Spektroskopia i relaksacja NMR

I. Cel ćwiczenia

Celem ćwiczenia jest zapoznanie się z impulsową metodą spektroskopii magnetycznego rezonansu jądrowego i wyznaczenie czasów relaksacji protonów dla różnych próbek biologicznych.

II. Program ćwiczenia

1. Przygotowanie próbek biologicznych do zbadania metodą impulsową NMR.
2. Zapoznanie się z obsługą impulsowego spektrometru Bruker Avance III, 300.
3. Dobór właściwych parametrów pomiarowych w jednoimpulsowej metodzie detekcji.
4. Rejestracja sygnałów swobodnej precesji dla danych próbek.
5. Pomiary czasów relaksacji wybranych próbek przy użyciu różnych sekwencji impulsów.

III. Aparatura

1. Impulsowy spektrometr magnetycznego rezonansu jądrowego Bruker Avance III, 300.
2. Komputer z oprogramowaniem spektrometru.

IV. Opracowanie wyników

1. Załączyć obrazy zarejestrowanych sygnałów swobodnej precesji w rezonansie oraz wszystkich innych zarejestrowanych sygnałów.
2. Wyznaczyć czasy relaksacji z zarejestrowanych w tym celu sygnałów.

V. Tematy do kolokwium

1. Podstawy zjawiska MRJ – na czym to zjawisko polega, jakie próbki możemy przy jego pomocy badać.
2. Moment pędu a moment magnetyczny. Spin jądrowy, moment magnetyczny jąder atomowych.
3. Wektor magnetyzacji i jego ruch w zewnętrzym polu magnetycznym.
4. Zjawisko relaksacji jądrowej i jego przyczyny. Równania Blocha.
5. Metody impulsowe MRJ. Impuls $\pi/2$, impuls π. Sygnał zaniku swobodnej precesji, echo spinowe. Sposoby wyznaczania czasów relaksacji poprzecznej, podłużnej.

VI. Literatura

1. R. Silverstein, F. Webster, D. Kiemle, "Spektroskopowe metody identyfikacji związków organicznych", Wydawnictwo naukowe PWN, 2008 (rozdział III).

2. J. Stankowski, W. Hilczer, Pierwszy krok ku radiospektroskopii rezonansów magnetycznych, OWN, Poznań 1994**. Nie trzeba czytać całości (całość liczy 80 stron). Wystarczy do strony 40.**

3. https://www.cis.rit.edu/htbooks/nmr/inside.htm (rozdziały 1,2,3 są najbardziej istotne)

VII. Załączniki

1. J. Stankowski, W. Hilczer, Pierwszy krok ku radiospektroskopii rezonansów magnetycznych, OWN, Poznań 1994**.**

Jan Stankowski Wojciech Hilczer

PIERWSZY KROK KU RADIOSPEKTROSKOPII REZONANSÓW MAGNETYCZNYCH

OWN
Ośrodek Wydawnictw Naukowych
Poznań 1994

Spis treści

Wstęp 7

I Czym jest rezonans magnetyczny 9
- I.1. Bąk symetryczny w polu sił zewnętrznych 9
- I.2. Zjawisko rezonansu magnetycznego 11
- I.3. Równanie Blocha 12
- I.4. Obserwacja rezonansu metodą fali ciągłej 16
- I.5. Echo spinowe 19
- I.6. Równoważność reprezentacji częstotliwościowej i czasowej 23
- I.7. Rezonans magnetyczny w obrazie kwantowym 24

II Jądrowy rezonans magnetyczny 27
- II.1. Metody detekcji jądrowego rezonansu magnetycznego 28
- II.2. Pomiar przesunięcia chemicznego 30
- II.3. Czasy relaksacji T_1 i T_2 33
- II.4. Czasy relaksacji w układzie rotującym 40
- II.5. Metody zwiększania zdolności rozdzielczej 46
- II.6. Spektroskopia dwuwymiarowa 48
- II.7. Pomiar pola magnetycznego metodą NMR 50
- II.8. Tomografia NMR 51

III Elektronowy rezonans paramagnetyczny 54
- III.1. Współczynnik rozszczepienia spektroskopowego 56
- III.2. Rozszczepienie w polu zerowym 58
- III.3. Struktura nadsubtelna 63
- III.4. Szerokość linii rezonansowej 68
- III.5. Badanie czasów relaksacji spinu elektronowego 70
- III.6. Modulacja obwiedni echa spinowego 71

Zakończenie 75
- Dodatek A. Rozwiązanie równań Blocha 76
- Dodatek B. Temperatura spinowa 79

Literatura 81

Wstęp

Historia magnetycznych rezonansów spinowych rozpoczęła się od odkrycia elektronowego rezonansu spinowego przez Eugeniusza Konstantynowicza Zawojskiego w 1944 roku oraz od wspaniałych prac Feliksa Blocha i Edwarda M. Purcella, opisujących jądrowy rezonans spinowy. Ma ona także swego tragicznego bohatera, któremu przez dwadzieścia lat, pomimo prób, nie było dane zaobserwować absorpcji rezonansowej. Cornelius Gorter, bo o nim tu mowa, tak opisuje swoje bezskuteczne poszukiwania: „De Haas ofiarował nam gościnę w laboratorium Kamerlingha-Onnesa, gdzie Casimir dodawał nam otuchy, udzielał cennych rad. Zmieniano powoli pole, stałe poszukując spodziewanej szybkiej zmiany częstotliwości oscylacji. Szukano rezonansu ^{19}F we fluorku potasu KF oraz ^{7}Li w LiCl, lecz bez powodzenia." Badania prowadzono w najniższych temperaturach, co było, jak dzisiaj wiemy, okolicznością nie sprzyjającą badaczom, gdyż po jednokrotnym przejściu przez rezonans występowało nasycenie. Sprawiało to, że powtórne przejście przez rezonans nie powodowało reakcji obwodu rezonansowego. Również elektronowy rezonans spinowy nie został odkryty w Lejdzie, a Gorter pisze, że „wyniki" o których wzmiankował w swojej pracy doktorskiej były „znowu negatywne lub mniej lub więcej niepewne". Elektronowy rezonans spinowy po odkryciu przez Zawojskiego, był intensywnie badany w Clarendon Laboratory w Oksfordzie, gdzie poznano wiele jego właściwości.

Dzisiaj rezonanse magnetyczne stanowią efektywne narzędzie badań. Nie ma poważnego laboratorium fizycznego czy chemicznego, w którym nie byłoby spektrometru NMR czy EPR. Międzynarodowe organizacje AMPERE i ISMAR oraz Międzynarodowe Towarzystwo EPR i Grupa Rezonansu Kwadrupolowego wyraźnie pokazują, że wiedza o rezonansach magnetycznych nadal intensywnie się rozwija. Zastosowania metod wykorzystujących rezonanse magnetyczne zataczają coraz szersze kręgi, o czym świadczy na przykład tomografia NMR czy datowanie znalezisk archeologicznych metodą EPR.

Rozdział I
Czym jest rezonans magnetyczny

I.1. Bąk symetryczny w polu sił zewnętrznych

Przygodę z rezonansami magnetycznymi można rozpocząć od znanego z dzieciństwa bąka. Pamiętamy, że gdy wprawiliśmy bąk w ruch obrotowy, a jego oś obrotu była odchylona od pionu, bąk wykonywał ruch precesyjny, to znaczy oś obrotu poruszała się po pobocznicy stożka z pewną częstością kołową. Fakt ten, radujący nas w dzieciństwie, będzie teraz punktem wyjścia do zrozumienia zjawisk związanych z „bąkami" wielokrotnie mniejszymi i choć taki opis jest jedynie przybliżony, jego wartość poznawcza jest na tyle duża, że warto go przytoczyć.

Pozostańmy jeszcze przez chwilę w świecie makroskopowym i zastanówmy się, od czego zależy częstość precesji bąka symetrycznego. Nasz bąk, z punktu widzenia mechaniki, jest bryłą sztywną. Ogólne równanie ruchu obrotowego bryły sztywnej ma postać:

$$\mathbf{S} = \frac{d\mathbf{J}}{dt}, \tag{I.1}$$

gdzie **J** oznacza moment pędu bryły, a **S** jest momentem siły. Równanie to pokazuje, że moment siły działający w czasie dt może zmienić moment pędu bryły o $d\mathbf{J}$. Moment siły jest iloczynem wektorowym siły **F** i ramienia działania **r**:

$$\mathbf{S} = \mathbf{r} \times \mathbf{F}. \tag{I.2}$$

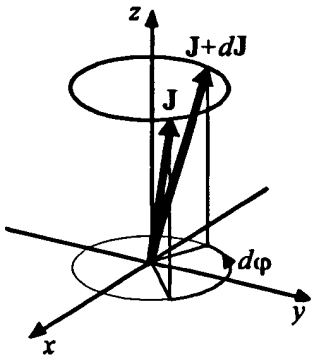
Dla bąka działającą siłą jest siła grawitacji $\mathbf{F}=m\,\mathbf{g}$, ale powyższe równania są zupełnie ogólne. UWAGA: w naszych rozważaniach przyjmujemy, że kierunek wektora momentu pędu **J** pokrywa się z osią obrotu. To założenie, choć nie zawsze prawdziwe, istotnie ułatwia obliczenia i oznacza, że zaniedbujemy tzw. nutację osi symetrii bąka. Moment siły **S** o wartości $S=rF\sin\theta$ będzie powodował zmianę wektora **J**, zmieniając tylko jego kierunek, co wywołuje jego ruch precesyjny po pobocznicy stożka o kącie rozwarcia 2θ. Wartość momentu pędu (długość wektora **J**) pozostanie bez zmian. Po upływie czasu dt wektor zmieni się o $d\mathbf{J}=\mathbf{S}dt$ co jest pokazane na rysunku I.1. Prędkość kątowa ω, z jaką będzie się to odbywało, wynosi $\omega=d\varphi/dt$. Z kolei można obliczyć, że przyrost kąta ($d\varphi$) jest w przybliżeniu równy $d\varphi=dJ/J\sin\theta$, co prowadzi do następującego wzoru na częstość precesji:

$$\omega = \frac{dJ}{dt}\frac{1}{J\sin\theta} = \frac{S}{J\sin\theta}, \tag{I.3}$$

a po uwzględnieniu wartości momentu siły:

$$\omega = \frac{rF}{J} . \tag{I.4}$$

Częstość precesji jest wprost proporcjonalna do wielkości działającej siły i odwrotnie proporcjonalna do wartości momentu pędu. Warto zwrócić uwagę, że **częstość precesji jest niezależna od kąta θ**, a więc kąta, pod jakim jest nachylona oś obrotu do kierunku działania siły.



Rys. I.1 Precesja bąka symetrycznego w polu sił zewnętrznych

Przejdźmy teraz od układu mechanicznego do układu magnetycznego. Aby przejście to uczynić łatwiejszym, wyposażmy bąka w moment magnetyczny μ równoległy do momentu pędu, zmniejszmy wymiary bąka i umieśćmy go w polu magnetycznym o indukcji **B**. Związek między momentem pędu a momentem magnetycznym zapiszemy jako:

$$\mu = \gamma \mathbf{J} . \tag{I.5}$$

Przez analogię do równania (I.1) moment siły działający na moment magnetyczny opisywany jest równaniem:

$$\mathbf{S} = \mu \times \mathbf{B} , \tag{I.6}$$

a podstawiając wartość $S=\mu B\sin\theta$ do równania (I.3), otrzymamy wzór na częstość precesji w takim układzie:

$$\omega = \frac{\mu B}{J} . \tag{I.7}$$

Uzyskana częstość precesji bąka związanego z momentem magnetycznym również nie zależy od kąta θ. Prawidłowość tę odkrył sir Joseph Larmor i dlatego częstość precesji nazywa się częstością Larmora. Jest ona częstością precesji wszelkich obiektów niosących moment pędu **J**, obdarzonych momentem magnetycznym μ i umieszczonych w polu magnetycznym **B**. Częstość Larmora jest proporcjonalna do indukcji pola magnetycznego **B**.

I.2. Zjawisko rezonansu magnetycznego

Umieśćmy obiekt o momencie pędu **J** i związanym z nim momencie magnetycznym μ w polu magnetycznym, $\mathbf{B}_0$, stałym w czasie. Nasze obliczenia prowadzić będziemy w układzie współrzędnych prostokątnych wybranym tak, aby oś *z* pokrywała się z kierunkiem pola $\mathbf{B}_0$. Z poprzedniego podrozdziału wiemy, że moment magnetyczny będzie wykonywał precesję wokół kierunku wektora $\mathbf{B}_0$ z częstotliwością $\omega_0=\gamma B_0$. Aby uprościć rozważania i ułatwić zrozumienie zjawiska wprowadza się zwykle drugi układ współrzędnych prostokątnych, którego oś *z* jest także równoległa do $\mathbf{B}_0$, a który wiruje wokół tej osi z pewną częstością kołową ω, równą częstości ruchu obserwatora ruchomego ω_{obs}. W układzie znajdującym się w spoczynku równanie ruchu wektora momentu magnetycznego ma postać:

$$\frac{d\mu}{dt} = \gamma\mu\times\mathbf{B}_0 \,. \tag{I.8}$$

Równanie to jest równaniem ruchu wektora momentu magnetycznego. Transformując to równanie do układu wirującego otrzymujemy:

$$\frac{d\mu}{dt} = \gamma\mu\times\left(\mathbf{B}_0+\frac{\omega}{\gamma}\right). \tag{I.9}$$

Zwróćmy uwagę na podobieństwo równań (I.8) i (I.9). Możemy powiedzieć, że w układzie wirującym moment magnetyczny oddziałuje z pewnym polem efektywnym $\mathbf{B}_{ef}=\mathbf{B}_0+\omega/\gamma$ i precesuje wokół kierunku tego właśnie pola. Jeżeli w układzie wirującym, pole efektywne będzie równe zeru, to moment magnetyczny pozostawać będzie w poczynku w stosunku do obserwatora ruchomego. Nastąpi to gdy:

$$\mathbf{B}_0 = -\frac{\omega}{\gamma}\,, \tag{I.10}$$

to znaczy, gdy ω będzie częstością precesji Larmora:

$$\omega_0 = -\gamma B_0 \,. \tag{I.11}$$

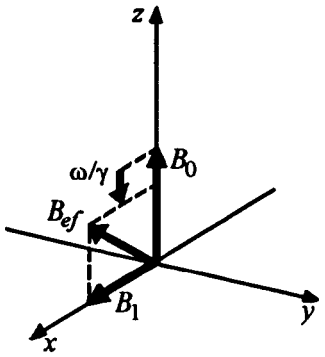
Znak „−" ma znaczenie jedynie dla określenia kierunku wirowania układu, musi on bowiem wirować w tym samym kierunku, co moment magnetyczny.

Przychodzi teraz pora na „włączenie" drugiego pola magnetycznego, o indukcji oznaczonej $\mathbf{B}_1$. W odróżnieniu od pola $\mathbf{B}_0$, pole to zmienia się w czasie, mianowicie wiruje z częstością ω taką, że dla obserwatora w układzie rotującym jest ono niezmienne. Pole to jest na ogół polem magnetycznym fali elektromagnetycznej o wysokiej częstości i szczegółowo o jego wytwarzaniu będziemy mówić w

dalszych częściach. Na razie jest dla nas ważne, że wartość indukcji pola $\mathbf{B}_1$ jest dużo mniejsza od wartości indukcji pola $\mathbf{B}_0$, a ich kierunki są prostopadłe. Równanie ruchu (I.9) należy zatem uzupełnić o nowo wprowadzone pole:

$$\frac{d\boldsymbol{\mu}}{dt} = \gamma\boldsymbol{\mu} \times \left(\mathbf{B}_0 + \frac{\boldsymbol{\omega}}{\gamma} + \mathbf{B}_1\right). \qquad \text{(I.12)}$$

Pole efektywne, widziane przez moment magnetyczny w układzie wirującym jest także powiększone o pole $\mathbf{B}_1$, co prezentuje rysunek I.2. Jeżeli częstość wirowania układu jest równa częstości Larmora ($\omega = \omega_0$), wtedy **jedynym** polem widzianym przez moment magnetyczny będzie pole $\mathbf{B}_1$.W konsekwencji moment magnetyczny będzie precesował wokół kierunku pola $\mathbf{B}_1$ z częstością $\omega_1 = \gamma B_1$. Częstość ω_1 jest dużo mniejsza od ω_0 ze względu na to, że pole $\mathbf{B}_1$ jest dużo mniejsze od $\mathbf{B}_0$. Tak więc, za pomocą małego, zmiennego pola magnetycznego możemy zmienić orientację, względem $\mathbf{B}_0$, momentu magnetycznego precesującego w tym dużo silniejszym polu, pod warunkiem, że pole zmienne $\mathbf{B}_1$ jest w rezonansie z precesującym momentem magnetycznym.



Rys. I.2. Efektywne pole magnetyczne w układzie wirującym

Zrozumienie kinematyki ruchu wektora momentu magnetycznego w układzie wirującym pod działaniem pola zmiennego w czasie jest kluczem do zrozumienia metod impulsowych magnetycznego rezonansu elektronowego i jądrowego.

I.3. Równania Blocha

Dotychczas braliśmy pod uwagę pojedynczy moment magnetyczny μ. Moment ten, w przypadku rezonansów magnetycznych, jest związany ze spinem jądrowym lub spinem niesparowanego elektronu. Używając w dalszym ciągu terminu spin, będziemy mieli na myśli moment magnetyczny związany ze spinowym momentem pędu (jądra lub elektronu). Dla opisu namagnesowania całej próbki musimy zastosować nową wielkość zwaną magnetyzacją M. Jest ona sumą wszystkich spinowych momentów magnetycznych (jądrowych czy elektronowych) zawartych w jednostce objętości substancji. Załóżmy, że w takiej objętości znajduje się N momentów magnetycznych. Chcąc napisać równanie ruchu dla magnetyzacji należałoby pomnożyć równanie (I.11) obustronnie przez N. Z drugiej strony, po

przyłożeniu do próbki pola $\mathbf{B}_0$, makroskopowy moment nie wykonuje precesji, lecz ustawia się zgodnie z kierunkiem pola. Zastanówmy się skąd wynika ta pozorna sprzeczność. Traktując precesujący wektor μ klasycznie, można go rozłożyć na składowe μ_x, μ_y, μ_z; składowe μ_x i μ_y wirują w płaszczyźnie xy natomiast składowa μ_z pozostaje w spoczynku. Jeżeli weźmiemy pod uwagę N wektorów μ, wtedy stwierdzimy, że w każdej chwili składowe μ_x i μ_y, rozłożone chaotycznie, kompensują się wzajemnie i w efekcie wypadkowe namagnesowanie w płaszczyźnie xy jest równe zeru. Inaczej mówiąc, zerowanie się składowych wynika z braku koherencji w ruchu precesyjnym wektorów μ.

Inaczej jest ze składowymi μ_z: są one ustawione równolegle do kierunku pola i składają się na wypadkowy wektor magnetyzacji. Reasumując, po włączeniu pola $\mathbf{B}_0$ magnetyzacja próbki M ma składowe $M_x=0, M_y=0, M_z=0$. Przez M_0 oznaczać będziemy magnetyzację w stanie ustalonym (maksymalną wartość). Powstaje pytanie, czy magnetyzacja w kierunku osi z pojawia się natychmiast, czy też proces orientowania się dipoli trwa jakiś czas. Okazuje się, że magnetyzacja wzdłuż osi z osiąga wartość maksymalną po pewnym czasie, a jej ewolucję czasową opisuje równanie różniczkowe:

$$\frac{dM_z}{dt} = -\frac{M_z - M_0}{T_1} . \tag{I.13}$$

Parametr T_1 ma wymiar czasu. Rozwiązanie powyższego równania różniczkowego ma prostą postać:

$$M_z = M_0\left[1-\exp\left(-\frac{t}{T_1}\right)\right] . \tag{I.14}$$

Składowa M_z narasta eksponencjalnie od wartości zero do wartości M_0. Przy przebiegach typu eksponencjalnego określa się zazwyczaj czas charakterystyczny zwany czasem relaksacji, definiowany jako czas po którym wielkość zmienna zmaleje do $1/e$ swojej wartości początkowej, gdzie e jest podstawą logarytmów naturalnych. Analizując zależność czasową magnetyzacji widzimy, że czas T_1 jest czasem relaksacji procesu narastania magnetyzacji wzdłuż kierunku osi z. Jest on nazywany **czasem relaksacji podłużnej**.

Przyrost składowej M_z w czasie jest konsekwencją zwiększania się liczby spinów zorientowanych w kierunku pola $\mathbf{B}_0$. To z kolei prowadzi do zmniejszania się energii układu spinów (moment magnetyczny ma najmniejszą energię, gdy jest

zorientowany w kierunku pola). Ponieważ całą próbkę traktujemy jako układ izolowany, nadmiar energii od układu spinów musi przejąć „reszta" próbki zwana często „siecią". Stąd można powiedzieć, że zależność (I.14) opisuje szybkość transferu energii z układu spinów do sieci. Dlatego czas T_1 bywa nazywany **czasem relaksacji spin-sieć.**

Wiemy już, że przyłożenie oscylującego pola $\mathbf{B}_1$ prostopadłego do $\mathbf{B}_0$, którego częstość jest równa lub bliska częstości Larmora, generuje powstanie składowej poprzecznej magnetyzacji gdyż powoduje koherentną precesję momentów magnetycznych. Składowa poprzeczna, którą można rozłożyć na składowe M_x i M_y nie zanika natychmiast po wyłączeniu pola $\mathbf{B}_1$, lecz maleje zgodnie z równaniem:

$$\frac{dM_{xy}}{dt} = -\frac{M_{xy}}{T_2}, \tag{I.15}$$

którego rozwiązaniem jest funkcja:

$$M_{xy} = M_{0\perp}\exp\left(-\frac{t}{T_2}\right). \tag{I.16}$$

Podobnie, jak w poprzednim przypadku, parametr T_2 (o wymiarze czasu) jest nazywany **czasem relaksacji poprzecznej**, jako że związany jest z magnetyzacją poprzeczną. Czas ten jest czasem charakterystycznym procesu transferu energii wewnątrz układu spinów i z tego powodu jest on nazywany **czasem relaksacji spin-spin.**

W 1938 roku Feliks Bloch zauważył, że oddziaływanie między spinami ma istotny wpływ na ruch precesyjny magnetyzacji. Napisał on słynne równanie, zwane dziś równaniem Blocha, które ma fundamentalne znaczenie w teorii rezonansów magnetycznych. Równanie Blocha jest uzupełnionym o człony relaksacyjne równaniem ruchu magnetyzacji układu spinów:

$$\frac{d\mathbf{M}}{dt} = \gamma(\mathbf{M}\times\mathbf{B}) - \mathbf{i}\frac{M_x}{T_2} - \mathbf{j}\frac{M_y}{T_2} - \mathbf{k}\frac{M_z - M_0}{T_1}. \tag{I.17}$$

W równaniu tym **i, j, k** oznaczają wersory osi x, y, z. Równanie to zostało odgadnięte przez Blocha i jest jednym z podstawowych równań fizyki. Jego jedyną weryfikacją jest zgodność przewidywanych wyników z doświadczeniem. W ogólnej postaci równanie to jest trudne do rozwiązania. Na ogół rozwiązuje się je w stanie ustalonym, który można uzyskać, gdy pole $\mathbf{B}_1$ działa pewien czas wystarczający na

to, aby wytworzył się stan równowagi między ruchem precesyjnym a relaksacyjnym. Oznacza to, że wektor magnetyzacji jest nieruchomy w wirującym układzie współrzędnych. Rozwiązanie równania Blocha w stanie ustalonym weszło do klasyki teorii rezonansów magnetycznych i dlatego warto je prześledzić. Aby nie zakłócać toku lektury odsyłamy zainteresowanych do Dodatku A. Po rozwiązaniu równania otrzymuje się wzory na składowe magnetyzacji w postaci:

$$M_x = M_0 \gamma B_1 T_2 \frac{(\omega_0-\omega) T_2 \cos\omega t + \sin\omega t}{1+(\omega_0-\omega)^2 T_2^2 + \gamma^2 B_1^2 T_1 T_2}, \tag{I.18a}$$

$$M_y = M_0 \gamma B_1 T_2 \frac{\cos\omega t - (\omega_0-\omega) T_2 \sin\omega t}{1+(\omega_0-\omega)^2 T_2^2 + \gamma^2 B_1^2 T_1 T_2}, \tag{I.18b}$$

$$M_z = M_0 \frac{1+(\omega_0-\omega)^2 T_2^2}{1+(\omega_0-\omega)^2 T_2^2 + \gamma^2 T_1 T_2}. \tag{I.18c}$$

Pole $\mathbf{B}_1$ ma amplitudę $\mathbf{B}_1 \cos\omega t$. Można z nim związać dynamiczną podatność magnetyczną składającą się z części dyspersyjnej, zgodnej w fazie z polem oscylującym, oznaczanej jako χ' oraz z części absorpcyjnej, przesuniętą w fazie o kąt $\pi/2$, oznaczanej jako χ''. Za pomocą tej dynamicznej podatności składową np. M_x można zapisać jako:

$$M_x = B_1(\chi' \cos\omega t - \chi'' \sin\omega t). \tag{I.19}$$

Obliczając χ' i χ'' oraz wprowadzając statyczną podatność jako $\chi_0 = M_0/B_0$, otrzymujemy:

$$\chi' = \omega_0 \chi_0 T_2 \frac{(\omega_0-\omega) T_2}{1+(\omega_0-\omega)^2 T_2^2 + \gamma^2 B_1^2 T_1 T_2}, \tag{I.20}$$

$$\chi'' = \omega_0 \chi_0 T_2 \frac{1}{1+(\omega_0-\omega)^2 T_2^2 + \gamma^2 B_1^2 T_1 T_2}. \tag{I.21}$$

Dla bardziej przejrzystego zapisu (choć nie jest to jedyny powód, jak przekonamy się w dalszym toku lektury) wprowadźmy wielkość S zdefiniowaną jako:

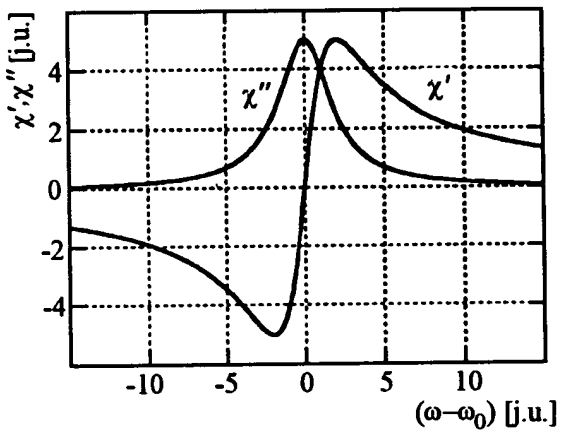
$$S = \frac{1}{1+\gamma^2 B_1^2 T_1 T_2}, \tag{I.22}$$

oraz pomnóżmy licznik i mianownik równań (I.20) i (I.21) przez S. Otrzymamy:

$$\chi' = \omega_0 \chi_0 T_2 \frac{(\omega_0 - \omega) T_2 S}{1 + (\omega_0 - \omega)^2 T_2^2 S}, \tag{I.23}$$

$$\chi'' = \omega_0 \chi_0 T_2 \frac{S}{1 + (\omega_0 - \omega)^2 T_2^2 S}. \tag{I.24}$$

Wykresy funkcji $\chi'(\omega_0-\omega)$ oraz funkcji $\chi''(\omega_0-\omega)$ przedstawia rysunek I.3. Funkcja $\chi''(\omega_0-\omega)$ ma **kształt krzywej Lorentza,** natomiast funkcja $\chi'(\omega_0-\omega)$ ma kształt pochodnej krzywej Lorentza.



Rys. I.3. Funkcja dyspersji χ' i absorpcji χ''

W warunkach rezonansu, a więc kiedy częstość pola wirującego jest równa częstości Larmora czyli $\omega = \omega_0$, składowa dyspersyjna χ' jest równa zeru, natomiast składowa absorpcyjna χ'' osiąga wartość maksymalną równą:

$$\chi''(\omega = \omega_0) = \omega_0 \chi_0 T_2 S. \tag{I.25}$$

Parametrem charakterystycznym dla krzywej Lorentza jest tzw. **szerokość połówkowa,** czyli odległość między punktami, których amplituda jest równa połowie amplitudy maksymalnej. Dla krzywej $\chi''(\omega_0-\omega)$ szerokość ta równa jest:

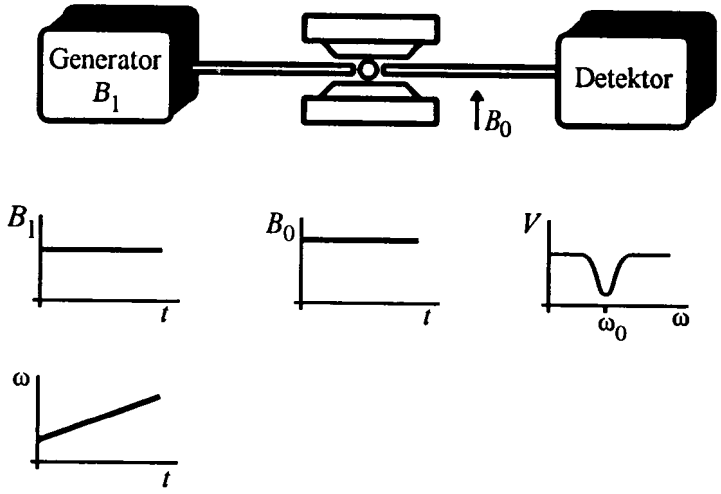
$$\Delta\omega_{1/2} = \frac{1}{T_2\sqrt{S}} = \frac{1}{T_2\sqrt{1 + \gamma^2 B_1^2 T_1 T_2}}. \tag{I.26}$$

I.4. Obserwacja rezonansu metodą fali ciągłej

Mamy już wystarczająco wiele wiadomości aby „zaobserwować" myślowo rezonans magnetyczny. Musimy w tym celu posiadać: magnes wytwarzający pole magnetyczne $\mathbf{B}_0$, źródło pola $\mathbf{B}_1$, czyli źródło fali elektromagnetycznej, które

będziemy mogli płynnie przestrajać oraz detektor wskazujący, czy nasza próbka absorbuje energię. Układ taki przedstawia schematycznie rysunek I.4. Nasz detektor zdolny jest zaobserwować rezonans przez detekcję zmian składowej absorpcji lub dyspersji podatności dynamicznej układu spinów. W praktyce najczęściej wybieramy do obserwacji składową absorpcji, bowiem jest ona wprost związana z absorpcją energii.

Włączamy pole magnetyczne $\mathbf{B}_0$ oraz generator fali; gdy częstość generatora daleka jest od częstości Larmora naszego układu spinów (dla danego pola $\mathbf{B}_0$),



Rys. I.4. Układ do obserwacji rezonansu metodą fali ciągłej z przemiataniem częstotliwości

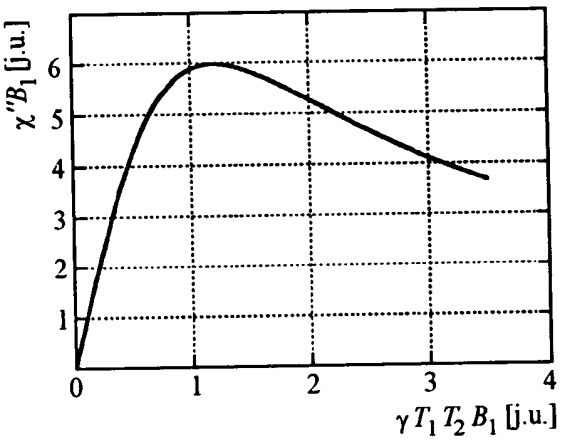
detektor nie wykrywa oczywiście absorpcji. Gdy częstość naszego generatora zbliża się do częstości rezonansowej, detektor obserwuje absorpcję energii. Absorpcja ta osiąga maksimum, gdy $\omega = \omega_0$, a następnie gdy częstość rośnie, absorpcja znowu maleje. Szybkość zmian energii układu momentów magnetycznych, oznaczona dalej jako P, jest równa:

$$P = \omega \chi'' B_1^2 \ . \qquad \text{(I.27)}$$

Ponieważ funkcja $\chi''(\omega_0-\omega)$ jest funkcją Lorentza, przeto taka sama będzie zależność funkcyjna mocy od różnicy $(\omega_0-\omega)$. Maksymalna absorpcja mocy występuje zatem dla $\omega = \omega_0$. W warunkach rezonansu, a więc gdy częstość naszego generatora równa jest częstości Larmora danego układu spinów, moc absorbowana równa jest:

$$P(\omega = \omega_0) = \chi_0 \omega_0^2 T_2 S B_1^2 \ . \qquad \text{(I.28)}$$

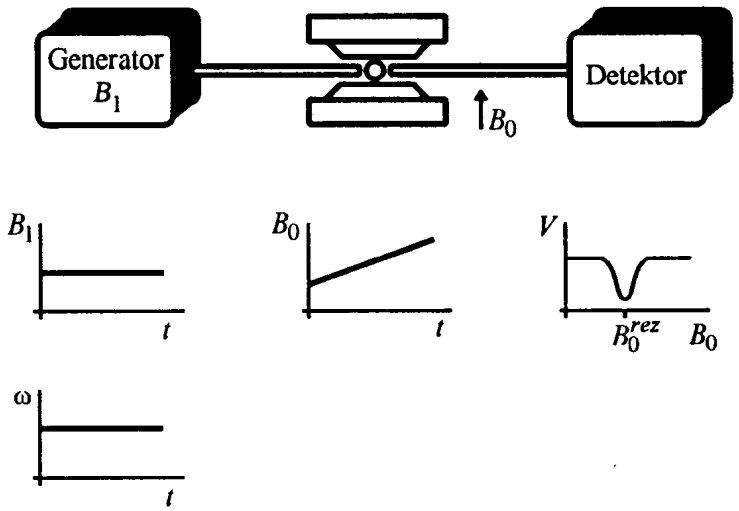
Patrząc na wzór (I.27) dochodzimy do wniosku, że absorbowana moc jest tym większa, im większe jest pole B_1. Wydawać by się mogło, że zwiększanie indukcji tego pola prowadzić będzie do wzrostu sygnału na wyjściu detektora. Nie jest to jednak całkiem prawdziwe. Wraz ze wzrostem pola B_1 sygnał początkowo rośnie, by osiągnąć pewne nasycenie. Wprowadzony w wyrażeniu (I.22) współczynnik S nazywany jest **współczynnikiem nasycenia**. Dla małych wartości pola B_1 jego wartość jest bliska jedności i mówimy wtedy, że pracujemy bez nasycenia. Dla dużych pól, współczynnik ten staje się bliski zeru i odpowiada za spadek amplitudy części absorpcyjnej podatności dynamicznej. Wówczas mówimy, że pracujemy w warunkach nasycenia. Rysunek I.5 przedstawia zależność amplitudy sygnału od indukcji pola B_1. Krzywa ta osiąga maksimum dla pewnej wartości B_1, a dalszy wzrost B_1 powoduje spadek amplitudy sygnału na wyjściu naszego detektora. Ze zjawiskiem nasycenia spotkamy się raz jeszcze przy omawianiu metod pomiaru czasów relaksacji.



Rys. I.5. Zależność amplitudy sygnału od pola B_1

W omawianym doświadczeniu zmieniamy liniowo częstość generatora pola B_1 i widmo rezonansu otrzymujemy jako funkcję częstości. Taki eksperyment nazywamy eksperymentem z przemiataniem częstości. Aby dobrze go wykonać, musimy mieć źródło fali elektromagnetycznej, które możemy przestrajać w szerokim zakresie częstości, z zachowaniem liniowości. Nie dla każdego zakresu częstości jest to możliwe, na przykład dla mikrofal, powszechnie stosowanych w technice elektronowego rezonansu paramagnetycznego, przestrajanie źródła w szerokim zakresie jest bardzo trudne. Możemy wtedy zastosować naświetlanie próbki stałą częstością i zmieniać łatwiej kontrolowalne pole magnetyczne B_0. W tym przypadku widmo otrzymujemy jako funkcję pola B_0, a takie doświadczenie nazywamy eksperymentem z przemiataniem pola. Zestaw eksperymentalny przedstawia rysunek I.6. Zauważmy, że w tym przypadku widmo jest „odwrócone": część wyso-

koczęstotliwościowa odpowiada części niskopolowej i na odwrót, a wynika to wprost z warunku rezonansu. Powyższe metody obserwacji rezonansu magnetycznego nazywane są metodami fali ciągłej (CW - *Continuous Wave*), gdyż próbka cały czas naświetlana jest promieniowaniem elektromagnetycznym. Inną metodą obserwacji są metody impulsowe omówione w dalszej części książki.



Rys. I.6. Zestaw eksperymentalny do obserwacji rezonansu metodą fali ciągłej z przemiataniem pola magnetycznego

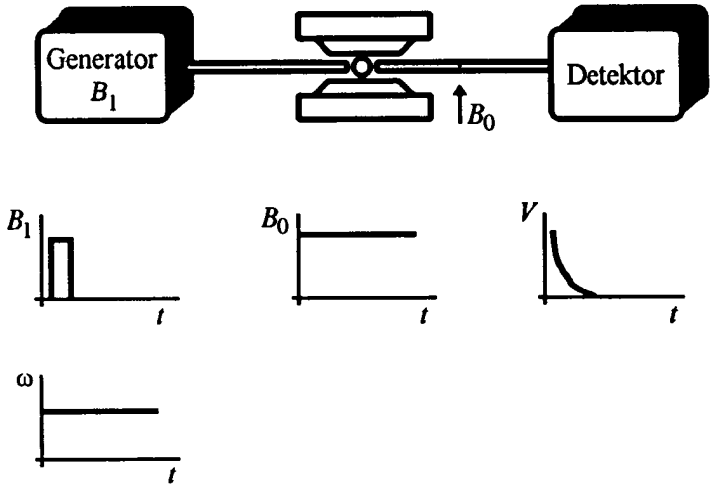
I.5. Echo spinowe

Metody impulsowe mają swój początek w pracach Erwina Hahna z lat pięćdziesiątych. Od tego czasu ich nieustanny rozwój doprowadził do tego, że są obecnie wiodącymi metodami pomiaru jądrowego rezonansu magnetycznego, a ostatnio i rezonansu elektronowego. W tym podrozdziale omówimy powstawanie sygnału swobodnej indukcji oraz echa spinowego, pozostawiając szersze omówienie bardziej wyrafinowanych metod impulsowych dalszej części tej książki.

Podobnie jak w metodzie fali ciągłej, nasz układ pomiarowy musi składać się z magnesu wytwarzającego stałe pole B_0, generatora fali elektromagnetycznej oraz detektora. Różnica polega na tym, że obecnie generator fali elektromagnetyczne musi być wyposażony w możliwość nagłego włączania i wyłączania generacji pola B_1. Rysunek I.7 przedstawia obecną wersję naszego układu.

Po umieszczeniu próbki w polu B_0 jej spiny rozpoczynają niekoherentny ruch precesyjny. Przypomnijmy, że mówimy cały czas o spinach jądrowych lub niesparowanych spinach elektronowych, a właściwie o momentach magnetycznych związanych ze spinowym momentem pędu.

Jak wiemy, jedyną niezerową składową magnetyzacji jest, równoległa do pola B_0, składowa M_z. Włączmy teraz nasz generator (przyłóżmy pole B_1) nastrojony do-



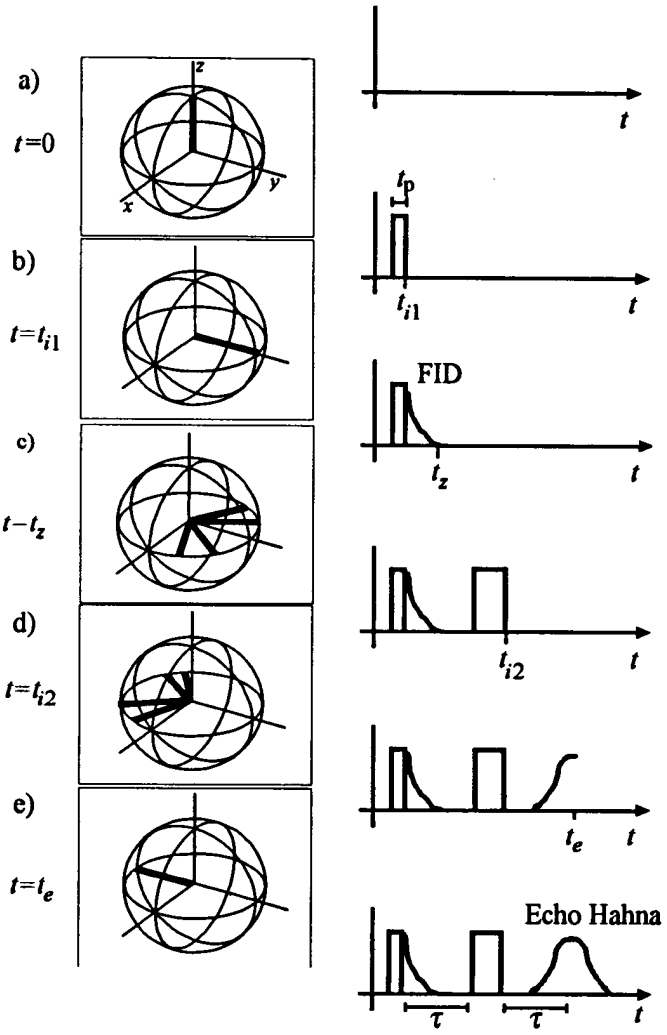
Rys. I.7. Układ do obserwacji rezonansu metodą impulsową

kładnie na częstość Larmora badanego układu spinów. Aby lepiej zaobserwować zjawisko przenieśmy się z obserwacją magnetyzacji do wirującego układu współrzędnych. W zrozumieniu pomocne nam będą „klatki filmu" przedstawione na rysunku I.8. Do poszczególnych „stop-klatek" będziemy się w dalszym ciągu odwoływać. W momencie włączenia pola B_1 (jest ono, przypomnijmy, stałe w układzie wirującym i wyznacza np. oś x tego układu - patrz rysunek I.8a) spiny rozpoczynają precesję wokół pola efektywnego, którym - wobec spełnienia warunku rezonansu - jest pole B_1. Częstość precesji wokół tego pola wynosi $\omega_1 = \gamma B_1$. Jeżeli obserwować będziemy magnetyzację w układzie wirującym, stwierdzimy, że składowa M_z maleje, natomiast pojawia się składowa M_y. Możemy powiedzieć, że magnetyzacja wykonuje obrót wokół osi x układu wirującego (wokół pola B_1) i po pewnym czasie „kładzie" się na osi y (rysunek I.8b). W tym momencie wyłączamy pole B_1. Zastanówmy się, jak długo musi być włączone pole, aby magnetyzacja zachowała się tak, jak to opisaliśmy. Magnetyzacja poruszając się z prędkością ω_1, obraca się w czasie trwania impulsu t_p o kąt $\pi/2$. Czas ten określa równanie:

$$\gamma B_1 t_p = \pi/2 \ . \qquad \text{(I.29)}$$

Impuls trwający taki czas nazywamy impulsem $\pi/2$. Czas trwania impulsu $\pi/2$ nie zawsze jest taki sam. Zależy on od rodzaju substancji (współczynnika γ) i wielkości pola B_1. Aby otrzymać impuls $\pi/2$ dla danego układu, każdorazowo dobieramy wielkość pola B_1 oraz czas trwania impulsu.

Zastanówmy się teraz, co dzieje się w układzie po wyłączeniu pola B_1. Po ustaniu czynnika porządkującego ruch spinów, układ zaczyna powracać do stanu



Rys. I.8. Zachowanie się magnetyzacji w układzie wirującym:
a) magnetyzacja ma kierunek osi z;
b) po impulsie $\pi/2$ magnetyzacja ma kierunek osi y;
c) wskutek rozsypywania się magnetyzacji w wachlarz sygnał zanika (dla przejrzystości rysunku pokazano jedynie cztery wektory, w rzeczywistości wektory elementarne rozłożone są równomiernie na płaszczyźnie xy);
d) układ po impulsie π (pokazane są te same wektory, co na rysunku poprzednim);
e) układ po czasie τ od impulsu π, magnetyzacja indukuje echo spinowe

równowagi. Wskutek oddziaływania między spinami następuje utrata koherencji ruchu spinów i zanik składowej M_y z czasem T_2. Ponadto wskutek oddziaływania układu spinów z resztą próbki (siecią) powoli (z czasem T_1, który na ogół jest dłuższy niż czas T_2) odrasta magnetyzacja wzdłuż osi z. Nasz detektor zarejestruje sygnał zanikający eksponencjalnie ze stałą czasową T_2, który nazywany jest sygnałem swobodnej precesji lub sygnałem FID (*Free Induction Decay*). W naszych rozważaniach dotychczas zakładaliśmy milcząco, że pole B_0 jest jednorodne

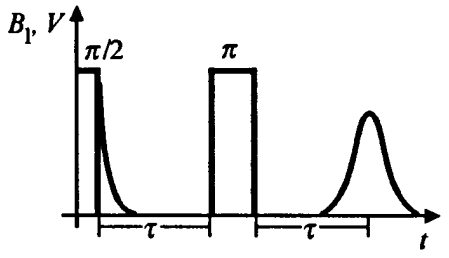
w całym obszarze próbki. Taka sytuacja jest jednak w praktyce nieosiągalna, czasem wręcz niejednorodność pola jest efektem pożądanym.

Jaki wpływ może mieć niejednorodność pola B_0 na nasz układ? Wskutek niejednorodności pola częstości Larmora dla poszczególnych spinów różnią się nieznacznie. Mówimy, że występuje rozrzut częstości wokół pewnej częstości średniej, na którą nastrojony jest nasz generator pola B_1. W układzie wirującym zobaczymy zatem, że magnetyzacja M_y rozłoży się na mniejsze wektory poruszające się w lewo lub w prawo w zależności od tego, czy ich częstości są większe czy mniejsze od częstości wirowania układu (rysunek I.8c). Mówimy o tzw. „rozsypywaniu się magnetyzacji w wachlarz". W efekcie tego zjawiska sygnał swobodnej precesji zaniknie o wiele szybciej z czasem relaksacji oznaczanym symbolem T_2^*.

Z przyczyn technicznych nasz detektor nie jest gotowy do detekcji natychmiast po ustaniu impulsu i może się zdarzyć, że w chwili gdy może on już rejestrować zmiany magnetyzacji poprzecznej, nasz sygnał FID-u całkowicie zaniknie. Ponieważ tzw. czas martwy układu detekcyjnego nie zawsze jest możliwy do skrócenia, sytuacja wydaje się być beznadziejna. Erwinowi Hahnowi zawdzięczamy jednak metodę pozwalającą przezwyciężyć ten problem. Zaproponował on przyłożenie do układu po pewnym czasie τ drugiego impulsu, takiego który „odwraca sytuację". Impuls ten trwa przez taki czas, że elementarne wektory magnetyzacji wykonują obrót o kąt π wokół osi x. Impuls taki, zgodnie z wprowadzoną nomenklaturą, nazywamy impulsem π. Impuls ten przenosi wszystkie elementarne wektory magnetyzacji, rozsypane w czasie jego przykładania w wachlarz, na pozycje symetryczne względem płaszczyzny xz. Po ustaniu impulsu wektory magnetyzacji kontynuują ruch ze swoimi częstościami, ale teraz te z nich, które przed impulsem „wyprzedzały" inne są „spóźnione" i na odwrót (rysunek I.8d). W rezultacie, po czasie τ od momentu ustania drugiego impulsu, wszystkie elementarne wektory zejdą się na osi y i detektor zarejestruje sygnał (rysunek I.8e). Sygnał ten nazywany jest echem Hahna, od nazwiska jego odkrywcy. Na rysunku I.8. przedstawiono jedynie fragmenty wektorów magnetyzacji ograniczone sferą o promieniu jednostkowym. Sekwencje impulsów i odpowiedź układu przedstawia rysunek I.9. Widzimy, że echo powstaje po czasie 2τ od pierwszego impulsu, a po czasie τ od drugiego impulsu. Powstaje pytanie, czy przyłożenie trzeciego impulsu, impulsu π, ponownie zaowocuje powstaniem echa? Odpowiedź na to pytanie jest pozytywna. Należy jednak pamiętać o tym, że cały czas trwa relaksacja spin-spin, powodująca „skracanie" każdego z elementarnych wektorów magnetyzacji; impul-

sem π eliminujemy jedynie dodatkowy proces przyspieszający zanik sygnału wynikający z niejednorodności pola B_0. Echo otrzymane po kolejnym impulsie π będzie o $\exp(-2\tau/T_2)$ mniejsze od pierwszego, przy założeniu, że drugi impuls π przyłożymy również po czasie 2τ od poprzedniego. To zjawisko jest wykorzystywane przy pomiarze czasów relaksacji, zagadnienie to szczegółowo opiszemy w dalszej części.

Zaletą metod impulsowych jest to, że można w stosunkowo krótkim czasie powtórzyć eksperyment i, akumulując sygnał, zdecydowanie polepszyć stosunek sygnału do szumu, czyli zarejestrować bardziej wyraźne widmo. Jak wykazały doświadczenia, metody impulsowe na skutek możliwości szybkiego, wielokrotnego powtarzania eksperymentu pozwalają na wykrywanie 10^{13} jąder, podczas gdy metody stacjonarne wymagały 10^{18} jąder w badanej próbce. Dzięki zastosowaniu technik impulsowych poprawiła się także znacznie zdolność rozdzielcza.



Rys. I.9. Sekwencja impulsów prowadzących do powstania echa Hahna

I.6. Równoważność reprezentacji częstotliwościowej i czasowej

Jak widzieliśmy, rezonans magnetyczny można obserwować dwojako. Pierwszy sposób polega na obserwacji absorpcji (lub dyspersji), przy ciągłej zmianie częstości generatora fali elektromagnetycznej, będącej źródłem pola B_1. Otrzymujemy wtedy amplitudę sygnału rezonansu w funkcji częstości, czyli jak to się często mówi, sygnał w domenie częstości (widmo). W metodach impulsowych rejestruje się odpowiedź układu na impuls fali elektromagnetycznej. Jak już wiemy, odpowiedzią układu jest zanikający w czasie sygnał swobodnej precesji, skrótowo nazywany FID-em. Mamy zatem do czynienia z zależnością amplitudy od czasu, a więc sygnał w domenie czasu.

Jak pokazali Lowe i Norberg, sygnał w domenie częstości $G(\omega)$ i sygnał w domenie czasu $F(t)$ powiązane są ze sobą transformatą Fouriera:

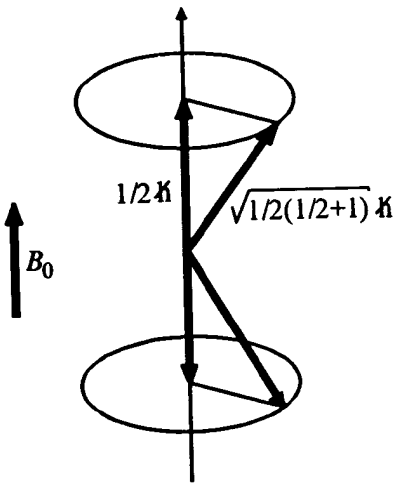
$$F(t) = \frac{1}{2\pi}\int_{-\infty}^{\infty} G(\omega)\exp(i\omega t)\,d\omega$$
$$G(\omega) = \int_{-\infty}^{\infty} F(t)\exp(-i\omega t)\,dt \qquad \text{(I.30)}$$

Inaczej mówiąc, rejestrując FID i dokonując jego transformacji Fouriera możemy otrzymać widmo analogiczne, jak w przypadku pomiaru spektrometrem fali ciągłej.

Całki w równaniach (I.30) rzadko dają się obliczyć analitycznie i w praktyce oblicza się je numerycznie. Opracowany w latach sześćdziesiątych przez J. W. Cooleya i J. W. Tukeya algorytm szybkiego numerycznego obliczania transformaty Fouriera, zwany szybką transformatą Fouriera (FFT - *Fast Fourier Transform*), spowodował olbrzymie zainteresowanie i rozwój metod rejestracji widma rezonansu magnetycznego metodami impulsowymi.

I.7. Rezonans magnetyczny w obrazie kwantowym

Opis rezonansu magnetycznego przedstawiony w poprzednich rozdziałach jest obrazem klasycznym, występują w nim momenty magnetyczne i wektory magnetyzacji, a więc wielkości rządzone regułami fizyki klasycznej. Trzeba jednak pamiętać, że cały czas mówimy o tworach mikroskopowych, które rządzone są prawami mechaniki kwantowej. Obraz klasyczny, mimo że bardzo poglądowy, w pewnym momencie po prostu przestaje być prawdziwy. Nie jest celem niniejszej książki wprowadzanie pełnego, ścisłego sformułowania teorii rezonansów magnetycznych. Jednak byłoby nietaktem nie wspomnieć o kwantowym opisie zjawiska rezonansu.



Rys. I.10. Wektor momentu pędu i jego rzut na kierunek stałego pola magnetycznego

Z dotychczasowej lektury wydawać by się mogło, że analogia między bąkiem mechanicznym wirującym w polu grawitacyjnym a cząstką obdarzoną momentem magnetycznym, umieszczoną w polu magnetycznym, jest dosyć pełna. Zasadniczą różnicą jest jednak to, że w przypadku bąka mechanicznego jego oś obrotu może być nachylona pod dowolnym kątem w stosunku do działającej siły, natomiast w

przypadku momentu magnetycznego istnieją zasadnicze ograniczenia, wynikające z zasad mechaniki kwantowej.

Niech nadal **J** oznacza moment pędu cząstki a μ związany z nim moment magnetyczny. Mechanika kwantowa wymaga, by wektor momentu pędu był ustawiony w przestrzeni tak, iż jego rzut na wyróżniony w przestrzeni kierunek (w naszym przypadku kierunek ten wyznacza kierunek pola $\mathbf{B}_0$ równoległy do osi *z)* posiadał jedną z $2J+1$ wartości: $-J\hbar$, $(-J+1)\hbar$, ... , $(J-1)\hbar$, $J\hbar$. Liczba J jest nazywana liczbą kwantową, może ona być całkowita lub połówkowa, na przykład 1/2, 1, 3/2 i tak dalej, natomiast $\hbar$ jest stałą Plancka podzieloną przez 2π. Długość wektora momentu pędu **J** określa reguła kwantowa:

$$\mathbf{J} = \hbar\sqrt{J(J+1)} \; . \tag{I.31}$$

Rysunek I.10 ilustruje powyższe rozważania dla $J=1/2$; w tym przypadku rzut momentu pędu może mieć dwie wartości: $-1/2\,\hbar$ lub $1/2\,\hbar$, natomiast moment pędu będzie miał wartość $\sqrt{1/2(1/2+1)}\,\hbar = 0{,}87\,\hbar$. Obliczmy zatem, ile wynosi energia momentu magnetycznego, jeżeli rzut momentu pędu na kierunek pola ma pewną długość m, gdzie m jest liczbą całkowitą. Ogólnie, energia dipola magnetycznego w polu $\mathbf{B}_0$ wynosi:

$$\epsilon = -\mu \cdot \mathbf{B}_0 \; . \tag{I.32}$$

Przypomnijmy sobie związek między wektorami momentu pędu i momentu magnetycznego: $\mu=\gamma\mathbf{J}$ (por. wzór (I.5)). Uwzględniając go i rozpisując iloczyn skalarny (I.32) otrzymamy:

$$\epsilon = -\gamma JB\cos\theta \; . \tag{I.33}$$

Ze wspomnianego ograniczenia, jakie nakłada mechanika kwantowa wynika, że wielkość $J\cos\theta$ może przyjmować tylko skwantowane wielkości, a dla naszego przypadku jest ona równa liczbie m. Zatem:

$$\epsilon_m = -\gamma B_0 \hbar m \; , \tag{I.34}$$

liczba m numeruje wartości energii dla poszczególnych możliwych wartości rzutu momentu pędu; jest to magnetyczna liczba kwantowa i może ona przybierać wartości:

$$m = -J, -J+1, \ldots, J-1, J \; . \tag{I.35}$$

Ile wynosi różnica energii między dwoma energiami, a ściślej mówiąc stanami energetycznymi lub krócej, stanami numerowanymi przez kolejne liczby m? Różnica ta, oznaczona $\Delta\epsilon$ wynosi:

$$\Delta\epsilon = \epsilon_m - \epsilon_{m-1} = -\gamma B_0 \hbar m + \gamma B_0 \hbar (m-1) = -\gamma B_0 \hbar . \qquad \text{(I.36)}$$

Jeżeli do układu dostarczymy porcję energii równą dokładnie $\Delta\epsilon$, wtedy układ może zaabsorbować tę energię przechodząc na wyższy stan energetyczny. Stan taki jest nietrwały i układ powraca do stanu pierwotnego, emitując taką samą porcję energii. Energii potrzebnej do zmiany stanu układu może dostarczyć fala elektromagnetyczna - strumień fotonów. Foton o częstości ω niesie energię:

$$\epsilon = \hbar\omega , \qquad \text{(I.37)}$$

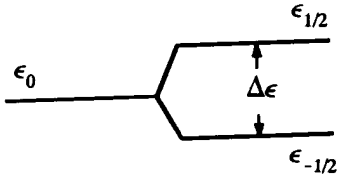
porównując lewe strony wzorów (I.36) i (I.37) otrzymujemy:

$$\omega = -\gamma B_0 , \qquad \text{(I.38)}$$

a więc znany wzór na częstość rezonansową, zwany również warunkiem rezonansu, który można sformułować następująco: układ spinowy może zaabsorbować energię fotonu o częstości ω ,jeżeli znajduje się w polu B_0, którego wielkość dana jest równaniem (I.38). Dla wprowadzonego przykładu, gdy $J=1/2$, mamy dwa dozwolone rzuty momentu pędu na kierunek pola B_0 i dwie możliwe wartości liczby m: $m=-1/2$ lub $m=+1/2$. Implikuje to dwie możliwe wartości energii:

$$\epsilon_{1/2} = -\frac{1}{2}\gamma B_0 \hbar \qquad \text{(I.39)}$$
$$\epsilon_{-1/2} = \frac{1}{2}\gamma B_0 \hbar$$

W języku mechaniki kwantowej mówimy, że mamy do czynienia z dwoma poziomami energetycznymi. Odległość między nimi (w skali energii) dana jest wzorem (I.36) i zależy od pola B_0. Poziomy te graficznie przedstawione są na rysunku I.11.



Rys. I.11. Układ poziomów energetycznych dla spinu o liczbie kwantowej $J=1/2$

Tym krótkim opisem kwantowym rezonansu magnetycznego kończymy część, która miała nas zaznajomić z pojęciem rezonansu magnetycznego. W dalszym ciągu zajmiemy się po kolei zjawiskiem jądrowego rezonansu magnetycznego i elektronowego rezonansu paramagnetycznego.

Rozdział II
Jądrowy rezonans magnetyczny

Jądrowy rezonans magnetyczny związany jest ze spinem jądrowym, wprowadzonym do opisu jądra atomowego przez Wolfganga Pauliego w 1924 roku. Poszczególne jądra różnią się wartością liczby spinowej *I*. Z punktu widzenia mechaniki kwantowej jądrowy spinowy moment pędu traktujemy jako operator kwantowy, oznaczając go I. Dla jądra związek między momentem pędu a momentem magnetycznym zapisujemy w postaci:

$$\mu_I = \gamma_I \hbar \mathbf{I} , \qquad \text{(II.1)}$$

przy czym ponieważ I jest operatorem, to μ_I jest również operatorem, nazywanym operatorem momentu magnetycznego. Czynnik γ_I, nazywany jądrowym współczynnikiem giromagnetycznym, może mieć wartości dodatnie lub ujemne. Wspomniana już liczba kwantowa *I* związana jest z wartością wektora momentu pędu. Liczba ta przyjmuje całkowite bądź połówkowe wartości dodatnie. Liczby spinowe oraz współczynniki giromagnetyczne dla ważniejszych jąder podane są w tabeli I. W tabeli tej podano również częstości rezonansowe ν_{rez} dla poszczególnych jąder w polu o indukcji 1,4093 T, dla którego częstość rezonansu dla protonów wynosi 60 MHz.

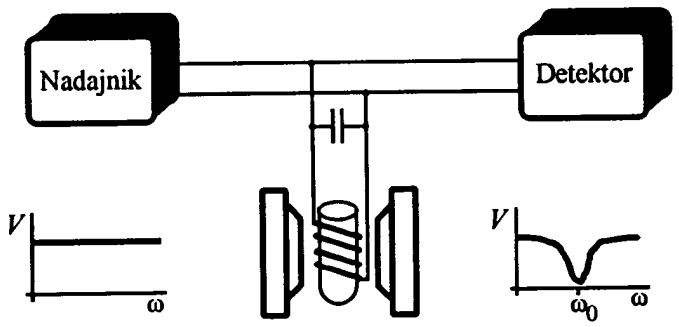
Tabela I. Wartości liczby kwantowej *I*, współczynnika γ oraz częstości rezonansowej ν_{rez} w polu B_0=1,4093 T dla niektórych jąder

Jądro	*I*	γ	ν_{rez} [MHz]
^{1}H	1/2	0,0268	60,0
^{2}D	1	0,0041	9,2
^{3}He	1/2	0,0204	45,7
^{7}Li	3/2	0,0104	23,3
^{13}C	1/2	0,0067	15,1
^{19}F	1/2	0,0251	56,4
^{23}Na	3/2	0,0071	15,9
^{29}Si	1/2	0,0053	11,9
^{35}Cl	3/2	0,0026	5,9
^{39}K	3/2	0,0012	2,8

II.1. Metody detekcji jądrowego rezonansu magnetycznego

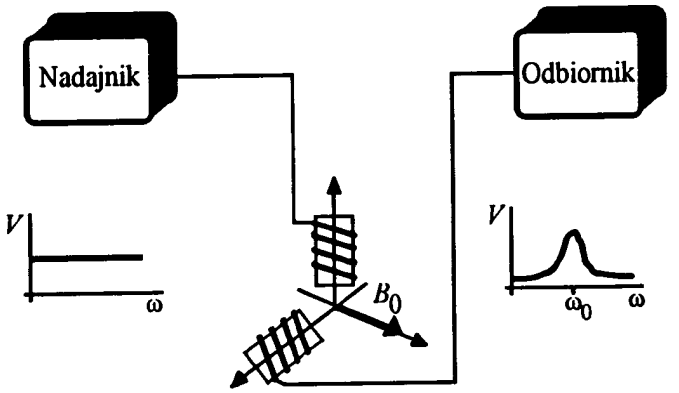
Ze względu na wartości współczynnika γ oraz wielkość łatwo wytwarzalnych pól magnetycznych, jądrowy rezonans magnetyczny badany jest za pomocą fal elektromagnetycznych o częstościach radiowych od kiloherców do setek megaherców. Detekcja sygnału NMR (*Nuclear Magnetic Resonance*) polega na obserwacji zmian zachodzących pod wpływem oscylacji namagnesowania próbki w rezonansie.

Najprostszym układem rejestracji sygnału NMR jest cewka zawieraja fiolkę z próbką umieszczona w elektromagnesie. Układ taki przedstawia rysunek II.1. Cewka stanowi część obwodu *LC*, zasilanego liniowo przestrajanym generatorem wytwarzającym drgania o stałej amplitudzie V_0. Zmieniając liniowo częstość generacji obserwujemy zmiany amplitudy V pola wysokiej częstości. Podczas rezonansu następuje spadek amplitudy V, związany z absorpcją energii przez próbkę.



Rys. II.1. Głowica NMR z jedną cewką. Sygnał rezonansu obserwuje się jako spadek napięcia w obwodzie rezonansowym

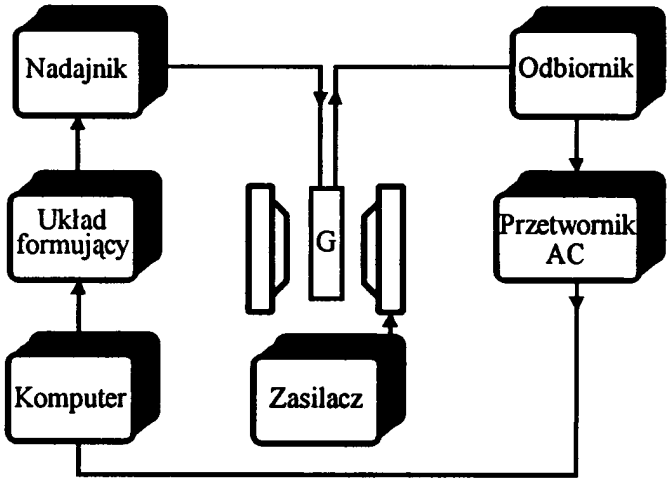
Inny sposób obserwacji rezonansu jądrowego wykorzystuje dwie cewki, nadawczą i odbiorczą, ustawione prostopadle do siebie. Metoda ta zwana jest metodą indukcyjną Blocha, gdyż to on zastosował ją po raz pierwszy do obserwacji



Rys. II.2. Głowica NMR w układzie Blocha. Rezonans obserwuje się jako napięcie indukowane w cewce odbiorczej

zjawiska NMR. Obie cewki ustawione są w płaszczyźnie prostopadłej do kierunku pola B_0, co pokazuje rysunek II.2. Cewka zwana nadawczą, podłączona do generatora, wytwarza zmienne pole B_1. Jeżeli częstość oscylacji daleka jest od częstości rezonansowej badanej substancji, to wypadkowa magnetyzacja próbki ustawiona jest równolegle do pola B_0. W warunkach rezonansu pojawia się magnetyzacja w płaszczyźnie prostopadłej do pola B_0, indukująca w cewce odbiorczej sygnały proporcjonalne do χ' i χ''. Składowa dyspersyjna χ' jest zgodna w fazie z napięciem w cewce nadawczej, natomiast składowa absorpcyjna χ'' jest przesunięta o $\pi/2$. W tej metodzie bardzo krytyczna jest wzajemna prostopadłość cewek nadawczej i odbiorczej. Jeżeli nie będą one prostopadłe, to dla częstości dalekich od rezonansu w cewce odbiorczej pojawi się sygnał pasożytniczy z cewki nadawczej.

Obecnie najczęściej wykonuje się pomiary impulsowe NMR. Ogólny, uproszczony schemat blokowy spektrometru NMR, przedstawia rysunek II.3. Sterowany komputerem układ formujący impulsy kształtuje czas trwania, fazę i amplitudę impulsów wytwarzanych w nadajniku wyposażonym w syntetyzator częstości. Sygnał z głowicy zawierającej próbkę, umieszczonej między biegunami elektromagnesu przechodzi do odbiornika i za pomocą przetwornika analogowo-cyfrowego wprowadzany jest do komputera, gdzie następuje cyfrowa obróbka sygnału. Elektromagnes wytwarzający pole B_0 zasilany jest z zasilacza, który zapewnia stabilność tego pola w czasie. Głowica pomiarowa często umieszczona jest w kriostacie, pozwalającym prowadzić pomiar w niskich temperaturach.



Rys. II.3. Schemat blokowy impulsowego spektrometru NMR

II.2. Pomiar przesunięcia chemicznego

Rejestrując widmo jądrowego rezonansu magnetycznego, możemy, znając pole magnetyczne i częstość rezonansową, określić jakie jądra znajdują się w naszej próbce, przez obliczenie współczynników γ_I dla poszczególnych linii rezonansowych i porównanie ich z dostępnymi tablicami. Znacznie ciekawszym i ważniejszym zastosowaniem jest badanie struktury różnych molekuł, a nie tylko określanie ich składu. Określanie struktury cząsteczek metodą NMR stanowi często jedyną możliwość poznania ich budowy i własności. Zjawisko przesunięcia chemicznego omówimy na przykładzie protonu, gdyż jest to jedno z najpowszechniej występujących jąder atomowych.

Gdyby badana próbka zawierała tylko protony, znajdujące się w takim samym otoczeniu sąsiednich molekuł, wtedy widmo rezonansu jądrowego składałoby się z jednej linii rezonansowej dla częstości protonu ν_p. Jeżeli jednak protony znajdują się w otoczeniu innych atomów tworzących molekułę (np. węgla, tlenu, azotu itd.) i otoczenie to jest różne dla każdego z nich, każdy będzie odczuwał pole magnetyczne nieco różne od przyłożonego pola B_0, wskutek ekranowania pola przez elektrony otaczających jądro atomów. Co więcej, ekranowanie to będzie zależało od sytuacji w jakiej znajdzie się proton, inaczej bowiem ekranowane będą protony z grup CH_3, inaczej z NH_2 i tak dalej. Różnicę między położeniem linii rezonansowych odpowiadających różnym otoczeniom nazywamy przesunięciem chemicznym. Wielkość przesunięcia chemicznego zależy nie tylko od otoczenia, ale również od wielkości przyłożonego pola magnetycznego. Ponieważ widma NMR rejestruje się dla różnych pól B_0, wprowadzono taką miarę przesunięcia, która jest niezależna od wielkości pola, przez unormowanie do częstości rezonansowej wzorca:

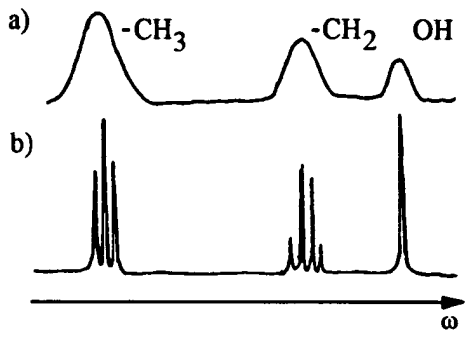
$$\delta = \frac{\nu_{pr} - \nu_{wz}}{\nu_{wz}} \times 10^6 \qquad \text{(II.2)}$$

gdzie ν_{pr} jest częstością zmierzoną dla próbki a ν_{wz} jest częstością zmierzoną dla wzorca, którym najczęściej jest czterometylosilan $(CH_3)_4Si$, oznaczany skrótowo TMS. Czynnik 10^6 wprowadza się, aby otrzymać dogodny rząd wielkości, a jednostkami stosowanymi są ppm (*part per million* - milionowa część). W tabeli II zebrano wartości przesunięć chemicznych dla kilku najczęściej występujących grup chemicznych.

Tabela II. Przesunięcia chemiczne δ dla kilku wybranych grup chemicznych

Grupa chemiczna	δ [ppm]	Uwagi
$-OH$	1÷5	w alkoholach
$-CH_2$	2,1÷2,5	
$M-CH_3$	−0,5÷0	M=Si,Li,Al,Ge
$X-CH_3$	2,3÷3,5	

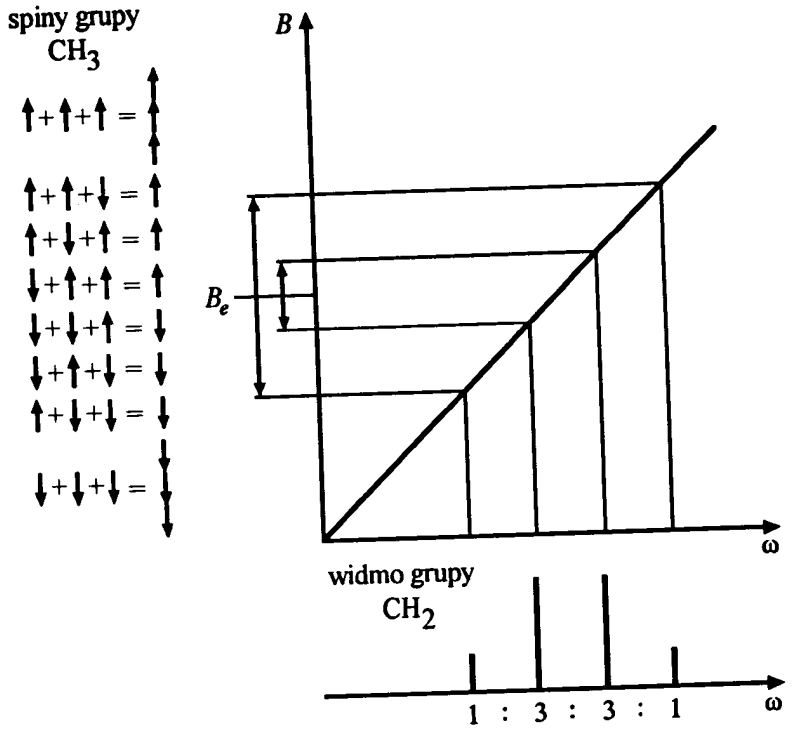
W wyniku przesunięcia chemicznego, dla cząsteczek złożonych z kilku grup funkcyjnych, obserwujemy widmo składające się z kilku linii, z których każda pochodzi od odpowiedniej grupy. Dla przykładu na rysunku II.4a pokazano schematycznie widmo alkoholu etylowego C_2H_5OH z zaznaczeniem, która linia pochodzi od której grupy. Przesunięcia chemiczne mierzy się nie tylko dla protonów, ale również dla innych jąder (^{13}C, ^{15}N, ^{17}O itp.).



Rys. II.4. Schematyczne widmo alkoholu etylowego zerejestrowane za pomocą spektrometru o niskiej (rysunek a) i o wysokiej zdolności rozdzielczej (rysunek b)

Pole magnetyczne widziane przez jądro, składa się z pola zewnętrznego, osłabionego efektami ekranowania, jak również z pola wytworzonego przez inne jądra obdarzone momentem magnetycznym z których zbudowana jest molekuła. Obserwując widmo substancji spektrometrem o wysokiej zdolności rozdzielczej, przekonujemy się, że linia rezonansowa, pozornie pojedyncza, w rzeczywistości składa się z szeregu linii o różnych amplitudach. Zilustrujmy powstawanie struktury subtelnej widma NMR na przykładzie wspomnianego alkoholu etylowego. Każda z grup odpowiadająca za powstawanie danej linii rezonansowej, oprócz wpływu ekranowania swoich elektronów, odczuwa również wpływ pola magnetycznego pochodzącego od momentów jądrowych z innych grup. Pole to będzie słabsze lub silniejsze, w zależności od wzajemnej konfiguracji momentów jądrowych w oddziałującej grupie. Protony grupy CH_2 będą znajdować się w polu efektywnym B_e, którego wartość określona jest przez efekty ekranowania. Protony tej grupy odczuwają ponadto obecność trzech protonów grupy CH_3. Istnieje osiem kombinacji ustawienia trzech spinów jądrowych i przedstawione są one z lewej

strony rysunku II.5, przy czym dają one tylko cztery różne wartości wypadkowe. Ustawienie spinów grupy CH_3 modyfikuje pole efektywne w którym znajdują się



Rys. II.5. Wyjaśnienie powstawania struktury nadsubtelnej linii grupy CH_2 w alkoholu etylowym

protony z grupy CH_2. Mamy zatem cztery różne możliwe pola efektywne, a co za tym idzie cztery linie rezonansowe, jak to prezentuje rysunek II.5. Stosunek amplitud dla linii grupy CH_2 wynosi 1:3:3:1. Podobnie można narysować powstawanie struktury subtelnej linii dla grupy CH_3 w wyniku oddziaływania z grupą CH_2. W tym przypadku powstają trzy linie o stosunku amplitud 1:2:1. Dziwić może fakt pominięcia w naszym przykładzie grupy OH, która powinna także mieć swój udział w polach lokalnych obu pozostałych grup, jak również jej linia rezonansowa powinna być również rozszczepiona. Okazuje się jednak, że wskutek obecności wody w próbce alkoholu, efekty od grupy OH obserwuje się tylko dla bardzo czystych próbek.

Podany przykład ilustruje, w jaki sposób można na podstawie rejestracji widma NMR, przy założeniu pewnego modelu, otrzymać informacje o budowie cząsteczki. Oczywiście w przypadku bardziej złożonych cząsteczek widma są o wiele bardziej skomplikowane.

II.3. Czasy relaksacji T_1 i T_2

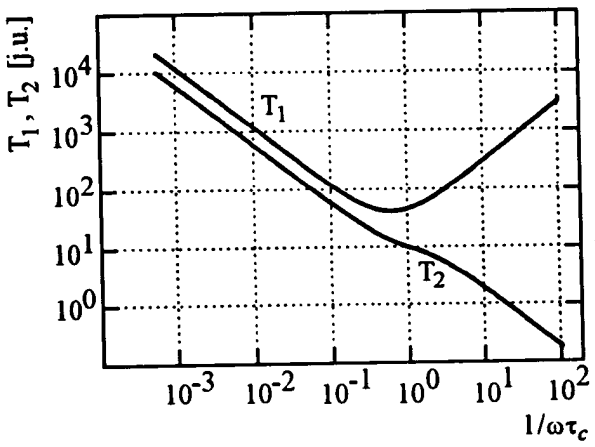
W rozdziale I.3 wprowadziliśmy dwie wielkości - czasy relaksacji T_1 i T_2. Czas relaksacji podłużnej T_1 charakteryzuje ustalanie się równowagi między układem spinów a siecią, czyli resztą próbki, natomiast czas relaksacji T_2 charakteryzuje proces ustalania się równowagi w układzie samych spinów. Czas T_2 w ujęciu Blocha jest izotropowy w płaszczyźnie prostopadłej do B_0 i jest to konsekwencją faktu, że teoria Blocha odnosi się do małych pól B_1. W cieczach czasy relaksacji T_1 i T_2 są sobie równe, natomiast w ciałach stałych na ogół czas T_2 jest kilka rzędów wielkości krótszy od czasu T_1. Od czego zależy czas relaksacji substancji? Odpowiedź na to pytanie jest bardzo trudna albo prawie niemożliwa. Powstały liczne prace i monografie zajmujące się tym zagadnieniem, posługujące się skomplikowanym formalizmem matematycznym. Podwaliny teorii relaksacji stworzyli Nikolas Blombergen, Edward M. Purcell i Robert V. Pound w roku 1948. Ich teoria, zwana teorią BPP, dotyczy układu dwóch jąder o spinie 1/2 w ciałach stałych bez domieszek paramagnetycznych, w których decydującym czynnikiem wywołującym relaksację jest oddziaływanie dipolowe między jądrami. Wynikiem teorii BPP są równania opisujące czas relaksacji spin-sieć:

$$\frac{1}{T_1} = \frac{6}{20}\frac{\gamma_I^2\hbar^2}{r^6}\left(\frac{\tau_c}{1+\omega_2\tau_c^2} + \frac{4\tau_c}{1+4\omega^2\tau_c^2}\right), \tag{II.3}$$

oraz czas relaksacji spin-spin:

$$\frac{1}{T_2} = \frac{3}{20}\frac{\gamma_I^2\hbar^2}{r^6}\left(3\tau_c^2 + \frac{5\tau_c}{1+\omega^2\tau_c^2} + \frac{2\tau_c}{1+4\omega^2\tau_c^2}\right). \tag{II.4}$$

We wzorach tych r jest odległością między oddziałującymi spinami, natomiast τ_c jest czasem korelacji ruchu dwuprotonowej molekuły jako całości. Pojęcie czasu korelacji jest pojęciem wprowadzonym w teorii procesów przypadkowych i trudno jest je wytłumaczyć bez jej omawiania. Najkrócej można powiedzieć, że jest to pewien czas charakteryzujący ruch cząstki w którym zmieni ona swoje położenie o kąt $\sqrt{2/3}$ radianów. Wykres zależności T_1 i T_2 od odwrotności $1/\tau_c$ przedstawia

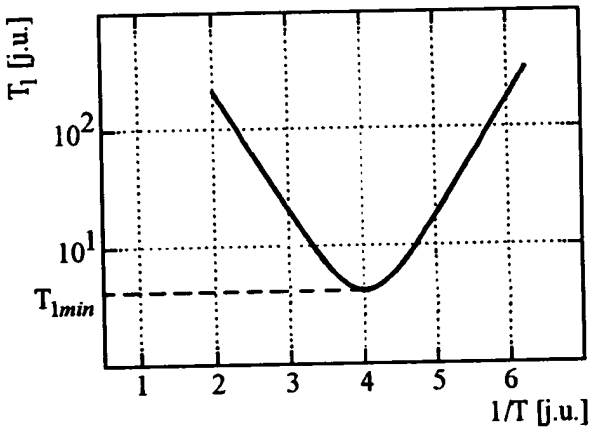


Rys. II.6. Zależność czasów relaksacji T_1 oraz T_2 od czasu korelacji wynikająca z teorii Blocha

rysunek II.6. Widzimy, że krzywa T_1 ma minimum, gdy iloczyn czasu korelacji i częstości obserwacji $\omega\tau_c$=0,63. Często badaczy interesuje zależność jakiegoś parametru fizycznego od czynników zewnętrznych: temperatury i ciśnienia. Temperaturową zależność czasu relaksacji można wprowadzić zakładając, że proces ruchu ma charakter aktywacyjny, a czas korelacji opisywany jest prawem Arrheniusa:

$$\tau_c = \tau_0 \exp\left(\frac{\epsilon_a}{kT}\right), \qquad \text{(II.5)}$$

gdzie ϵ_a oznacza energię aktywacji, a k jest stałą Boltzmanna. Mierząc czas relaksacji w funkcji temperatury możemy otrzymać informacje o charakterze ruchu, energii aktywacji i innych parametrach dynamiki układu spinów. Rysunek II.7 przedstawia teoretyczną zależność czasu T_1 od odwrotności temperatury T,



Rys. II.7. Zależność czasu relaksacji T_1 od temperatury przy założeniu arrheniusowskiej zależności temperaturowej czasu korelacji

przy założeniu arrheniusowskiej zależności czasu korelacji od temperatury. Widzimy znów charakterystyczne minimum w temperaturze, dla której $\omega\tau_c$=0,63. Dla niższych temperatur (prawa strona od minimum) ruch badanej molekuły jest wolniejszy od częstości obserwacji $\omega\tau_c$>>0,63 i możemy wzór (II.3) zapisać w postaci przybliżonej:

$$\frac{1}{T_1} = C\frac{2}{\omega^2\tau_c} \qquad \text{(II.6a)}$$

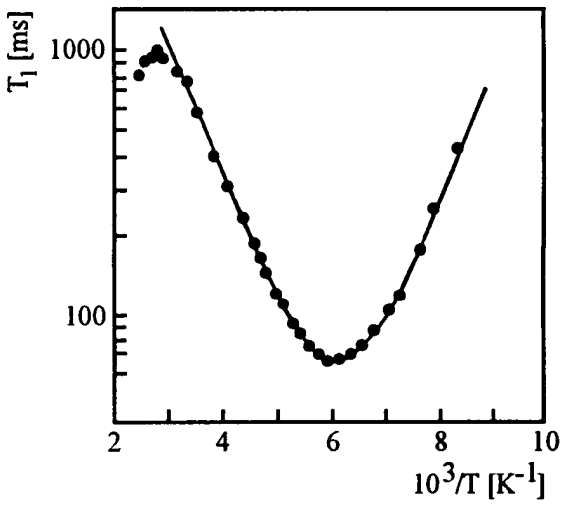
natomiast dla temperatur wyższych ruch jest szybszy, $\omega\tau_c << 0{,}63$ i mamy przybliżenie:

$$\frac{1}{T_1} = C\,5\tau_c\,. \qquad \text{(II.6b)}$$

We wzorach tych C jest stałą. Oba te równania w skali logarytmu T_1 od $1/T$, przy uwzględnieniu zależności Arrheniusa, dadzą proste z nachylenia których można odczytać energię aktywacji charakterystyczną dla określonej reorientacji molekularnej. Przykładową zależność czasu relaksacji od temperatury dla związku $C(CH_3)_2(COOD)_2$ przedstawia rysunek II.8. W tym związku energię aktywacji rotacji grup CH_3 wyznaczono na ϵ_a= 9,6 kJ/mol, a czas korelacji na τ_0= $9{,}5\times10^{-13}$ s.

Warto jeszcze wspomieć, że z wartości czasu relaksacji T_1 w minimum można wyznaczyć odległość między oddziaływającymi spinami i jest to jedno z ważniejszych zastosowań pomiaru czasu relaksacji.

Pora teraz omówić sposoby pomiaru czasów relaksacji. Na początku omówimy pomiar czasu relaksacji T_1 metodą nasycenia. Przypomnijmy sobie, że amplituda sygnału, proporcjonalna do urojonej części podatności dynamicznej, zależy od wprowadzonego również wcześniej czynnika S:



Rys. II.8. Zależność logarytmu czasu relaksacji od odwrotności temperatury dla $C(CH_3)_2(COOD)_2$. Linia ciągła przedstawia dopasowanie eksperymentu teorią BPP (źródło: S. Idziak, U. Haeberlen, H. Zimmermann, *Molecular Physics* **73**, 571, 1991)

$$I = \frac{I_0}{1+(\omega_0-\omega)^2 T_2^2 S}\,. \qquad \text{(II.7)}$$

Gdy stosujemy małe pole B_1, wtedy czynnik $S \approx 1$ i amplituda dla częstości rezonansu wynosi I_0, a szerokość linii rezonansowej równa jest $1/T_2$. Gdy Zwiększa się pole wysokiej częstości, czynnik S przestaje być bliski jedności. W tym przypadku w warunkach rezonansu amplituda sygnału spada do wielkości SI_0, a szerokość linii jest również zależna od jej nasycenia:

$$\Delta\omega_{1/2} = \frac{1}{\sqrt{S}\,T_2} . \tag{II.8}$$

Znając pole B_1 i mierząc amplitudę sygnału dla kilku wartości tego pola możemy obliczyć czynnik nasyceniowy S i na podstawie wzoru (I.22) wyznaczyć czasy T_1 oraz T_2.

Obecnie najbardziej powszechną metodą wyznaczania czasów relaksacji są metody impulsowe. Omawiając powstawanie echa spinowego powiedzieliśmy, że wydłużanie czasu τ pomiędzy impulsami $\pi/2$, a π prowadzi do eksponencjalnego zmniejszania się amplitudy echa. Proces ten odbywa się z czasem T_2. Jeżeli będziemy mierzyć amplitudę echa w funkcji odległości między impulsami, otrzymamy krzywą eksponencjalną opisywaną równaniem:

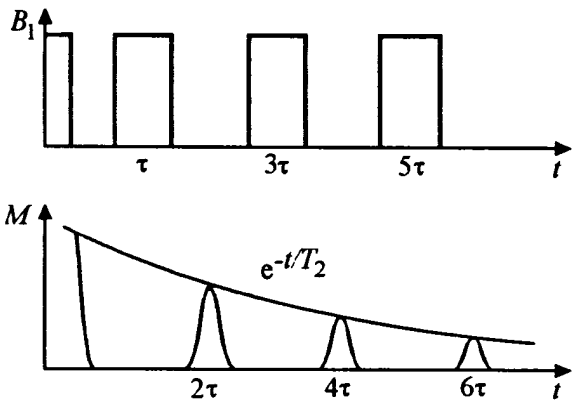
$$V = V_0 \exp\left(-\frac{\tau}{T_2}\right) . \tag{II.9}$$

Wykreślając wyniki eksperymentalne w skali półlogarytmicznej $\ln V(\tau)$ możemy obliczyć czas T_2 z nachylenia prostej regresji, bowiem w takim układzie równanie (II.9) ma postać:

$$\ln V = \ln V_0 - \frac{1}{T_2}\tau . \tag{II.10}$$

Inną metodą jest bezpośrednie dopasowanie krzywej eksperymentalnej równaniem (II.9). Kolejną sekwencją pozwalającą mierzyć czas T_2 jest sekwencja Carra-Purcella, przedstawiona graficznie na rysunku II.9. Po impulsie $\pi/2$ następuje seria równoodległych impulsów π, z których każdy generuje echo o coraz mniejszej amplitudzie. Obwiednia tych ech daje krzywą eksperymentalną, opisywaną równaniem (II.9). Jak wiemy, długość impulsu π czy $\pi/2$, trzeba dla każdego eksperymentu dobierać doświadczalnie. Zawsze więc istnieje pewien błąd dobrania długości impulsu, który powodować będzie wyprowadzanie wektorów magnetyzacji poza płaszczyznę xy układu i dodatkowe, nie związane z relaksacją osłabienie amplitudy echa. W metodzie Carra-Purcella błędy dobrania długości impulsów π kumulują

się i mogą prowadzić do tego, że zmierzony czas relaksacji będzie krótszy od rzeczywistego. Unika się tego stosując metodę Carra-Purcella-Meibooma-Gilla, która jest modyfikacją metody poprzedniej, a w której impulsy π przykładane są wzdłuż osi y układu, prostopadłej do osi impulsu $\pi/2$ (osi x), czyli są przesunięte w fazie o 90°. Rozwinięta w wachlarz magnetyzacja pod wpływem impulsu π wykonuje obrót wokół osi x, co również powoduje powstanie echa, ale w kolejnych cyklach następuje kompensacja błędu długości impulsów. Zanik ech jest znów opisywany eksponentą (II.9).



Rys. II.9. Sekwencja impulsów Carra-Purcella

Czas T_1 także wyznacza się głównie metodami impulsowymi. Zastanówmy się, jaką odpowiedź układu uzyskamy, gdy po czasie t ($t>T_2$), po pierwszym impulsie $\pi/2$, przyłożymy sekwencję $\pi/2$–τ–π. Po pierwszym impulsie $\pi/2$ magnetyzacja została przeniesiona na płaszczyznę xy. Jeżeli przyłożymy po chwili drugi impuls $\pi/2$, będzie on próbował obrócić na płaszczyznę xy magnetyzację, położoną wzdłuż osi z, usuniętą stamtąd przez pierwszy impuls $\pi/2$. W konsekwencji impuls π nie spowoduje powstania echa. Aby pojawiło się echo, musimy odczekać taki czas t, aby zdążyła „odrosnąć" choćby część magnetyzacji M_z, a jak wiemy, magnetyzacja ta odrasta z czasem T_1, czyli z czasem relaksacji podłużnej spin-sieć. Wydłużając czas t obserwujemy wzrost amplitudy echa, gdyż coraz większa część magnetyzacji podłużnej zdąży odrosnąć, a dla bardzo długiego czasu t amplituda echa bliska będzie wartości równowagowej M_0 (rysunek II.10).

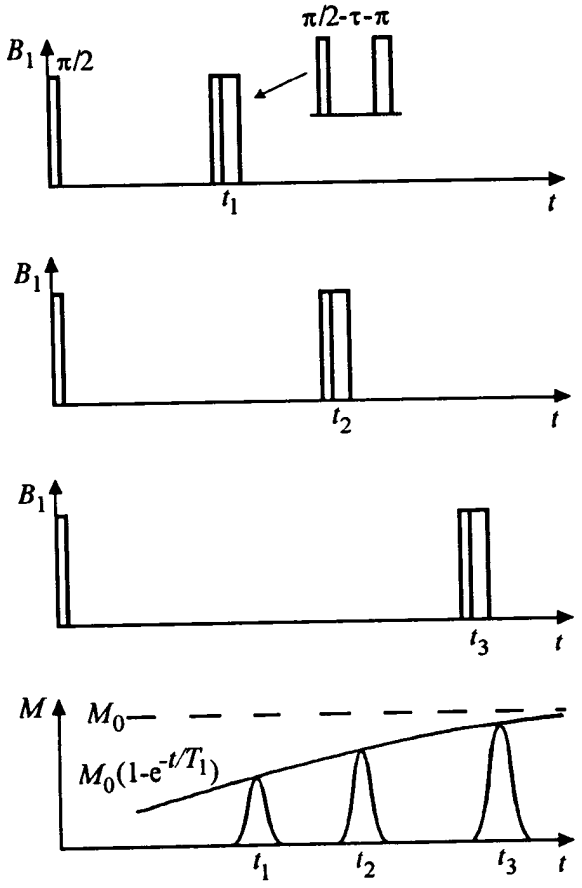
Obwiednia amplitudy ech w funkcji czasu t będzie krzywą eksponencjalną opisywaną równaniem:

$$V = V_0\left[1-\exp\left(-\frac{t}{T_1}\right)\right], \qquad \text{(II.11)}$$

gdzie V_0 jest proporcjonalne do M_0. Mierząc amplitudę V w funkcji czasu t i wykreślając wyniki w skali półlogarytmicznej $\ln(V-V_0)(t)$ możemy znów obliczyć czas T_1 ze współczynnika nachyleniowego prostej:

$$\ln(V - V_0) = \ln(V_0) - \frac{1}{T_1} t \,. \qquad \text{(II.12)}$$

Pewną niedogodnością jest konieczność dodatkowego, niezależnego pomiaru amplitudy echa dla $t \to \infty$, czyli V_0. Pomiar ten obarczony jest zwykle pewnym błędem, rzutującym na dokładność wyznaczenia czasu relaksacji podłużnej. Dlatego często wyznacza się czas T_1 z bezpośredniego dopasowania funkcji (II.11) do przebiegu eksperymentalnego, metodami dopasowania wieloparametrowego.



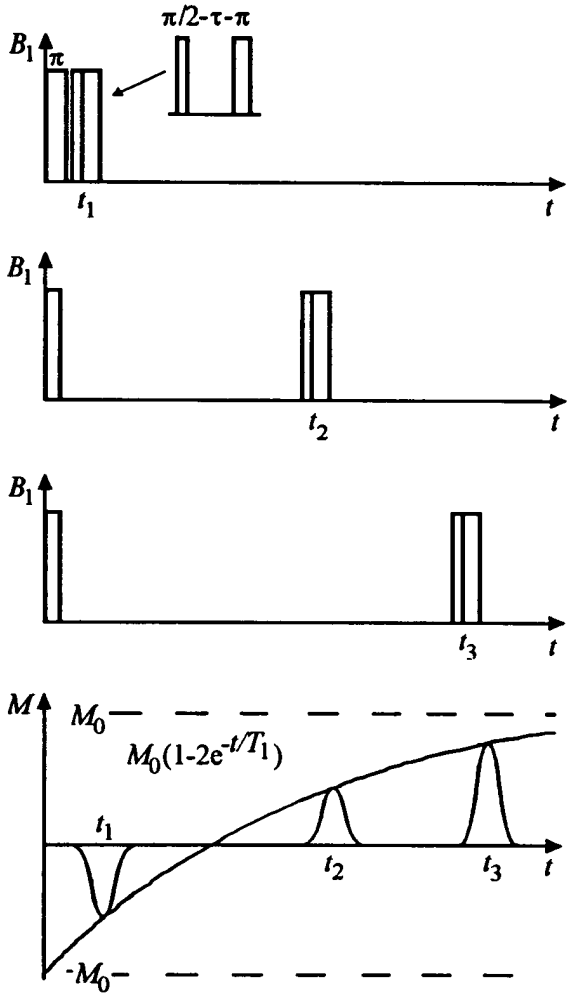
Rys. II.10. Pomiar czasu relaksacji metodą odrostu nasycenia (*Saturation Recovery* SR). Po impulsie $\pi/2$ odczekujemy czas t po którym przykładamy sekwencję „czytającą" $\pi/2$–π generującą echo. Wraz ze wzrostem czasu t amplituda echa wzrasta eksponencjalnie (ostatni rysunek)

Znajomość M_0 pozwala nam oszacować liczbę spinów na jednostkę objętości próbki, bowiem magnetyzacja w stanie równowagi jest proporcjonalna do N:

$$M_0 = \frac{N\gamma_I^2 \hbar^2 I(I+1)}{3kT} B_0 \,. \qquad \text{(II.13)}$$

Współczynnik proporcjonalności między V_0 a M_0 wyznacza się przez pomiar dla próbki wzorcowej o znanej ilości spinów. Opisana metoda pomiaru nazywana jest metodą „odrostu nasycenia", SR (*Saturation Recovery*).

Drugą powszechnie stosowaną metodą pomiaru czasu relaksacji T_1 jest metoda „odrostu inwersji", IR (*Inversion Recovery*) schematycznie przedstawiona



Rys. II.11. Pomiar czasu relaksacji T_1 metodą odrostu inwersji (*Inversion Recovery* IR). Pierwszy impuls π odwraca magentyzację na oś $-z$. Po upływie czasu t przykładamy sekwencję odczytującą $\pi/2$–π. W miarę wzrostu czasu t wzrasta amplituda echa

na rysunku II.11. W tej metodzie pierwszym impulsem jest impuls π który obraca magnetyzację o kąt 180° wokół osi impulsu tak, że po jego ustaniu $M_z=-M_0$. Po czasie $t>T_2$ przykłada się sekwencję impulsów $\pi/2$–τ–π i obserwuje amplitudę echa w funkcji czasu t (rysunek II.11). Zależność czasowa amplitudy echa w tym

przypadku opisywana jest równaniem:

$$V = V_0\left[1-2\exp\left(-\frac{t}{T_1}\right)\right], \tag{II.14}$$

gdzie ponownie $V_0 \sim M_0$. W skali półlogarytmicznej zależność ta ma postać:

$$\ln(V - V_0) = \ln 2V_0 - \frac{1}{T_1}t, \tag{II.15}$$

a więc prawie identyczną jak (II.12).

Warto jeszcze powiedzieć parę słów o wprowadzonym warunku na odległość między impulsem „przygotowującym" układ spinowy a impulsach „czytających" echo czyli czasie oznaczanym jako t. Czas ten musi być dłuższy niż czas relaksacji poprzecznej układu spinowego, $t > T_2$, aby przed przyłożeniem sekwencji „czytającej" $\pi/2-\tau-\pi$ magnetyzacja w płaszczyźnie xy zrelaksowała całkowicie. Tylko wtedy echo powstałe w wyniku działania tej sekwencji impulsów będzie proporcjonalne do M_z. Ponadto warto sobie uświadomić, że ponowienie każdego eksperymentu impulsowego może odbyć się dopiero po czasie dłuższym od T_1, aby układ powrócił do stanu równowagi. Wobec czasów T_1 rzędu minut, eksperymenty NMR mogą być długotrwałe. Zwykle przyjmuje się czas repetycji eksperymentu rzędu $3T_1$. Znajomość czasu relaksacji podłużnej, choćby szacunkowa, jest zatem konieczna przy każdym eksperymencie impulsowym.

II.4. Czasy relaksacji w układzie rotującym

Jak wspomnieliśmy, teoria Blocha odnosi się do małych wartości pola wysokiej częstotliwości B_1. Linie NMR dla ciał stałych są zwykle szerokie (krótki czas T_2) i łatwo się nasycają (długi czas T_1). Stąd cały wysiłek badaczy badających rezonans jądrowy metodami fali ciągłej był skierowany na konstruowanie układów detekcyjnych o możliwie najmniejszej amplitudzie pola wysokiej częstotliwości, co powodowało wiele zasadniczych komplikacji. Jak to często w fizyce bywa, postęp zrodził się nie na drodze ulepszania dotychczasowych metod, co oznaczałoby dalsze zmniejszanie pola B_1, lecz dzięki wprowadzeniu techniki silnych pól wysokiej częstości. Istotny postęp nastąpił po opublikowaniu w 1955 roku przez Alfreda G. Redfielda teorii dotyczącej precesji magnetyzacji w polu B_0, przy działaniu silnego pola B_1. Z analizy wynika, że silne pole B_1 wprowadza anizotropię relaksacji poprzecznej spinów zachodzącą w płaszczyźnie prostopadłej do stałego

pola magnetycznego. Gdy na próbkę działa silne pole B_1, ruch magnetyzacji musimy opisywać równaniem Redfielda:

$$\frac{d\mathbf{M}}{dt} = \gamma(\mathbf{M}\times\mathbf{B}) - \mathbf{i}\frac{M_x}{T_{2e}} - \mathbf{j}\frac{M_y}{T_2} - \mathbf{k}\frac{M_z - M_0}{T_1}, \tag{II.16}$$

gdzie T_{2e} jest czasem relaksacji poprzecznej wzdłuż kierunku pola B_1 i jest dłuższy od T_2. Rozwiązanie równań Redfielda w warunkach stacjonarnych prowadzi do wzorów opisujących składowe podatności dynamicznej w postaci:

$$\chi' = \omega_0\chi_0 T_2 T_{2e}\frac{(\omega_0-\omega)S}{1+(\omega_0-\omega)^2 T_2 T_{2e} S}, \tag{II.17}$$

$$\chi'' = \omega_0\chi_0 T_2 \frac{S}{1+(\omega_0-\omega)^2 T_2 T_{2e} S}, \tag{II.18}$$

gdzie S jest czynnikiem nasyceniowym, zdefiniowanym wzorem (I.22). W ujęciu Redfielda szerokość połówkowa linii zależy zarówno od T_2, jak i od T_{2e}:

$$\Delta\omega_{1/2} = \frac{1}{\sqrt{ST_2T_{2e}}}. \tag{II.19}$$

Powyższa zależność wskazuje na nieznane w metodyce stacjonarnej możliwości. Otóż anizotropia relaksacji poprzecznej pojawia się w czasie tej relaksacji, a więc w czasie T_2 lub T_{2e}, podczas gdy nasycenie następuje w czasie o wiele rzędów dłuższym T_1. Stąd, stosując impulsowe pobudzenie układu spinowego, można zwęzić linię rezonansową w ciałach stałych co jest wspaniałym odkryciem Redfielda. Dla małej wartości pola B_1 znika anizotropia relaksacji poprzecznej oraz nasycenie, a szerokość linii równa jest odwrotności czasu T_2, co wynika z teorii Blocha. W wirującym układzie współrzędnych ruch precesyjny odbywa się wokół pola efektywnego:

$$\mathbf{B}_{ef} = \left[\mathbf{i}B_1 + \mathbf{k}\left(B_0 - \frac{\omega}{\gamma}\right)\right], \tag{II.20}$$

(porównaj rysunek I.2). W warunkach rezonansu magnetyzacja obraca sie wokół pola B_1 z częstością ω_1. Impuls π przyłożonyw kierunku osi x układu wirującego obraca magnetyzację tak, że przyjmuje ona kierunek osi y. Po zastosowaniu w tym kierunku długotrwałego impulsu B_{1y} można znacznie wydłużyć czas relaksacji. Zauważmy, że w układzie wirującym relaksacja w kierunku pola B_{1y} jest relaksacją podłużną, którą, podobnie jak relaksację podłużną w układzie laboratoryjnym, opisuje równanie:

$$\frac{dM_\rho}{dt} = -\frac{M_\rho - M_{\rho 0}}{T_{1\rho}} . \qquad \text{(II.21)}$$

M_ρ jest magnetyzacją wzdłuż pola B_{1y}, a $T_{1\rho}$ jest czasem relaksacji w wirującym układzie współrzędnych. Ponieważ pole B_{1y} utrzymuje długotrwałą, w porównaniu z T_2, polaryzację układu spinów wzdłuż osi y, pole to w języku polskim nazywamy polem ujarzmiającym co jest odpowiednikiem terminu angielskiego *spin locking field*.

Zrozumienie zjawiska relaksacji w układzie wirującym ułatwia opis termodynamiczny, wprowadzony również przez Redfielda, który pokrótce omówimy. Rozważymy najprostszy przypadek spinu I=1/2, który, jak wiemy, w polu B_0 może mieć dwie orientacje - dwa stany - o różnych energiach danych wzorami (I.39). Oba stany po pewnym czasie działania pola będą znajdować się w równowadze termodynamicznej, tzn. obsadzenie stanów (ilość spinów znajdujących się w danym stanie na jednostkę objętości) n_1 i n_2 dane jest rozkładem Boltzmanna:

$$\frac{n_1}{n_2} = \exp\left(-\frac{\Delta\epsilon}{kT}\right) = \exp\left(\frac{\gamma B_0 \hbar}{kT}\right) . \qquad \text{(II.22)}$$

Obliczając szybkość zmiany obsady pod wpływem pewnego zaburzenia (w naszym przypadku pola B_1) otrzymamy równanie:

$$\frac{dn}{dt} = 2P_0(n_0 - n) , \qquad \text{(II.23)}$$

gdzie P_0 jest średnim prawdopodobieństwem przejść kwantowych $+1/2 \leftrightarrows -1/2$. Dokładne przekształcenia podane są w Dodatku B. Namagnesowanie próbki jest proporcjonalne do różnicy obsadzeń stanów $M \sim n\gamma B_0\hbar$. Uwzględniając ten fakt dochodzimy, po podstawieniu $1/T_1 = 2P_0$, do równania na zmianę magnetyzacji podłużnej w czasie o postaci:

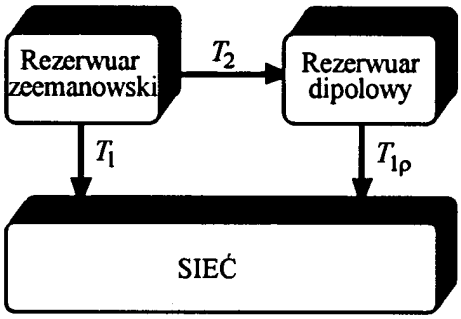
$$\frac{dM}{dt} = -\frac{M - M_0}{T_1} , \qquad \text{(II.24)}$$

analogicznego do równania wprowadzonego przez Blocha. Powyższe rozważanie uświadamia nam, że podejście termodynamiczne prowadzi do opisu czasowych zmian magnetyzacji, takich samych jak fenomenologiczne podejście Blocha. Ale to jeszcze nie wszystko. Nasze dywagacje prowadzimy dla warunku równowagi termodynamicznej, natomiast jeżeli układ nie jest w równowadze, to równanie

(II.22) nie jest spełnione. Można jednak wprowadzić wielkość o wymiarze temperatury, która formalnie będzie nadal spełniała to równanie. Wielkością tą jest tak zwana temperatura spinowa:

$$T_s = \frac{\gamma \hbar B_0}{k \ln(n_2/n_1)} . \qquad \text{(II.25)}$$

W trakcie procesu relaksacji temperatura spinowa dąży do temperatury próbki, zatem proces relaksacji można uważać za proces wyrównywania temperatur układu spinów i sieci. Zauważmy, że T_s może przyjmować wartości dodatnie lub ujemne w zależności od relacji między n_1 a n_2. Zmiany temperatury próbki podczas procesu relaksacji są niemierzalne z powodu dużej pojemności cieplnej próbki.



Rys. II.12. Relaksacja w układzie wirującym - opis termodynamiczny

Wróćmy teraz do relaksacji w układzie wirującym. W omawianym zjawisku mamy do czynienia z trzema „zbiornikami" energii przedstawionymi na rysunku II.12:

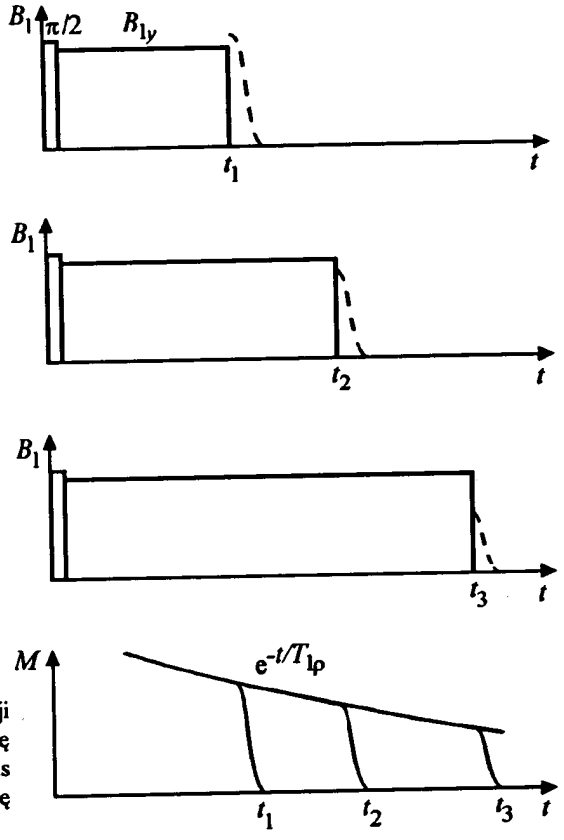
1. Pierwszy z nich to tzw. rezerwuar zeemanowski, którego energia zależy liniowo od pola B_0 i związana jest z rozszczepieniem poziomów spinowych (porównaj rysunek I.10);
2. Rezerwuar dipolowy związany z rozszczepieniem poziomów zeemanowskich pod wpływem lokalnych pól B_D wewnątrz kryształu, odpowiadających za szerokość linii rezonansowej. Pola te pojawiły się już przy omawianiu spektroskopii o wysokiej zdolności rozdzielczej;
3. Rezerwuar sieci, który w porównaniu z poprzednimi dwoma ma praktycznie nieskończenie wielką pojemność cieplną.

W warunkach równowagi termodynamicznej temperatury wszystkich zbiorników są jednakowe. Jeżeli $B_0 >> B_D$ relaksacja spin-sieć zachodzi dzięki procesom bezpośrednim (jednofononowym) lub ramanowskim (dwufononowym) i czas relaksacji określony jest przez T_1, czyli dobrze opisuje go teoria Blocha. W układzie wirującym pole B_0 zastępuje pole B_{1y}, mniejsze od B_0. Oznacza to, że układ zeemanowski zmniejszył swoją pojemność cieplną, co prowadzi do wzrostu jego temperatury spinowej. Gdyby nie było rezerwuaru dipolowego, relaksacja zachodziłaby z czasem T_1. Ponieważ jednak rozszczepienia w polu B_D są porównywalne z rozszczepieniami w polu B_{1y}, w wirującym układzie współrzędnych

pojawia się dodatkowy mechanizm relaksacji z rezerwuaru zeemanowskiego przez rezerwuar dipolowy do sieci i ten właśnie mechanizm opisywany jest czasem relaksacji $T_{1\rho}$. Dlatego relaksacja w układzie wirującym dla silnych pól jest jakościowo różna od relaksacji podłużnej Blocha. Wartość graniczna magnetyzacji $M_{0\rho}$ w wirującym układzie współrzędnych opisuje wyrażenie:

$$M_{\rho 0} = \frac{B_{ef}^2 \cos\eta}{B_{ef}^2 + 2B_D^2} M_0 , \qquad \text{(II.26)}$$

gdzie η jest kątem między polem efektywnym a polem B_{1y}. Widać stąd, że pole dipolowe ingeruje tylko wówczas, gdy jego wartość jest porównywalna z wartością pola efektywnego, co zawsze zachodzi w wirującym układzie współrzędnych.

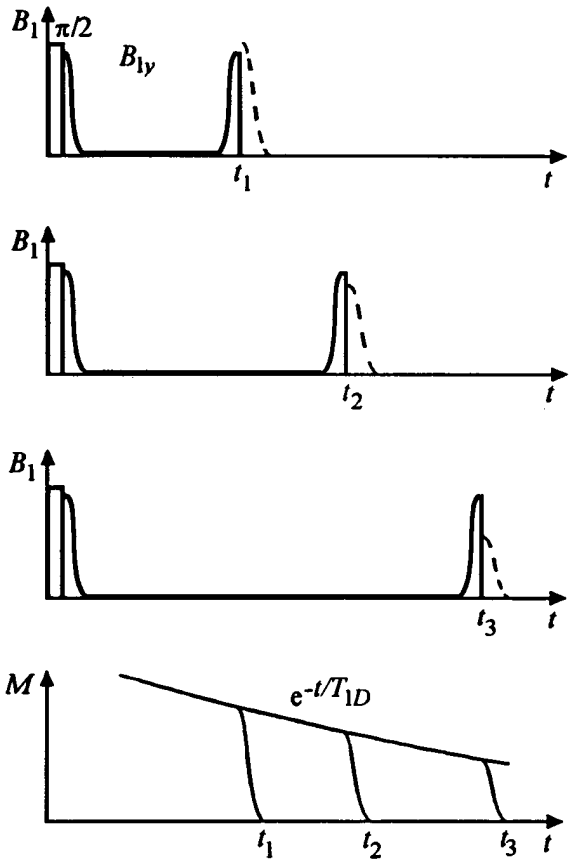


Rys. II.13. Pomiar czasu relaksacji $T_{1\rho}$. Po impulsie π przykłada się pole ujarzmiające B_{1y}, trwające czas t. Po upływie tego czasu wyłącza się pole ujarzmiające i obserwuje FID

Relaksacja w wirującym układzie opisywana jest przez czas relaksacji $T_{1\rho}$ który charakteryzuje zmianę namagnesowania w układzie wirującym w obecności pola ujarzmiającego. Czas relaksacji $T_{1\rho}$, charakteryzujący relaksację podłużną w polu wielkiej częstotliwości B_1, pozwala na badanie powolnych procesów relaksacyjnych, gdyż badana zmiana namagnesowania zachodzi tutaj w polach mniejszych od stałego pola B_0. Sposób pomiaru $T_{1\rho}$ ilustruje rysunek II.13. Impuls $\pi/2$ działający wzdłuż osi x układu wirującego, obraca magnetyzację wokół tej osi i powoduje, że jest ona równoległa do osi y. Bezpośrednio po tym przykłada się pole ujarzmiające B_{1y}, wzdłuż osi y, trwające przez czas T_1 i po tym czasie obserwujemy FID. Obwiednia amplitud FID-u w funkcji czasu T_1 opisana jest wzorem:

$$V = V_0 \exp\left(-\frac{t_1}{T_{1\rho}}\right), \tag{II.27}$$

skąd czas $T_{1\rho}$ wyznacza się podobnie jak czas T_2.



Rys. II.14. Pomiar czasu T_{1D}. Po przyłożeniu impulsu $\pi/2$ włącza się pole ujarzmiające, które adiabatycznie zmniejsza się do zera, by po czasie t ponownie adiabatycznie je zwiększyć do wartości początkowej

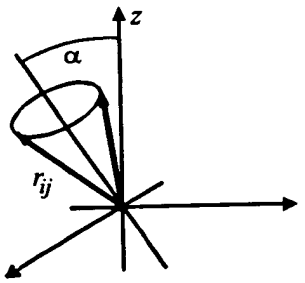
Opracowano również metody określania relaksacji w polu zerowym. Pomiar w tym wypadku wyjaśnia rysunek II.14. Impuls $\pi/2$ przygotowuje układ spinowy, po czym włącza się pole ujarzmiające które adiabatycznie zmniejsza się do zera, aby po pewnym czasie, również adiabatycznie, zwiększyć je do wartości początkowej. Po czasie T_1 pole wyłącza się i obserwuje FID. Metoda ta pozwala na badanie najsubtelniejszych oddziaływań w polu wytworzonym tylko przez oddziaływania dipolowe. Dlatego relaksację taką nazywamy dipolową, a czas charakterystyczny zaniku amplitudy FID-u nazywamy dipolowym czasem relaksacji T_{1D}. Metoda badań T_{1D} pozwala na śledzenie oddziaływań wzajemnych dwóch różnych układów spinów, co znalazło powszechne zastosowanie pod nazwą rezonansu podwójnego.

II.5. Metody zwiększania zdolności rozdzielczej

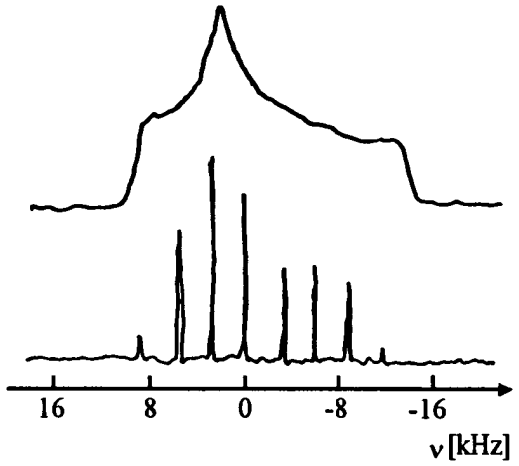
Znaczny postęp w badaniach ciał stałych nastąpił dzięki zastosowaniu metod wieloimpulsowych oraz innych wyrafinowanych sposobów pozwalających na zwiększenie rozdzielczości widma NMR. Należy sobie uświadomić, że główną przyczyną poszerzenia linii rezonansowej rezonansu jądrowego jest oddziaływanie dipolowe, które można opisać hamiltonianem (operatorem energii):

$$H_D = \sum_{i<j} \frac{\gamma_i \gamma_j \hbar^2}{r_{ij}^3} (3\cos^2\theta - 1)\left[-I_{iz}I_{jz} + \frac{1}{4}(I_{i-}I_{j+} + I_{i+}I_{j-})\right] . \qquad \text{(II.28)}$$

W hamiltonianie tym człon $(\gamma_i \gamma_j \hbar^2/r^3)$ $(3\cos^2\theta - 1)$ jest czynnikiem geometrycznym, natomiast wyrażenie w nawiasie kwadratowym jest częścią spinową. Czynnik geometryczny zależy od odległości oddziaływających spinów $\mathbf{r}_{ij}$ oraz od kąta θ_{ij} między $\mathbf{r}_{ij}$ a polem $\mathbf{B}_0$. W cieczach, chaotyczny ruch molekuł uśrednia do zera czynnik geometryczny, a więc nie występuje poszerzenie dipolowe. W ciele stałym oddziaływanie dipolowe trzeba „usuwać" innymi metodami. Jedną z takich metod zaproponował E. Raymond Andrew. Stwierdził on, że jeżeli próbkę obracać z pewną częstością wokół osi tworzącej kąt α z polem magnetycznym, wówczas każdy wektor $\mathbf{r}_{ij}$ porusza się po pobocznicy stożka, i kąt θ_{ij} zależy wtedy od czasu (rysunek II.15). Analiza takiego ekspery-



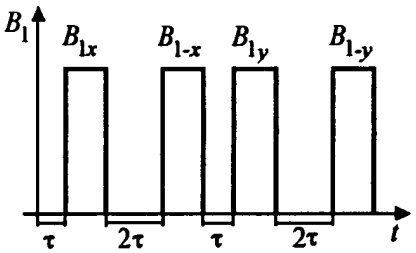
Rys. II.15. Zależność położenia wektora $\mathbf{r}_{ij}$ przy obrocie próbki wokół osi tworzącej kąt α z polem B_0



Rys. II.16. Przykład zwiększania rozdzielczości metodą MAS: a) widmo pewnego związku organicznego w klasycznym spektrometrze, b) widmo tego samego związku uzyskane przy obrocie z częstością 2,92 kHz (źródło: J. Herzfeld, A. Berger, *Journal of Chemical Physics*, 73, 6021, 1980

mentu wykazała, że w części geometrycznej hamiltonianu dipolowego pojawia się czynnik (1/2) $(3\cos^2\alpha-1)$, czyli że można dobrać taki kąt α, aby czynnik geometryczny wyniósł zero. Taki przypadek zachodzi dla kąta $\alpha=\arccos(\sqrt{3}/3)=54°44'$. Kąt ten nazywamy kątem magicznym. Obracanie próbki pod kątem magicznym (stąd nazwa tej metody – MAS - *Magic Angle Spinning*) prowadzi do zredukowania poszerzenia dipolowego do zera, pod warunkiem że częstość rotacji próbki jest porównywalna lub większa od szerokości linii. Jak silnie może zmienić się widmo w eksperymencie MAS, pokazuje rysunek II.16. Na rysunku II.16a przedstawiono widmo jąder ^{31}P w pewnym związku nieorganicznym. Przy obracaniu próbki pod kątem magicznym z częstością 2,92 kHz zarejestrowano widmo przedstawione na rysunku II.16b.

Inną metodą zredukowania oddziaływania dipolowego jest zastosowanie odpowiednich sekwencji impulsów. Omówimy jedną z nich nazywaną WHH-4 od nazwisk twórców: Waugha, Hubera i Haeberlena. Schemat czasowy sekwencji przedstawia rysunek II.17. Przez czas τ magnetyzacja skierowana jest wzdłuż osi z i wtedy część spinowa hamiltonianu ma postać $\tau(I_iI_j-3I_{iz}I_{jz})$. Po impulsie o dłu-

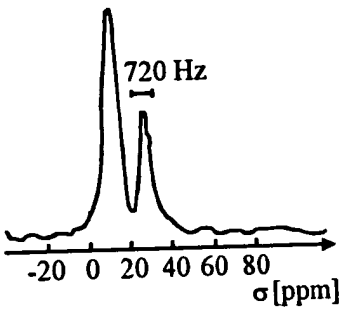


Rys.II.17. Sekwencja impulsów WHH-4

gości $\pi/2$ skierowanym wzdłuż osi x, oznaczanym B_{1y}, magnetyzacja skierowana jest wzdłuż osi y i pozostaje tam przez czas 2τ. Wtedy człon spinowy hamiltonianu

ma postać $2\tau(I_iI_j-3I_{iy}I_{jy})$. Kolejny impuls B_{1-x} obraca magnetyzację na powrót do osi z, gdzie pozostaje przez czas τ. Dwa następne impulsy B_{1y} i B_{1-y} obracają magnetyzację na oś x i z powrotem na oś z. Cały cykl WHH-4 powoduje następujące zmiany w części spinowej hamiltonianu:

$$\tau(I_iI_j-3I_{ix}I_{jx})+2\tau(I_iI_j-3I_{iy}I_{jy})+$$
$$+\tau(I_iI_j-3I_{ix}I_{jx})+2\tau(I_iI_j-3I_{ix}I_{jx}) =$$
$$= 6\tau(I_iI_j-I_{ix}I_{jx}-I_{iy}I_{jy}-I_{iz}I_{jz}) = 0 .$$



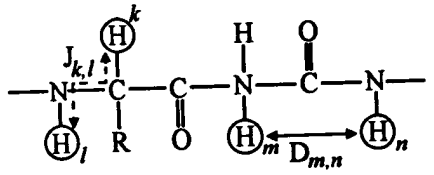
Rys. II.18. Widmo wysokiej rozdzielczości dla $KH_3(SeO_3)_2$ uzyskane metodą WHH-4 (źródło: S. Idziak, *Praca doktorska*, IFM PAN, Poznań 1979)

W tej metodzie zerowanie czynnika spinowego prowadzi do zredukowania poszerzenia dipolowego. Rysunek II.18 przedstawia widmo dużej rozdzielczości w związku $KH_3(SeO_3)_2$ uzyskane po zastosowaniu sekwencji WHH-4.

Dzięki dynamicznemu rozwojowi metod impulsowych oraz metod numerycznych pozwalających szybko zbierać i analizować dane z eksperymentu, wprowadzono wiele metod wieloimpulsowych, często bardzo wyrafinowanych prowadzących do polepszenia zdolności rozdzielczej, wyeliminowania pewnych oddziaływań międzyspinowych lub polepszenia jakości pomiaru czasu relaksacji i ciągle jeszcze wynajduje się nowe.

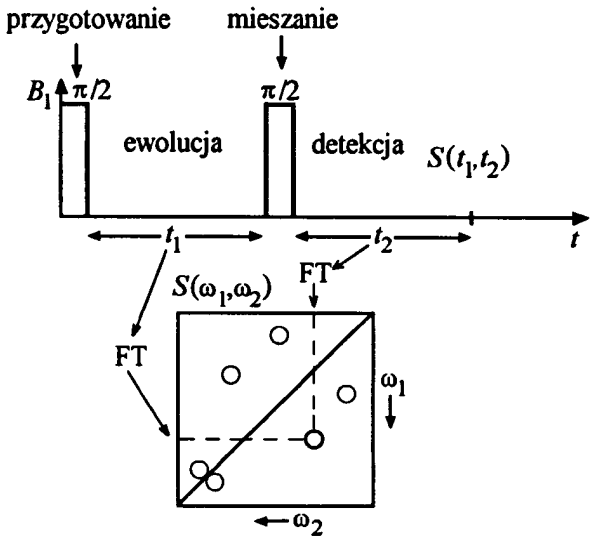
II.6. Spektroskopia dwuwymiarowa

Spektroskopia NMR o dużej rozdzielczości pozwala scharakteryzować chemiczne otoczenie badanego jądra. Dwa specyficzne oddziaływania: oddziaływanie dipolowe i oddziaływanie wymienne, zwane również sprzężeniem J, stanowią główne parametry, które określamy na podstawie widm NMR. Oddziaływanie J zachodzi za pośrednictwem wiązań chemicznych molekuły, zaś oddziaływanie dipolowe jest klasycznym oddziaływaniem dwóch dipoli magnetycznych. Istotę obydwu oddziaływań w łańcuchu białka przedstawia rysunek II.19. Oddziaływanie J_{kl} prowadzi do powstania multipletu (rozszczepionych linii) w widmie NMR,

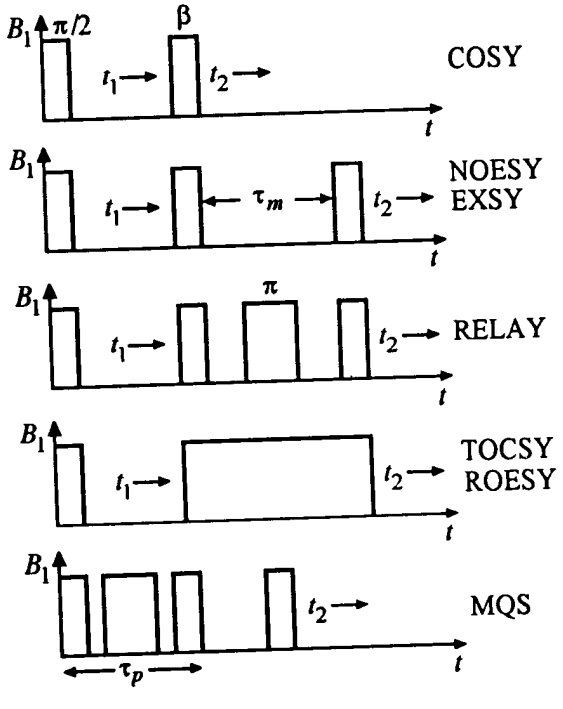


Rys. II.19. Oddziaływanie dipolowe D_{mn} oraz wymienne J_{kl} w łańcuchu białka

natomiast oddziaływanie dipolowe, uśrednione w czasie, daje tylko poszerzenie linii rezonansowej. Wydzielenie informacji na temat obu oddziaływań zaproponował Jean Jeener wprowadzając dwuwymiarową spektroskopię NMR. Jest to typowy eksperyment impulsowy, w którym sekwencja składa się z dwóch impulsów $\pi/2$ odległych o czas t_1. Sygnał detektora $V(t_1, t_2)$ jest funkcją dwóch czasów: **czasu ewolucji** t_1 **i czasu detekcji** t_2, jaki upływa po przyłożeniu drugiego impulsu. Po transformacji Fouriera funkcji $V(t_1, t_2)$ uzyskujemy dwuwymiarową reprezentację rezonansu w postaci funkcji $S(\omega_1,\omega_2)$. Pierwszy impuls $\pi/2$ - przygotowawczy - wzbudza spiny powodując ich koherentną precesję po czym następuje ewolucja namagnesowania. Impuls drugi - mieszający - wzbudza ponownie układ spinów, lecz teraz po zaniku koherencji „otwiera" inne, niekoherentne kanały oddziaływań. Rysunek II.20 przedstawia ideę spektroskopii 2D-FT NMR (*2-Dimensional Fourier-Transform NMR*). Częstości na osi ω_1 odpowiadają liniom pochodzącym od protonów sprzężonych oddziaływaniem J, natomiast częstości na osi ω_2 tworzą widmo, na którym widoczne są efekty od oddziaływania dipolowego. Jest to spektroskopia korelująca częstości precesji spinów w czasie ewolucji i detekcji. Linie leżące na przekątnej pochodzą od protonów nie sprzężonych, natomiast linie pozadiagonalne korelują oddziałujące protony. Dlatego spektroskopię tą nazywa się COSY (*COrelation SpectroscopY*). Istnieją inne odmiany eksperymentów 2D-FT NMR, które są rozwinięciem metody COSY. Sekwencje impulsów dla ważniejszych metod przedstawia rysunek II.21. Pierwszą modyfikacją jest jądrowa spektroskopia oparta na efekcie Overhausera NOESY (*Nuclear Overhauser Effect SpectroscopY*). Sekwencja $\pi/2$-t_1-$\pi/2$ jest uzupełniona o trzeci impuls, który rozszerza czas mieszania stanów. W metodzie NOESY amplituda pików związana jest z przejściami



Rys. II.20. Schemat eksperymentu dwuwymiarowego



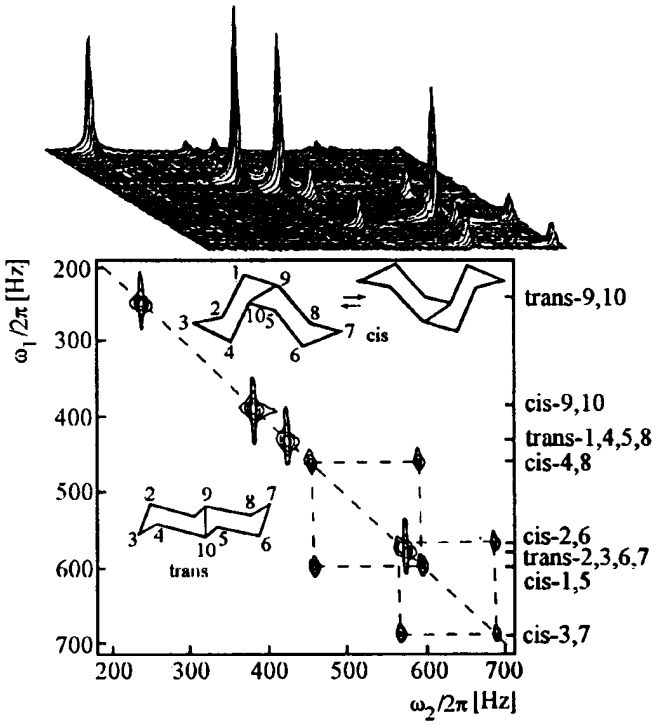
Rys. II.21. Sekwencje impulsów dla kilku najważniejszych metod spektroskopii dwuwymiarowej

cross-relaksacyjnymi, które są wywołane oddziaływaniami dipolowymi w poszczególnych parach jąder. Intensywność pików zależy od odległości jąder jak $1/r^6$ oraz od czasu korelacji τ_c ruchu koziołkującego molekuły. Metoda ta pozwala na precyzyjne wyznaczanie odległości proton-proton oraz usytuowania protonów w skomplikowanej molekule.

Obok dwóch wspomnianych metod dwuwymiarowej spektroskopii NMR znane są także inne odmiany COSY: RELAY (*RELAYed correlation*), TOCSY (*TOtal Correlation SpectroscopY*) i MQS (*MultiQuantum Spectroscopy*). Metody te dają coraz więcej informacji o badanym układzie molekularnym. Poza tym istnieje szereg metod, które stosowane są selektywnie do badań mniej złożonych układów. Są to: ECOSY (*Exclusive COSY*), MQF (*Multi-Quantum Filtering*) oraz TOPO-Filter (*spin-TOPOlogy Filtration*). Wymienione techniki to etapy prowadzące do uzyskania w pełni do trójwymiarowych widm 3D-FT NMR. Na rysunku II.22 przedstawiono przykładowe widmo węgla ^{13}C w mieszaninie *cis-* oraz *trans*-dekalinu otrzymane metodą ECSY.

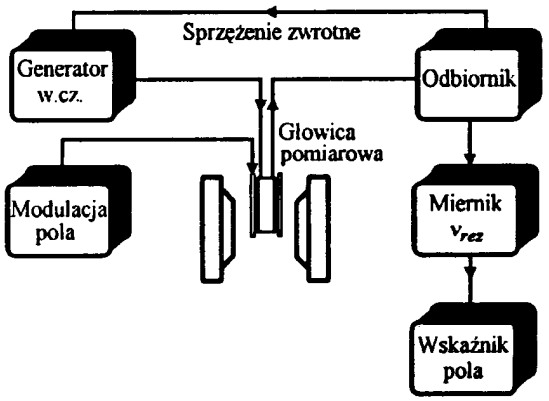
II.7. Pomiar pola magnetycznego metodą NMR

W rozdziale tym opiszemy jedno z ciekawych zastosowań rezonansu jądrowego do pomiaru pól magnetycznych. Schemat blokowy magnetometru NMR przedstawia rysunek II.23. Głowica pomiarowa magnetometru jest właściwie miniaturowym spektrometrem NMR, w którym próbką jest fiolka wody zawierająca jony paramagnetyczne, skracające jej czas relaksacji. Próbka ta jest umieszczona w cewce obwodu wysokiej częstości. Ponadto obok tej cewki, znajdują się



Rys. II.22. Widmo węgla ^{13}C w mieszaninie *cis-* oraz *trans-*dekalinu otrzymane metodą ECSY (źródło: R.R. Ernst, *Angewandte Chemie* **31**, 805, 1992)

cewki modulujące zewnętrzne, mierzone pole magnetyczne. Cewki te zasilane są z wewnętrznego modulatora pracującego na częstości około 300 Hz. Generator pola wysokiej częstotliwości może zmieniać liniowo częstotliwość aż do zarejestrowania sygnału rezonansu dla pewnej częstości $\nu_r=(\gamma/2\pi)B_0$. Na skutek sinusoidal-



Rys. II.23. Schemat blokowy magnetometru NMR

nej modulacji pola zewnętrznego następuje wielokrotne przejście przez rezonans, co pozwala na zastosowanie pętli sprzężenia zwrotnego stabilizującego częstość

rezonansową. Za pomocą oddzielnych obwodów mierzy się częstość rezonansową, i znając współczynnik giromagnetyczny substancji znajdującej się w sondzie, określa wielkość pola B_0.

II.8. Tomografia NMR

Jednym z najważniejszych zastosowań NMR jest uzyskiwanie obrazów (obrazowanie) metodą rezonansu jądrowego. Znalazło ono zastosowanie w diagnostyce medycznej jako metoda, jak się wydaje, bezpiecznej obserwacji tkanek i procesów w nich zachodzących. Początki odwzorowania przestrzennego układu spinów jądrowych datują się na rok 1972, kiedy to Peter Mansfield zaproponował rejestrację widma dużej zdolności rozdzielczej w polu B_0, zmodyfikowanym dodatkowym polem o liniowym gradiencie. Pierwszy obraz ciała ludzkiego uzyskał R. Damadian, który 3 lipca 1977 roku otrzymał obraz klatki piersiowej. Omówmy krótko podstawy tomografii NMR, odsyłając zainteresowanych bliżej tą metodą do specjalistycznych monografii.

Ogólnie mówiąc, obrazowanie polega na uzyskaniu odpowiedzi na zaburzenie tylko od fragmentu badanego układu. Fragment ten wydziela się wprowadzając silną, kontrolowaną niejednorodność przestrzenną pola magnetycznego, powodującą, że warunek rezonansu jest spełniony tylko dla tego fragmentu. Zmieniając rozkład niejednorodności pola możemy „obejrzeć" cały obiekt, fragment po fragmencie. Istnieje kilka metod obrazowania metodą rezonansu jądrowego. Są to metody dające dwu lub trójwymiarowy obraz rozkładu gęstości spinów (najczęściej protonów) lub czasów relaksacji. We wszystkich stosuje się trzy, wzajemnie prostopadłe, cewki gradientowe, które wytwarzają dodatkowe, stałe w czasie pole magnetyczne o określonym, najczęściej liniowym gradiencie, tzn. takie, którego indukcja zmienia się liniowo wraz z odległością.

W metodzie skaningu liniowego zaproponowanej przez Mansfielda, próbkę umieszcza się w polu B_0, po czym włącza gradient w kierunku x i przykłada impuls w którego transformacie Fouriera obecne są tylko częstotliwości z pewnego zakresu $\omega_1 - \omega_2$. W obecności gradientu G_x, tylko spiny z pewnego „plastra" próbki o grubości Δx będą miały częstość Larmora w przedziale częstości $\omega_1 - \omega_2$ i będą czuły impuls pobudzający. Po czasie $T_1 > t > T_2$ wyłącza się gradient G_x i włącza gradient G_y, ponownie przykładając impuls o odpowiednim widmie częstości, który z plastra Δx wyizoluje pewien element $\Delta x \Delta y$. Trzeci impuls próbkujący o długości $\pi/2$ przykłada się w obecności gradientu G_z, uzyskując informację o gęstości

spinowej w badanym obszarze. Zmieniając częstości pobudzające można otrzymać obraz całej próbki.

Zastosowanie trzech liniowych gradientów modulowanych z pewną częstością pozwala wyodrębnić w próbce punkt, który może być poddany pomiarom np. czasów relaksacji. Ta metoda, zwana metodą czułej objętości, jest dość czasochłonna, ale pozwala uniknąć obróbki cyfrowej wyników.

W aparatach komercyjnych powszechnie stosowana jest metoda projekcji-rekonstrukcji. Polega ona na obserwacji obiektu w różnie zorientowanych gradientach, a następnie na odtworzeniu metodami numerycznymi gęstości spinowych. Dla każdej orientacji gradientu sporządza się dwuwymiarową mapę gęstości spinowych, które po zsumowaniu dają obraz trójwymiarowy. Kierunek gradientu zmienia się elektronicznie bądź to stopniowo (co pewien kąt), bądź ciągle wzdłuż krzywych spiralnych. Metoda ta wymaga stabilnych, liniowych gradientów rzędu 0,1 T/m, co stwarza konieczność pokonania szeregu problemów technicznych.

Osobnym problemem jest konstrukcja magnesu, który w stosunkowo dużej objętości wytwarza jednorodne pole magnetyczne. Powszechnie stosuje się tutaj magnesy nadprzewodzące. Jako ciekawostkę należy dodać, że znajdujące się w pobliżu magnesu metalowe obiekty (np. belki stropowe itp.) powodują zniekształcenia obrazu. Dlatego też dla tomografów NMR buduje się specjalne pawilony drewniane bez stosowania stalowych elementów konstrukcyjnych.

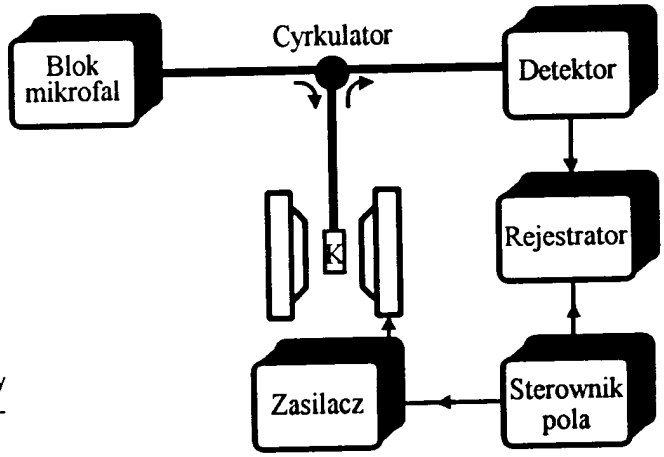
Obecnie na komercyjnych tomografach otrzymuje się obraz gęstości spinowych i czasów relaksacji dla różnych organów i części ciała. Różnice w czasach relaksacji dla poszczególnych fragmentów jakiegoś organu mogą być sygnałami o rozwijających się procesach nowotworowych. Ponadto możliwe jest wykonywanie zdjęć obiektów poruszających się, np. serca, dzięki zsynchronizowaniu pomiaru z ruchem organu.

Rozdział III

Elektronowy rezonans paramagnetyczny

Aby zaobserwować rezonans magnetyczny dla spinu elektronowego, musimy mieć do dyspozycji substancję zawierającą niesparowane elektrony, a więc substancję paramagnetyczną. Stąd też pochodzi nazwa - elektronowy rezonans paramagnetyczny EPR (*Electron Paramagnetic Resonance*). Niesparowane elektrony występują w wolnych rodnikach, jonach paramagnetycznych 3*d*-elektronowych, 4*f*-elektronowych i 5*f*-elektronowych. Poza tym rezonans elektronowy obserwuje się dla elektronów przewodnictwa w metalach i półprzewodnikach oraz w substancjach zawierających defekty punktowe (np. tzw. centra barwne).

Współczynnik giromagnetyczny dla protonu wynosi 0,268 MHz/mT (por. Tabela I) i w polu 300 mT częstość Larmora, jak łatwo wyliczyć, wynosi 12,8 MHz, a więc leży w zakresie częstości radiowych. Dla swobodnego elektronu współczynnik giromagnetyczny wynosi 0,176 GHz/mT, czyli w takim samym polu częstość Larmora wynosi 8,4 GHz, a więc należy do zakresu mikrofal. Technika mikrofalowa jest zatem nierozłącznie związana z elektronowym rezonansem paramagnetycznym. Ponieważ generatory mikrofal trudno jest przestrajać w szerokim zakresie częstości, powszechnie stosowana jest technika obserwacji rezonansu w eksperymencie z przemiataniem pola magnetycznego.



Rys. III.1. Schemat blokowy spektrometru elektronowego rezonansu paramagnetycznego