekcję fazy (przyciski  $P0$ ) tak, aby uzyskać symetryczny pik rezonansowy. Odczytać i zanotować wartość częstotliwości rezonansowej ( $PP$ ) oraz szerokość spektralną rezonansu ( $LW$ ). Obliczyć przesunięcie chemiczne w PPM wiedząc, że częstotliwość nośna spektrometru ( $\Delta f_0=0Hz$ ) odpowiada częstotliwości rezonansowej tetrafluorosilanu. Wyniki zapisać w opracowaniu i porównać z danymi tablicowymi.
4. W oparciu o szerokość połówkową pików rezonansowych ( $LW$ ) różnych substancji, obliczyć czas relaksacji  $T_2^*$ . Wynik zapisać i porównać z szerokością sygnału swobodnej precesji i echa spinowego.

#### C) Pomiar stosunku sygnału do szumu SNR

1. Dostroić spektrometr do warunku rezonansu dla **gliceryny**, przy  $TR=500ms$ .
2. Zmienić próbkę na **delrin**. Ustawić  $Dwell\ time = 0.4\mu s$  i  $NOP = 512$ . Ustawić  $Gain$  i  $Phase\ shift$ , aby uzyskać dobry sygnał z dużym szumem, skompensować poziom sygnału (*DC level*).
3. Włączyć tryb *Acquisition*, zebrać i zapisać do osobnych plików sygnały FID przy liczbie akumulacji  $N=1,2,4,8,16,32,64,128$ .
4. Na karcie *Processing* wyeksportować każdy z zapisanych plików do formatu \*.txt do późniejszego opracowania.
5. Opracowanie danych polega na wczytaniu każdego pliku z danymi, odczytaniu wartości amplitudy FID oraz 15-20 wartości ( $A_i$ ) z „ogona” sygnału, reprezentującego szum. Wykonać wykresy  $SNR(N)$  oraz  $SNR^2(N)$ . Szum obliczyć ze wzoru:

$$SZUM = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n A_i^2}{n}}$$

## D) Pomiar czasu relaksacji $T_1$ różnych substancji.

### 1. Metoda inversion recovery

- a. Umieścić próbkę **gliceryny** w spektrometrze NMR. Sprawdzić i ewentualnie skorygować ustawienia spektrometru tak, aby warunek rezonansu był spełniony (brak oscylacji sygnału FID). Przełączyć program na tryb działania *Mode/Relaxometry* i wczytać sekwencję '2P\_X\_VD'. Ustawić odpowiedni czas trwania impulsów (pierwszy impuls  $\pi$ , drugi  $\pi/2$ ) oraz czas pomiędzy impulsami 5ms, a następnie **ustawić wyzwalenie po drugim impulsie** (*Programmer>Trig P1 → P2*). Ustawić czas repetycji 1ms i zaobserwować brak sygnału FID po pierwszym impulsie (ewentualny sygnał resztkowy pochodzi z niedokładnego ustawienia czasu  $\pi$ ) oraz odwrócony sygnał FID po drugim impulsie.
- b. Przełączyć program w tryb *Acquisition* i wybrać odpowiednią sekwencję czasów opóźnienia między impulsami (plik *Experiment/VTD*). Wykonać pomiar uśredniając 2-5 akumulacji.
- c. Zapisać wyniki i przełączyć program w tryb *Processing*. Wczytać uprzednio zapisany plik z danymi, zaznaczyć markerem pozycję w pobliżu maksimum sygnału IR.
- d. Wyznaczyć zależność amplitudy od czasu opóźnienia między impulsami (*Extract*) i wyeksportować wyniki do pliku tekstowego.
- e. Pomiary powtórzyć dla: **distilled water, water doped with CuSO<sub>4</sub>, rubber**. Dla każdej próbki należy odpowiednio ustawić wzmocnienie odbiornika (*Gain*), czas repetycji *TR* oraz plik z tabelą czasów pomiędzy impulsami, w zależności od oczekiwanego czasu relaksacji.
- f. Wykonać dopasowanie prostej do punktów pomiarowych według odpowiedniego wzoru i na tej podstawie wyznaczyć czas relaksacji i jego niepewność.

### 2. Metoda saturation recovery

- a. Umieścić próbkę **gliceryny** w spektrometrze NMR. Sprawdzić i ewentualnie skorygować ustawienia spektrometru tak, aby warunek rezonansu był spełniony (brak oscylacji sygnału FID). Włożyć próbkę **distilled water** i przełączyć program na tryb działania *Mode/Relaxometry* i wczytać sekwencję Saturation Recovery 'Sat'. Ustawić odpowiedni czas trwania impulsów ( $\pi/2$ ) oraz długi czas pomiędzy impulsami  $VTD=32s$ , a następnie ustawić takie wzmocnienie odbiornika (*Receiver Gain*), aby zaobserwować cały, nieprzycięty sygnał, w razie potrzeby skorygować *DC level*. Następnie Uustawić bardzo krótki czas między impulsami 100ms i zaobserwować brak sygnału – prosta linię, wynikającą z saturacji sygnału FID.
- b. Przełączyć program w tryb *Acquisition* i wybrać odpowiednią sekwencję czasów opóźnienia między impulsami (plik *Experiment/VTD, T1\_dist\_water.ttb*). Wykonać pomiar z 4 uśrednieniami.
- c. Zapisać wyniki i przełączyć program w tryb *Processing*. Wczytać uprzednio zapisany plik z danymi, ustawić marker w pozycji poza czasem martwym odbiornika.
- d. Wyznaczyć zależność amplitudy od czasu opóźnienia między impulsami (*Extract*) i wyeksportować wyniki do pliku tekstowego.
- e. Pomiary powtórzyć dla: **gliceryny, water doped with CuSO<sub>4</sub>, rubber**. Dla każdej próbki należy odpowiednio ustawić wzmocnienie odbiornika (*Gain*), czas repetycji *TR* oraz plik z tabelą czasów pomiędzy impulsami, w zależności od oczekiwanego czasu relaksacji.

### 3. Metoda stimulated echo

- a. Umieścić próbkę **gliceryny** w spektrometrze NMR. Sprawdzić i ewentualnie skorygować ustawienia spektrometru tak, aby warunek rezonansu był spełniony (brak oscylacji sygnału FID). Włożyć próbkę **water doper with CuSO<sub>4</sub>** i przełączyć program na tryb działania *Mode/Spectroscopy* i wczytać sekwencję '3P\_X\_D'. **Ustawić wyzwalenie po trzecim impulsie** (*Programmer>Trig P1 → P3*).
- b. Ustawić kursor na środku stymulowanego echa oraz ustawić czas pomiędzy pierwszym i drugim impulsem równy 10ms.
- c. Ustawić czas  $T_D$  między drugim i trzecim impulsem równy 25ms i zapisać odczytaną

amplitudę sygnału echa stymulowanego.

- d. Mierzyć amplitudę sygnału echa stymulowanego  $A$  w funkcji rosnącego czasu  $T_D$  do momentu kiedy stymulowane echo stanie się nierozróżnialne od szumu.
- e. Uzyskane wyniki przedstawić w formie wykresu, wykonując analizę regresji  $\ln|A|$  w funkcji czasu opóźnienia  $T_D$ . Na tej podstawie wyznaczyć czas relaksacji.

E) Pomiar czasu relaksacji  $T_2$  różnych substancji.

### 1. Metoda Carra-Purcella

- a. Jeżeli jest to konieczne, dostroić spektrometr przy pomocy sekwencji pojedynczego impulsu (brak oscylacji sygnału FID), korzystając z próbki **gliceryny**.
- b. Przełączyć program na tryb działania *Mode/Relaxometry* i wczytać sekwencję 'CP25'.
- c. Ustawić odpowiednie czasy trwania impulsów  $\pi$  oraz  $\pi/2$  tak, aby zaobserwować kilka sygnałów echa.
- d. Przełączyć program w tryb *Acquisition* i uruchomić pomiar przy co najmniej 16 uśrednieniach.
- e. Zapisać wyniki i przełączyć program w tryb *Processing*. Wczytać plik z danymi, zaznaczyć markerem pozycję ostatniego widocznego sygnału echa. Wykonać ekstrakcję pozycji echa i wpisać liczbę widocznych ech.
- f. Wykonać przetworzenie danych celem obliczenia czasu relaksacji, korzystając z metody CP na karcie *Processing*.
- g. Pomiar powtórzyć dla: **distilled water, water doped with CuSO<sub>4</sub>, rubber**. Dla każdej próbki należy odpowiednio ustawić wzmocnienie odbiornika (*Gain*), czas repetycji *TR* w zależności od oczekiwanego czasu relaksacji.

### 2. Metoda Carra-Purcella-Meibooma-Gilla

- a. Jeżeli jest to konieczne, dostroić spektrometr przy pomocy sekwencji pojedynczego impulsu (brak oscylacji sygnału FID), korzystając z próbki **gliceryny**.
- b. Przełączyć program na tryb działania *Mode/Relaxometry* i wczytać sekwencję 'CPMG25'.
- c. Ustawić odpowiednie czasy trwania impulsów  $\pi$  oraz  $\pi/2$ . Ustawić odpowiedni czas pomiędzy impulsami tak, aby kolejne sygnały echa nie zachodziły na siebie.
- d. Ustawić *Receiver Gain* tak, aby uzyskać mocne, nieucięte sygnały. Ustawić odpowiednio czas *Dwell Time* aby zaobserwować na wyświetlaczu wszystkie 25 ech.
- e. Przełączyć program w tryb *Acquisition* i uruchomić pomiar przy co najmniej 16 uśrednieniach.
- f. Zapisać wyniki i przełączyć program w tryb *Processing*. Wczytać plik z danymi, zaznaczyć markerem pozycję ostatniego sygnału echa. Wykonać ekstrakcję pozycji ech.
- g. Wykonać przetworzenie danych celem obliczenia czasu relaksacji, korzystając z metody CPMG na karcie *Processing*.
- h. Pomiar powtórzyć dla: **distilled water, water doped with CuSO<sub>4</sub>, rubber**. Dla każdej próbki należy odpowiednio ustawić wzmocnienie odbiornika (*Gain*), czas repetycji *TR* w zależności od oczekiwanego czasu relaksacji.

### 3. Metoda spin echo

- a. W razie konieczności należy dostroić spektrometr do rezonansu (brak oscylacji sygnału FID), następnie przełączyć program na tryb działania *Mode/Relaxometry* i wczytać sekwencję '2P\_X\_VD'. Ustawić wcześniej wyznaczone, optymalne długości impulsów  $\pi$  oraz  $\pi/2$  i minimalny czas pomiędzy echami, obserwując silny sygnał echa.
- b. Ustawić **wyzwalanie po drugim impulsie** (*Programmer>Trig P1 → P2*).
- c. Ustawić kursor pomiarowy na środku echa i zapisać czas pomiędzy impulsami  $T_D$  oraz amplitudę sygnału  $A$ .
- d. Przeprowadzić pomiar zależności amplitudy  $A$  od długości czasu pomiędzy impulsami  $T_D$ , w razie konieczności zmieniając parametr *Dwell Time*, jeżeli echo wyjdzie poza zakres skali czasowej.

- e. Zapisać wyniki dla około 16-25 punktów pomiarowych, w zakresie między minimalnym czasem  $T_D$ , oraz maksymalnym, przy którym echo staje się nierozróżnialne od szumów. Pomiary przeprowadzić dla co najmniej **16 uśrednień**.
- f. Na podstawie zaniku amplitudy echa obliczyć czas relaksacji  $T_2$ .

#### **4. Opracowanie wyników**

Opracowanie wyników polega na wykonaniu poleceń określonych przez Prowadzącego i przeprowadzeniu analizy zgodnie ze wskazówkami zamieszczonymi w szczegółowej instrukcji wykonania ćwiczenia.