

Sunkovna jedrska magnetna resonanca

Tadej Strah

13. januar 2023

Izvedeno 13. oktober

1 Jedro v homogenem magnetnem polju

Jedro z neničelnim spinom ima neničelni magnetni moment $\vec{\mu} = \gamma \vec{\Gamma}$, kjer je γ giromagnetno razmerje. V magnetnem polju nanj deluje navor; sprememba vrtilne količine je enaka sunku navora, kar da

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

Vidimo, da je sprememba vrtilne količine vedno pravokotna nanjo in na mag. polje \vec{B}_0 , torej precesira okoli polja z Larmorjevo frekvenco

$$\omega_L = \gamma B_0.$$

Magnetizacija, ki je vsota posameznih mag. momentov na enoto volumna zato prav tako precesira.

Zaradi kvantne narave imajo jedra s spinom $1/2$ lahko le dve spinski stanji - vzporedno in nasprotno zunanemu polju. Magnetna energija stanja je enaka $E_m = -\vec{\mu} \cdot \vec{B}_0 = -\mu_z B_0 = -\gamma \hbar m_s B_0$, kjer je $m_s = \pm 1/2$ projekcija spina. V odsotnosti mag. polja ni energijske razlike med stanjema, zato so smeri spinov izotropno porazdeljene po prostoru in je neto magnetizacija enaka nič. V prisotnosti polja pa se spini orientirajo paralelno in anti-paralelno s poljem. Termični efekti težijo k enakomerni porazdelitvi, energijska razlika pa favorizira stanje vzporedno s polje (nižja energija). Dejansko razmerje obeh orientacij nam poda Boltzmannov faktor

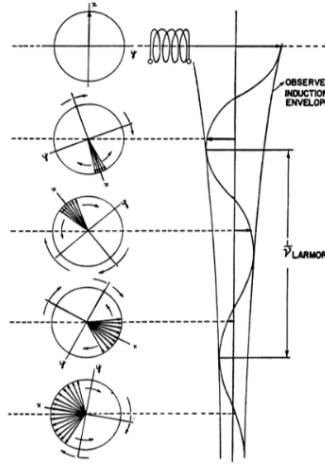
$$\frac{N_{1/2}}{N_{-1/2}} = e^{\frac{\gamma \hbar B_0}{k_B T}} > 1.$$

V ravnovesnem stanju je torej magnetizacija neničelna (ker je več spinov vzporednih kot nasprotnih) in vzporedna z zunanjim poljem, saj so spini med seboj (naključno) fazno zamaknjeni, zato se njihove μ_x in μ_y komponente odštejejo v nič..

2 Visokofrekvenčna EM motnja

Sistem jeder v močnem zunanjem magnetnem polju postavimo v dodatno oscilirajoče magnetno polje \vec{B}_1 , ki oscilira z Larmorjevo frekvenco. Magnetizacija se tedaj odkloni od smeri zunanjega polja za kot Θ in začne precesirati. Za razlago pojava uvedemo vrteč koordinatni sistem x', y', z' , kjer z -os ostane enaka, preostali dve pa se vrtita s frekvenco precesije (Larmorjevo frekvenco) okoli osi $z = z'$. V tem sistemu vektor magnetizacije miruje, statično polje ostane enako.

Visokofrekvenčno motnjo, ki je v praksi linearno polarizirano EM valovanje (v smeri x ; v smeri osi merilno-vzbujevalne tuljavnice) lahko zapišemo kot vsoto dveh krožno polariziranih valovanj. V vrtečem sistemu bo ena komponenta statična vzdolž osi x' , druga pa se bo vrtela z dvakratno Larmorjevo frekvenco okoli z' . Izkáže se, da lahko to drugo komponento v prvem približku zanemarimo.



Slika 1: Signal proste precesije (free induction decay - FID) izmerjen s tuljavo na y -osi. Na začetku so spini kotno koherentni; M_y je največji. Sistem se vrti, zato izmerjen signal oscilira; upada pa mu amplituda, saj se kotna koherenca s časom kviri, kar privede do upadanja M_y in tako amplitude signala (T_2), hkrati pa s časom sistem izmenjuje energijo z okolico in se zato magnetizacija relaksira proti z -osi (T_1). V večini praktični primerov je T_2 (veliko) krajši od T_1 .

Magnetizacijo oz. njeno spremembo merimo z merilno tuljavo, ki mora biti orientirana pravokotno na statično polje \vec{B}_0 , da lahko meri precesijo; če bi bila orientirana vzporedno z \vec{B}_0 , bi bila tuljava občutljiva le na majhne spremembe ne-oscilatorne M_z , medtem kot komponenti M_x in M_y oscilirata med neg. in poz. vrednostmi z Larmorjevo frekvenco. S tuljavo seveda merimo spremembe magnetnega polja, ki inducirajo napetost.

Sunek $\pi/2$ obrne magnetizacijo v smer osi y' , sunek π pa v smer $-z'$. Po sunku $\pi/2$ magnetni moment v vrtečem sistemu ne čuti več nobenega navora in bi tako načeloma do neskončnosti precesiral okoli z . V realnem sistemu pa zaradi raznih fluktuacij in izmenjave energije pride do relaksacije proti ravnovesnemu stanju (magnetizacija v smeri osi z .)

Pri tem se celotna energija jeder v statičnem magnetnem polju manjša, projekcija na os z' se manjša s karakterističnim časom T_1 , ki ga imenujemo spinsko-mrežni.

$$M_{z'} = M(1 - \exp(-\frac{t}{T_1})).$$

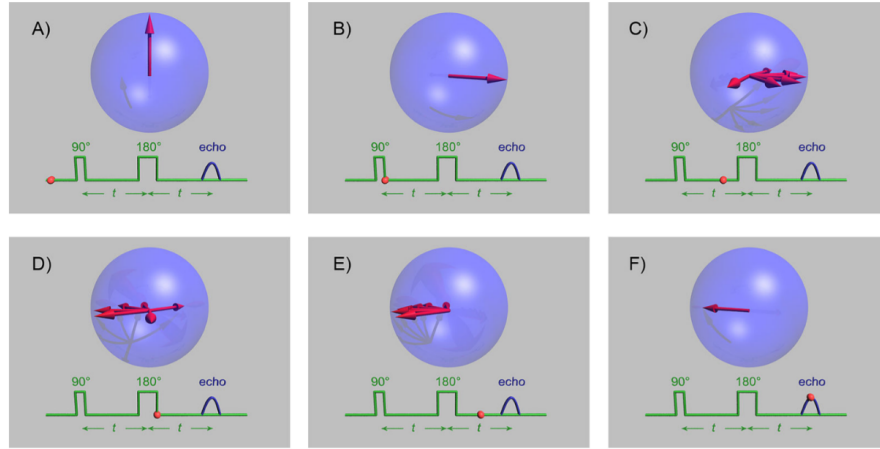
Poleg tega posamezni magnetni momenti v realnem sistemu izgubijo kotno koherenco, zato projekciji M_x in M_y padata proti nič z karakterističnim časom T_2 , ki ga imenujemo spinsko-spinski. Izkáže se, da $T_2 < T_1$.

3 Spinski sistem v nehomogenem magnetnem polju

V realnem NMR spektroskopu nimamo idealno homogenega \vec{B}_0 . Zaradi nehomogenosti polja se Larmorjeva frekvenca posameznih jeder po prostoru bolj ali manj spreminja. Zato kotna koherenca jeder še toliko hitreje razpade, in sicer s časom T_2^* . To nam precej zakomplicira meritev časa T_2 . Čas T_2^* ocenimo kot $T_2^* \approx 1/(\gamma \Delta B_z)$, kjer je ΔB_z lokalna nehomogenost polja. Ocena pride iz računa, koliko časa rabi posamezen magnetni moment, da se pri dani nehomogenosti zavrti za kot $\pi/2$ od začetne lege; hkrati se nek drug dipol zavrti v obratni smeri in se med sabo odštejeta; magnetizacije v $x'y'$ ravnini ni več.

Pomembno si je zapomniti, da se sistem relaksira v termodinamsko ravnovesje s časom T_1 , izmerjeni signal pa upada s časom T_2^* .

Pravi čas T_2 izmerimo z metodo spinskega odmeva. Le ta sestoji iz sekvence signalov - najprej s sunkom $\pi/2$ magnetizacijo obrnemo v smer osi y' . Magnetni dipoli zaradi nehomogenosti in lastne dekoherence začnejo precesirati v obe smeri okoli osi z' z različnimi hitrostmi; projekcija $M_{y'}$ hitro upade. Po nekem času τ dipole obrnemo s sunkom π ; na to lahko gledamo tudi kot da smo dipolom obrnili smer magnetnega polja; precesirajo efektivno v drugi smeri. Po času 2τ bi se tako spet vsi srečali v smeri $-y'$ (sprememba projekcije magnetizacije - vrh v izmerjenem signalu); vendar pa se njihova koherenca malce pokvari zaradi procesa T_2 . S tem postopkom smo torej izmerili za koliko se pokvari kotna koherenca po času 2τ zaradi procesa T_2 in ne zaradi lokalne nehomogenosti polja. Izmerjenemu signalu pravimo spinski odmev (spin echo). Širina spinskega odmeva je odvisna od tega, kako hitro se magnetni momenti zopet zberejo v smeri osi $-y'$, na kar vpliva nehomogenost polja - ocena za širino je $2T_2^*$.



Slika 2: Potek eksperimenta meritve spinskega odmeva. Rdeča puščica prikazuje povprečen magnetni moment skupine spinov. Vse slike so postavljene v vrtečem koordinatnem sistemu, ki precesira okoli B_0 skupaj s spini. Skozi celotno meritev se nam kvari koherenca po kotu ϕ , zaradi nehomogenosti polja in spinsko-spinske relaksacije. S pulzno sekvenco spinskega odmeva se znebimo vpliva nehomogenosti polja, in tako izmerimo velikost vsote vseh spinov po času 2τ . Vir: Wikipedia, 8.1.2023

4 NMR spektrometer

Vzbujanje vzorca in merjenje signala delamo z isto tuljavico, ki je del nihajnega kroga uglašene na precesijsko frekvenco magnetizacije ω_L pri določenem magnetnem polju. Statično magnetno polje ustvarja velik vodno hlajen elektromagnet, kjer s tokom skozenj točno določimo tako magnetno polje, da ustreza frekvenci nihajnega kroga ω_L . NMR spektrometer sestavlja še programator trajanja sunkov,

nekaj elektronike za ojačanje signala motnje in detekcijo signala ter osciloskop za analizo sunkov iz tuljave. Signal, ki ga opazujemo na osciloskopu je ovojnica visokofrekvenčnega nihanja precesijske frekvence ω_L .

5 Meritev

Signal proste precesije pada s konstanto T_2^* ; iz tega lahko določimo nehomogenost polja v vzorcu. Vzorec v magnetnem polju premikamo tako, da dobimo čim bolj položen signal proste precesije; tedaj je nehomogenosti najmanjša.

Določanje T_1 sloni na enačbi $M_z = M_0[1 - \exp(-t/T_1)]$. Meritev izvedemo z dvema $\pi/2$ sunkoma z nastavljenim razmakom τ . Z večanjem τ signal proste precesije po drugem sunku narašča. Do tega pride, ker drugi sunek privede nazaj v smer $\pi/2$ glede na os z' tisti del magnetizacije, ki se je v času τ že relaksirala, tisti del, ki pa je še precesiral pod kotom $\pi/2$ pa zavrti za nadaljnjih $\pi/2$, torej za kot π v smer $-z'$ in mu tako onemogoči, da bi prispeval k signalu proste precesije. Paziti moramo, da se med zaporednimi meritvami sistem v celoti relaksira. T_2 določimo s pomočjo spinskega odmeva.

6 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 čimbolj 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 .

7 Meritve, obdelava, rezultati

Merilno-vzbujevalna tuljavica je del nihajnega kroga s točno določeno frekvenco. Temu primerno moramo nastaviti tok skozi elektromagnet, da se bo Larmorjeva frekvenca vodikovih jeder ravno ujemala z vzbujevalno frekvenco.

To storimo tako, da preklopimo zajem podatkov na fazno detekcijo, vzorec pa vzbujamo z enim samim $\pi/2$ sunkom. Vkolikor bi se frekvenca vzbujanja in Larmorjeva frekvenca, s katero oscilira signal proste precesije, točno ujeli, bi na osciloskopu videli konstantno napetost sorazmerno amplitudi merjenega signala. Frekvenci se ne ujemata popolnoma, zato FID vseeno izmerimo oscilirajoč signal, kateremu pa s spreminjanjem toka skozi magnet poskusimo čimbolj podaljšati periodo. Takrat se najbolj približamo resonanci. Meritev izvajamo z vzorcem z dodanimi paramagnetnimi ioni.

Za nadaljnje meritve preklopimo na diodno detekcijo. Tedaj je oscilirajoč signal speljan preko diode in nizkofrekvenčnih filtrov, tako da izmerimo samo ovojnico signala.

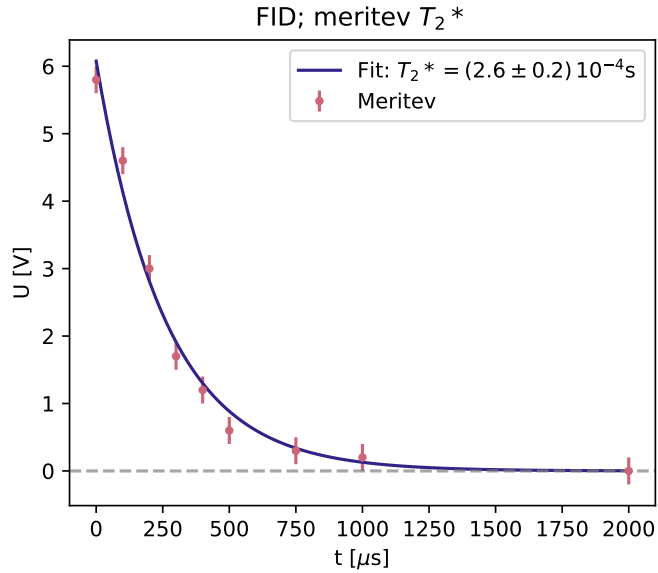
Najprej s spreminjanjem dolžine sunka $\pi/2$ maksimiziramo amplitudo signala proste precesije; takrat šele sunek magnetizacijo obrne zares za 90° . Dolžina sunka takrat znaša $t_{\pi/2} = 50\mu s$.

Iz signala proste precesije določimo T_2^* in ocenimo nehomogenost polja (graf 3). Dobimo:

$$T_2^* = (260 \pm 20)\mu s,$$

$$\Delta B_z = (15 \pm 2)\mu T.$$

Podobno vrednost (lahko) ocenimo tudi iz širine signala spinskega odmeva.



Slika 3: Meritev relaksacijskega časa T_2^* iz signala proste precesije po sunku $\pi/2$.

Sedaj prestavimo programator sunkov v način spinskega odmeva; torej zaporedje dveh sunkov z vmesnim časom τ .

Za začetek nastavimo dolžino obeh sunkov na $\pi/2$. S spreminjanjem dolžine razmaka med sunkoma bomo izmerili čas T_1 za vodovodno vodo in za vodo z dodanimi ioni.

Meritve vidimo na grafih 4 in 5. Dobimo

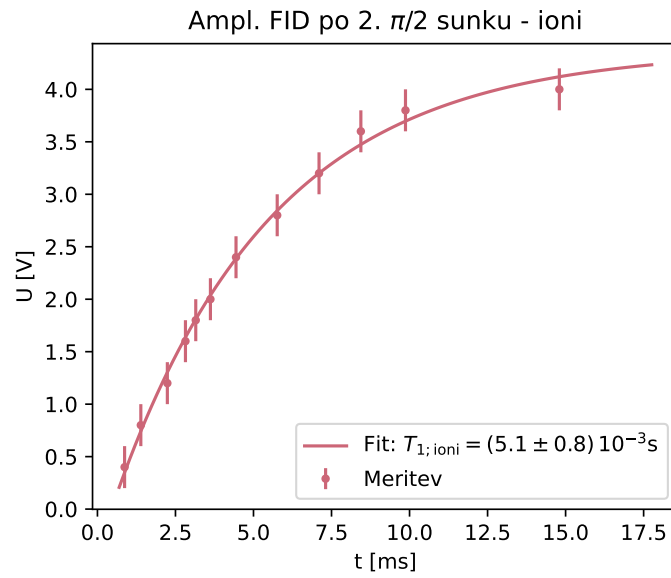
$$T_{1;\text{ioni}} = (5.1 \pm 0.8) 10^{-3} \text{ s}$$

$$T_{1;\text{tap}} = (0.45 \pm 0.06) \text{ s}.$$

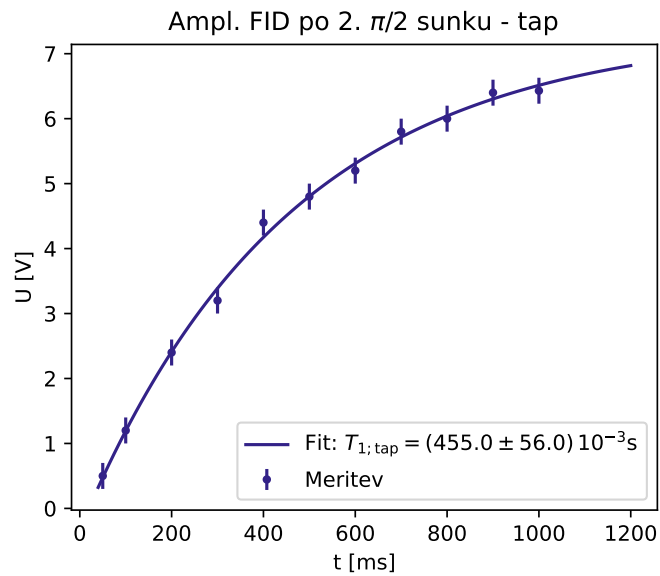
V spektrometer nazaj vstavimo epruveto vode z dodanimi paramagnetnimi ioni. Dolžino drugega sunka nastavimo na π , prvega pustimo na $\pi/2$. Pomerimo odvisnost amplitude signala spinskega odmeva kot funkcijo zakasnitve med sunkoma in določimo pravi T_2 . Rezultat vidimo na grafu 6.

Dobimo

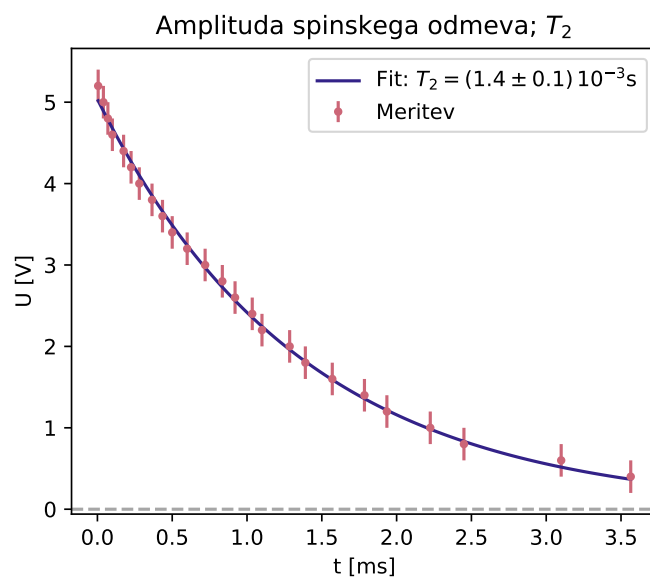
$$T_2 = (1.4 \pm 0.1) 10^{-3} \text{ s}.$$



Slika 4: Meritev amplitude signala proste precesije po drugem $\pi/2$ sunku za določitev T_1 za vodo z dodanimi paramagnetnimi ioni.



Slika 5: Meritev amplitude signala proste precesije po drugem $\pi/2$ sunku za določitev T_1 za vodovodno vodo.



Slika 6: Meritev amplitude spinskega odmeva v odvisnosti od časovnega razmaka med sunkoma; za določitev pravega časa T_2 .