

# IM - 6a

## MAGNETYCZNY REZONANS JĄDROWY

### I. Cel ćwiczenia

Celem ćwiczenia jest zapoznanie się z **impulsowymi** metodami magnetycznego rezonansu jądrowego. Podczas ćwiczenia student wykonuje pomiary czasów relaksacji dla cieczy

### II. Tematy do kolokwium

1. spin  $1/2$  w polu magnetycznym, częstość Larmora
2. stan równowagi Boltzmanowskiej
3. impulsy  $\pi$ ,  $\pi/2$  w MRJ
4. czasy relaksacji  $T_1$  i  $T_2$
5. pomiar czasu relaksacji  $T_2$  metodą echa spinowego

### III. Aparatura pomiarowa

W ćwiczeniu używany jest impulsowy spektrometr NMR PS15 z jądrową stabilizacją pola magnetycznego w pełni sterowany za pośrednictwem komputera. Programator impulsów z nadajnikiem RF pozwala generować prostokątne impulsy w potrzebnych sekwencjach. Sygnał echa z próbki jest rejestrowany przy pomocy przetwornika A/C i może być następnie poddany numerycznej analizie.

### IV. Program ćwiczenia

1. Zaprezentować w ciągu 15 minut, co się wie na temat tego ćwiczenia.
2. Zapoznać się z budową spektrometru NMR PS15
3. Zapoznać się z programem SPI do obsługi aparatury i przygotować spektrometr do pomiarów dokładnie według instrukcji.
4. Przygotować próbkę (gliceryna, woda, benzen, etanol, guma itp.) do pomiarów.
5. Dostroić pole do rezonansu, tak żeby sygnał FID (Free Induction Decay) był maksymalny.
6. Dobrać czas trwania impulsów  $\pi/2$  i  $\pi$ .
7. Wykonać pomiary czasu relaksacji  $T_2$  dla jednej próbki metodą echa spinowego.

### V. Opracowanie wyników

1. Zrobić wykresy sygnału FID dla pola w rezonansie i impulsu  $\pi/2$  oraz  $\pi$ .
2. Z sygnałów echa dla różnych czasów  $\tau$  w sekwencji  $\pi/2$ - $\tau$ - $\pi$  odczytać amplitudy maksimum echa.
3. Zrobić wykres amplitudy maksimum echa w zależności od czasu i dopasować do tego teoretyczną zależność zaniku sygnału. Wyznaczyć stąd czas relaksacji  $T_2$ .

## Materiały pomocnicze do ćwiczenia IM-6a

Magnetyczny rezonans jądrowy MRJ (NMR od Nuclear Magnetic Resonance) jest zjawiskiem objawiającym się gdy jądra niektórych atomów umieszczone w stałym polu magnetycznym są dodatkowo wystawione na działanie fali elektromagnetycznej. Pomiar absorpcji takiej fali (czyli spektroskopia) pozwala badać fizyczne i chemiczne własności materii, jak i obrazować układy biologiczne.

Spektroskopia NMR znajduje zastosowania w kilku obszarach nauki. Jest standardowo używana w chemii i biologii do badania struktur molekuł, w szczególności białek, do badania dynamiki molekuł w roztworach, do pomiaru dyfuzji a także w badaniach ciał stałych. Obrazowanie z wykorzystaniem NMR jest już powszechnie używane w medycynie (tomografia).

### Spin 1/2 w polu magnetycznym, częstość Larmora

Każda cząstka posiadająca spin  $I$  (równy np.  $\frac{1}{2}$ ), posiada moment magnetyczny. Umieszczenie jej w polu magnetycznym powoduje, że może znaleźć się w jednym z dwu stanów: albo jej moment magnetyczny będzie skierowany w kierunku do pola, albo przeciwnie do pola. Te dwa stany mają różną energię, bo energie poszczególnych stanów na skutek przyłożenia pola o indukcji  $B$  zmieniają się o

$$E = \pm \mu B$$

gdzie  $\mu$  jest momentem magnetycznym cząstki. Taka cząstka w zależności od tego w jakim jest stanie może absorbować bądź emitować foton (czyli promieniowanie elektromagnetyczne) przechodząc do drugiego ze stanów. Energia fotonu  $h\nu$ , o częstości promieniowania  $\nu$ , musi być w takim procesie w rezonansie, czyli być równa różnicy energii między górnym i dolnym stanem, czyli

$$h\nu = 2\mu B.$$

Dla protonu (np. jądra wodoru  $^1\text{H}$ ) moment magnetyczny wynosi

$$\mu = g_N \mu_N I,$$

gdzie

$g_N$  jest czynnikiem jądrowym dla protonu,

$\mu_N = e h / 4\pi m_p$  jest magnetonem jądrowym.

Podstawiając te wszystkie wielkości dla protonów otrzymuje się częstość rezonansową, zwaną również częstością Larmora,

$$\nu = \gamma/2\pi B,$$

gdzie  $\gamma/2\pi = 42.58 \text{ MHz/T}$ .

**Ćwiczenie:** wyliczyć częstość Larmora dla protonów dla pola  $B$  używanego w spektrometrze (potrzebne dane są poniżej w opisie aparatury).

### Stan równowagi Boltzmanowskiej

W stanie równowagi termodynamicznej część protonów znajduje się w stanie o niższej energii, a część w stanie o wyższej energii. Zgodnie ze statystyką Boltzmana proporcja liczby spinów w obu stanach wynosi

$$N_- / N_+ = \exp(-\gamma B \hbar / k_B T),$$

gdzie  $k_B$  jest stałą Boltzmanna, a  $T$  jest temperaturą w Kelvinach. Sygnał MRJ jest proporcjonalny do różnicy obsadzeń obu stanów, a więc do magnetyzacji próbki. Najwygodniej opisywać jest zjawisko MRJ opisując zachowanie się wypadkowego wektora magnetyzacji próbki.

### Impulsy $\pi$ i $\pi/2$

W warunkach równowagi termodynamicznej magnetyzacja  $M_0$  układu spinów jądrowych umieszczonych w stałym polu magnetycznym  $B$  jest skierowana zgodnie z kierunkiem tego pola (oś  $z$  układu współrzędnych). Przyłożenie do próbki radioimpulsu o indukcji  $B_1$  w kierunku prostopadłym do osi  $z$  (czyli np.  $x$ ) powoduje obrót wektora  $M$  i pojawienia się składowej poprzecznej magnetyzacji. Kąt  $\alpha$  o jaki zostanie obrócona magnetyzacja jest równy

$$\alpha = \gamma B_1 t_1$$

gdzie  $t_1$  jest czasem trwania impulsu. Jeżeli cewkę odbiorczą umieścimy wzdłuż osi  $y$  to będzie się w niej indukował sygnał nazywany sygnałem precesji swobodnej FID (Free Induction Decay), którego wielkość jest proporcjonalna do magnetyzacji. Zgodnie z powyższym wzorem kąt obrotu magnetyzacji można zmieniać poprzez zmianę indukcji pola  $B_1$  lub czasu trwania radioimpulsu. Jeżeli  $\alpha = \pi/2$  to sygnał FID-u będzie maksymalny bo spiny obrócą się na oś  $y$ , a gdy  $\alpha = \pi$  to będzie on równy zero, bo spiny obrócą się o  $180^\circ$ .

### Relaksacja $T_1$ i $T_2$

Proces zaniku składowej poprzecznej magnetyzacji  $M_x$ , po ustaniu radioimpulsu, odbywa się ze stałą czasową  $T_2$ , zwaną czasem relaksacji poprzecznej lub czasem relaksacji spin-spin.

$$M_x = M_{x0} \exp(-t / T_2)$$

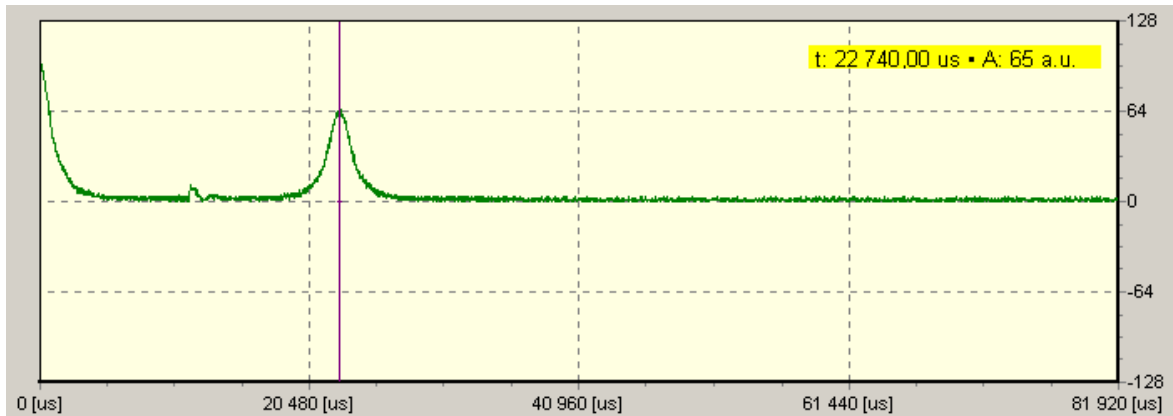
Dwa czynniki wpływają na zanik poprzecznej składowej magnetyzacji

- a) oddziaływania międzymolekularne
- b) niejednorodności pola  $B$  w obszarze próbki

Proces ustalania się równowagi termodynamicznej, czyli powrót magnetyzacji na kierunek osi  $z$  zachodzi ze stałą czasową  $T_1$ , zwaną czasem relaksacji podłużnej lub czasem relaksacji spin-sieć. Stosując różne sekwencje radioimpulsów możemy wyznaczyć wartości czasów  $T_1$  i  $T_2$ .

### Pomiar czasu relaksacji $T_2$ metodą echa spinowego

Metoda echa spinowego pozwala zmierzyć rzeczywisty czas  $T_2$  związany z relaksacją spinową, a wyeliminować efekty związane z niejednorodnościami pola w spektrometrze. Jeżeli na układ spinów jądrowych podziałamy radioimpulsem  $\pi/2$  to magnetyzacja  $M$  układu obróci się na oś  $y$ . Po ustaniu działania radioimpulsu układ spinów będzie precesował wokół kierunku pola  $B_0$ . Na skutek niejednorodności pola nastąpi rozfazowanie się spinów i sygnał FID zaniknie. Jeżeli po czasie  $\tau$  podziałamy na ten sam układ impulsem  $\pi$ , to spiny precesujące szybciej staną się wolniejsze i na odwrót. Po czasie  $t = 2\tau$  zaobserwujemy maksimum sygnału echa spinowego w kierunku osi  $-y$ . Na rysunku poniżej pokazano sygnał bezwzględnej amplitudy echa.



Przy pomiarze tym czas  $\tau$  wynosił około 11.4ms, a czasy trwania impulsów były poniżej kilku  $\mu\text{s}$ .

Badając zależność maksimum amplitudy echa od odstępu czasowego pomiędzy impulsami  $\pi/2$  i  $\pi$  można wyznaczyć wartość czasu relaksacji  $T_2$  ze wzoru

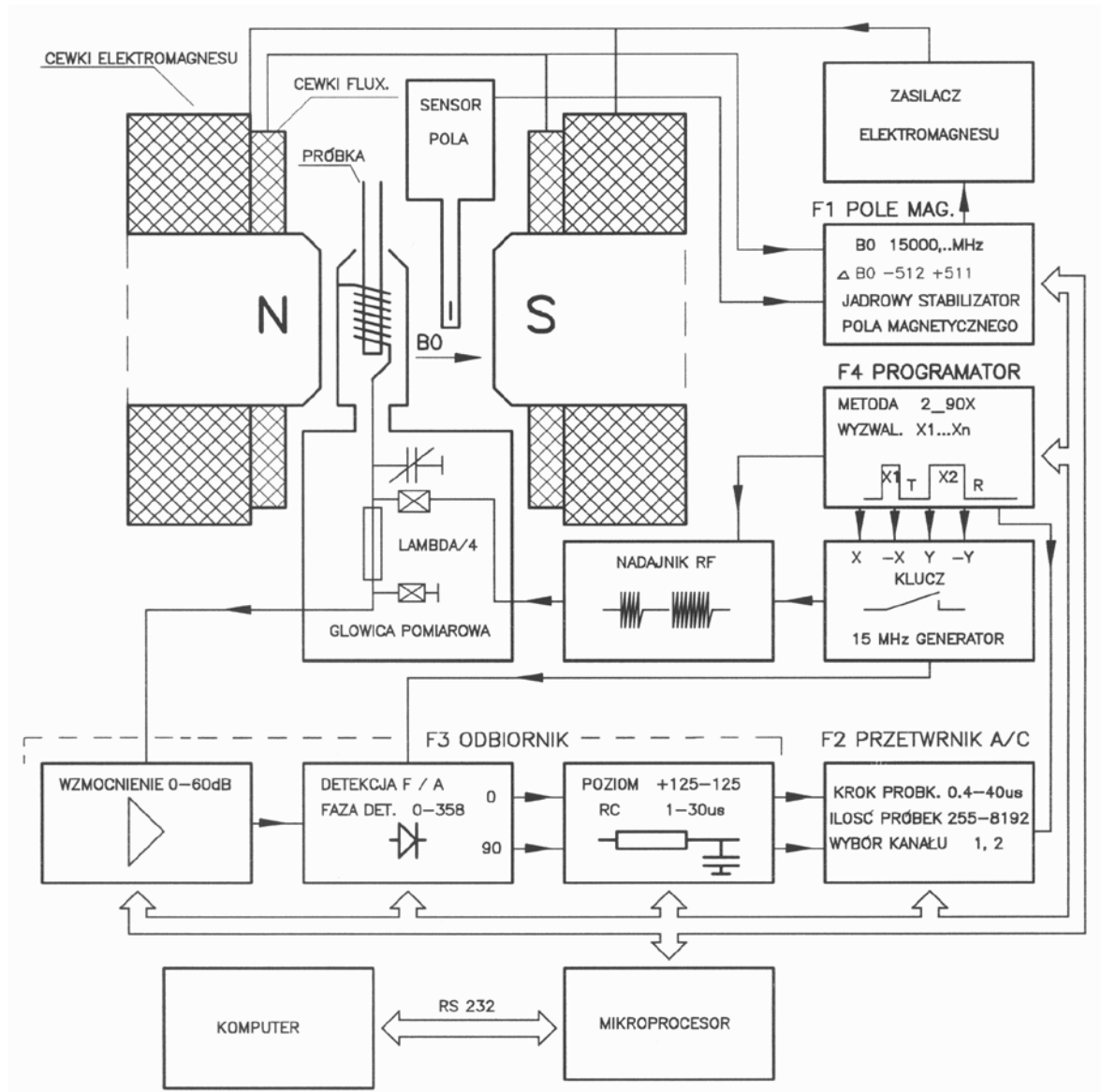
$$M = M_0 \exp(-t / T_2)$$

Pomiar  $T_2$  metodą echa spinowego wymaga rejestracji kilkunastu widm dla różnych odstępów czasu  $\tau$ .

Ważne jest, żeby czas pomiędzy kolejnymi pomiarami był dostatecznie długi, aby magnetyzacja powróciła do stanu równowagi. Najlepiej dobrać ten odstęp czasowy na tyle długi, aby wartość amplitudy echa od niego nie zależała.

Dla bardzo krótkich czasów  $\tau$  impuls echa nakłada się na sygnał FID i dlatego wyznaczenie amplitudy echa jest zafałszowane. Dla bardzo długich czasów amplituda echa ginie w szumach.

## Aparatura pomiarowa



Używany w ćwiczeniu spektrometr składa się z trzech podstawowych części. Są to źródło pola magnetycznego, tor nadawczy i tor odbiorczy. Całość nadzorowana jest i sterowana przez wewnętrzny procesor sprzężony z programem sterującym i zbierającym dane poprzez złącze RS232. Elementem wspólnym dla toru nadawczego i odbiorczego jest cewka z badaną próbką, znajdująca się w głowicy pomiarowej i umieszczona w stałym polu magnetycznym. W torze nadawczym programator wytwarza odpowiednie sekwencje czasowe w generatorze-modulatorze radioimpulsów o czterech ortogonalnych fazach. Radioimpulsy te po zsumowaniu wzmacnione są we wzmacniaczu mocy i podane do głowicy pomiarowej. Po przejściu przez odpowiednie układy dopasowujące dochodzą do cewki pomiarowej umieszczonej w stałym polu  $B_0$ , gdzie wytwarzają dodatkowe pole magnetyczne wysokiej częstotliwości  $B_1$ . Odpowiedzią na tak współdziałające pola jest sygnał magnetycznego rezonansu jądrowego rejestrowany w postaci FID-u lub echa. Wyindukowany w cewce sygnał MRJ zostaje wstępnie wzmacniony w przedwzmacniaczu

głowicy i podany na wejście odbiornika. Po dalszym wzmocnieniu we wzmacniaczu zasadniczym o regulowanym wzmocnieniu poddany zostaje detekcji fazowej. Po wyfiltrowaniu przez stałą czasową małej częstości dochodzi do wejścia przetwornika A/C. Po konwersji na postać cyfrową jest przesyłany do komputera PC.

Pole magnetyczne o wartości około 0.352 T wytwarzane jest przez konwencjonalny elektromagnes z rdzeniem. Raz ustalone pole B jest precyzyjnie stabilizowane przy pomocy jądrowego stabilizatora pola. W obszarze pola jest umieszczona kalibracyjna próbka zawierająca fluor  $^{19}\text{F}$ . Wykorzystanie magnetycznego rezonansu jądrowego (dla jąder fluoru a nie dla jąder wodoru), pozwala bardzo precyzyjnie kontrolować stabilność pola. Taka stabilizacja jest niezbędna i pozwala wyeliminować efekty związane z rozgrzewaniem się magnezu czy wolnozmiennymi fluktuacjami pola magnetycznego w sąsiedztwie urządzenia.

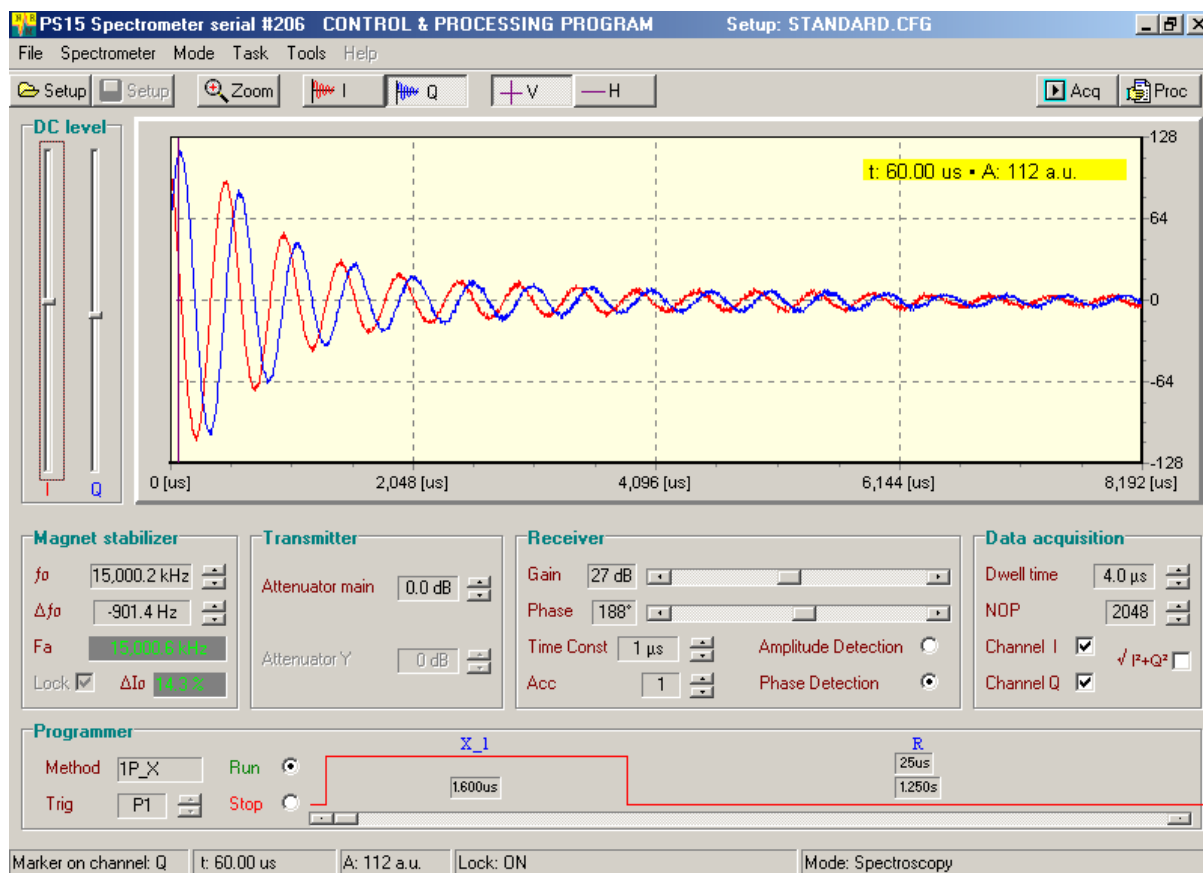
### **Przygotowanie spektrometru do pomiarów**

Spektrometr włącza się jednym przyciskiem na tylnej ścianie urządzenia. Na komputerze należy uruchomić program PS15. Ustalanie się pola i jego stabilizacja trwa około 5 minut i dopiero po tym czasie spektrometr jest gotowy do dalszych pomiarów. Jest to sygnalizowane przez zgaśnięcie czerwonych lampek w panelu urządzenia.

Do spektrometru należy włożyć próbkę tak, aby była ona umieszczona centralnie względem nabiegunników magnezu. Próbka nie powinna być dłuższa niż 1 cm, bo tylko w takim zakresie pole magnetyczne jest wystarczająco jednorodne. Ponieważ mierzony jest sygnał rezonansowy pochodzący od jąder wodoru (protonów), więc uchwyt próbki nie może zawierać znaczących ilości tego pierwiastka. Najłatwiej przygotować próbki płynne, wystarczy do cienkiej próbówki szklanej nalać trochę cieczy.

## Krótki opis programu obsługującego pomiary

Podstawowe okno programu pokazane jest na rysunku poniżej.



Sekcja **Magnet stabilizer** opisuje jakie pole ma być wytwarzane w magnesie. Wartość tego pola podawana jest domyślnie jako częstość (w Hertzach)

$$f = \gamma/2\pi B, \quad \text{gdzie } \gamma/2\pi = 42.58 \text{ MHz/T.}$$

Częstość ta rozłożona jest na dwa składniki

$$f = f_0 + \Delta f_0,$$

gdzie  $f_0 = 15000.2 \text{ kHz}$  (i najlepiej tego nie zmieniać), a  $\Delta f_0$  może być zmieniane w zakresie około  $\pm 2000 \text{ Hz}$ . Przy zmienianiu  $\Delta f_0$  należy wziąć pod uwagę, że zmiana pola w magnesie nie jest natychmiastowa i dobre ustabilizowanie nowego pola trwa nawet kilkadziesiąt sekund.

W sekcji **Transmitter** regulowana może być amplituda sygnału RF emitowanego przez cewki nadawcze. Domyślne ustawienie *Attenuator main* na 0.0dB jest najlepsze.

Sekcja **Receiver** pozwala ustawić parametry odbiornika:

*Gain* – wzmacnienie odbiornika (od 0 do 60 dB), należy dobrać w zależności od próbki tak by sygnał FID był jak największy, ale by mieścił się w całości na wykresie.

*Phase* – umożliwia dobór właściwej fazy odniesienia detektora fazowego w celu otrzymania optymalnego sygnału (powinno być  $186^\circ$ – $188^\circ$ ).

*Acc* – umożliwia akumulowanie sygnału, tzn. uśrednianie z wielu pojedynczych pomiarów

*DC level* – pozwala ustawić położenie linii bazowej. Powinno być tak ustawione, żeby dla dużych czasów oba przebiegi Q oraz I dążyły do zera.

*Time const* – określa stałą czasową filtra dolnoprzepustowego używanego w torze odbiorczym. Wartość ta powinna być dobrana tak by zmniejszać szumy nie zniekształcając sygnału, a więc powinna być wyraźnie mniejsza od częstotliwości obserwowanych na przebiegu.

*Detection* – podczas pomiarów należy używać ustawienia *Phase detection*. Ustawienie *Amplitude detection* służy wyłącznie do strojenia obwodu.

W sekcji **Data acquisition** podaje się co jest rejestrowane i pokazywane na wykresie powyżej.

*Dwell time* – czas próbkowania rejestrowanego przebiegu.

*NOP* – Number of Points czyli liczba wszystkich punktów pomiarowych.

*Channel I* – rejestrowany jest sygnał będący w fazie z sygnałem nadawanym.

*Channel Q* – rejestrowany jest sygnał przesunięty w fazie o  $90^\circ$ .

$\sqrt{I^2+Q^2}$  – prezentowany jest moduł sygnału, bez wyróżniania części w fazie i poza fazą.

Sekcja **Programmer** pozwala ustawić parametry impulsów RF takie jak ich faza, czasy trwania, odstępy między impulsami w sekwencji. Możliwe jest wytwarzanie czterech typów impulsów różniących się fazą i nazywanych: X ( $0^\circ$ ), Y ( $90^\circ$ ), -X ( $180^\circ$ ), -Y ( $270^\circ$ ).

*Method* – w tym polu można wybrać rodzaj wytwarzanego impulsu np. 1P\_X oznacza pojedynczy impuls X, 2P\_X oznacza sekwencje dwu impulsów X. Dla danej sekwencji można następnie regulować czasy trwania impulsów (np. tak żeby były to impulsy  $\pi$  lub  $\pi/2$ ) i odstępy między nimi.

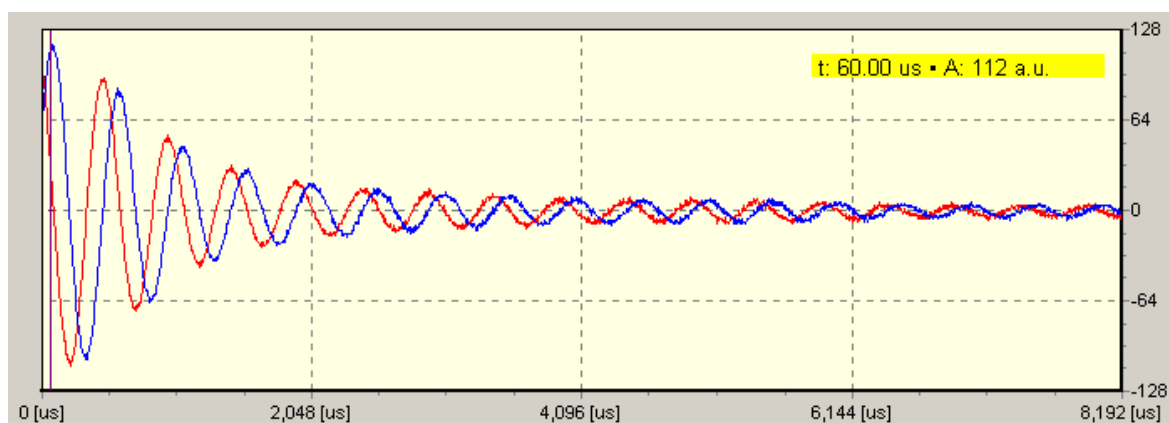
*Trig* – (od trigger –wyzwalacz) określa w którym momencie rozpocznie się rejestracja sygnału FID. Wybranie P1 oznacza, że pod koniec pierwszego impulsu, wybranie P2 oznacza, że pod koniec drugiego impulsu itd.



## Dopasowanie pola magnesu do rezonansu

Pomiary relaksacyjne najłatwiej wykonywać jest w sytuacji, gdy pole w magnesie jest precyzyjnie dobrane tak, żeby częstość sygnału RF była częstością Larmora dla protonów w próbce. W używanym spektrometrze częstość RF jest stała, natomiast można w ograniczonym zakresie zmieniać pole wytwarzane przez magnes. Zmienianie  $\Delta f_0$  pozwala dobrać wartość pola do rezonansu.

Żeby dopasować pole należy zmieniać  $\Delta f_0$  tak żeby sygnał swobodnej precesji **nie** miał oscylacji. Na rysunku poniżej pokazane są sygnały swobodnej precesji dla pola daleko poza rezonansem. Dla sygnału w rezonansie sygnał FID powinien zanikać eksponentalnie do zera.



## Ustalanie czasu trwania impulsów $\pi$ i $\pi/2$

Czas trwania impulsu  $\pi$  w danym urządzeniu zależy od amplitudy sygnału radiowego emitowanego przez cewki nadawcze, nie zależy natomiast od rodzaju próbki. Dlatego dla danego urządzenia, dla ustalonej amplitudy sygnału RF wystarczy ten czas dobrać raz eksperymentalnie. Najłatwiej dobrać jest długość impulsu  $\pi$  obserwując zmiany amplitudy sygnału FID w zależności od czasu trwania impulsu.

Żeby precyzyjnie wyznaczyć czasy trwania impulsów  $\pi/2$  oraz  $\pi$  należy zmierzyć wartości początkowej amplitudy sygnału FID dla czasów trwania impulsu od 0.4 do 6  $\mu s$  co 0.2  $\mu s$ . Pierwsze maksimum tak otrzymanej zależności jest dla impulsu  $\pi/2$ , przejście przez zero jest dla impulsu  $\pi$  itd., tak samo jak dla funkcji  $\sin(x)$ .

## Pomiary metodą dwu impulsów (metodą echa spinowego)

W oknie *Programmer* należy wybrać metodę 2P\_X\_D (dwa impulsy X).

Ustawić odpowiednio ich długości i dla kilkunastu różnych odstępów między impulsami zarejestrować sygnały echa. Co ciekawsze sygnały warto zapisywać na dysk, chociaż można też na bieżąco opracowywać te dane.

## Opracowanie wyników

1. Zrobić wykres sygnału FID dla pola w rezonansie, dla impulsów  $\pi/2$  oraz  $\pi$ .
2. Zrobić przykładowy wykres FID oraz echa dla sekwencji  $\pi/2$ - $\tau$ - $\pi$ .
3. Odczytać ze zmierzonych przebiegów amplitudy  $M$  echa spinowego dla różnych  $\tau$ .
4. Zrobić wykres  $\ln M(\tau)$  i dopasować prostą do liniowej części.
5. To samo zrobić dopasowując eksponentę na wykresie  $M(\tau)$ .
6. Wyliczyć z tego wartość czasu relaksacji, oszacować błąd zmierzonej wielkości

# ROZDZIAŁ 11

## Metody rezonansowe

### 11.1. Magnetyczne metody rezonansowe

#### 11.1.1. Jądrowy rezonans magnetyczny (NMR – Nuclear Magnetic Resonance)

Moment magnetyczny jądra atomowego wyrażamy w jednostkach zwanych *magnetonem jądrowym*. Magneton jądrowy definiujemy jako  $\mu_N = eh/2M_p$ , gdzie  $M_p$  jest masą protonu. Ze względu na dużą masę protonu w stosunku do masy elektronu  $\mu_N$  jest on o trzy rzędy wielkości mniejszy od magnetonu Bohra  $\mu_B$  i wynosi  $\mu_N = 5,0508242 \cdot 10^{-27} \text{ JT}^{-1}$ . Mała wartość momentu jądrowego jest źródłem trudności w jego wyznaczeniu.

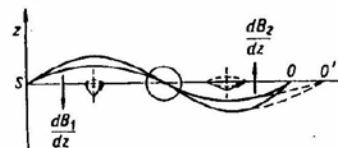
Jeśli przez  $I\hbar$  oznaczmy spin jądra, to – podobnie jak dla elektronu – moment magnetyczny wyrazi się związkiem  $\mu = \gamma I\hbar$ , gdzie  $\gamma$  jest współczynnikiem giromagnetycznym. Inaczej można zapisać:  $\mu = g_N \mu_N I$ , gdzie  $g_N$  jest czynnikiem jądrowym.

##### 11.1.1.1. Zasada fizyczna metody

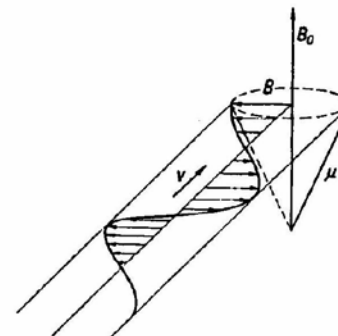
Metodę wyznaczania magnetycznych momentów jądrowych podano w [19]. Rabi zmodyfikował znane doświadczenie Sterna i Gerlacha. W jego eksperymencie korzysta się z atomów pozbawionych magnetycznych momentów atomowych, dzięki czemu jest możliwa obserwacja momentów jądrowych. Wiązka atomów przechodzi kolejno przez dwa pola magnetyczne o tym samym kierunku i zwrocie, lecz o przeciwnie skierowanych gradientach. Jeśli stosujemy tylko te pola ( $B_1$  i  $B_2$ ), a gradienty ich są równe, to zgodnie z rys. 11.1 atomy padają w punkcie  $O$  na ekran. Pomiędzy  $B_1$  i  $B_2$  Rabi wprowadził stałe pole  $B_0$  równoległe do  $B_1$  i  $B_2$  oraz prostopadłe do nich szybko przemienne pole  $B$ .

#### 11.1. Magnetyczne metody rezonansowe

345



Rysunek 11.1. Schemat doświadczenia Rabiego. Zaznaczono kierunki gradientów pól  $B_1$  i  $B_2$ . W obszarze oznaczonym kółkiem występuje równoległe do  $B_1$  i  $B_2$  pole  $B_0$  oraz prostopadłe do nich przemienne pole  $B$



Rysunek 11.2. Wzajemna orientacja przestrzenna wektorów  $B$ ,  $\mu$ ,  $B_0$  i  $v$  (prędkość fali elektromagnetycznej)

W zewnętrznym stałym polu  $B_0$  na moment magnetyczny, który nie jest do niego równoległy, jest wywierana para sił. Pod jej działaniem zaczyna on doznawać precesji. Jeśli częstość precesji stanie się zgodna z częstością zewnętrznego, przemennego pola magnetycznego  $B$ , to będą spełnione warunki sprzyjające przekazowi energii tego pola do układu: pole magnetyczne stałe – moment magnetyczny. Zostaną spełnione warunki wymagane dla rezonansu.

Popatrzmy jeszcze nieco inaczej na opisywane doświadczenie. Koniec wektora  $\mu$  zakreśla koło w płaszczyźnie prostopadłej do  $B_0$ . Ruch po kole można rozłożyć na dwa drgania harmoniczne proste wzajemnie prostopadłe. Spełnione są zatem warunki umożliwiające rezonans ( $B$  drga również w płaszczyźnie prostopadłej do  $B_0$ ). Sytuację zilustrowano schematycznie na rys. 11.2.

Zgodnie z kwantyzacją przestrzenną, jądrowy moment magnetyczny  $\mu$  może ustawić się tylko pod kątami o dyskretnych wartościach w stosunku do zewnętrznego pola  $B_0$ . Przy przejściu z jednego stanu kwantowego do innego następuje zmiana rzutu momentu  $\mu$  na kierunek  $B_0$ . Wpadając w pole  $B_2$ , atom doznaje teraz innego odchylenia toru niż przy nieobecności  $B$ . Na rysunku 11.1 nowy tor zaznaczono linią przerywaną.

Po jakościowym opisie zjawiska wypiszmy kilka związków ilościowych. Jeśli jądrowy moment magnetyczny  $\mu = \gamma I\hbar$  znajduje się w polu  $B_0$ , to jest wywierany na niego moment siły

$$M = \mu \times B_0 \quad \text{lub} \quad M = \gamma I\hbar \times B_0 \quad (11.1)$$

Z mechaniki bryły sztywnej wiadomo, że pochodna momentu pędu względem czasu jest równa momentowi sił zewnętrznych. Traktując spin jądra jak wektor momentu pędu, otrzymamy

$$d(I\hbar)/dt = \mu \times B_0 = \gamma I\hbar \times B_0 \quad (11.2)$$

Stąd widać, że wektor  $d(I\hbar)/dt$  jest skierowany prostopadle do  $I\hbar$ . Tak więc wektor  $I\hbar$  wpada w precesję Larmora (patrz rys. 11.3).

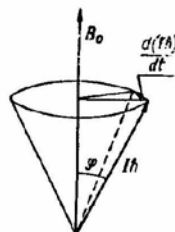
Częstość precesji Larmora można natychmiast wyznaczyć korzystając z rys. 11.3

$$d(I\hbar)/dt = \omega I\hbar \sin \varphi \quad (11.3)$$

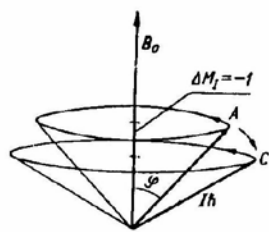
oraz ze związku  $d(I\hbar)/dt = \gamma I\hbar B_0 \sin \varphi$ ; otrzymujemy

$$\omega = \gamma B_0 \quad (11.4)$$

Zmieniając  $B_0$ , możemy uzyskać częstość precesji zgodną z częstością pola magnetycznego  $B$ . Oczywiście do rezonansu prowadzi również dobór częstości pola  $B$  przy stałym  $B_0$ . Korzystając w naszym rozumowaniu z modelu wektorowego stwierdzamy, że na skutek działania przemiennej pola magnetycznego następuje w wyniku rezonansu przeskok momentu  $\mu$



Rysunek 11.3. Precesja wektora  $I\hbar$  wokół  $B_0$



Rysunek 11.4. Przekaz energii z pola elektromagnetycznego do układu – spin jądrowy  $I\hbar$  w polu magnetycznym

z pozycji zaznaczonej literą  $A$  na rys. 11.4 do pozycji  $C$ . Musi być przy tym spełniony następujący warunek: rzut wektora  $I\hbar$  na kierunek pola  $B_0$  jest równy liczbie kwantowej  $M_I$  ( $M_I = -I, \dots, \dots, +I$ ). Następuje zatem zmiana energii  $E$  momentu  $\mu$  w polu zewnętrznym  $B_0$ . Energia

$$E = -\mu \cdot B_0 = -g_N \mu_N M_I B_0 \quad (11.5)$$

skąd  $\Delta E = g_N \mu_N B_0$ , ponieważ  $\Delta M_I = \pm 1$ .

Zmiana energii momentu magnetycznego w polu  $B_0$  może nastąpić na skutek przekazu kwantu energii promieniowania elektromagnetycznego  $h\nu$ . Tak więc warunek rezonansu przybiera postać

$$h\nu = g_N \mu_N B_0 \quad (11.6)$$

W praktyce, w doświadczeniu wyznacza się  $g_N$  zmieniając  $B_0$  i utrzymując stałą częstość. Wartości spinu jądrowego  $I\hbar$  są znane z danych

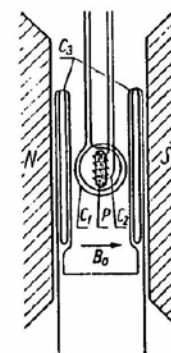
optycznych, można zatem określić moment  $\mu$ . Metodą Rabiego wyznaczono momenty magnetyczne jądrowe dla wielu jąder atomowych.

Opisana tu metoda Rabiego jest niedogodna ze względu na konieczność przepuszczania w próżni wiązki atomów, nie nadaje się więc do badań cieczy i ciała stałego. Niemniej jednak korzystając z idei Rabiego opracowano inne, bardziej przystosowane do współczesnych potrzeb metody. Znana jest *metoda indukcji jądrowej* podana przez Blocha, metoda zmiany zawady cewki zawierającej próbkę – zwana *metodą Purcella*, czy wreszcie *metoda echa spinowego*.

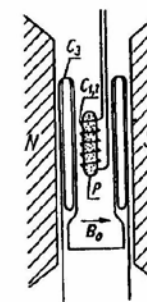
Przed przystąpieniem do omówienia poszczególnych wariantów metody rezonansu jądrowego pragniemy zwrócić uwagę Czytelnika na pozycje literatury [5], [7], [28].

#### 11.1.1.2. Metoda indukcji jądrowej Blocha

Schemat aparatury w metodzie Blocha [3] przedstawiono na rys. 11.5. Pomiędzy nabiegunkami elektromagnesu zapewniającego jednorodne pole magnetyczne jest umieszczona próbka. Cewka  $C_1$  leżąca w płaszczyźnie równoległej do linii wektora indukcji  $B_0$  wytwarza pole przemienne o dużej częstotliwości. Generator jest zwykle nastawiony na jedną z wybranych częstotliwości, poczynając od kilku do kilkudziesięciu MHz. Na próbkę jest nawinięta cewka  $C_2$  detekcyjna. Wektor indukcji  $B_0$  jest rzędu 1 T i może być w sposób regulowany zmieniany w granicach 2%. Dokładne określenie warunków rezonansu jest możliwe dzięki zastosowaniu bardziej precyzyjnego



Rysunek 11.5. Schemat, historycznej dziś, aparatury pomiarowej stosowanej w metodzie Blocha.  $C_1$  – cewka wytwarzająca przemienne pole magnetyczne prostopadłe do pola elektromagnesu ( $B_0$ ),  $C_2$  – cewka pomiarowa obejmująca próbkę,  $C_3$  – cewka modulująca pole elektromagnesu,  $P$  – próbka



Rysunek 11.6. Schemat aparatury stosowanej w metodzie Purcella.  $C_{1,2}$  – cewka nadawczo-detekcyjna,  $C_3$  – cewka modulująca pole  $B_0$ ,  $P$  – próbka

„układu przemiatania” (wykorzystującego cewkę  $C_3$ ) zmieniającego  $B_0$  w granicach kilku mT. Często stosujemy drugą modulację z częstotliwością np. 50 Hz. O takim postępowaniu decydują względy techniczne umożliwiające wydobycie sygnału z szumów. Z chwilą, gdy warunek rezonansu zostanie spełniony, następuje przeskok momentów jądrowych do innego stanu kwantowego, czemu towarzyszy impuls w cewce detekcyjnej  $C_2$ . W wyniku przemiatania otrzymuje się, po wzmocnieniu krzywą dzwonową, charakterystyczną dla rezonansu.

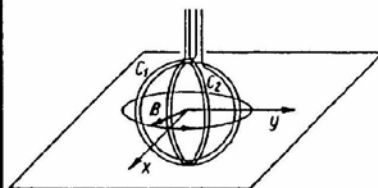
### 11.1.1.3. Metoda absorpcyjna Purcella

Na rysunku 11.6 przedstawiono schemat układu pomiarowego tej metody [18]. Próbkę jest umieszczona w polu magnetycznym  $B_0$  modulowanym za pomocą cewek ( $C_3$ ). Na próbkę jest nawinięta cewka  $C_{1,2}$ , przez którą jest przepuszczany prąd o dużej częstotliwości. Cewka ta jest włączona w układ mostka pomiarowego wysokiej częstotliwości, tak że zmiana zawady cewki jest rejestrowana. Na zawadę wpływa zmiana makroskopowego momentu magnetycznego próbki. Z chwilą, gdy zostaną spełnione warunki rezonansu, następuje przekaz energii szybko przemiennej pola magnetycznego do próbki. Wynikiem tego jest zmiana ustawienia wektorów momentów jądrowych w stosunku do  $B_0$ . Rezonans objawia się zepsuciem dobroci cewki nadawczo-pomiarowej. Purcell i Bloch uzyskali w 1952 r. Nagrodę Nobla.

### 11.1.1.4. Metoda echa spinowego (SE – Spin Echo)

Metodę echa spinowego zawdzięczamy pracom Torreya [25].

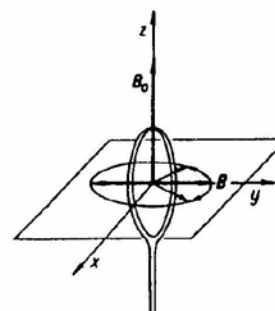
Wyobraźmy sobie na wstępie dwie skrzyżowane cewki, jak pokazano na rys. 11.7. Każda z nich niech wytwarza przemienne, sinusoidalne pole magnetyczne. Jeśli przesunięcie fazowe tych pól wynosi  $\pi/2$ , to mamy do czynienia z wirowaniem po kole wypadkowego wektora indukcji magnetycznej  $B$ .



Rysunek 11.7  
Dwie wzajemnie prostopadłe cewki  $C_1$  i  $C_2$ , wytwarzające wirujący wektor indukcji magnetycznej  $B$

W naszym przypadku okazuje się, że stosowanie dwóch cewek nie jest konieczne. Z analizy drgań harmoniczných wiadomo, że każde drganie harmoniczne proste może być traktowane jako złożenie dwu ruchów po kole.

Dwa składowe ruchy odbywają się w przeciwnych kierunkach i w sposób jednostajny. Zastosujemy zatem cewkę wytwarzającą drgania harmoniczne i wprowadzimy dodatkowo stałe pole  $B_0$  (rys. 11.8). Wystarczy, aby jeden z wirujących kołowo wektorów indukcji miał częstotliwość rezonansową, a nastąpi przekaz energii pola do układu magnetycznych momentów jądrowych. Ze względu na to, że drugi składowy wektor indukcji wiruje w przeciwną stronę niż magnetyczne momenty jądrowe, nie odgrywa on praktycznie żadnej roli. Tak więc za pomocą pojedynczej cewki wytwarzamy pole magnetyczne, które można z punktu widzenia interesującego nas układu spinów jądrowych traktować jak wirujący kołowo wektor indukcji magnetycznej  $B$ .



Rysunek 11.8  
Cewka wytwarzająca drgania harmoniczne proste wektora  $B$ . Drgania te można traktować jako złożenie dwóch, odbywających się w przeciwnych kierunkach, ruchów jednostajnych po obwodzie koła. Dodatkowo zaznaczono pole zewnętrzne  $B_0$ , w którym zachodzi precesja magnetycznych momentów jądrowych

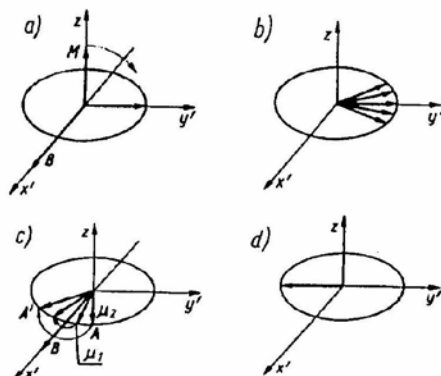
Oprócz układu  $xyz$  (rys. 11.8) wprowadźmy układ odniesienia  $x'y'z'$  mający oś  $z'$  zorientowaną w kierunku wektora  $B_0$ , wirujący wokół tej osi z częstotliwością rezonansową. Przenieśmy się do układu  $x'y'z'$ . Gdy częstotliwość kołowa wirującego wektora indukcji  $B$  zrówna się z częstotliwością rezonansową, wówczas wektor  $B$  będzie w układzie  $x'y'z'$  spoczywał. W tym przypadku wypadkowy wektor indukcji magnetycznej działający na wypadkowy moment magnetyczny próbki będzie wynosił

$$B_{wyp.} = B_0 + \frac{\omega_0}{\gamma} + B \quad (11.7)$$

Jeśli  $\omega_0 = -\gamma B_0$ , to wypadkowy wektor namagnesowania podlega wyłącznie polu  $B$  i względem tego pola rozpoczyna precesję. Wektor namagnesowania dokonując precesji wokół  $B$ , dochodzi do płaszczyzny  $x'y'$ . Czas do tego potrzebny określa związek  $\gamma B t = \pi/2$ , a odpowiednio długi impuls pola  $B$  nosi nazwę impulsu  $\pi/2$ . Po impulsie  $\pi/2$  wypadkowy moment magnetyczny próbki leżący obecnie w płaszczyźnie  $x'y'$  obraca się wokół osi  $z$  ( $B_0$ ).

Z uwagi na niejednorodność materiału i lokalne różnice wartości wektora  $B_0$  będziemy obserwowali narastające rozstrojenie kierunków lokal-

nych momentów magnetycznych. Przez moment lokalny rozumie się moment związany z elementem objętości próbki. Po czasie  $\tau < T_2$  (gdzie  $T_2$  jest czasem relaksacji spin-spin) sytuacja będzie wyglądała jak na rys. 11.9. W rozwijającym się wachlarzu momentów lokalnych jedne z nich, np.  $\mu_1$ , poruszając się szybciej od  $\mu_2$ , wyprzedzą je (b). Jeśli obecnie podamy dwa razy dłuższy impuls pola  $B$  (tzw. impuls  $\pi$ ), to zgodnie z rysunkiem (c), momenty lokalne w wyniku precesji wokół  $B$  znajdą się znów w płaszczyźnie  $x'y'$ . Zająmą one położenie będące odbiciem zwierciadlanym względem wektora  $B$  położeni początkowych. Ponieważ np. wektor  $\mu_1$  dokonuje szybszej precesji dookoła osi  $z$  (działa na niego większe pole indukcji  $B_0$ ), więc dogoni wektor  $\mu_2$  po czasie  $\tau$ . Występującej po czasie  $\tau$  koincydencji kierunków momentów obracających się wokół  $B_0$  (d) towarzyszy pojawienie się impulsu w cewce odbiorczej.

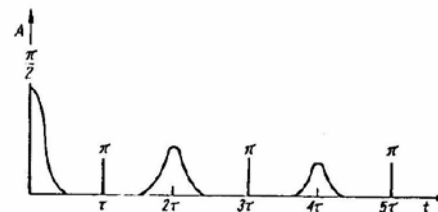


Rysunek 11.9. Kolejne stadia obrazujące zachowanie się wektora namagnesowania w układzie  $x'y'z$ . a) Precesja namagnesowania w jednym występującym w układzie  $x'y'z$  polu  $B$ ; b) po usunięciu pola  $B$  rozpoczyna się rozstrajanie synchronicznego obrotu lokalnych wektorów magnetycznych wokół pola  $B_0$ ; c) ponowne włączenie pola  $B$  pociąga za sobą precesję wektorów momentów lokalnych wokół pola  $B$ ; d) ze względu na przestawienie kolejności momentów lokalnych  $\mu_1$  i  $\mu_2$  następuje zsynchronizowanie momentów ( $\mu_1$  dogania  $\mu_2$ ). Jest to tzw. echo spinowe rejestrowane przez cewkę odbiorczą

Rejestrowane maksimum napięcia nosi nazwę *echa spinowego*.

Na rysunku 11.10 przedstawiono sytuację w skali czasowej. W początkowym momencie podajemy krótki, zaznaczony w tej skali jedynie kreską, impuls  $\pi/2$ . Po czasie  $\tau$  podajemy impuls  $\pi$  zaznaczony znów kreską. Jak widać, chwili  $2\tau$  towarzyszy koincydencja kierunkowa momentów lokalnych, a zatem widoczny na rysunku impuls w cewce odbiorczej.

Jeśli po impulsie  $\pi/2$  zastosujemy ciąg impulsów  $\pi$  następujących po sobie w odstępach czasowych  $2\tau$ , to stwierdzimy szereg ech spinowych o zanikającej



Rysunek 11.10  
Ciąg następujących po sobie,  
z zanikającą amplitudą, ech  
spinowych

amplitudzie rys. 11.10. O wielkości amplitudy kolejnego echa spinowego decyduje czas relaksacji  $T_2$ .

Metodę tę stosuje się do wyznaczania obu czasów relaksacji, procesu dyfuzji itp.

#### 11.1.1.5. Dane otrzymywane metodą jądrowego rezonansu magnetycznego (NMR)

NMR jako bezpośrednia metoda wyznaczania magnetycznych momentów jądrowych

Dokładność pomiaru magnetycznego momentu jądrowego jest ograniczona dokładnością pomiaru pola magnetycznego. Ponieważ częstotliwość określamy z dokładnością o kilka rzędów wielkości większą, więc można uciec się do wybiegu pomiarów porównawczych. Korzystamy wówczas, zgodnie z warunkiem na rezonans, ze związku

$$\frac{\nu_1}{\nu_2} = \frac{g_1}{g_2} \quad (11.8)$$

Dzięki skomplikowanym pomiarom udało się [23] wyznaczyć moment magnetyczny protonu z dużą dokładnością. A zatem, o ile to możliwe, w pomiarach porównawczych jako wzorzec stosuje się wodór. Obecnie przyjmuje się następującą wartość momentu magnetycznego protonu

$$\mu_p = 2,7928456(11) \mu_N$$

W pomiarach porównawczych należy pamiętać o poprawkach związanych z efektami dia- czy paramagnetycznymi ośrodka, w którym są zawarte jądra badanego nuklidu. Z tego względu staramy się umieścić atomy obu porównywanych nuklidów w tym samym materiale i w tym samym polu magnetycznym. Diamagnetyczny wpływ elektronów własnych badanego atomu musi być obliczony.

Dla przykładu w tabl. 11.1 podano kilka wartości jądrowego momentu magnetycznego wyznaczonych metodą NMR.

Występujące w tabl. 11.1 wartości ujemne oznaczają, że magnetyczny moment jądrowy jest skierowany przeciwnie niż spin. W celu wyznaczenia



znaku magnetycznego momentu jądrowego korzystamy z techniki indukcji jądrowej. Porównanie fazy sygnału indukowanego z fazą stosowanego pola o częstotliwości radiowej pozwala określić kierunek precesji momentu, a zatem jego znak.

Tablica 11.1. Jądrowe momenty magnetyczne wyznaczone metodą NMR

Nuklid	Spin jądrowy	Magnetyczny moment jądrowy ( $\mu_N$ )
Neutron	1/2	-1,9128
$^2\text{H}$	1	0,8573
$^7\text{Li}$	3/2	3,256
$^{19}\text{F}$	1/2	2,63
$^{23}\text{Na}$	3/2	2,216
$^{29}\text{Si}$	1/2	-0,555
$^{39}\text{K}$	3/2	0,391
$^{41}\text{K}$	3/2	0,215
$^{127}\text{I}$	5/2	2,79

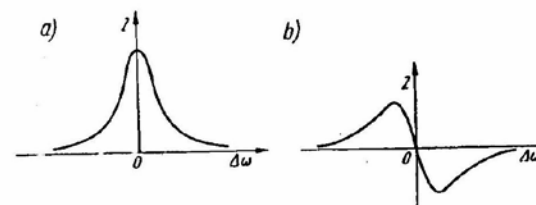
#### Określanie czasów relaksacji

W celu przypomnienia pojęcia czasu relaksacji przeprowadźmy następujące rozumowanie. Jeśli usuniemy pole przemienne  $B$ , to wprowadzić momenty jądrowe będą jeszcze wirowały ze średnią częstością kołową  $\bar{\omega} = 2\pi\nu$ , ale poszczególne z nich zaczną od tej częstości odbiegać. Innymi słowy, transwersalne momenty magnetyczne (składowe prostopadłe do  $B_0$ ) nie będą pozostawały długo równoległe. Zacznie również zanikać makroskopowy moment magnetyczny. Przyczyną pojawiającego się nieporządku jest oddziaływanie spin-spin. Wynikający z oddziaływania pomiędzy dipolami czas dojścia układu do stanu równowagi  $T_2$  nosi nazwę czasu relaksacji spin-spin lub inaczej – *poprzecznego czasu relaksacji*. Czas  $T_2$  jest mały i niezależny od temperatury.

Jeżeli  $B = 0$ , ale  $B_0 \neq 0$ , to utrzymuje się precesja momentów jądrowych, choć nie są one już zsynchronizowane. Usunięcie pola  $B_0$  powoduje zanik precesji. Z procesem tym jest związany czas relaksacji  $T_1$ . Zanik ruchu precesyjnego jest spowodowany ruchami termicznymi cząsteczek lub atomów. W przypadku ciała stałego  $T_1$  zależy od oddziaływania spin-sieć. Jeśli nie mamy do czynienia z kryształem zachowujemy tę nazwę, choć w rzeczywistości jest to oddziaływanie spin-otoczenie. Pojęcia czasu poprzecznego i podłużnego wprowadzone przez Blocha [3] są, w zasadzie, zgodne odpowiednio z pojęciami czasu relaksacji spin-spin oraz spin-sieć.

Czas relaksacji wpływa na kształt linii rezonansowej. Zależnie od sposobu detekcji przy przejściu przez częstotliwość rezonansową rejestrujemy bądź składową absorpcyjną (rys. 11.11a), bądź też składową dyspersyjną (rys. 11.11b). W pierwszym przypadku rysunek przedstawia miarę oporu cewki

wytwarzającej przemienne pole magnetyczne w funkcji częstotliwości, w drugim przypadku zmiana indukcji cewki w zależności od częstotliwości określa kształt impulsu. Przez szerokość linii rezonansowej będziemy rozumieli szerokość krzywej absorpcyjnej w połowie wysokości lub odległość pomiędzy dwoma ekstremami krzywej dyspersyjnej.



Rysunek 11.11. Krzywa rezonansowa: a) absorpcyjna; b) dyspersyjna

Zależność szerokości linii od czasów relaksacji przedstawia w przybliżeniu związek

$$\Delta\nu \approx \frac{1}{T_1} + \frac{1}{T_2} \quad (11.9)$$

O szerokości linii decyduje zwykle czas  $T_2$ . Dla kryształu jest on rzędu ( $10^{-3} - 10^{-6}$ ) s. Czas  $T_1$  jest zwykle o kilka rzędów wielkości większy. W przypadku długiego czasu relaksacji spinowo-sieciowej  $T_1$  można osiągnąć w próbce stan nasycenia. Efekt ten można zrozumieć następująco. Dla uproszczenia zagadnienia przyjmijmy, że obserwujemy zjawisko dla protonów. Jeśli liczbę protonów oznaczmy przez  $N$ , to przez  $N_{+1/2}$  będziemy rozumieli liczbę protonów w niższym stanie energetycznym, a przez  $N_{-1/2}$  w wyższym. W równowadze termodynamicznej, zgodnie ze statystyką Boltzmanną

$$\frac{N_{+1/2}}{N_{-1/2}} = e^{h\nu_B/kT} \quad (11.10)$$

przy czym  $N_{+1/2} > N_{-1/2}$ . Działając odpowiednio silnym polem elektromagnetycznym o częstotliwości rezonansowej doprowadzamy do wyrównania  $N_{+1/2} = N_{-1/2}$ . Jest to właściwie stan nasycenia.

Przy wyznaczaniu czasu  $T_1$  dostarczamy promieniowania dużej mocy o częstotliwości radiowej. W wyniku nasycenia dochodzi do zmniejszenia amplitudy absorpcyjnej linii rezonansowej. Gwałtowny spadek dostarczanej mocy promieniowania spowoduje z kolei wzrost amplitudy rejestrowanego sygnału, zgodnie z wyrażeniem

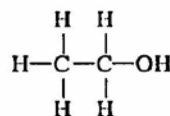
$$1 - e^{-t/T_1} \quad (11.11)$$

Można więc bezpośrednio określić  $T_1$ .

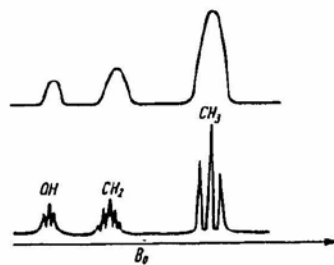
Dla cieczy zarówno  $T_1$ , jak i  $T_2$  są duże. W tym przypadku linie rezonansowe są bardzo smukłe i o szerokości linii decydują wówczas niejednorodności stałego pola magnetycznego.

**NMR jako bardzo skuteczna metoda w badaniach chemicznych**

Dzięki wpływowi diamagnetycznej osłony elektronowej na wartość częstości rezonansowej metoda NMR jest tak często stosowana. Knight zauważył [10], że częstość rezonansowa danego jądra zależy od tego, w jakim ono występuje związku chemicznym. *Przesunięcie chemiczne* zależy od wiązań, w których uczestniczy atom poddawany badaniom jądra. Przytoczmy klasyczny już dzisiaj przykład badań alkoholu etylowego. Strukturę cząsteczki tego związku podaje poniższy schemat



Można tu wyróżnić atomy wodoru o odmiennych wiązaniach. I tak, znajdujemy atomy wodoru związane jedynie z węglem ( $\text{CH}_3$ ), dwa następne wodory wprawdzie są związane podobnie jak uprzednie, ale węgiel wchodzi ponadto w wiązanie z grupą  $\text{OH}(\text{CH}_2)$  i wreszcie jeden wodór związany w grupie  $\text{OH}$ . Wyniki pomiarów są przedstawione na rys. 11.12. Ważnym parametrem jest powierzchnia pod krzywą absorpcji. Jest ona proporcjonalna do liczby jąder w próbce uczestniczących w rezonansie. Obserwowane na rys. 11.12 subtelne rozszczepienie linii jest związane z oddziaływaniami między spinami jądrowymi różnych atomów za pośrednictwem elektronów.



Rysunek 11.12  
Efekt przesunięcia chemicznego obserwowany dla alkoholu etylowego. Na dolnej krzywej widoczne rozszczepienie subtelne

Dodajmy, że ze względu na różne wartości spinów jądrowych dla izotopów, metodą NMR można badać skład izotopowy. NMR otwiera możliwości badania dynamiki wielu procesów chemicznych. Posługując się tą metodą można określić czas życia różnych reagentów.

Nadmienimy, że pożyteczne skądinąd przesunięcie chemiczne stanowi ograniczenie dokładności pomiarów magnetycznych momentów jądrowych.

### Zastosowanie NMR do pomiarów pól magnetycznych

Mala szerokość linii rezonansowej umożliwiła zastosowanie NMR w dokładnych pomiarach pola magnetycznego oraz w urządzeniach do jego stabilizacji. Zasadniczym elementem sondy do pomiarów pól są cewki, wewnątrz których jest umieszczony materiał zawierający wodór. Do rezonansu doprowadzamy, zmieniając częstotliwość przemiennego pola magnetycznego. Dzięki dużej precyzji z jaką możemy określać częstotliwość rezonansową uzyskuje się znaczną dokładność pomiaru stałego pola magnetycznego. Metoda ta umożliwia wykrywanie drobnych niejednorodności pola magnetycznego o indukcji rzędu  $10^{-10}$  T.

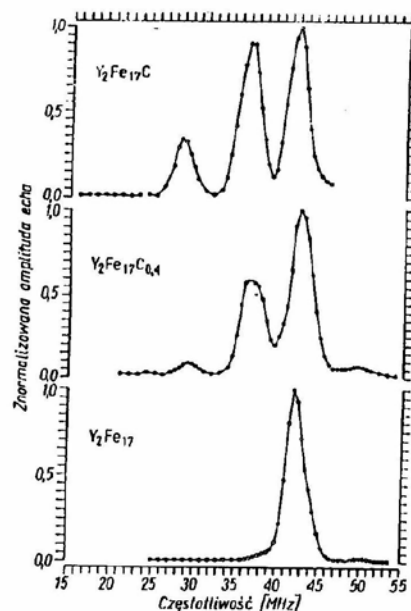
Skoro mowa o pomiarach pól magnetycznych, warto podkreślić znaczenie NMR w badaniach magnetyków. W przypadku ferro-, ferri- czy antyferromagnetyków, metodą tą można określać lokalne pole magnetyczne. Innymi słowy, NMR może być pomocny przy określaniu struktury magnetycznej. Jest to metoda stosowana w badaniach oddziaływań magnetycznych. Znaczenie NMR uwypuklają takie opracowania jak [5], [26], [28].

Tak zwany *efekt Overhausera* polega na sprzężeniu magnetycznego momentu elektronowego z momentem jądrowym. Umieścimy paramagnetyk w polu magnetycznym o dużej częstotliwości tak ją dobierając, aby uzyskać rezonans magnetycznych momentów atomowych. Wspomniane sprzężenie zapewnia polaryzację dynamiczną momentów jądrowych. Jeśli zwiększymy moc dostarczaną do układu, to nastąpi nasycenie elektronowego rezonansu spinowego. Innymi słowy, różnica w obsadzeniu energetycznych poziomów elektronowych spadnie do zera. Na skutek oddziaływania nadsubtelnego pojawi się wyraźna zmiana w obsadzeniu poziomów jądrowych. Polaryzacja dynamiczna znajduje zastosowanie w kriogenice skrajnie niskich temperatur.

W przypadku materiałów uporządkowanych magnetycznie występujące w nich pola wewnętrzne mogą być bardzo wysokie nawet rzędu 10 T. Tak więc rezonans może być realizowany bez pól zewnętrznych. Rezonans uzyskujemy, zmieniając częstotliwość fali elektromagnetycznej. I tak np. dla  $^{57}\text{Fe}$  pole wewnętrzne wynosi 33,1 T, a rezonans uzyskuje się przy częstotliwości 45,5 MHz. Przy badaniach metodą NMR metali, stopów lub związków międzymetalicznych pojawia się zagadnienie prądów wirowych. W tych przypadkach aktywna objętość próbki jest ograniczona jedynie do warstw przypowierzchniowych. Głębokość wnikanie oczywiście zależy od częstotliwości i jest proporcjonalna do  $\nu^{-1/2}$ . Dla metali jest rzędu  $\mu\text{m}$  przy częstotliwościach rzędu MHz.

Ze względu na to, że obecnie duże znaczenie mają cienkie warstwy należy podkreślić, że NMR może być stosowany również w badaniach warstw magnetycznych i układów wielowarstwowych.





Rysunek 11.13  
Widma echa spinowego  $^{59}\text{Y}$  dla  $\text{Y}_2\text{Fe}_{17}\text{C}_x$ . Wprowadzenie lekkiego pierwiastka powoduje ukazanie się satelitów [9]

Aktualnie, w rozwiązaniach aparaturowych oferuje się głowice pomiarowe z regulowaną częstotliwością w kilku różnych zakresach (w sumie w granicach np. od 5 MHz do 1 GHz). Żądane częstotliwości zapewnia szereg układów LC [5].

Z uwagi na potencjalne zastosowania dużo uwagi poświęca się badaniom omawianą techniką pomiarową związków ziem rzadkich i materiałów amorficznych. Jako przykład badania związków ziem rzadkich przytoczmy pracę [9]. Wynik pomiarów podano na rys. 11.13. Wprowadzenie lekkiego pierwiastka modyfikuje własności magnetyczne podsiści ziemi rzadkiej.

NMR był stosowany również do wyznaczania magnetycznych wykładników krytycznych. Może on też służyć do badania granic między domenami magnetycznymi. Wiele przykładów można tu cytować. Metoda rezonansu jądrowego znalazła również liczne zastosowania w diagnostyce medycznej. Rezonans jądrowy daje inny sygnał w przypadku młodych, zdrowych komórek, a inny w przypadku komórek chorych. Polem stałym może być pole ziemskie. Wówczas pole przemienne (prostopadłe do stałego) powinno mieć częstotliwość około 2 kHz i indukcję (5–10) mT.

W ostatniej dekadzie NMR zrewolucjonizował chemię, biochemię i biologię. Pojawiła się mianowicie metoda MRI (Magnetic Resonance Imaging).



Rysunek 11.14  
Dwuwymiarowy obraz uzyskany techniką NMR w ciągu jednej minuty. Strzałka wskazuje guz nowotworowy [28]

Zasada tej metody, która zyskała zastosowania również w diagnostyce medycznej [7] jest następująca. Zamiast stosowania jednorodnego pola  $B_0$  wprowadzono pole o gradientie w kierunku osi  $x$  oraz  $y$ . W rezultacie, w obszarze badanego przedmiotu, istnieje tylko jeden punkt, w którym pole stale spełnia warunek rezonansu ( $\omega = \gamma B_0$ ), przy założeniu stałej częstości. Jeśli teraz uruchomimy gradienty pól w kierunku  $x$  i  $y$ , to możemy przetestować z punktu widzenia NMR cały makroskopowy obiekt, znajdując obszary największej gęstości protonów (duża absorpcja pola przemienne). Na rysunku 11.14 przedstawiono tak wyznaczoną mapę gęstości protonowej.

### 11.1.2. Jądrowy rezonans kwadrupolowy (NQR – Nuclear Quadrupole Resonance)

Przypomnijmy, że kwadrupol jest układem dwóch identycznych, przeciwnie zorientowanych dipoli. W przypadku jądra atomowego moment kwadrupolowy występuje, jeśli rozkład protonów w jądrze nie jest sferycznie symetryczny, a przez moment kwadrupolowy  $Q$  rozumiemy miarę eliptyczności rozkładu ładunku w jądrze. Ściślej można zdefiniować  $Q$  za pomocą wyrażenia

$$eQ = \int \rho(3z^2 - r^2) d\tau \quad (11.12)$$