Sunkovna jedrska magnetna resonanca

Samo Krejan

december 2025

1 Uvod

Jedro ima poleg vrtilne količine $\vec{\Gamma}$ tudi magnetni moment $\vec{\mu}$. Vrtilna količina in magnetni moment imata isto smer in sta med sabe povezana preko enačbe:

$$\vec{\mu} = \gamma \vec{\Gamma}$$

kjer je γ girospinsko razmerje in je odvisno od vrsta jedra. Za proton velja $\gamma = 2.675 \cdot 10^8 / Ts$. V magnetnem polju $\vec{B}_0$, ki naj kaže v smeri z deluje na jedro navor:

$$\vec{N} = \vec{\mu} \times \vec{B}_0 = \gamma \vec{\Gamma} \times \vec{B}_0$$

Sprememba vrtilne količine je sorazmerna sunku navora, kar nam da enačbo:

$$\frac{d\vec{\Gamma}}{dt} = \gamma \vec{\Gamma} \times \vec{B}_0$$

Sprememba vrtilne količine je vedno pravokotna nanjo in na manetno polje. Iz tega sledi, da magnetni moment precesira okoli smeri magnetnega polja s frekvenco, ki jo imenujemo Larmorjeva frekvenca:

$$\omega_L = \gamma B_0$$

Če imamo v polju snov potem se v njej pojavi magnetizacija, ki je magnetni moment na enoto volumna. Tudi ta precesira okoli smeri magnetnega polja z Larmorjevo frekvenco, kadar ni vzporedna z njim.

Ko za kratek čas vključimo dodatno polje B_1, ki je pravokotno na B_0 in kroži z Larmorjevo frekvenco, se kot med magnetizacijo in statičnim magnetnim poljem poveča. Velikost zamika je odvisna z amplitudo in časa trajanja sunkovnega polja. Zanimivi so sunki ki spremenijo kot za π ali $\pi/2$.

Sunek $\pi/2$ obrne magnetizacijo tako, da v vrtečem se koordinatnem sistemu magnetni moment ne čuti nobenega zunanjega polja. Pričakovali bi da bi tam ostala, ampak se vrne v termodinamsko ravnovesno vrednost. z' komponenta se vrne hitreje zato projekcija magnetizacije na ravnino $x'y'$

pada eksponentno z razpadno konstanto $T2$, ki jo imenujemo **spinsko-spinski relaksacijski čas**. Na $T2$ lahko vpliva le interakcija med magnetnimi momenti jeder.

Poleg izgube fazne povezave se zmanjšuje tudi azimut posameznega magnetnega momenta. Projekticja magnetizacije na os z' se zato povečuje s karakterističnim časom $T1$, ki mu pravimo **spinsko-mrežni relaksacijski čas**. $T1$ je posledica interakcije magnetnig momentov jeder z magnetnimi momenti elektronov v atomih (molekula, kristal) od tod ime.

$$M_{z'} = M(1 - \exp(-t/T1))$$

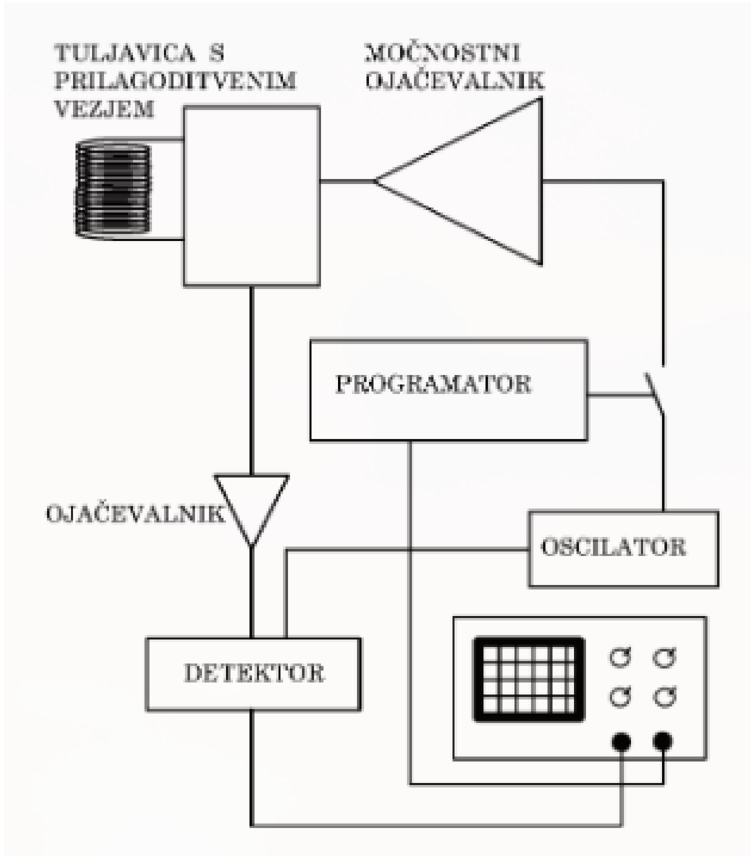
V nehomogenem magnetnem polju se fazna povezava med magnetnimi momenti v $x'y'$ ravnini pokvari. Projektija magnetizacije na ravnino $x'y'$ zato ne pada več s časom $T2$, ampak kot neka druga krivulja, katere oblika je odvisna od nehomogenosti polja, $T2$ in oblike vzorca. Ta karakteristični čas imenujemo T^*2 . Posledica tega je, da $T2$ težko direktno izmerimo iz amplitude signala proste precesije, ki je sorazmerna projekciji magnetizacije na $x'y'$, Ocenimo ga lahko kot:

$$T^*2 \approx \frac{\pi}{2}\frac{1}{\gamma \Delta B_z} \approx \frac{1}{\gamma \Delta B_z}$$

Če v času τ po sunku $\pi/2$ delujemo na sistem s sunkom π, se v času 2τ po $\pi/2$ sunku magnetni momenti zopet zberejo v smeri osi $-y'$. V merilni tuljavici se zato pojavi signal, ki ga imenujemo spinski odmev. Amplituda spinskega odmeva z večanjem razmaka med sunkoma pada kot $\exp\left(\frac{2\tau}{T_2}\right)$, širina je pa je odvisna od tega kako hitro se magnetni momenti spet zberejo nazaj v smeri osi $-y'$ in je enaka $2T^*$.

2 Potrebščine

- NMR spektrometer,
- vzorci vode,
- osciloskop,
- napajalnik,
- vodno hlajenje,
- elektro-magnet.



Slika 1: Skica (shema) postavitve eksperimenta

3 Naloga

1. Za vzorec vode s primešanimi paramagnetnimi ioni poišči signal proste precesije po sunku $\pi/2$ in signal spinskega odmeva po zaporedju sunkov $\pi/2$ in π. Z opazovanjem širine signala proste precesije in signala spinskega odmeva poišči takšno lego sonde, da bo magnetno polje v področju vzorca čim bolj homogeno. Iz obeh širin izračunaj T_2^* in oceni nehomogenost magnetnega polja v vzorcu.

2. Z opazovanjem odvisnosti signala proste precesije med dvema sunkoma $\pi/2$ določi relaksacijski čas T_1 za vzorec vode s primešanimi paramagnetnimi ioni in za vzorec vodovodne vode.

3. Za vodo s primešanimi paramagnetnimi ioni poišči odvisnost višine signala spinskega odmeva od presledka τ med sunkoma $\pi/2$ in π in določi spinsko-spinski relaksacijski čas T_2.

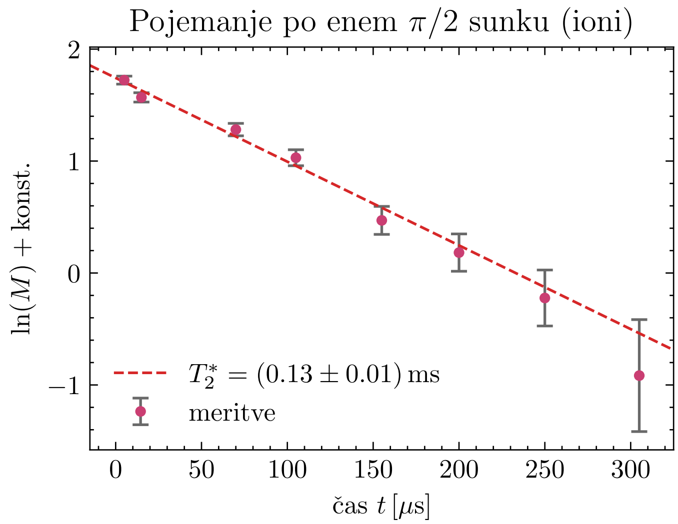
3.1 Enojni $\pi/2$ sunek

Prvo izvedemo z vzorcem vode z ioni meritev z enim sunkom $\pi/2$. Pogledamo rep sunka, ta pada s časovno konstanto T_2^* (slika 2). Tako s prilagajanjem premice dobimo, da je

$$T_2^* = (0.13 \pm 0.01)\,\mathrm{ms}.$$

To časovno konstanto lahko ocenimo (poudarek na ocenimo) tudi iz širine spinskega odmeva v kasnejši meritvi. Ta ocena se ujema s tisto, ki smo jo dobili s prilagajanjem premice

$$T_2^*(\text{kot } 1\sigma \text{ spinskega odmeva}) = (0.10 \pm 0.03)\,\text{ms}.$$



Slika 2: Logaritmirana napetost, sorazmerna magnetizaciji M v xy ravnini. To je t. i. signal proste precesije. Naklon prilagojene premice je T_2^*, časovna konstanta razpada magnetizacije v xy ravnini (kasneje izračunamo tudi T_2, ki je prav tako časovna konstanta razpada xy magnetizacije, le zaradi procesa, ki ga proces z razpadom T_2^* prekrije).

3.2 Dvojni $\pi/2$ sunek

Razpad magnetizacije v xy ravnini je posledica dveh mehanizmov. Prvi je desinhronizacije precesije jeder zaradi nehomogenosti magnetnega polja, ki narekuje različne Larmourjeve frekvence za jedra na različnih mestih. Karakterizira ga razpadni čas T_2^*, ki smo ga pomerili, za katerega v grobi oceni velja

$$T_2^* = \frac{1}{\gamma \Delta B}.$$

Iz tega ocenimo, da je velikost nehomogenosti polja v našem magnetu približno

$$\Delta B = (30 \pm 5)\ \mu\text{T},$$

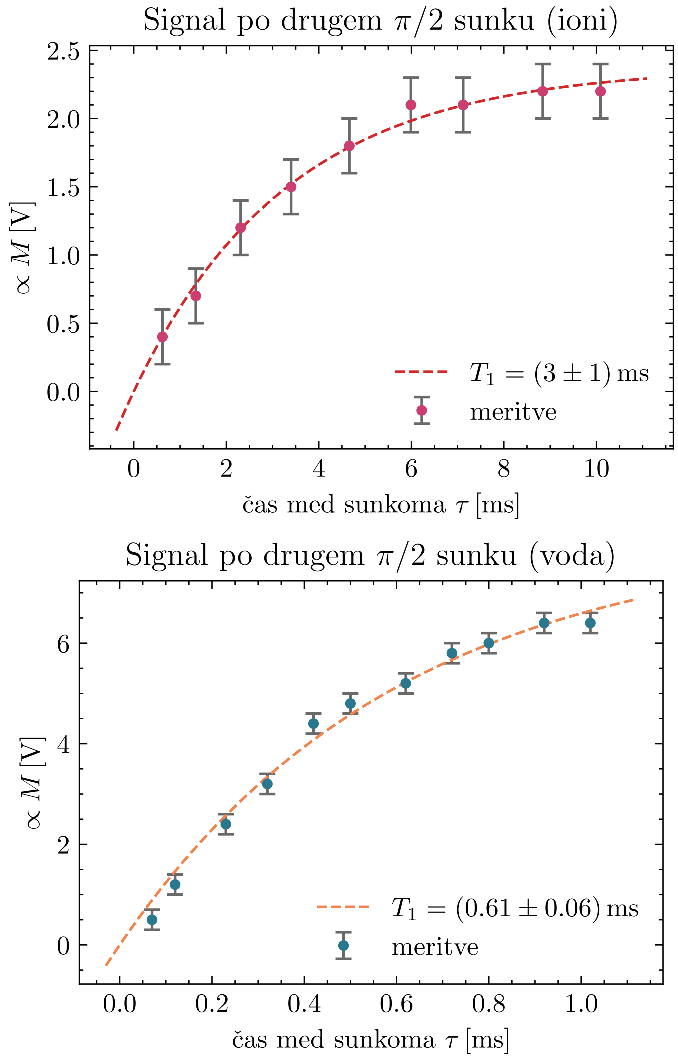
Drugi efekt pa je obračanje posameznih jedrskih magnetnih momentov nazaj proti osi zunanjega B polja. Obračanje karakterizira čas T_1, sicer kot

$$M_z = M_0\left(1 - e^{-t/T_1}\right). \tag{1}$$

Da ga izmerimo, sistem vzbudimo z dvema sunkoma $\pi/2$. Prvi sunek nastavi M_z vseh jeder na 0. V času τ do drugega sunka se del magnetizacije relaksira nazaj v smer zunanjega polja. Ta del magnetizacije obrne drugi sunek nazaj v ravnino xy. Preostanek magnetizacije, ki pa se ni relaksiral, temveč je precesiral v ravnini xy, pa obrne naprej, še enkrat za $\pi/2$, v celoti za π. Amplituda precesije, ki jo izmerimo po drugem sunku (za čas τ po prvem), je torej sorazmerna delu magnetizacije, ki se je relaksirala (raste od 0 proti M_0) v času τ.

Meritve za vodo z ioni in navadno vodo vidimo na sliki 3 zgoraj in spodaj. Na meritve prilagodimo funkcijo oblike (1), pri čemer τ igra vlogo časa, ki je bil na voljo za relaksacijo. S prilagajanjem izračunamo relaksacijske čase

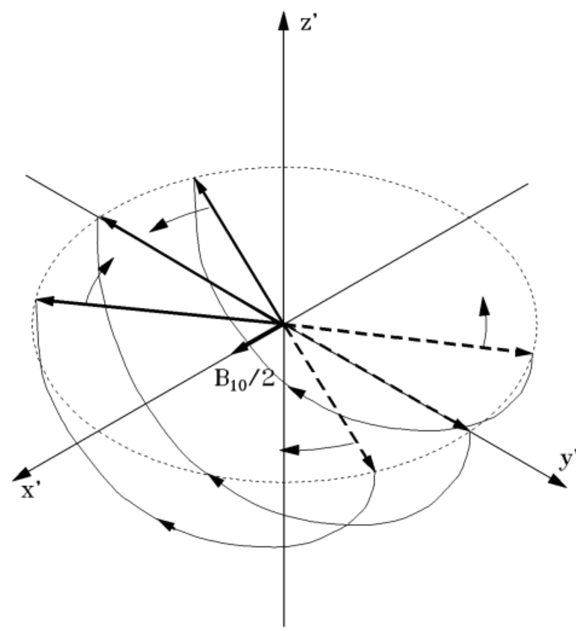
$$
\begin{aligned}
T_1(\text{voda z ioni}) &= (3 \pm 1)\,\text{ms}, \\
T_1(\text{voda}) &= (0.61 \pm 0.06)\,\text{s}.
\end{aligned}
$$



Slika 3: Signal po drugem $\pi/2$ sunku v odvisnosti od časovnega zamika med sunkoma τ. Časovni konstanti T_1 za vodo z ioni in navadno vodo določimo s prilagajanjem funkcije oblike (1).

3.3 Zaporedna $\pi/2$ in π sunka ter spinski odmev

Omenili smo mehanizem s časovno konstanto T_2^*, po katerem xy zaradi nehomogenosti δB razpade še preden se lahko relaksira nazaj v smer zunanjega polja. A tudi če je polje absolutno homogeno, se zaradi efektov nižjega reda precesije magnetnih momentov desinhronizirajo. Ta bolj osnovna desinhronizacija poteka s časovno konstanto T_2.



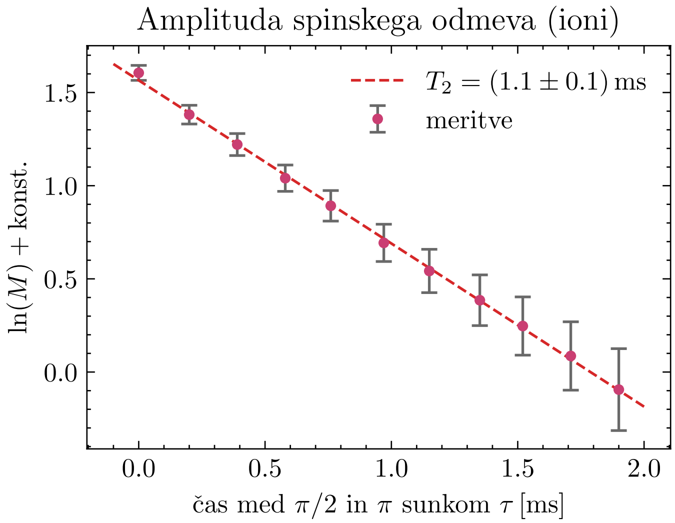
Slika 4: Shematski prikaz π obratov jedrskega momenta.

Da izmerimo ta efekt, se moramo znebiti efekta δB. V ta namen bi lahko takoj po sunku $\pi/2$ obrnili predznak nehomogenosti. To bi v vrtečem sistemu jedra (glej sliko 4) rotaciji s frekvenco

$$\omega_i = \gamma\,\delta B,$$

spremenilo smer in ga vrnilo v začetno orientacijo (spet slika 4). A lažje kot z obratom polja enako dosežemo z π obratom samega momenta, kot je to prikazano na sliki 4. Če smo omenjeni sunek π priskbeli τ po prvem sunku $\pi/2$, se bo obrnjen moment v začetno lego (v katero ga je spravil prvi sunek $\pi/2$) vrnil ravno po še enem dodatnem času τ. Signalu, ki ga zaznamo ob tej **vrnitvi** pravimo spinski odmev.

Podobno kot pri meritvi T_1 je tu τ čas, ki je do drugega sunka na voljo za razpad začetnega $\pi/2$ stanja. Amplituda precesije po drugem sunku pa je sorazmerna xy magnetizaciji, ki se je relaksirala (od M_0 do 0) v času τ.



Slika 5: Logaritmirane meritve signala proste precesije, ki je sorazmeren magnetizaciji v xy ravnini. Naklon premice je T_2, časovna konstanta razpada magnetizacije v xy ravnini zaradi statističnih efektov.

Meritve za vodo z ioni vidimo na sliki 5. Ker je relaksacija eksponenten razpad, lahko meritve preprosto logaritmiramo in s prilagojeno premico izračunamo časovno konstanto

$$T_2 = (1.1 \pm 0.1).$$