

J2 **BADANIE MAGNETYCZNEJ RELAKSACJI PROTONÓW METODĄ ECHA SPINOWEGO**

I. Cel ćwiczenia

Celem ćwiczenia jest zapoznanie się z impulsowymi metodami magnetycznego rezonansu jądrowego (MRJ) oraz z techniką pomiarową czasów relaksacji jądrowej spin-sieć T_1 i spin-spin T_2 w cieczech. Podczas ćwiczenia wykonywane są pomiary czasów relaksacji T_1 (i/lub T_2) w funkcji temperatury, co pozwala na badanie dynamiki molekularnej cieczy.

II. Tematy do kolokwium

1. Zjawisko MRJ – opis klasyczny.
 - Równania ruchu momentu magnetycznego $\vec{\mu}$ w polu magnetycznym \mathbf{B} w laboratoryjnym i wirującym układzie współrzędnych
 - Pole efektywne
 - Równania Blocha.
2. Zjawisko MRJ – opis kwantowy
3. Metody impulsowe badania zjawiska MRJ.
 - Rezonansowe impulsy częstotliwości radiowej π i $\pi/2$
 - Sygnał swobodnej precesji (Free Induction Decay - FID)
 - Echo spinowe
 - Różne sekwencje impulsów.
4. Zjawisko magnetycznej relaksacji jądrowej.
 - Relaksacja spin-sieć (T_1)
 - Relaksacja spin-spin (T_2).
5. Badania zależności temperaturowych dynamiki molekularnej cieczy – wyznaczanie energii aktywacji.

III. Aparatura pomiarowa

Zestaw aparaturowy zawiera:

- impulsowy spektrometr PS15 w pełni sterowany za pośrednictwem komputera
- elektromagnes z zasilaczem i układem chłodzenia
- jądrowy stabilizator pola magnetycznego JTM83
- Układ grzewczo-chłodzący z kontrolerem temperatury.

IV. Program ćwiczenia

- Zapoznanie się z zasadą działania i obsługą spektrometru **PS15** oraz z programem sterującym **SPI**. Jest to wersja spektrometru **PS15** z zewnętrznym elektromagnesem wytwarzającym stałe pole magnetyczne B_0 , którego stabilizację zapewnia stabilizator pola JTM83.
- Wyznaczenie czasów relaksacji T_1 oraz T_2 dla protonów w otoczeniu paramagnetycznych jonów Cu (roztwór wodny $CuSO_4$) w różnych temperaturach, przy użyciu odpowiednich metod impulsowych MRJ.
- Wyznaczenie czasów relaksacji T_1 oraz T_2 dla protonów w wodnych roztworach białek w funkcji temperatury przy wykorzystaniu odpowiednich metod impulsowych MRJ (polecane dla biofizyków).
- Wyznaczenie czasów relaksacji T_1 oraz T_2 dla protonów w wodzie destylowanej w funkcji temperatury używając odpowiednich metod impulsowych MRJ.

V. Wykonanie ćwiczenia

- Zapoznać się z zestawem aparaturowym
- **Włączyć chłodzenie wodne elektromagnesu! Odczekać 15 minut.**
- Włączać kolejno: komputer, zasilacz elektromagnesu (MAGNET POWER SUPPLY PZP80), spektrometr PS15, jądrowy stabilizator pola magnetycznego JTM83
- Uruchomić program SPI (funkcja lock-off spektrometru)
- Zmieniając natężenie prądu zasilającego elektromagnes, uzyskać rezonansową wartość pola magnetycznego B_0 dla próbki $CuSO_4$ (na ekranie pojawi się sygnał FID-u)
- Włączyć stabilizację pola magnetycznego (patrz skrócona wersja obsługi

stabilizatora)

- Ustalić czasy trwania impulsów $\pi/2$ i π
- Stosując odpowiednie sekwencje impulsów, wyznaczyć czasy T_1 i T_2 dla próbki CuSO_4 w temperaturze pokojowej i w temperaturach niższych (po włączeniu układu grzewczo-chłodzącego z kontrolerem temperatury)
- Pomiary powtórzyć dla wody destylowanej.

VI. Opracowanie

1. Opracować dane doświadczalne, dopasowując odpowiednie zależności teoretyczne.
2. Wyznaczyć czasy relaksacji T_1 i T_2 dla protonów w roztworze CuSO_4 w różnych temperaturach.
3. Wyznaczyć czasy relaksacji T_1 i T_2 dla protonów w wodzie destylowanej w różnych temperaturach.
4. Wyznaczyć energię aktywacji dla cząsteczek wody w punktach 2 i 3.

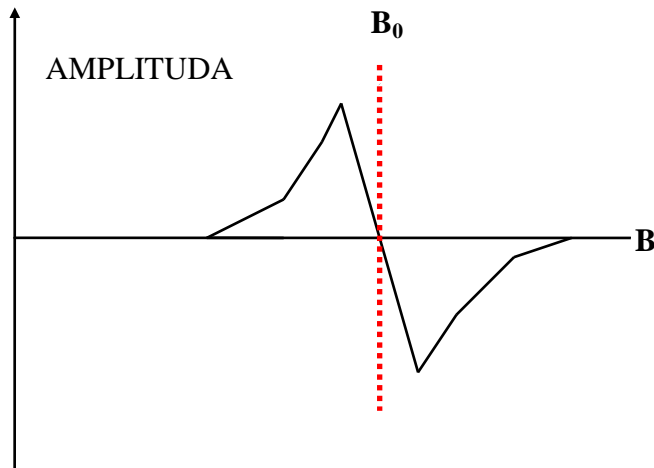
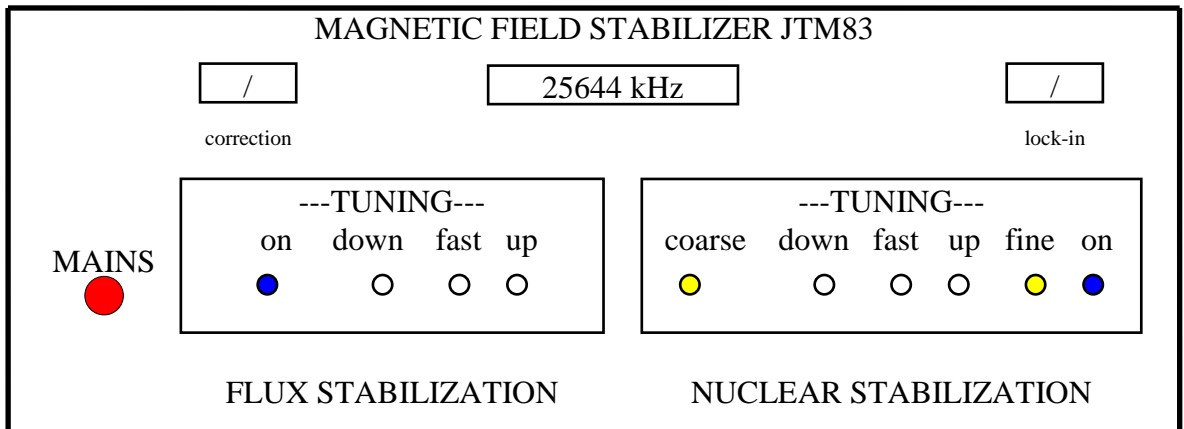
VII. Literatura

1. J. Stankowski, W. Hilczer, *Pierwszy krok ku radiospektroskopii rezonansów magnetycznych*, OWN, Poznań 1994.
2. Zapoznać się z opisem zasady detekcji fazoczułej (instrukcja do ćwiczenia **S2**).
3. Instrukcje obsługi poszczególnych bloków aparatury i inne materiały do wykorzystania na miejscu.
4. *Fizyczne metody badań w biologii, medycynie i ochronie środowiska*, praca zbiorowa pod redakcją A. Z. Hrynkiwicza, E. Rokity, Wydawnictwo Naukowe PWN SA, rozdział 4.6 (dotyczy badania białek).

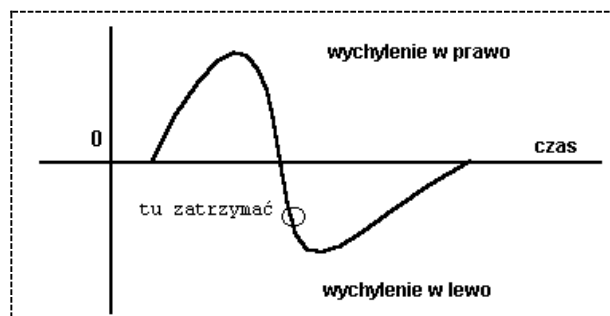
Skrócona wersja stabilizowania pola magnetycznego elektromagnesu przy pomocy stabilizatora JTM83.

1. Ustawić taką wartość pola magnetycznego (używając potencjometrów regulacji zgrubnej i dokładnej na panelu sterowania zasilacza elektromagnesu PZP80 ustawić odpowiednie natężenie prądu), aby na ekranie monitora uzyskać poprawny sygnał swobodnej precesji dla protonów.
2. Po ustabilizowaniu się temperatury elektromagnesu przystąpić do czynności związanych ze stabilizacją pola magnetycznego B_0 (włączony przycisk MAINS na panelu stabilizatora JTM83).
3. Wciskając przycisk „up” (Rys.1) w bloku stabilizacji jądrowej (ewentualnie razem z przyciskiem „fast”) ustawić częstotliwość głowicy w okolicy 23512 kHz tak, aby zaobserwować ruch wskazówki miernika „lock-in” w prawo-zero-lewo.
4. Wcisnąć przycisk „down” i obserwując wskazówkę „lock-in”, zwolnić ten przycisk w momencie, gdy wskazówka znajdzie się w położeniu zaznaczonym na rysunku. Ustawiona wartość częstotliwości nie powinna zmieniać się w czasie.
5. Wcisnąć przycisk „on” w bloku stabilizacji fluksowej i równocześnie wcisnąć przycisk „on” w bloku stabilizacji jądrowej. W efekcie może wystąpić pewne odstrojenie od rezonansu (zmiana kształtu FID-u), które można skorygować za pomocą pokrętła „fine” z tym, że po każdej regulacji na efekty należy poczekać około 20-30 s.
6. W pierwszych kilku godzinach od uruchomienia należy sprawdzać (w odstępach czasu ok. 1 godz.) położenie wskazówki „lock-in”. Wskazówka winna znajdować się w okolicy położenia zerowego. Jeśli wychyła się w jedną ze stron więcej niż na ok.1/3 skali należy poprawić stabilizację.
Zmiana natężenia prądu zasilającego elektromagnes wymaga wykonania powtórnej stabilizacji pola.

Uwaga: brak korygowania położenia wskazówki może doprowadzić do zaniku stabilizacji pola.



Rys. 1. Stabilizator pola magnetycznego JTM83. Schemat panelu sterującego oraz schematyczny kształt sygnału dla stabilizacji jądrowej. B_0 - pole stabilizowane.



Rys.2. Rysunek objaśniający ruch wskazówki

Zjawisko magnetycznego rezonansu jądrowego (MRJ)

Nuclear Magnetic Resonance (NMR)



Widok układu eksperymentalnego

WPROWADZENIE

1.1 Precesja bryły sztywnej

U podstaw zjawiska *rezonansu magnetycznego* (zarówno *jądrowego* jak i *elektronowego*) leży czysto mechaniczny proces *precesji*. Jeśli na ciało obdarzone pewnym momentem pędu \vec{J} działa moment siły \vec{S} , to klasyczne równanie ruchu dla tego ciała ma postać

$$\vec{S} = \frac{d\vec{J}}{dt}. \quad (1)$$

Zgodnie z tym równaniem moment siły \vec{S} działający przez pewien krótki odcinek czasu dt powoduje przyrost momentu pędu ciała o $d\vec{J}$, przy czym kierunek i zwrot tego przyrostu $d\vec{J}$ jest taki sam jak kierunek i zwrot działającego momentu siły \vec{S} .

Moment siły jest zdefiniowany jako iloczyn wektorowy ramienia¹ \vec{r} oraz siły \vec{F}

$$\vec{S} = \vec{r} \times \vec{F}, \quad (2)$$

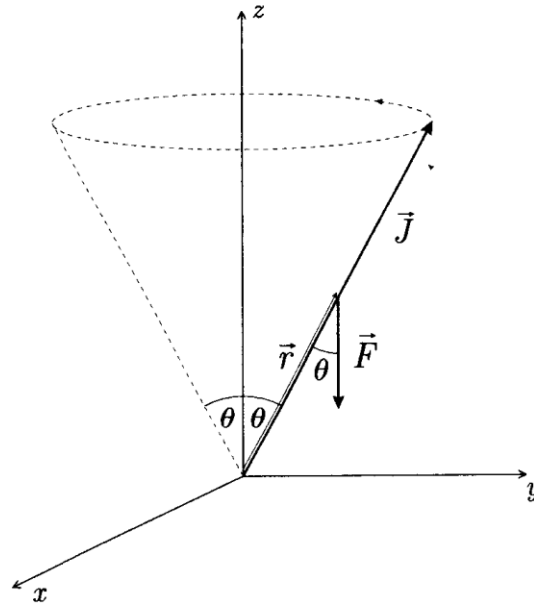
zaś moment pędu ciała \vec{J} jest wynikiem jego ruchu wirowego z prędkości kątową $\vec{\omega}$

$$\vec{J} = I\vec{\omega}, \quad (3)$$

gdzie I to moment bezwładności ciała (względem osi przechodzącej przez środek masy ciała, wokół której zachodzi ruch wirowy).

Rozważmy sytuację, w której bryła znajduje się w stałym polu sił $\vec{F} = \text{const}$, tak jak to ma miejsce dla ciała w polu grawitacyjnym przy powierzchni Ziemi $\vec{F} = m\vec{g}$, $\vec{g} = \text{const}$.

¹Jest to wektor łączący oś obrotu bryły z punktem przyłożenia siły.



Rysunek 1: Precesja bryły sztywnej o momencie pędu \vec{J} pod wpływem działania siły \vec{F}

Sytuacja taka została przedstawiona na rysunku 1. Załóżmy teraz, że dodatkowy ruch bryły, spowodowany tym momentem siły, tylko nieznacznie wpłynie na zmianę momentu pędu \vec{J} , co będzie spełnione, jeśli iloczyn $I\vec{\omega}$ we wzorze (3) będzie odpowiednio duży. Wtedy można przyjąć, że $\vec{J} \parallel \vec{r}$, a stąd $\vec{r} = \frac{r}{J}\vec{J}$. W takim przypadku moment siły wynosi

$$\vec{S} = \frac{r}{J}\vec{J} \times \vec{F} = \frac{r}{I\omega}\vec{J} \times \vec{F}, \quad (4)$$

a równanie ruchu przyjmuje postać

$$\frac{d}{dt}\vec{J}(t) = \frac{r}{I\omega}\vec{J}(t) \times \vec{F}, \quad (5)$$

gdzie jawnie zapisano zależność czasową wektora momentu pędu $\vec{J}(t)$. Rozpisując to równanie we współrzędnych x, y, z otrzymujemy

$$\frac{d}{dt}J_x(t)\hat{x} + \frac{d}{dt}J_y(t)\hat{y} + \frac{d}{dt}J_z(t)\hat{z} = \frac{r}{I\omega}(-J_y(t)F_z\hat{x} + J_x(t)F_z\hat{y}), \quad (6)$$

gdzie uwzględniono, że siła $\vec{F} = F_z\hat{z}$ ma tylko składową z -ową (skierowaną przeciwnie do osi z) – dalej będziemy pomijać indeks tej składowej: $F_z \equiv F$. Są to w istocie trzy równania różniczkowe, na trzy składowe momentu pędu:

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt}J_x(t) &= -\frac{rF}{I\omega}J_y(t) \\ \frac{d}{dt}J_y(t) &= \frac{rF}{I\omega}J_x(t) \\ \frac{d}{dt}J_z(t) &= 0. \end{aligned} \quad (7)$$

²Jeśli przyjęte założenie nie ma uzasadnienia, to \vec{J} w istotny sposób odbiega od kierunku \vec{r} – rozwiązanie takiego przypadku daje opis tzw. zjawisko *nutacji*.

Ich rozwiązanie prowadzi do następujących wyrażeń na składowe momentu pędu

$$\begin{aligned} J_x(t) &= J_{\perp z} \cos \Omega t \\ J_y(t) &= J_{\perp z} \sin \Omega t \\ J_z(t) &= J_{\parallel z} = \text{const}, \end{aligned} \quad (8)$$

gdzie przyjęto oznaczenie

$$\Omega = \frac{rF}{I\omega} = \frac{rF}{J}. \quad (9)$$

Wielkość ta ma wymiar częstości i jest nazywana *częstością Larmora*. Ponadto w równaniach (8) oznaczono przez $J_{\perp z}$ oraz $J_{\parallel z}$ odpowiednio składową \vec{J} prostopadłą i równoległą do osi z .

Jak widać z rozwiązania równania ruchu, rzut wektora momentu pędu na płaszczyznę xy (w ogólności: płaszczyznę prostopadłą do kierunku wektora \vec{F}) będzie zataczał okrąg z częstością Ω , zaś składowa równoległa do osi z (w ogólności: równoległa do kierunku siły \vec{F}) pozostaje stała. Jest to dokładny opis zjawiska precesji, w którym wektor momentu pędu \vec{J} porusza się po pobocznicy stożka o rozwartości danej przez kąt θ (rys. 1).

Bardzo istotnym faktem jest to, że kąt θ nie ma wpływu na szybkość ruchu precesyjnego – częstość Larmora Ω nie zależy od kąta θ . Jeśli wprawimy w ruch precesyjny identyczne bryły sztywne o identycznych momentach pędu, ale ustawiając je pod różnymi kątami θ , to wszystkie będą precesować z tą samą częstością Ω !

Warto rozważyć ponadto, od czego zależy kierunek ruchu precesyjnego. Ponieważ kierunek przyrostu momentu pędu $d\vec{J}$ (a tym samym kierunek precesji) jest wskazywany przez moment siły \vec{S} , to zgodnie z równaniem (2) kierunek ten będzie zależał tylko i wyłącznie od kąta między wektorem \vec{r} , a wektorem \vec{F} , a dokładnie od tego, czy kąt ten jest mniejszy od 180° (tak jak na rys. 1), czy większy od 180° .

1.2 Precesja momentu magnetycznego w jednorodnym polu magnetycznym

Opierając się na definicji momentu magnetycznego $\vec{\mu}$ ciała obdarzonego momentem pędu \vec{J}

$$\vec{\mu} = \gamma \vec{J}, \quad (10)$$

(gdzie współczynnik proporcjonalności γ , charakterystyczny dla danego ciała, to tzw. *czynnik żyromagnetyczny*) oraz korzystając z faktu, że na moment magnetyczny $\vec{\mu}$ umieszczony w polu magnetycznym \vec{B} działa moment siły \vec{S}

$$\vec{S} = \vec{\mu} \times \vec{B}, \quad (11)$$

można w oparciu o równanie (1) ułożyć następujące równanie ruchu dla momentu magnetycznego $\vec{\mu}(t)$

$$\frac{d}{dt} \vec{\mu}(t) = \gamma \vec{\mu}(t) \times \vec{B}. \quad (12)$$

Przez analogię do równania (5) widać, że wektor momentu magnetycznego $\vec{\mu}$ w jednorodnym polu magnetycznym \vec{B} będzie wykonywał ruch precesyjny. Precesja ta będzie zachodzić wokół kierunku wyznaczonego przez wektor \vec{B} , zaś wzór na częstość Larmora, przez analogię do wzoru (9), przyjmuje w tym przypadku postać

$$\Omega = \frac{\mu B}{J} = \gamma B. \quad (13)$$

Jak widać, częstość precesji Ω ciała o momencie magnetycznym $\vec{\mu}$ w jednorodnym polu magnetycznym \vec{B} będzie zależeć jedynie od natężenia tego pola oraz od czynnika żyromagnetycznego γ .

1.3 Opis precesji w wirującym układzie odniesienia

W dotychczasowych rozważaniach precesja była opisywana w *inercjalnym* (laboratoryjnym) układzie odniesienia. Wybór taki wydaje się naturalny przy opisie ruchu bąka w polu grawitacyjnym, ale jak się okaże, nie jest to wygodny układ do opisu zjawiska rezonansu magnetycznego. W tym drugim przypadku wygodny będzie wirujący – a zatem *nieinercjalny* – układ odniesienia.

Rozważmy dwa układy odniesienia: układ inercjalny U , z kartezjańskimi osiami współrzędnych x, y, z oraz układ U' , którego początek oraz oś z' pokrywają się z początkiem i osią z układu U . Niech układ U' wiruje ze stałą prędkością kątową $\vec{\omega}_{\text{ukł}}$ wokół osi z , gdzie kierunek wektora $\vec{\omega}_{\text{ukł}}$ wyznacza reguła śruby prawoskrętnej.

Aby sprawdzić jaką zmianę w opisie zjawisk wprowadza zmiana układu odniesienia z U na U' rozważmy najpierw moment magnetyczny $\vec{\mu}$ stały w pierwotnym układzie U (nie ma pola \vec{B} i nie ma precesji). Z punktu widzenia obserwatora związanego z wirującym układem współrzędnych U' wektor $\vec{\mu}$ będzie wykonywał ruch precesyjny wokół osi z' . Precesja ta będzie odbywać się z częstością równą częstości wirowania układu U' , $\Omega = \omega_{\text{ukł}}$, i w kierunku *przeciwным* do kierunku obrotu U' względem U . Obserwator ten może zinterpretować ten fakt jako skutek działania pewnego *pozornego* pola \vec{B}_{poz} . W oparciu o wzór (13) obserwowane w wirującym układzie pozorne pole ma wartość

$$B_{\text{poz}} = \frac{\Omega}{\gamma} = \frac{\omega_{\text{ukł}}}{\gamma} \quad (14)$$

i jest skierowane zgodnie z kierunkiem wektora $\vec{\omega}_{\text{ukł}}$, a zatem $\vec{B}_{\text{poz}} = \vec{\omega}_{\text{ukł}}/\gamma$. Jest to poprawka, jaką obserwator w wirującym układzie odniesienia musi dodać do „oryginalnego” pola \vec{B}_0 z układu U , o ile chce opisywać ewolucję wektora $\vec{\mu}(t)$ przy pomocy równania (12). Ostatecznie w wirującym układzie odniesienia równanie to przyjmie postać

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt}\vec{\mu}(t) &= \gamma \vec{\mu}(t) \times (\vec{B}_0 + \vec{B}_{\text{poz}}) \\ &= \gamma \vec{\mu}(t) \times \left(\vec{B}_0 + \frac{\vec{\omega}_{\text{ukł}}}{\gamma} \right). \end{aligned} \quad (15)$$

W szczególności jeśli rozważymy układ wirujący z częstością $\vec{\omega}_{\text{ukł}} = -\gamma\vec{B}_0$, to efektywne pole magnetyczne widziane w tym układzie będzie wynosić zero. Jest to przypadek, w którym obserwator układu U' „podąża” za wektorem precesującym w układzie U pod wpływem pola \vec{B}_0 i obserwuje go w swoim układzie U' jako wektor stały w czasie.

1.4 Wpływ dodatkowego pola w układzie wirującym

Rozważmy wirujący układ odniesienia „podążający” za precesującym momentem magnetycznym $\vec{\mu}$. Moment magnetyczny oraz wirujący układ odniesienia rotują z jednakową częstością $\Omega = \gamma B_0$. Wprowadźmy dodatkowe pole \vec{B}_1 stałe w rotującym układzie (tzn. że w układzie laboratoryjnym wektor \vec{B}_1 wiruje z częstością Ω), przy czym może być ono skierowane w dowolną stronę. Równanie ruchu w wirującym układzie odniesienia będzie

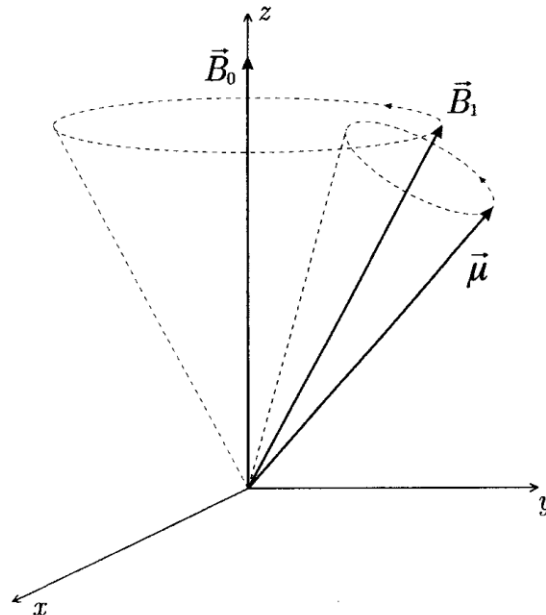
miało w ogólności postać

$$\frac{d}{dt}\vec{\mu}(t) = \gamma\vec{\mu}(t) \times \left(\vec{B}_0 + \frac{\vec{\omega}_{\text{ukł}}}{\gamma} + \vec{B}_1 \right), \quad (16)$$

ale ponieważ pola \vec{B}_0 i $\vec{B}_{\text{poz}} = -\vec{\omega}_{\text{ukł}}/\gamma = -\vec{B}_0$ znoszą się wzajemnie, to równanie ruchu redukuje się do

$$\frac{d}{dt}\vec{\mu}(t) = \gamma\vec{\mu}(t) \times \vec{B}_1. \quad (17)$$

Jest to znany przypadek, w którym będzie zachodzić precesja wokół kierunku wyznaczonego przez wektor \vec{B}_1 z częstością $\Omega_1 = \gamma B_1$ – wszystko to z punktu widzenia rotującego układu odniesienia. W układzie laboratoryjnym ruch ten można sobie wyobrazić jako nałożenie na siebie dwóch ruchów precesyjnych: wektor $\vec{\mu}$ precesuje wokół wektora \vec{B}_1 „zarysowując” stożek, a cały ten stożek okrąża ruchem precesyjnym oś wyznaczoną przez wektor \vec{B}_0 . Sytuację tę zobrazowano na rysunku 2.



Rysunek 2: Nałożenie dwóch ruchów precesyjnych dla momentu magnetycznego $\vec{\mu}$ w stałym polu magnetycznym \vec{B}_0 i dodatkowym polu \vec{B}_1 wirującym z częstością Larmora $\Omega = \gamma B_0$

1.5 Rezonans magnetyczny

W zjawisku rezonansu magnetycznego wykorzystuje się rozważane powyżej dodatkowe pole \vec{B}_1 do zmiany orientacji wektora $\vec{\mu}$ cząstek próbki względem „oryginalnego” stałego wektora \vec{B}_0 , wokół którego zachodzi precesja. Najdogodniejsza sytuacja geometryczna zachodzi, gdy wykorzystywane pole \vec{B}_1 jest *prostopadłe* do pola \vec{B}_0 . Pole to otrzymuje się zwykle przy pomocy generatora fal elektromagnetycznych o częstościach radiowych. Zazwyczaj uzyskane w ten sposób dodatkowe pole \vec{B}_1 jest dużo słabsze od pola głównego \vec{B}_0 , co skutkuje dużo wolniejszą precesją wokół \vec{B}_1 niż wokół \vec{B}_0 .

Rezonansowy charakter zjawisk zachodzących pod wpływem takiego dodatkowego *prostopadłego* pola \vec{B}_1 , polega na tym, że tylko w przypadku, gdy częstość pola \vec{B}_1 (generowanej

fali) jest równa częstości precesji $\Omega = \gamma B_0$, ruch pod wpływem pola wypadkowego redukuje się do opisanego powyżej przypadku dwóch nałożonych ruchów precesyjnych; dla częstości odbiegających od Ω ewolucja wektora μ jest bardziej skomplikowana (i tym samym „chaotyczna”). W istocie: rozważając układ odniesienia poruszający się względem wektorem \vec{B}'_1 rotującym z nieco inną częstością $\Omega' \neq \Omega$ niż wektor μ precesuje pod wpływem pola \vec{B}_0 dochodzimy do wniosku, że w tym układzie po pierwsze ruch wirowy układu nie skompensuje całkowicie pola \vec{B}_0 , pozostawiając do uwzględnienia w tym układzie przyczynę $\delta\vec{B}$ od nieskompensowanego pola \vec{B}_0 – tym większy im większa różnica między Ω' a Ω – a po drugie wektor μ w swoim ruchu precesyjnym wokół \vec{B}_0 wyprzedza wirujący układ odniesienia, albo też jest przez niego wyprzedzany, co w sumie daje skomplikowany ruch wokół wypadkowego wektora $\vec{B}'_1 + \delta\vec{B}$ z *niestałą* prędkością i *niestałym* kątem między μ a wektorem $\vec{B}'_1 + \delta\vec{B}$.

Takie zachowanie układu, sprawia, że częstość Ω jako wyróżniona, jest możliwa do zidentyfikowania, a na jej podstawie, zgodnie ze wzorem (13) można identyfikować, za pośrednictwem znanych czynników γ dla różnych pierwiastków i substancji, skład próbki, a także wykorzystywać układ oparty na znanej próbce do pomiaru wartości pola B_0 .

1.6 Magnetyzacja i opis makroskopowy

Dotychczasowe rozważania dotyczyły pojedynczego momentu magnetycznego $\vec{\mu}$ jakiegoś hipotetycznego ciała. W otaczającej nas rzeczywistości materia jest z natury obdarzona, na poziomie mikroskopowym, momentem magnetycznym. Cząstki subatomowe: elektrony, protony i neutrony – podstawowe cegiełki materii – posiadają niezerowe momenty pędu (*spin*) oraz związane z nim momenty magnetyczne³. Również jądro atomowe jako całość posiada pewien moment pędu, co przy niezerowym rozkładzie ładunku (protony) w jego objętości daje w efekcie moment magnetyczny. Podobnie elektron na powłoce elektronowej, obdarzony pewnym orbitalnym momentem pędu, będzie generował moment magnetyczny.

Największy wpływ na wypadkowy moment magnetyczny atomu ma moment magnetyczny jądra oraz moment magnetyczny pochodzący od (ewentualnego) niesparowanego elektronu na powłoce. Momenty magnetyczne $\vec{\mu}_i$ poszczególnych atomów składają się na wypadkowy moment magnetyczny \vec{M} ciała, które tworzą

$$\vec{M} = \frac{1}{V} \sum_i \vec{\mu}_i. \quad (18)$$

Ten makroskopowy moment magnetyczny nazywa się *magnetyzacją*.

Przeprowadzone w poprzednich punktach rozważania teoretyczne odnośnie ruchu w polu magnetycznym będą prawdziwe dla każdego mikroskopowego momentu magnetycznego $\vec{\mu}_i$ z osobna⁴, jednak w ogólności nie muszą być prawdziwe dla ich *sumy wektorowej* \vec{M} . Przy opisie ewolucji wektora magnetyzacji \vec{M} w polu magnetycznym należy dodatkowo uwzględnić oddziaływanie między spinami⁵ poszczególnych cząstek, a także wpływ mechanicznych procesów zachodzących między cząstką a jej otoczeniem.

³W przybliżeniu wartości te wynoszą: $\mu_p = 1,41 \cdot 10^{-26} \text{ J/T}$, $\mu_n = -9,66 \cdot 10^{-27} \text{ J/T}$ i $\mu_e = 9,28 \cdot 10^{-24} \text{ J/T}$

⁴Przy założeniu że każdy z nich jest układem izolowanym.

⁵Spiny, jako *momenty pędu* nie oddziałują, ale wygodnie jest używać tego terminu na określenie *momentu magnetycznego* ściśle związanego ze spinem – momenty magnetyczne oczywiście oddziałują ze sobą.

1.7 Zjawisko relaksacji i równanie Blocha

1.7.1 Relaksacja podłużna (*spin-sieć*)

Pierwszym spostrzeżeniem jakie należy poczynić odnośnie magnetyzacji to, że ciągle zderzenia termiczne między cząsteczkami powodują całkowicie izotropowy rozkład momentów magnetycznych cząstek w obrębie ciała, co daje w wyniku zerową magnetyzację. Jest to prawdą o ile ciało nie znajduje się w zewnętrznym polu magnetycznym.

Jeśli rozważane ciało „zanurzamy” w zewnętrznym polu \vec{B}_0 to w pierwszym przybliżeniu, traktując poszczególne cząstki jako izolowane otrzymamy obraz, w którym każda z cząstek precesuje tak jak to omawiano do tej pory. Ruch jest, co prawda, *synchroniczny* (jednakowa częstość Larmora Ω dla wszystkich cząstek⁶), ale *rozfazowany* (wektory $\vec{\mu}_i$ są skierowane w różne strony) – magnetyzacja cząstek izolowanych pozostaje zerowa. Nie jest to jednak obraz prawdziwy, gdyż cząstki nieustannie zderzają się ze sobą, co zaburza ich indywidualny precesyjny ruch. Podczas tych zderzeń istotne jest oddziaływanie momentów magnetycznych cząstek i pola zewnętrznego. Moment magnetyczny $\vec{\mu}$ w polu magnetycznym \vec{B}_0 posiada energię potencjalną

$$E = -\vec{\mu} \cdot \vec{B}_0 = -\mu B_0 \cos \theta. \quad (19)$$

Sytuacją korzystną energetycznie (dającym równowagę stabilną) jest przypadek, gdy moment magnetyczny $\vec{\mu}$ jest skierowany dokładnie w kierunku wyznaczanym przez wektor pola \vec{B}_0 (czyli dla $\theta = 0$). Odizolowana cząstka nie ma możliwości zmiany orientacji jej ruchu precesyjnego względem kierunku pola \vec{B}_0 – kąt precesji θ jest ustalony i niezmienny – jednak przy uwzględnieniu zderzeń zaburzających ruch precesyjny, możliwe jest sukcesywne ustawianie się cząsteczek tak, aby realizowały minimum energii potencjalnej, co oznacza zmniejszanie się kąta θ dla każdej cząstki. Tracona przez nie energia jest oczywiście zachowana w układzie jako całości i można przyjąć że zamienia się w ciepło (energię kinetyczną cząstek) – mówimy, że energia jest przekazywana do *sieci*.

Skoro cząstki ustawiają się w kierunku zgodnym z polem \vec{B}_0 , to wychodząc od izotropowego stanu i zerowej magnetyzacji, po włączeniu jednorodnego i stałego pola \vec{B}_0 (załóżmy, że \vec{B}_0 jest skierowane wzdłuż osi z) nastąpi wzrost składowej M_z magnetyzacji od zera do jakiejś wartości $M_{z \max}$. Teoretycznie wartość ta mogłaby dojść do sumy algebraicznej wartości momentów magnetycznych wszystkich cząstek $M_0 = \sum_i \mu_i$ (co odpowiada ustawieniu się *wszystkich* momentów magnetycznych *dokładnie* w kierunku pola), jednak w rzeczywistości ruch termiczny wciąż wprowadza pewne zaburzenie w rozkładzie spinów, więc przy zadanej wartości pola \vec{B}_0 ustali się pewna równowaga między „porządkującym” polem magnetycznym i „zaburzającymi” zderzeniami, czemu odpowiada jakaś wartość magnetyzacji $M_{z \max}$ mniejsza od M_0 .

Jednocześnie pole \vec{B}_0 nie będzie miało wpływu na porządkowanie momentów magnetycznych w płaszczyźnie prostopadłej, tj. xy . Rozkład spinów w tej płaszczyźnie (ich składowych) pozostanie izotropowy zarówno na etapach pośrednich w trakcie ustalania się wartości $M_z \rightarrow M_{z \max}$, jak i po jej osiągnięciu. Tak więc składowe magnetyzacji w kierunkach prostopadłych do kierunku \vec{B}_0 pozostaną zerowe $M_x = M_y = 0$.

Opisany tu mechanizm stanowi istotę zjawiska *paramagnetyzmu*, które polega na tym, że po umieszczeniu w zewnętrznym polu magnetycznym \vec{B}_0 ciała nie wykazującego normalnie własności magnetycznych, „indukuje” się w nim moment dipolowy (magnetyzacja) zgodny z kierunkiem pola, co prowadzi do zwiększenia oryginalnego pola \vec{B}_0 .

⁶Przy założeniu, że ciało składa się z atomów tylko jednego rodzaju.

Dynamikę zarysowanego powyżej procesu można zapisać przy pomocy następującego równania różniczkowego⁷

$$\frac{dM_z(t)}{dt} = -\frac{M_z(t) - M_{z \max}}{T_1}. \quad (20)$$

Jego rozwiązanie prowadzi do wzoru na składową $M_z(t)$ w postaci

$$M_z(t) = M_{z \max} \left(1 - e^{-\frac{t}{T_1}}\right). \quad (21)$$

Stała T_1 ma wymiar czasu i jest wielkością charakterystyczną dla procesu o przebiegu eksponencjalnym – po czasie T_1 składowa M_z magnetyzacji osiąga $(1 - e^{-1})$ część swojej maksymalnej wartości. Wielkość T_1 nazywa się *czasem relaksacji podłużnej* i interpretuje się ją, jako czas charakteryzujący szybkość procesu przepływu energii z układu spinów precesujących w polu magnetycznym do sieci (czyli zamiany tej energii w energię kinetyczną), stąd druga stosowana nazwa T_1 – *czas relaksacji spin-sieć*.

1.7.2 Relaksacja poprzeczna (*spin-spin*) oraz wpływ niejednorodności pola

Całe powyższe rozumowanie nie uwzględniało jak na razie oddziaływania między spinami poszczególnych cząstek, głównie dlatego, że w zjawisku relaksacji podłużnej – która dotyczy składowej M_z magnetyzacji – zderzenia oraz wpływ porządkującego pola \vec{B}_0 mają dominujący wpływ na ustawianie się momentów pędu $\vec{\mu}_i$. Jednak nie musi tak być w przypadku składowych poprzecznych magnetyzacji, co do której powyższe rozważania nie dały żadnych przewidywań.

Aby zbadać zachowanie składowych poprzecznych M_x i M_y magnetyzacji rozważmy następującą sytuację. Próbka jest na stałe pod działaniem pola zewnętrznego \vec{B}_0 (wciąż zakładamy dla wygody $\vec{B}_0 \parallel \hat{z}$). Po ustaleniu się wartości $M_z \approx M_{z \max}$ wprowadzamy dodatkowe pole $\vec{B}_1 \perp \vec{B}_0$ wirujące (z częstością rezonansową) w płaszczyźnie prostopadłej do \vec{B}_0 . Wszystkie momenty magnetyczne $\vec{\mu}_i$, które są prawie idealnie skierowane wzdłuż osi z zaczną zgodnie (*koherentnie*) precesować wokół wektora \vec{B}_1 zmieniając cyklicznie kąt precesji θ wokół \vec{B}_0 od 0° do 180° – wektor magnetyzacji \vec{M} będzie odzwierciedlał ich zgodny ruch precesując w identyczny sposób.

Wyłączmy pole \vec{B}_1 w momencie, gdy wektor magnetyzacji \vec{M} (i wszystkie wektory $\vec{\mu}_i$) będą akurat precesować wokół \vec{B}_0 pod kątem $\theta = 90^\circ$. Otrzymaliśmy w rezultacie magnetyzację o zerowej składowej podłużnej (w kierunku pola \vec{B}_0) $M_z = 0$ oraz o ustalonej składowej poprzecznej $M_{\perp z} = M_{z \max}$, która rotuje w płaszczyźnie prostopadłej do \vec{B}_0 . Mikroskopowo odpowiada temu stan, w którym wszystkie momenty magnetyczne $\vec{\mu}_i$ wykonują *synchroniczny* i *koherentny* (z tą samą fazą) ruch precesyjny w płaszczyźnie prostopadłej do \vec{B}_0 .

Traktując poszczególne wektory $\vec{\mu}_i$ jako izolowane, sytuacja ta mogłaby się utrzymywać jako stabilna. Jednak tak jak poprzednio, obraz ten nie będzie prawdziwy ze względu na zaburzenia ruchu precesyjnego poszczególnych wektorów $\vec{\mu}_i$ płynące z oddziaływań spinów, zderzeń, oraz – jak się okazuje – nawet drobnych niejednorodności pola. Rozważmy te zaburzenia po kolei.

Wpływ oddziaływania spinów na magnetyzację poprzeczną Jeśli do obrazu izolowanego wektora $\vec{\mu}_k$ rotującego z częstością Larmora Ω w płaszczyźnie prostopadłej do \vec{B}_0

⁷Śluszność wprowadzonego tu równania (podobnie jak dla równ. (22) pojawiającego się w następnym punkcie) uzasadnia dobra zgodność przewidywań z mierzonymi wartościami eksperymentalnymi

włączymy obecność sąsiednich cząstek z ich rotującymi momentami magnetycznymi $\vec{\mu}_i$, to zauważymy, że pole „widziane” przez wektor $\vec{\mu}_k$ będzie nieznacznie zmienione (zarówno co do wartości jak i kierunku) w stosunku do oryginalnego pola \vec{B}_0 o pole „wyprodukowane” przez momenty magnetyczne sąsiednich cząstek. Tym samym w ruchu precesyjnym momentu $\vec{\mu}_k$ zmieni się nieznacznie kierunek osi oraz częstość. Ruch wektora $\vec{\mu}_k$ zacznie stopniowo *odbiiegać* od dokładnie koherentnego ruchu całej reszty cząstek. Ale powyższe rozumowanie można przeprowadzić dla każdej cząstki próbki, przy czym proces odbiegania od koherentnego ruchu będzie dla każdej z nich trochę inny, gdyż rozmieszczenie „sąsiadów” różni się od cząstki do cząstki. Ostatecznie oddziaływanie spinów prowadzi do sukcesywnego rozfazowania koherentnego ruchu cząstek aż do całkowitego zaniku koherencji. Będzie się to objawiać na poziomie makroskopowym tym, że rotująca składowa poprzeczna magnetyzacji $M_{\perp z}$ zacznie stopniowo maleć.

Tak jak w przypadku relaksacji podłużnej, możemy zapisać dynamikę tego procesu za pomocą równania różniczkowego

$$\frac{dM_{\perp z}(t)}{dt} = -\frac{M_{\perp z}(t)}{T_2}, \quad (22)$$

którego rozwiązanie ma postać

$$M_{\perp z}(t) = M_{\perp z \max} e^{-\frac{t}{T_2}} = M_{z \max} e^{-\frac{t}{T_2}}, \quad (23)$$

gdzie, tak jak poprzednio, stała T_2 jest czasem charakterystycznym procesu o przebiegu eksponencjalnym. Po czasie T_2 składowa poprzeczna magnetyzacji zmniejsza się do e^{-1} części swojej początkowej wartości. Czas T_2 charakteryzuje szybkość utraty koherencji spinów w ich rotacji poprzecznej – stąd nazwa: *czas relaksacji poprzecznej* – przy wyróżnieniu, że za proces ten odpowiadają oddziaływania między spinami, co odzwierciedla druga stosowana nazwa T_2 : *czas relaksacji spin-spin*.

Wpływ zderzeń na magnetyzację poprzeczną Wobec faktu, że cały czas próbka zanurzona jest w polu \vec{B}_0 , wciąż korzystne energetycznie będzie ustawianie się wektorów magnetycznych $\vec{\mu}_i$ zgodnie z kierunkiem pola \vec{B}_0 . Zauważmy jednak, że aby przy zderzeniu dwóch cząstek o momentach magnetycznych $\vec{\mu}_a$ i $\vec{\mu}_b$ mógł zostać zredukowany kąt $\theta_{a,b}$ dla każdej z nich, suma wektorowa ich wypadkowego momentu magnetycznego $\vec{\mu}_{\text{wyp}} = \vec{\mu}_a + \vec{\mu}_b$ musi być nachylona pod mniejszym kątem θ_{wyp} do \vec{B}_0 , niż pierwotny kąt $\theta_{a,b}$ każdej z nich ($\theta_{\text{wyp}} < \theta_{a,b}$). Wtedy możliwy jest taki „podział” wypadkowego momentu pędu po zajściu zderzenia, że będzie on korzystny energetycznie dla obu cząstek (np. gdy zostanie rozdzielony dokładnie po połowie i otrzymamy $\theta'_{a,b} = \theta_{\text{wyp}} < \theta_{a,b}$). W świetle tych rozważań zderzenia cząstek o identycznych momentach magnetycznych ($\vec{\mu}_a = \vec{\mu}_b$) – jak to ma miejsce w przypadku cząstek precesujących *koherentnie* – nie może prowadzić do korzystnej energetycznie zmiany kierunku wektorów $\vec{\mu}_a$ i $\vec{\mu}_b$. Jeśli nawet zmiana będzie zachodzić, to jej wynik nie będzie rządzony (i tym samym stymulowany) przez pole magnetyczne i zawsze strata energii jednej cząstki będzie równoważona przez wzrost energii drugiej cząstki – relaksacja podłużna nie będzie tu zachodzić tak długo, aż relaksacja spin-spin w wystarczającym stopniu „różnicuje” wektory $\vec{\mu}_i$. Jednak wtedy to „różnicowane” wektory $\vec{\mu}_i$ będą się już składały na prawie zerową magnetyzację poprzeczną, czyli zgodnie z równą (23) odpowiada to już końcowej fazie ewolucji poprzecznej składowej magnetyzacji. Przeprowadzone rozumowanie pozwala nam w takim razie na zaniedbanie wpływu zderzeń na składową poprzeczną magnetyzacji.

Wpływ niejednorodności pola na magnetyzację poprzeczną Założenie, że pole \vec{B}_0 jest całkowicie jednorodne jest idealizacją. W rzeczywistości zawsze występują pewne niejednorodności pola, w którym zanurzona jest rozważana próbka (ciało). Zauważmy, że wpływ tych niejednorodności będzie identyczny, jak wpływ oddziaływania spin-spin: poszczególne cząstki będą widziały pole nieco odbiegające od \vec{B}_0 , tyle że tym razem przyczyna tych rozbieżności jest inna. Efekt jednak będzie ten sam – koherentny ruch cząstek ulegnie rozfazowaniu. Skupiając się tylko na niejednorodnościach pola zapiszemy równanie analogiczne do (22)

$$\frac{dM_{\perp z}(t)}{dt} = -\frac{M_{\perp z}(t)}{T_2^*}, \quad (24)$$

z którego otrzymujemy

$$M_{\perp z}(t) = M_{\perp z \max} e^{-\frac{t}{T_2^*}} = M_{z \max} e^{-\frac{t}{T_2^*}}. \quad (25)$$

Interpretacja wielkości T_2^* jest analogiczna do T_2 – jest to czas charakteryzujący tempo utraty koherencji spinów w ruchu precesyjnym poprzecznym do pola \vec{B}_0 , jednak tym razem jej przyczyną są *niejednorodności pola*.

W rzeczywistości wpływy od oddziaływania między spinami i od niejednorodności sumują się, przy czym dominujący jest wpływ od niejednorodności, co można zapisać przy użyciu czasów relaksacji: $T_2^* \ll T_2$. Zanim wpływ oddziaływania relaksacji spin-spin mógłby istotnie zmienić magnetyzację poprzeczną, niejednorodności pola już zdążą doprowadzić do jej zaniku.

1.7.3 Równanie Blocha

Jak widać, mimo że wektor magnetyzacji \vec{M} jest wektorem momentu pędu i powinien podlegać prawom ewolucji takim jakie wynikają z równania (12) dla pojedynczego momentu magnetycznego $\vec{\mu}$, to chcąc uwzględnić wpływ omówionych w punktach 1.7.1 i 1.7.2 procesów relaksacyjnych na ewolucję magnetyzacji, równanie ruchu należy uzupełnić o odpowiednie człony opisane równaniami (20) i (22)⁸. Kompletne równanie na ewolucję wektora magnetyzacji, zwane *równaniem Blocha* od nazwiska jego odkrywcy, ma postać (dla $\vec{B}_0 \parallel \hat{z}$)

$$\frac{d\vec{M}}{dt} = \gamma \vec{M}(t) \times \vec{B}_0 - \frac{M_x(t)}{T_2} \hat{x} - \frac{M_y(t)}{T_2} \hat{y} - \frac{M_z(t) - M_{z \max}}{T_1} \hat{z}. \quad (26)$$

W równaniu tym wprowadzono jawnie składowe M_x i M_y magnetyzacji, przy czym dla każdej z nich, jako prostopadłej do pola \vec{B}_0 , proces relaksacji poprzecznej opisywany jest przez taki sam wzór (22).

1.8 Metody pomiaru czasów relaksacji

Istnieją dwa różne sposoby prowadzenia pomiaru czasów relaksacji T_1 i T_2 : *metody fali ciągłej* oraz *metody impulsowe*.

Metody fali ciągłej korzystają z rezonansowego przebiegu rozwiązań równania Blocha (26) w funkcji częstości ω dodatkowego pola \vec{B}_1 – fali elektromagnetycznej padającej na próbkę. W oparciu o równania wyprowadza się wzór opisujący krzywą absorpcyjną (krzywa

⁸Pomijamy tu wpływ od niejednorodności pola magnetycznego dany równaniem (24), gdyż jakościowo ich wpływ jest identyczny jak dla relaksacji spin-spin.

Lorentza) oraz wzór na szerokość połówkową tej krzywej. Badanie absorpcji fali elektromagnetycznej w funkcji jej częstości ω lub w funkcji wartości pola magnetycznego B_0 , a konkretnie pomiar szerokości połówkowej maksimum absorpcyjnego, pozwala na odtworzenie wartości czasów relaksacji T_1 i T_2 [1].

Nieco bardziej „bezpośrednimi” metodami pomiaru czasów T_1 i T_2 są tzw. metody impulsowe. Polegają one na stosowaniu krótkich impulsów (lub serii o odpowiedniej sekwencji) dodatkowego pola \vec{B}_1 prostopadłego do \vec{B}_0 (fala EM o częstości radiowej), których celem jest „obracanie” magnetyzacji próbki o żądany kąt, a następnie „obserwacja” zanikającej wartości magnetyzacji. Obserwacja ta jest możliwa dla magnetyzacji poprzecznej wirującej z częstością Larmora $\Omega = \gamma B_0$ – generuje ona falę elektromagnetyczną, o właśnie takiej częstości Ω (z zakresu radiowego), oraz o amplitudzie proporcjonalnej do wartości poprzecznej składowej magnetyzacji. Detekcja tej fali wymaga czułych urządzeń, ale nie przedstawia większych problemów.

W przeprowadzonym doświadczeniu korzystano właśnie z metod impulsowych.

1.9 Zjawiska związane z impulsowymi metodami pomiaru czasów relaksacji

1.9.1 Działanie impulsu $\pi/2$ i impulsu π

Ponieważ, jak zauważono w poprzednim punkcie, detekcja pomiar wartości magnetyzacji jest możliwy tylko dla jej składowej poprzecznej do pola \vec{B}_0 (przyjmijmy tak jak wcześniej $\vec{B}_0 \parallel \hat{z}$), podstawowym zadaniem metod impulsowych jest doprowadzenie wektora magnetyzacji, który chcemy „zmierzyć”, do płaszczyzny xy prostopadłej do wektora \vec{B}_0 .

W naturalnym stanie równowagi przy zadanym polu \vec{B}_0 magnetyzacja ma tylko z -ową składową, jak to opisano w punkcie 1.7.1. Przyłożenie dodatkowego pola $\vec{B}_1 \perp \vec{B}_0$ spowoduje precesję wektora magnetyzacji \vec{M} wokół \vec{B}_1 z częstością $\Omega_1 = \gamma B_1$. Po czasie równym $1/4$ okresu obieg wokół \vec{B}_1 magnetyzacja znajduje się dokładnie w płaszczyźnie xy prostopadłej do \vec{B}_0 ($\theta = 90$). Impuls pola \vec{B}_1 działający właśnie przez taki czas powoduje „przeniesienie” magnetyzacji z osi z na płaszczyznę xy (gdzie rotuje z częstością Larmora). Impuls ten nazywa się *impulsem* $\pi/2$. Żądany czas trwania tego impulsu obliczamy ze wzoru wiążącego okres τ_1 z częstością Ω_1

$$t_{\pi/2} = \frac{1}{4} \tau_1 = \frac{1}{4} \frac{2\pi}{\Omega_1} = \frac{\pi}{2} \frac{1}{\gamma B_1}. \quad (27)$$

Jeśli pozwolimy impulsowi trwać przez czas $1/2$ okresu obiegu magnetyzacji wokół \vec{B}_1 , to magnetyzacja zostanie „obrócona” o 180° i spowrotem znajdzie się na osi z , ale będzie skierowana w przeciwną stronę niż na początku. Impuls ten nazywa się *impulsem* π , a czas jego trwania można obliczyć analogicznie jak dla impulsu $\pi/2$

$$t_\pi = \frac{1}{2} \tau_1 = \frac{1}{2} \frac{2\pi}{\Omega_1} = \pi \frac{1}{\gamma B_1}. \quad (28)$$

1.9.2 Sygnał swobodnej precesji (FID)

Jeśli w stanie, w którym ustaliła się równowaga (tj. $\vec{M} = M_{z \max} \hat{z}$), zadziałamy na próbkę impulsem $\pi/2$, to magnetyzacja o wartości $M_{z \max}$ zostanie „przeniesiona” na płaszczyźnie xy . Od tej pory jej ewolucją rządzi proces relaksacji poprzecznej opisany w punkcie 1.7.2. Amplituda $V(t)$ rejestrowanego sygnału będzie miała przebieg analogiczny do danego wzorem (25). Sygnał ten nazywa się *sygnałem swobodnej precesji* (ang. *free induction*

decay – FID). Zmierzenie takiego sygnału i dopasowanie krzywej eksponencjalnej pozwala na wyznaczenie wartości czasu⁹ T_2^*

1.9.3 Echo Hahna

Bardzo ciekawym sposobem na pomiar czasu relaksacji spin-spin T_2 jest tzw. *metoda echa Hahna*. Rozważmy następujący przebieg wydarzeń: na próbkę w stanie równowagi zadziałaliśmy impulsem $\pi/2$ i zaczęliśmy „obserwować” FID. Odpowiada temu rozfazowywanie się momentów magnetycznych $\vec{\mu}_i$ – założmy, że wyłącznie z powodu niejednorodności pola \vec{B}_0 . Jedne precesują w płaszczyźnie xy szybciej (tam gdzie niejednorodność zwiększa pole \vec{B}_0), a inne wolniej (w miejscach gdzie lokalne pole jest mniejsze od \vec{B}_0). Sytuacja ta przypomina w początkowej fazie „rozkładający się wachlarz” w płaszczyźnie xy , przy czym wachlarz ten cały czas kręci się w tej płaszczyźnie z częstością Larmora.

Teraz, po jakimś czasie t , zadziałajmy na próbkę impulsem π . Impuls ten spowoduje obrócenie każdego momentu magnetycznego $\vec{\mu}_i$ o 180° wokół wektora pola impulsu \vec{B}_1 tak, że każdy wektor $\vec{\mu}_i$ spowrotem wyląduje w płaszczyźnie xy . W obrazie odwołującym się do „rozkładającego się wachlarza” proces ten będzie odpowiadał „wzięciu wachlarza i położenie go na płaszczyźnie xy drugą stroną”. Po ustaniu impulsu dalej dokonuje się precesja całego wachlarza (wciąż w tym samym kierunku!), ale teraz te wektory $\vec{\mu}_i$, które precesowały szybciej i były na jego początku, znalazły się na jego końcu. Analogicznie, wektory, które przed „obrotem wachlarza” spóźniały się i były na końcu – teraz są na początku. Ponieważ „obrót wachlarza” sygnałem π nie zmienia tempa precesji poszczególnych momentów magnetycznych (ona zależy tylko od lokalnego pola), to w zaistniałej sytuacji „wachlarz momentów magnetycznych będzie się *składać*” i po czasie t (takim samym jaki dzieli impulsy $\pi/2$ i π) od ustania sygnału π ulegnie całkowitemu złożeniu. Oznacza to powrotny wzrost magnetyzacji poprzecznej i zarejestrowanie związanego z nią sygnału.

Po przejściu przez punkt, w którym „wachlarz całkowicie się składa”, znów następuje jego rozkładanie – zupełnie tak jak na początku całego procesu. Procedurę „odwracania wachlarza” sygnałem π , tak żeby się złożył, można powtarzać wielokrotnie cyklicznie generując sygnał π w odstępach czasu $2t$.

Zastanówmy się teraz jaka jest wartość magnetyzacji w momencie ponownego „złożenia się wachlarza”. Zakładając, że niejednorodności pola \vec{B}_0 są stałe w czasie, ruch kiedy „wachlarz się składa” będzie *dokładnie* kompensował ruch, który doprowadził do „rozłożenia wachlarza” i tym samym magnetyzacja poprzeczna w momencie powtórnego „złożenia się wachlarza” powinna odzyskać *całkowicie* swoją wartość początkową. I w istocie byłoby tak, gdyby niejednorodności wynikały tylko z niedoskonałości pola \vec{B}_0 .

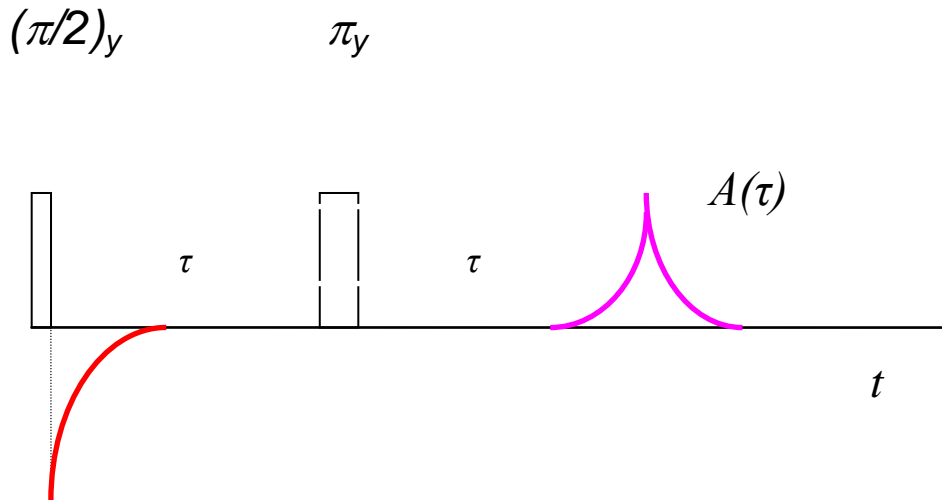
Jednak, jak to opisywano w punkcie 1.7.2, oddziaływanie spin-spin również skutkuje wytworzeniem lokalnych niejednorodności pola i co najistotniejsze rozkład tych niejednorodności jest chaotyczny i fluktuuje. Tym samym w momencie powtórnego „złożenia wachlarza” wpływ niedoskonałości pola \vec{B}_0 jest niwelowany do zera (tak jakby pole \vec{B}_0 było idealnie jednorodne), jednak w żadnym stopniu nie redukuje się wpływ od oddziaływań spin-spin. Rzeczywiście, jeśli rozważamy niejednorodności \vec{B}_0 to sytuacja po „obróceniu wachlarza” wykazuje *symetrię*, jednak patrząc na oddziaływania spin-spin, które powodują „chaotyczne rozkładanie się wachlarza”, to obrót nie prowadzi do sytuacji symetrycznej – każdy z wektorów $\vec{\mu}_i$ odbiegł przed obrotem w chaotyczny sposób od „średniej” i po obrocie dalej będzie chaotycznie zmieniał swój kierunek odbiegając od niej tak jak przed obrotem.

Podsumowując, sekwencją sygnałów $\pi/2 - t - \pi$ uzyskuje się wygenerowanie echa Hahna

⁹Czas relaksacji spin-spin T_2 też ma wkład do czasu T_2^* , ale jego przyczynek jest zaniedbywalnie mały.

w czasie $2t$ od sygnału¹⁰ $\pi/2$, którego amplituda jest taka, jak amplituda pochodząca od magnetyzacji poprzecznej relaksującej tylko pod wpływem oddziaływań spin-spin, niejednorodności pola \vec{B}_0 są całkowicie niwelowane.

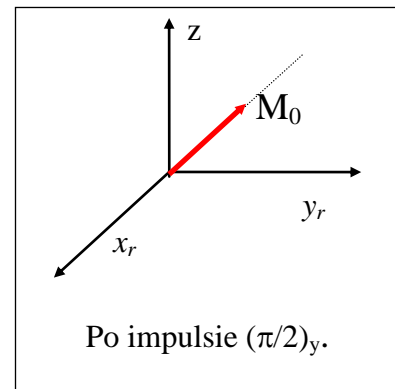
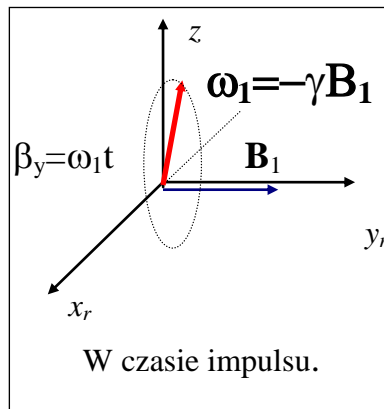
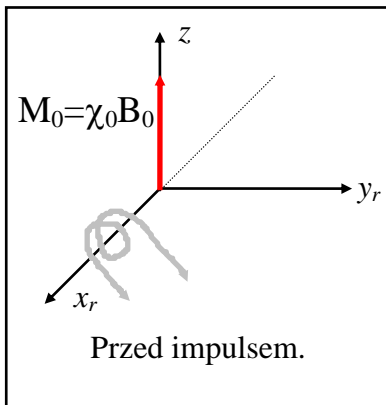
Stwarza to dogodną możliwość do pomiaru czasu relaksacji spin-spin T_2 . Mierząc amplitudę echa dla różnych czasów t możemy odtworzyć przebieg dany równaniem (23) i stąd wyznaczyć wartość T_2 .



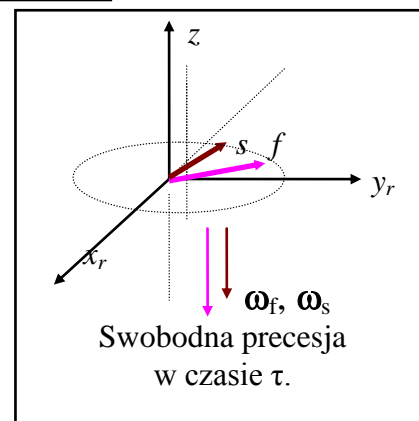
Rys. 3. Sekwencja impulsów echa spinowego Hahna.

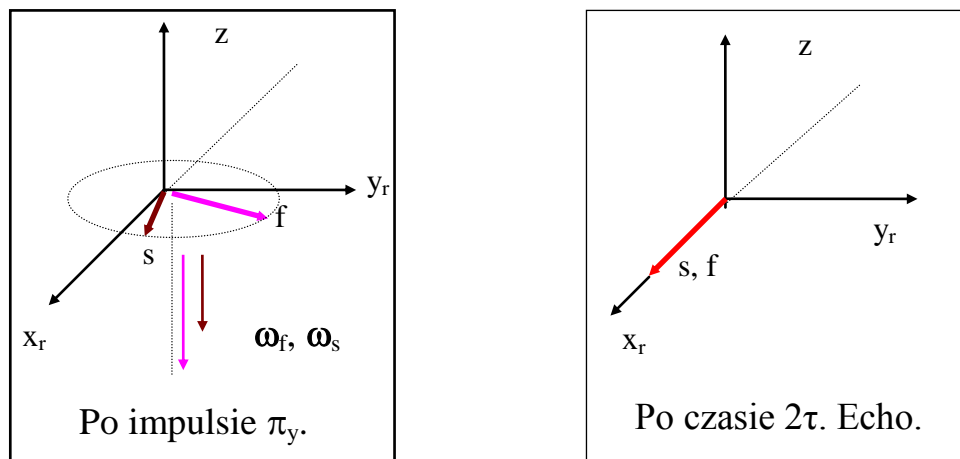
Sekwencja impulsowa jest powtarzana z czasem repetycji R , przy czym w czasie R układ spinowy swobodnie precesując wraca do równowagi termodynamicznej. Przy doborze τ powinien być spełniony warunek

$$t=2 \tau < R \geq 5T_1.$$



Wektory oznaczone literami s i f oznaczają magnetyzacje \mathbf{M}_f i \mathbf{M}_s grup spinów wirujących z częstotliwościami kołowymi $\omega_f > \omega_s$.





Rys. 4. Model ruchu magnetyzacji w wirującym układzie współrzędnych (x_r , y_r , $z_r||z$) dla sekwencji dwóch impulsów B_1 w niejednorodnym polu magnetycznym. Na rysunku, po impulsie $\pi/2$, pokazane są składowe poprzeczne magnetyzacji.

Wyznaczanie czasu magnetycznej relaksacji spin-sieć T_1

Metoda trzech impulsów -CP (Carra-Purcella)

W metodzie tej układ spinów jądrowych poddawany jest działaniu sekwencji trzech impulsów częstotliwości radiowej: $\pi - t - \pi/2 - \tau - \pi$. Konfiguracja sekwencji przedstawiona jest na Rys.5. Wyznaczanie czasu relaksacji T_1 polega na wyznaczeniu zależności czasowej zetowej składowej magnetyzacji $M_z(t)$, po odwróceniu jej w chwili $t=0$ o kąt π od jej kierunku w równowadze termodynamicznej (Rys.6). Kierunek ten pokrywa się z kierunkiem zewnętrznego, stałego pola magnetycznego o indukcji $B_0||z$. Wartość tej składowej jest proporcjonalna do amplitudy sygnału swobodnej precesji pojawiającego się po impulsie $\pi/2$. Wyznaczanie zetowej składowej magnetyzacji w danej chwili t odbywa się za pomocą pomiaru amplitudy echa spinowego (sekwencja $\pi/2 - \tau - \pi$).

Wartość amplitudy echa spinowego odczytywana jest na ekranie. Jeśli bez próbki występuje pewna składowa stała p_0 , możemy ją uwzględnić w $A(t)$ w celu otrzymania rzeczywistej wartości amplitudy echa. Wartość p_0 wyznaczamy jako średnią pomiarów wykonanych na początku i na końcu eksperymentu. Z powyższych równań wynika, że jeżeli impulsy sekwencji π i $\pi/2$ są ustawione dokładnie to

$$A_0 - A(t) = 2(A_0 - p_0) \exp(-t/T_1),$$

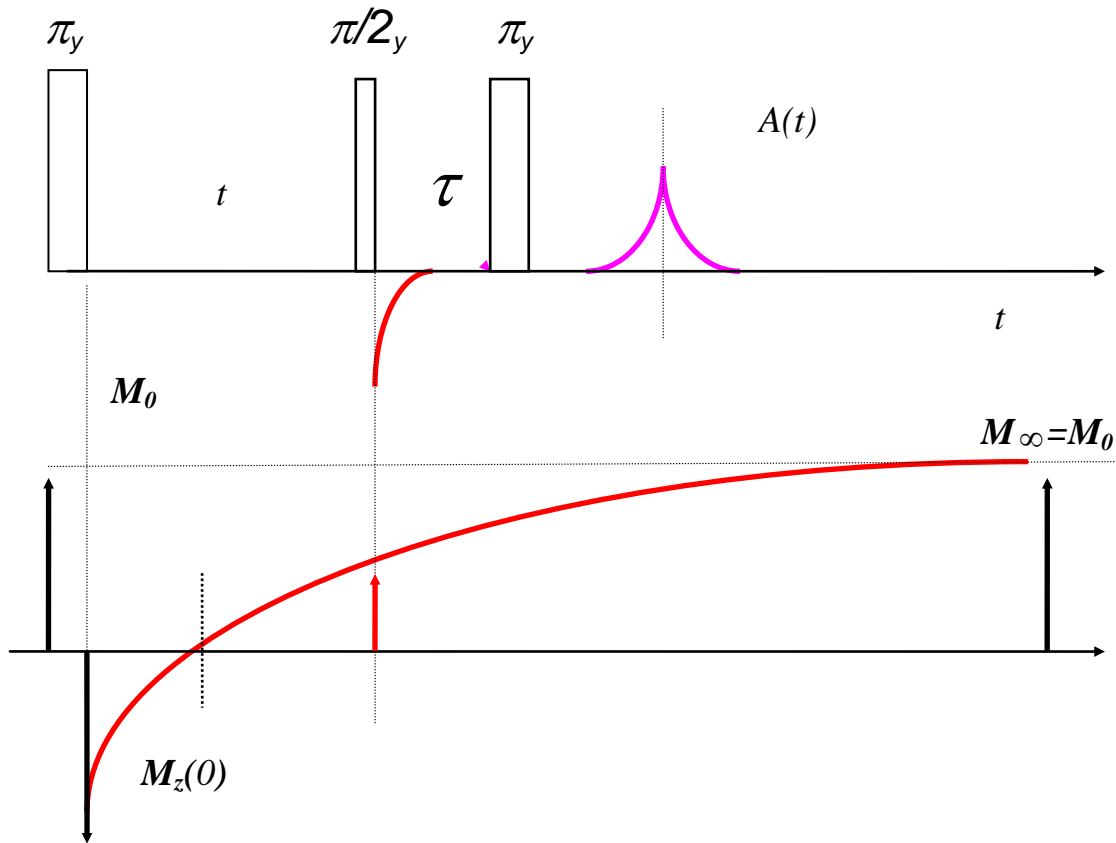
gdzie A_0 jest amplitudą echa, odpowiadającą magnetyzacji układu spinowego w równowadze termodynamicznej M_0 . Amplitudę A_0 wyznaczamy eksperymentalnie jako wartość średnią z dostatecznej liczby pomiarów (Rys.5). Czas τ dla danej serii pomiarów ustalamy na stałe.

Powtarzanie eksperymentu musi odbywać się po czasie wystarczającym do tego, aby układ spinowy powrócił do równowagi termodynamicznej w danej temperaturze T . Czas powtarzania, czyli tzw. czas repetycji należy odpowiednio ustawić. Przyjmuje się, że czas repetycji powinien wynosić co najmniej 5 czasów relaksacji T_1

$$R \geq 5T_1.$$

Odstępy czasowe R , t , τ winny spełniać warunek:

$$R > t + \tau \text{ oraz } t > \tau.$$

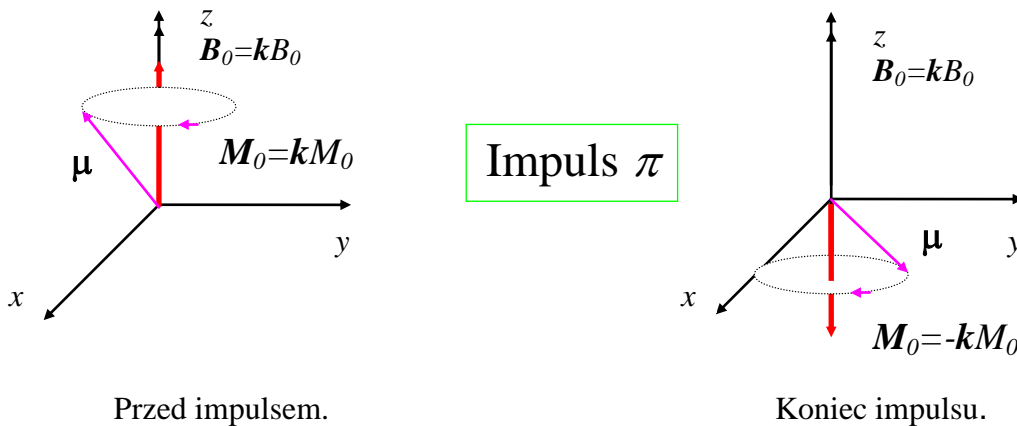


Rys.5. Metoda trzech impulsów CP (Carra-Purcella) wyznaczania czasu relaksacji spin-sieć T_1 . Dolny rysunek przedstawia powrót zetowej składowej magnetyzacji do równowagi po odwróceniu jej przez impuls π .

Metoda ta ma tę zaletę, że z uzyskanego sygnału można szybko oszacować czas T_1 . Wystarczy znaleźć t_0 , dla którego $M_z(t_0)=0$. Wtedy

$$T_1 = t_0 / \ln 2.$$

Ten sposób wyznaczania czasu T_1 nazywa się *metodą zerową*.



Rys.6. Model wektorowy przedstawienia magnetyzacji i spinowego momentu magnetycznego μ przed i po pierwszym impulsie π (12).

1.10 Interpretacja zależności czasu relaksacji w ujęciu procesu aktywacyjnego

W punkcie 1.7 wykazano, że zderzenia cząstek oraz ich wzajemne oddziaływanie prowadzą do procesów relaksacji podłużnej i poprzecznej. Dynamika tych procesów jest opisywana za pomocą parametrów, jakim są: czas relaksacji spin-sieć T_1 oraz spin-spin T_2 odpowiednio.

Naturalnym wnioskiem jest to, że parametry te będą ściśle zależeć od temperatury. Duża prędkość (energia kinetyczna) cząsteczek w wyższej temperaturze będzie przyczyną częstszych zderzeń, ale także spowoduje większe i szybsze fluktuacje pola lokalnego widzianego przez daną cząsteczkę, a wywołanego obecnością sąsiednich cząsteczek. Będzie to miało istotny wpływ na dynamikę procesów relaksacyjnych, co można obserwować badając zależności parametrów T_1 i T_2 od temperatury.

Dość dobrą próbą teoretycznego opisu zależności temperaturowej czasu T_1 i T_2 jest przyjęcie, że proces relaksacji jest tzw. *procesem aktywacyjnym*. Opis ten wzoruje się na stosowanym w chemii opisie dynamiki zachodzenia reakcji chemicznych, który opiera się na *prawie Arrheniusa*. Ogólnie mówiąc prawo to głosi, że szybkość P reakcji jest związana z temperaturą τ , w jakiej zachodzi ta reakcja, następującą zależnością

$$P = A e^{-\frac{E}{R\tau}}. \quad (31)$$

W równaniu tym, wielkość A to tzw. *stała reakcji* (jest to współczynnik częstości zderzeń efektywnych), $R = 8,315 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ to uniwersalna stała gazowa, temperatura τ jest temperaturą bezwzględną wyrażoną w [K], zaś wielkość E ma wymiar energii na mol i jest nazywana *energiją aktywacji*. Wielkość tę, interpretuje się jako najmniejszą energię, jaką muszą posiadać cząsteczki substratów (wyrażoną w ilości energii na mol), by wskutek zderzenia tych cząsteczek, mogła zajść reakcja chemiczna. Dlatego o procesach opisywanych równaniem takim jak (31) mówimy, że są *procesami aktywacyjnymi*.

Przebieg szybkości P zachodzenia procesu aktywacyjnego dągo wzorem (31) w funkcji temperatury τ przedstawiono na rysunku 3. Ze wzoru (31) oraz z rysunku 3 widać, że szybkość reakcji będzie wzrastać wraz ze wzrostem temperatury τ oraz, że dla danej temperatury reakcje o większej energii aktywacji E zachodzą wolniej.

Zastosowanie modelu procesu aktywacyjnego do procesów relaksacyjnych w zjawisku rezonansu magnetycznego pozwala na zapisanie następującego równania na zależność np. czasu relaksacji podłużnej¹¹ T_1 (który jest w istocie odwrotnością „szybkości” relaksacji) od temperatury τ

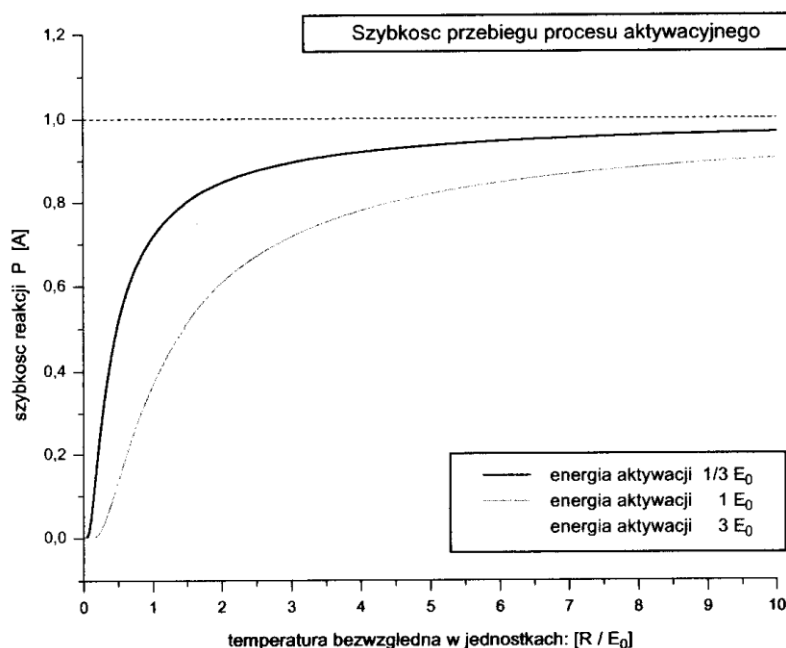
$$\frac{1}{T_1} = \frac{1}{T_0} e^{-\frac{E_1}{R\tau}} \quad (32)$$

lub po prostu

$$T_1 = T_0 e^{\frac{E_1}{R\tau}}, \quad (33)$$

gdzie odpowiednią energię aktywacji dla relaksacji podłużnej oznaczono przez E_1 . Wielkość T_0 w tym wzorze można interpretować jako hipotetyczną wartość, którą przyjąłby czas relaksacji, gdyby energia aktywacji E_1 była zerowa, lub gdyby temperatura dążyła do nieskończoności.

¹¹Dla ustalenia uwagi będziemy rozważać tylko czas relaksacji podłużnej T_1 , ale analogiczne rozumowanie można przeprowadzić w odniesieniu do czasu relaksacji T_2 .



Rysunek 3: Zależność szybkości przebiegu *procesu aktywacyjnego* w zależności od temperatury dla trzech różnych energii aktywacji (krzywe obrazują równanie (31), E_0 – pewna umowna wielkość energii)

Z technicznego punktu widzenia wzór (33) nie jest odpowiedni do obrazowania zależności temperaturowej w przypadku, gdy szerokość badanego zakresu temperatur τ w porównaniu do „średniej” temperatury bezwzględnej jest niewielki – wykres zależności (33) przedstawiałby wtedy bardzo wąski wycinek krzywej eksponencjalnej niewygodny do fitowania. Znacznie korzystniejsze jest sprowadzenie równania (33) do postaci

$$\ln(T_1) = \ln(T_0) + \frac{E_1}{R} \frac{1}{\tau} \quad (34)$$

i potraktowanie wielkości $\ln(T_1)$ i $\frac{1}{\tau}$ jako nowe zmienne *równania liniowego*. Metodą regresji liniowej można łatwo wyznaczyć parametry prostej: wyraz wolny $\ln(T_0)$ oraz współczynnik kierunkowy $\frac{E_1}{R}$, a stąd energię aktywacji E_1 . Ponadto wszystkie punkty odbiegające od przebiegu liniowego są łatwe do zidentyfikowania, co umożliwia ich ewentualne wykluczenie z fitowania.

Do instrukcji dołączone jest tłumaczenie instrukcji obsługi programów spektrometru PS-15 (*PS-15 experimental manual*), z którym należy się zapoznać.

1. POMIARY CZASU RELAKSACJI T_1 (SPIN – SIEĆ).

1.1. Teoria

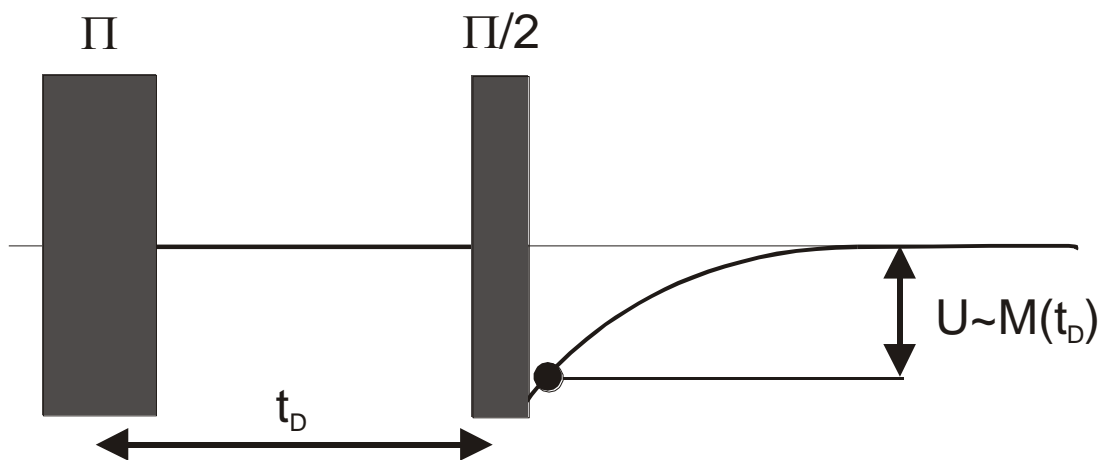
Definicja

W stanie równowagi termodynamicznej liczba jądrowych momentów magnetycznych przypadających na różne poziomy energetyczne jest zgodna z prawem Boltzmana, jednakże preferowana jest orientacja zgodna z kierunkiem pola \mathbf{B}_0 . To powoduje powstawanie nieznaczącej makroskopowej magnetyzacji \mathbf{M}_0 wzdłuż pola \mathbf{B}_0 . Wprowadzenie radioimpulsów zaburza ten rozkład, a po ustaniu radioimpulsu system spinów jądrowych powraca do równowagi z otaczającą siecią w procesie nazywanym **relaksacją spin-sieć**, którą charakteryzuje czas T_1 .

Impulsowa spektroskopia NMR proponuje różne metody pomiaru czasu relaksacji T_1 . Zostanie omówiona jedna z nich: metoda inwersyjna (*Inversion Recovery Method*).

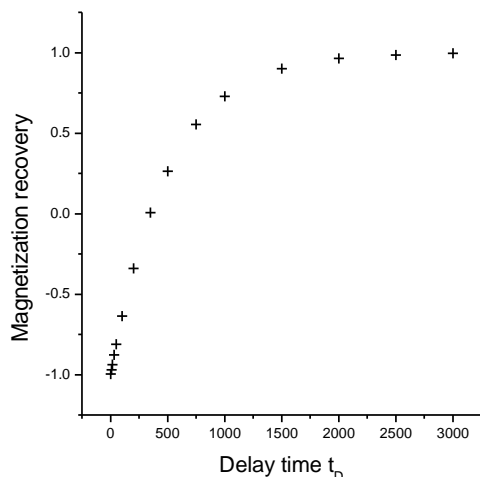
1.1.1. Metoda inwersyjna (Inversion Recovery method)

Ta metoda jest najbardziej popularna. Inna nazwa to: metoda zerowa. Składa się z sekwencji impulsów Π i $\Pi/2$ opóźnionych o czas t_D (Rys.28).



Rys.28. Sekwencja impulsów w metodzie IR. Należy zauważyć brak sygnału po impulsie Π .

Pierwszy impuls Π_x odwraca wektor magnetyzacji w kierunku $-\mathbf{B}_0$. Dzięki procesowi relaksacji między spinami a siecią, magnetyzacja powraca do stanu równowagi od $-\mathbf{M}_0$ poprzez wszystkie pośrednie wartości do $+\mathbf{M}_0$ wzdłuż kierunku $+\mathbf{B}_0$. Odzyskiwanie początkowej wartości magnetyzacji pokazuje efekt działania impulsu $(\Pi/2)_x$, czyli amplituda FID-u, która jest proporcjonalna do magnetyzacji. Na Rys.29 jest pokazany przykładowy eksponencjalny wzrost amplitudy FID-u odpowiadający narastaniu magnetyzacji od $-M_z$ do $+M_z$.



Rys.29. Wzrost magnetyzacji od $-M_0$ do $+M$.

Całość eksperymentu będzie poprawnie przeprowadzona, jeżeli każdy następny punkt (kolejne czasy t_d) będzie mierzony, kiedy układ całkowicie powróci do stanu równowagi. Ten warunek jest spełniony przez dobranie odpowiednio długiego czasu T_R (**Repetition Time**) tak, aby po impulsie 90° magnetyzacja osiągnęła początkową wartość (po $T_R=5 \cdot T_1$ magnetyzacja osiąga 99.9% początkowej wartości).

1.1.2. Rozwiązanie równania Blocha dla metody IR (*Inversion Recovery*)

Zmiana magnetyzacji jest dana równaniem Blocha:

$$dM_z(t)/dt = -(M_z(t) - M_0)/T_1 \quad \text{Eq. 1}$$

Zakładając całkowitą inwersję po pierwszym radioimpulsie, otrzymujemy dla $t=0 \rightarrow M_z(0)=-M_0$. Całkując Eq.7:

$$M_z(t) = M_0(1 - 2 \cdot \exp(-t/T_1)) \quad \text{Eq. 2}$$

I logarytmując, otrzymujemy:

$$\ln\left(\frac{M_0 - M_z(t)}{2M_0}\right) = -\frac{1}{T_1}t \quad \text{Eq. 3}$$

A zatem czas T_1 można znaleźć z pomiarów $M_z(t)$ jako funkcji odstępu czasu t_D pomiędzy impulsami Π i $\Pi/2$ i dopasowując dane eksperymentalne do Eq.8.

W praktyce Eq. 3 można przedstawić jako:

$$\ln(A_0 - A(t_D)) = \ln 2A_0 - \frac{1}{T_1}t_D \quad \text{Eq. 4}$$

Gdzie:

A_0 jest amplitudą FID-u w czasie, kiedy magnetyzacja powraca do stanu równowagi (jest

równa M_0),

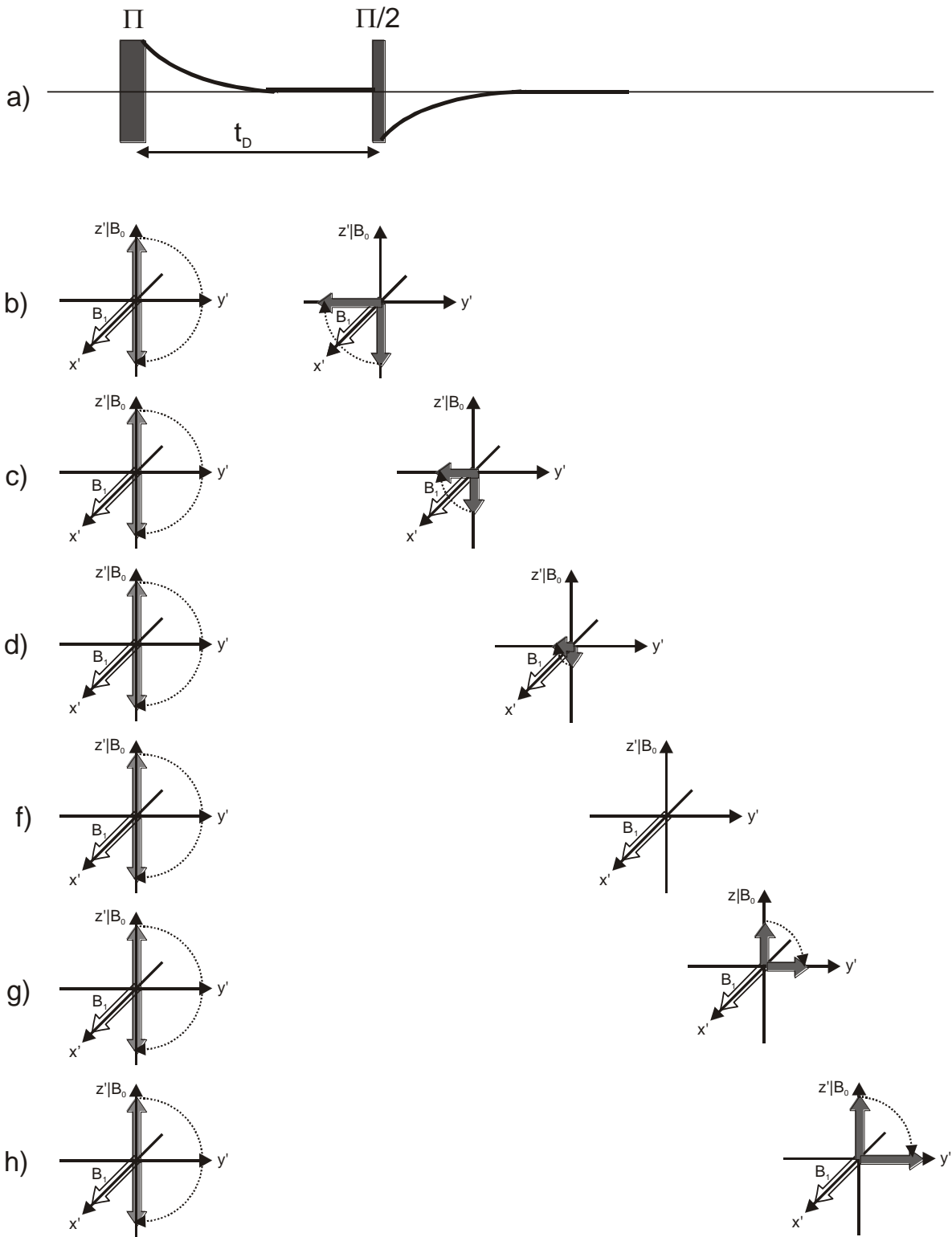
$A(t_D)$ jest amplitudą FID-u w danym czasie t_D (odpowiada to to $M_z(t)$)

T_1 można obliczyć z nachylenia krzywej $\ln(A_0 - A(t_D))$ w funkcji t_D .

Używając Eq.10 można wykonać szybkie oszacowanie czasu T_1 znajdując czas, kiedy magnetyzacja osiąga wartość zero ($A(t_D)=0$), co oznacza zerowy sygnał FID-u po drugim radioimpulsie $(\Pi/2)_x$. Wtedy:

$$t_D = \ln 2 \cdot T_1 = 0.69 \cdot T_1 \quad \text{Eq. 5}$$

Rys.30 przedstawia proces zmiany magnetyzacji dla różnych czasów t_D w metodzie inwersyjnej (IR), zwanej też metodą zerową.



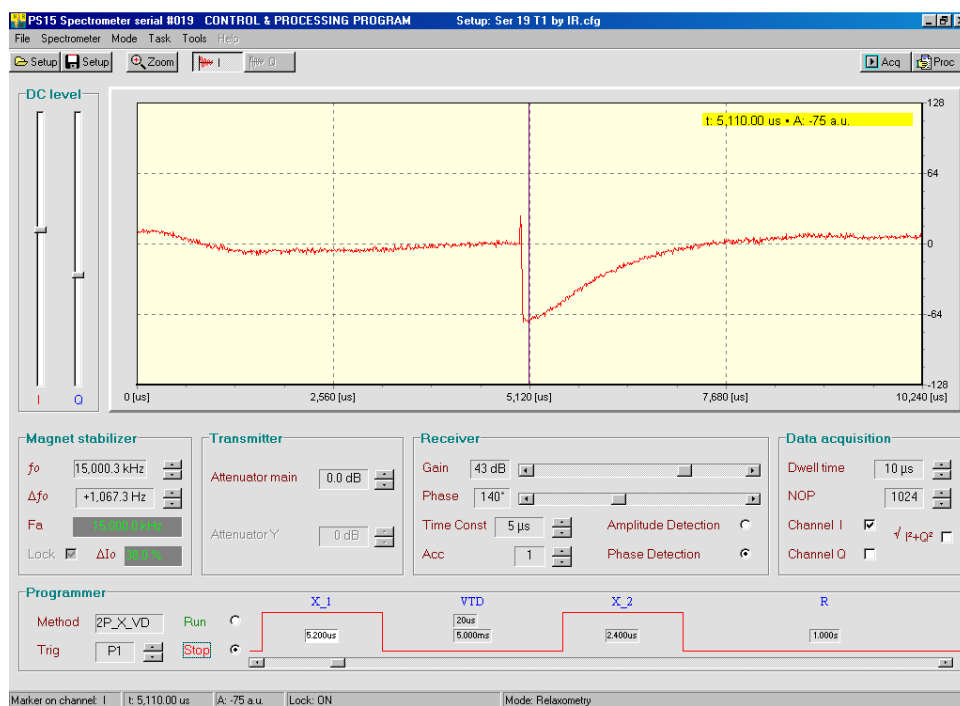
Rys.30. Zmiana magnetyzacji dla różnych czasów t_D w metodzie inwersyjnej (IR).

1.2. Eksperyment

1.2.1. Pomiar czasu T_1 metodą inwersyjną (I/R) dla różnych substancji

Ustawienia parametrów (Setup) - kolejne kroki

- Należy zacząć pomiary dla próbki gliceryny. Po osiągnięciu satysfakcjonujących rezultatów, można przejść do innych próbek.
- Dane należy zbierać tylko w jednym kanale (rzeczywiste I lub urojone Q).
- Zastosować metodę **1P_X** (Spectroscopy) w celu otrzymania FID-u w warunkach rezonansu (patrz zalecenia w rozdziale 1.2.1).
- Wybrać czas zbierania (akwizycji) danych tak, aby zmierzyć cały sygnał FID-u (polecany czas -10 ms).
- Określić i zapisać czas radioimpulsów $\Pi/2$ i Π .
- Wybrać właściwe wartości dla **Receiver Gain**, **Phase** i **DC level**. Przy jednorodnym polu magnetycznym sygnał FID-u w rezonansie dla gliceryny powinien zanikać eksponencjalnie (do poziomu szumu) po około 5 ms. Rys.32 pokazuje typowe ustawienia w tym eksperymencie.



Rys.32. Ustawienia w czasie przygotowywania pomiaru czasu T_1 metodą I/R . Przed przejściem do zbierania danych (**Acquisition** page) należy przełączyć wyzwalanie (**Programmer>Trig**) z **P1** (po 1 impulsie) do **P2** (po 2 impulsie).

- W okienku **Programmer** nacisnąć **Method** i wybrać **2P_X_VD**, czyli metodę 2 impulsów, która używa tabeli różnych czasów t_D pomiędzy impulsami.
- Należy zmodyfikować następujące parametry:
 - Pierwszy impuls= Π . Ten impuls jest dwa razy dłuższy niż wcześniej określony $\Pi/2$.
 - Czas $t_D=1$ ms lub 5ms; ta wartość nie jest krytyczna, jeżeli nawet będzie opuszczona w czasie akwizycji danych.
 - Drugi impuls= $\Pi/2$.

- Czas repetycji $T_R=1s$, (ogólnie powtarzanie pomiaru powinno nastąpić po czasie pięć razy dłuższym niż oczekiwany T_1).




□ **Bardzo ważne!** Przy akwizycji danych należy ustawić wyzwalanie (**Trig**) po drugim impulsie (P2).

Jeżeli wszystko jest dobrze ustawione to po pierwszym impulsie (Π) obserwowany jest sygnał zerowy, a po drugim impulsie ($\Pi/2$) mierzony sygnał FID-u. Na Rys.32, który przedstawia pomiar metodą *IR* dla gliceryny, niezerowy sygnał po pierwszym impulsie pochodzi od źle ustawionego czasu trwania impulsu Π .

Akwizycja danych – kolejne kroki

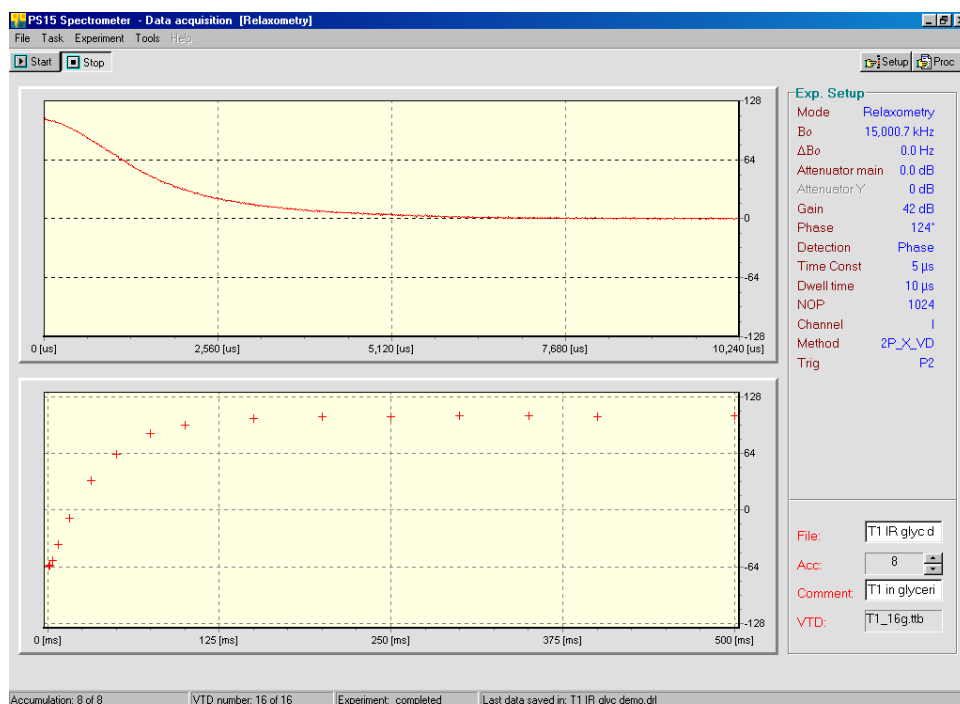
W dolnym, prawym rogu wpisać w okienkach:

- Nazwę pliku z danymi.
 - Ilość pomiarów (accumulations).
 - Komentarz.
 - Nazwę pliku z tabelą różnych czasów t_D (VTD). Zmodyfikować tabelę, jeżeli to konieczne.
- **Rozpocząć akwizycję danych** . Sprawdzić punkty pojawiające się w dolnym oknie, czy czasy są wystarczająco długie do osiągnięcia stanu równowagi. Potrzebne są 3-4 punkty w tym zakresie do określenia M_0 używanego później do obliczania T_1 . Należy zmienić czasy lub dodać kilka punktów, jeżeli to jest konieczne.
 - Przed opuszczeniem **Acquisition** page należy sprawdzić czy dane zostały zapisane w zadeklarowanym pliku.

Należy powtórzyć pomiary dla wszystkich próbek. Po włożeniu nowej próbki należy ponownie wykonać wszystkie ustawienia na stronie **Setup** i zebrać dane używając **Acquisition** page. Przy różnych próbkach trzeba zmieniać wzmocnienie (**Gain**), czas repetycji T_R , ilość pomiarów (accumulations) i tabelę czasów t_D . Rysunki od 36 do 40 są pomocne w przygotowaniu eksperymentu.

Długi czas relaksacji spinowo-sieciowej dla wody destylowanej stawia eksperymentatorowi interesujące wyzwanie. Przeprowadzenie całego pomiaru wymaga stosunkowo długiego czasu, ale pokazuje równocześnie jak ważny jest długi czas separacji, aby zobaczyć całkowite odzyskanie spinów po impulsie Π . Rys.34 pokazuje, że magnetyzacja jest ciągle skierowana wzdłuż osi $-B_0$ w przypadku zastosowania impulsu $\Pi/2$ 100ms po inwersji. Na Rys.35 magnetyzacja wraca do początkowej wartości dopiero, gdy impuls $\Pi/2$ nastąpił z opóźnieniem 32s!

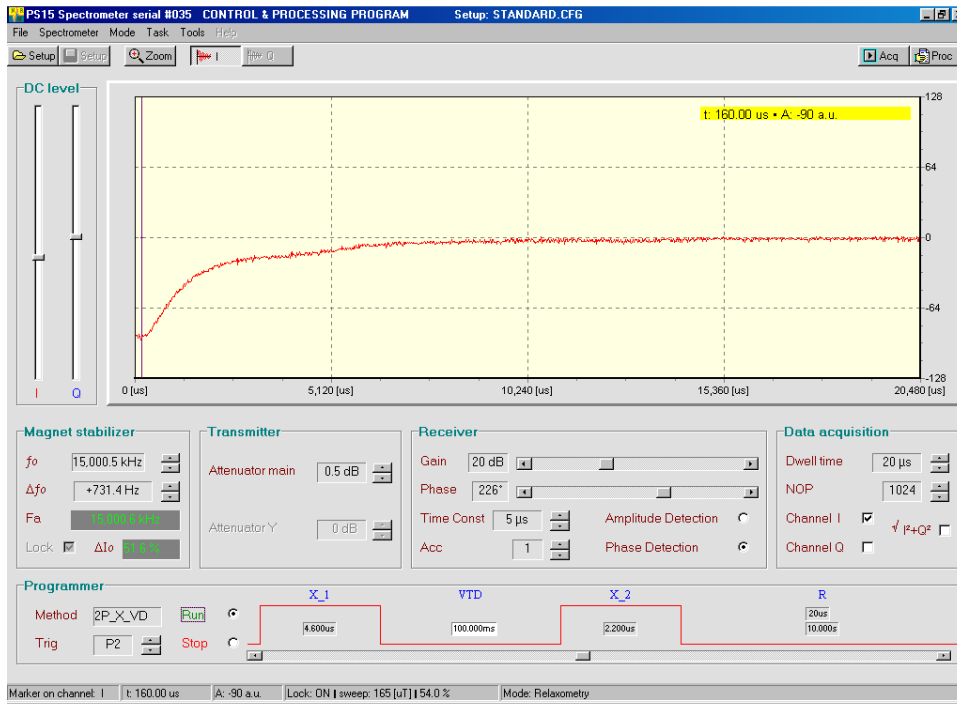
Rys.33. Akwizycja danych metodą IR. Należy zauważyć, że amplitudy mierzonego FID-u (punkty na wykresie) rosną monotonicznie od wartości ujemnych do dodatnich osiągając asymptotę w momencie, kiedy spiny powrócą do stanu początkowego.



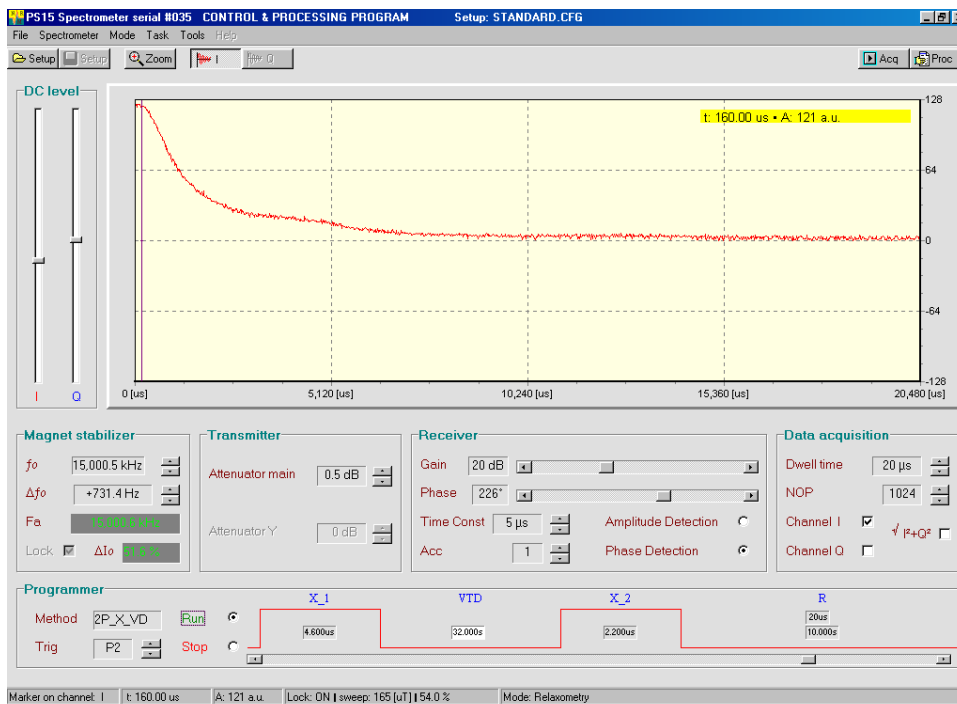
Opracowanie danych – kolejne kroki

Używając **Processing** page można opracować dane relaksacji wykorzystując procedury obliczeń IR. Można również ekstrahować dane punktów i eksportować jako plik tekstowy do dalszych obliczeń z użyciem innych programów (Excel, Origin, Mathematica, etc).

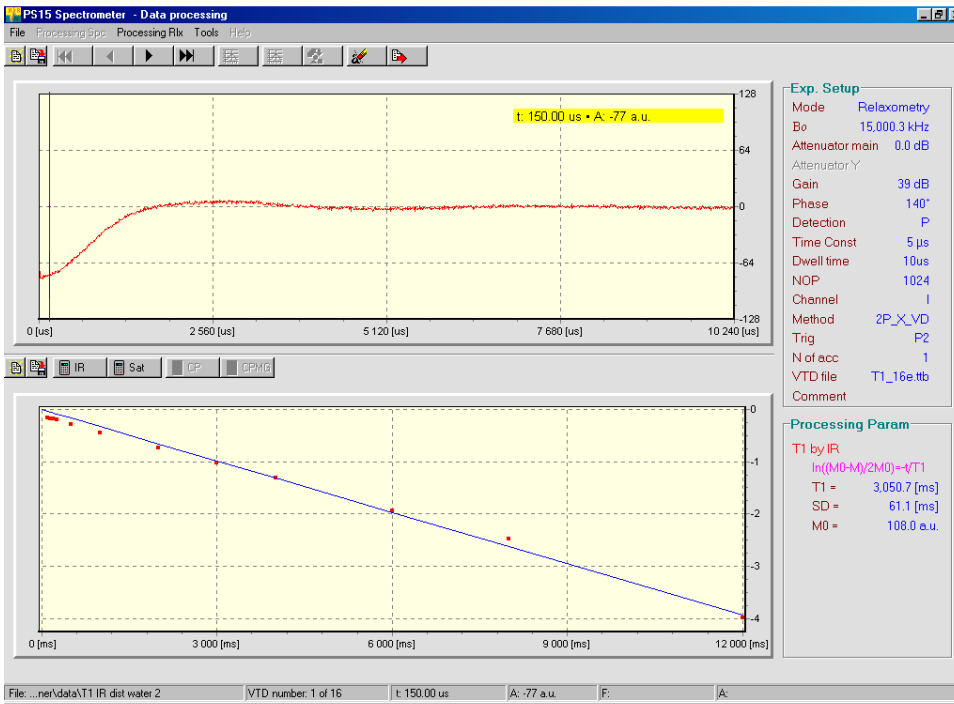
- **Load dane.**
- **Set Mark** - ustawić marker na początkowym FID-zie.
- **Extract** - dane punktów. Dane pojawiają się w dolnym oknie.
- Obliczyć **T₁ używając procedury IR**, która oblicza T₁ z regresji liniowej.



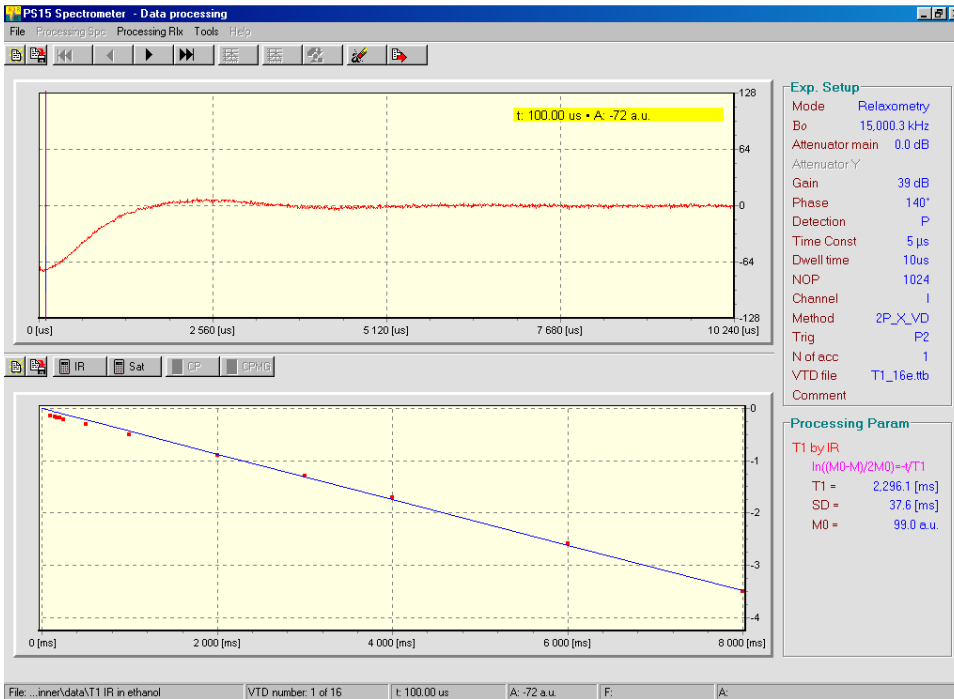
Rys.34. Ujemna wartość FID-u dla wody, 100 ms po impulsie odwracającym.



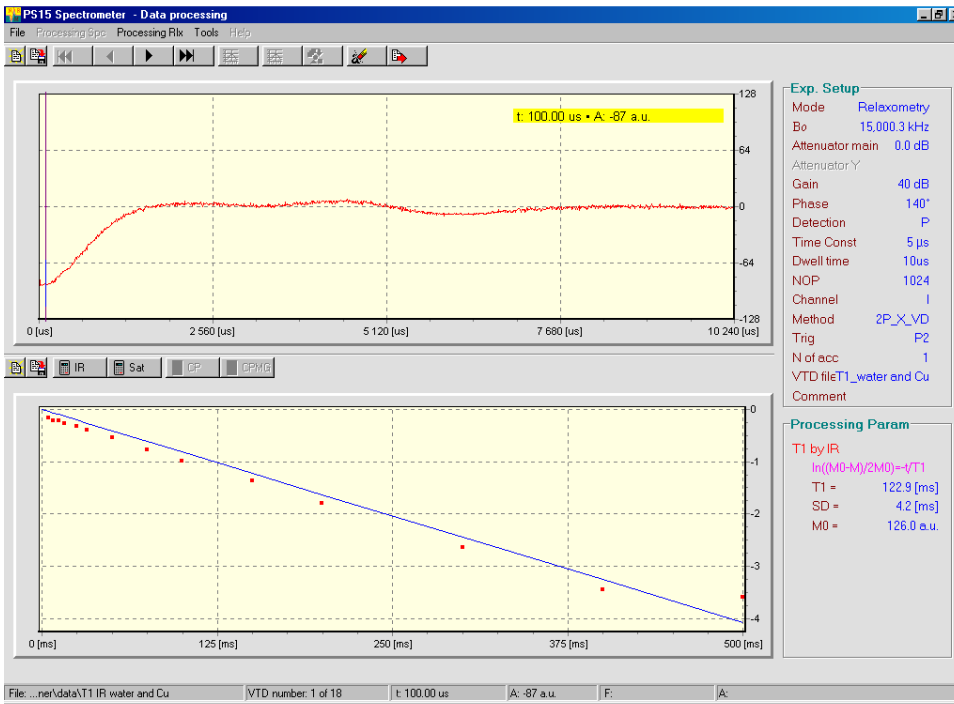
Rys.35. Dodatnia wartość FID-u dla wody, 32s po impulsie odwracającym.



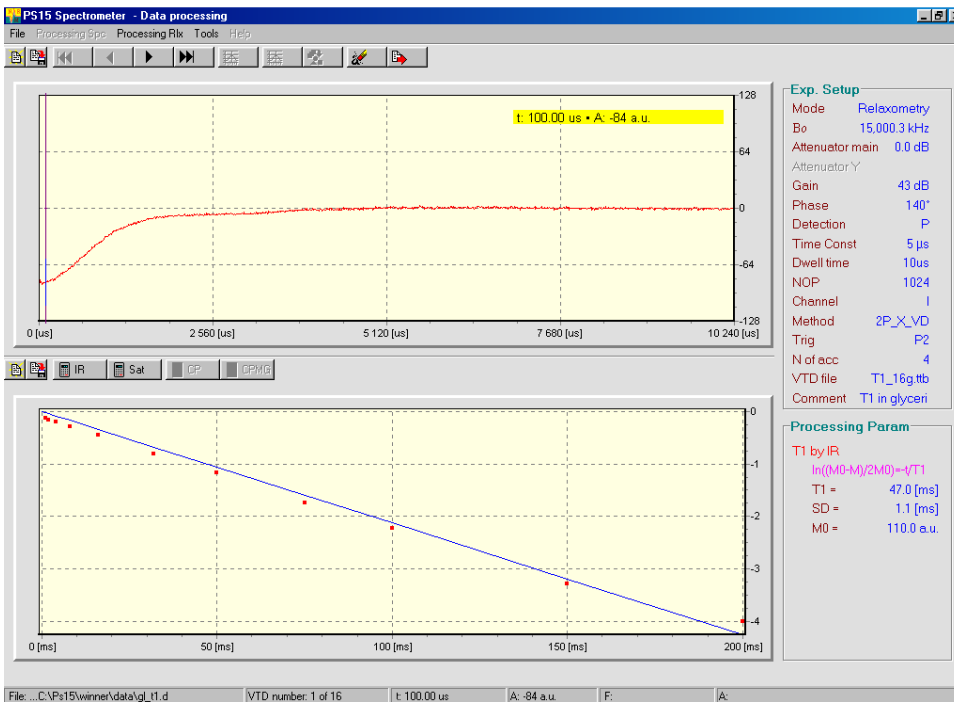
Rys.36. Pomiary T_1 metodą IR dla wody destylowanej.



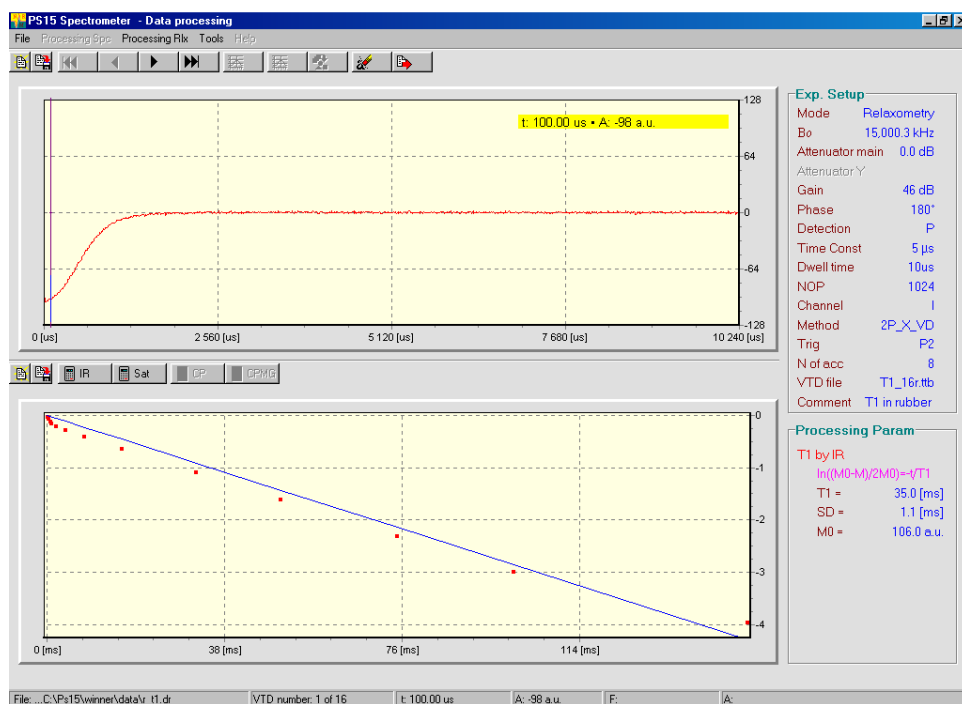
Rys.37. Pomiary T_1 metodą IR dla metanolu.



Rys.38. Pomiary T_1 metodą IR dla wodnego roztworu $CuSO_4$.



Rys.39. Pomiary T_1 metodą IR dla gliceryny.

Rys.40. Pomiary T_1 metodą *IR* dla gumy.

Podsumowanie pomiarów T_1 metodą inwersji IR (*Inversion Recovery*).

Czasy relaksacji spin-sieć, w zależności od materiału osiągają różne wartości. Wśród badanych materiałów najdłuższy czas relaksacji T_1 ma woda destylowana. Dodatek nawet małej ilości jonów paramagnetycznych (np. CuSO_4) dramatycznie skraca T_1 z 1s dla wody do około 100ms. Guma, zawierająca z definicji wiele zanieczyszczeń posiada najkrótszy czas T_1 .

Substancja	T_1 [ms]
woda destylowana	3,000
Etanol	2,300
woda destylowana z CuSO_4	123
gliceryna	47
Guma	35

Table 1. Czasy relaksacji spin-sieć dla różnych substancji mierzone metodą inwersji (*Inversion Recovery*) IR.

2. POMIARY CZASU RELAKSACJI T_2 (SPIN – SPIN).

3.1 Teoria

Czas relaksacji spin-spin opisuje proces, który jest odpowiedzialny za sprowadzanie spinów jądrowych do stanu równowagi po ich wzbudzeniu przez radioimpuls. Wskutek tego ruch spinów przestaje być koherentny i następuje “rozfazowanie”.

Analiza wektora magnetyzacji umieszczonego w stałym polu \mathbf{B}_0 oraz polu \mathbf{B}_1 o częstotliwości radiowej pokazuje, że składowa absorpcji rozwiązania jest reprezentowana przez krzywą Lorentza o środku w f_0 . Połowa szerokości tej linii jest dana równaniem Eq. 6.

$$f_{1/2} = \frac{1}{\pi T_2} \quad \text{Eq. 6}$$

Zakładając doskonałą jednorodność pola magnetycznego czas T_2 może być określony z pomiarów **szerokości połówkowej** krzywej Lorentza (**signal width at half maximum - SWHM**).

W rzeczywistości pole magnetyczne jest niejednorodne (niedoskonałości magnesu) i próbka jest poddawana lokalnie polu magnetycznemu o różnej amplitudzie. To z kolei powoduje lokalną zmianę częstotliwości rezonansowej jąder, a w konsekwencji zmianę szerokości widma. Nowa, eksperymentalna szerokość widma (krzywej Lorentza) $f_{1/2}^{\text{exp}}$ odpowiada efektywnemu czasowi relaksacji spinowo-spinowej, który jest nazywany T_2^* .

$$f_{1/2}^{\text{exp}} = \frac{1}{\pi T_2^*} \quad \text{Eq. 7}$$

Jednakże można oddzielić wkład pochodzący od naturalnej szerokości linii od wkładu pochodzącego od niejednorodności (inhomogeneity) pola.

$$\frac{1}{T_2^*} = \frac{1}{T_2} + \frac{1}{T_2^{\text{inh}}} \quad \text{Eq. 8}$$

Dwu-impulsowa metoda echa spinowego Hahna $[(\pi/2)_x - t_D - \pi_x]$ eliminuje problem niejednorodności pola magnetycznego. W czasie pomiędzy impulsami zmniejszanie się magnetyzacji jest spowodowane naturalnym procesem relaksacji poprzecznej, co powoduje równoczesny zanik amplitudy echa spinowego. Wobec tego można obliczyć czas T_2 z zależności amplitudy echa $A(t_D)$ od czasu t_D (Eq. 9).

$$A(t_D) = A_0 \cdot \exp\left(-\frac{2t_D}{T_2}\right) \quad \text{Eq. 9}$$

Istnieją dwie inne, często używane metody doświadczalne eliminujące wkład aparaturowy (niejednorodności pola). Są to metody: *Carr-Purcell'a* oraz *Carr-Purcell-Meiboom-Gill'a* (CPMG). Obie metody opierają się na fakcie, że “rozfazowanie” spinów jądrowych, związane z niejednorodnościami pola jest procesem odwracalnym, a to pozwala na pomiar prawdziwego czasu relaksacji T_2 (spin-spin).

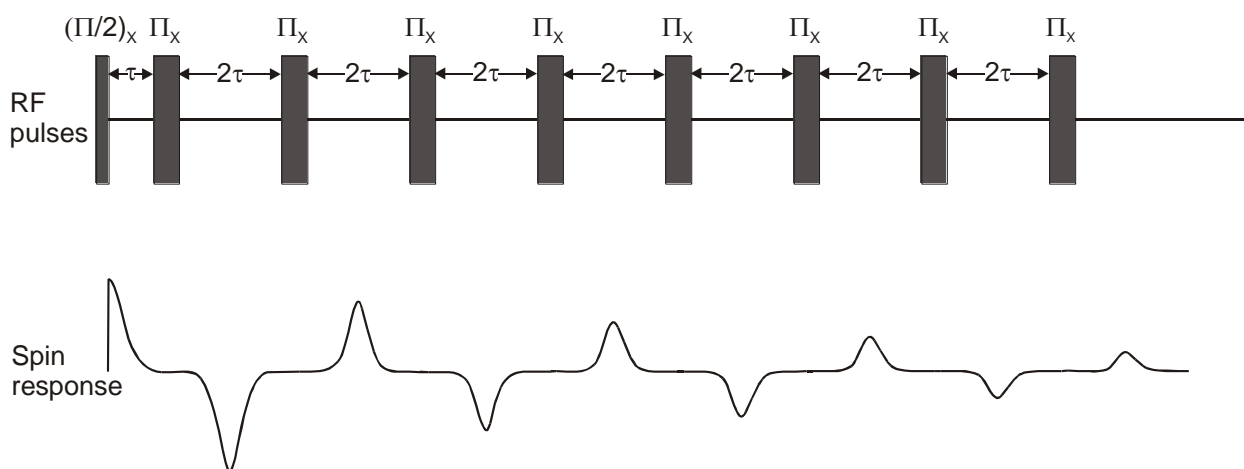
2.1.1. Metoda Carr Purcell'a (CP)

Metoda *Carr-Purcell'a* zawiera sekwencję impulsów: pojedynczy impuls $(\Pi/2)_X$ oraz następujący po nim szereg impulsów Π_X . Impuls $(\Pi/2)_X$ obraca magnetyzację M_z w kierunku osi $+Y$. Impulsy Π_X , które pojawiają się w takich samych odstępach czasowych flip zanikającą magnetyzację M_y pomiędzy $-Y$ i $+Y$ generując kolejne echa spinowe.

Jeżeli radioimpulsy są oddalone przedziałem czasu 2τ , jak na Rys.43 i nie występuje dyfuzja spinów (kontrola przez odpowiedni dobór próbek), to amplituda ech zanika eksponencjalnie:

$$A_N \approx \exp[-(2N\tau/T_2)] \quad \text{Eq. 10}$$

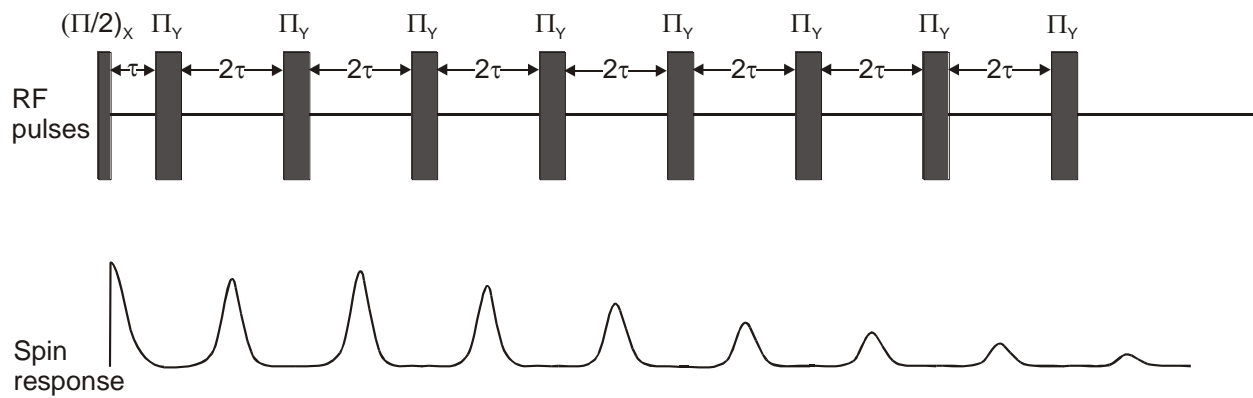
- gdzie A_N jest kolejnym numerem echa.



Rys.1. RF impuls $(\Pi/2)_X$ i szereg impulsów Π_X oraz odpowiadające im echa w metodzie **CP**. Echa pojawiają się w odstępach czasu 2τ , 4τ , 6τ ,..., $2N\tau$. Nieparzyste echa są ujemne, natomiast parzyste dodatnie.

2.1.2. Metoda Carr-Purcell-Meiboom-Gill'a (CPMG)

W metodzie CP mogą kumulować się błędy pochodzące od niedokładnego ustawienia długości impulsów Π_X . *Meiboom* i *Gill* zmodyfikowali metodę CP zmieniając o 90° fazę impulsów Π . W obracającym się układzie współrzędnych zmiana fazy RF impulsu o 90° oznacza zastosowanie impulsu wzdłuż osi Y' . Teraz impulsy $\Pi_{Y'}$ powodują obrót magnetyzacji wokół osi Y' . Jeżeli impuls jest równy dokładnie 180° , wtedy echa są formowane na płaszczyźnie $X'Y'$ wzdłuż Y' . Jeżeli natomiast impuls jest równy $(\Pi -/+ \epsilon)_{Y'}$, ma miejsce zdeogniskowanie **parzystych ech**, które występują gdzieś na płaszczyźnie powyżej/poniżej płaszczyzny $X'Y'$, podczas gdy zdeogniskowanie **nieparzystych ech** powoduje pojawianie się ich dokładnie na płaszczyźnie $X'Y'$. Stąd parzyste echa są trochę mniejsze, a nieparzyste mają poprawną amplitudę (zobacz szczegółową analizę na Rys.5). Przy zaniedbaniu dyfuzji spinów, amplitudy ech wykazują zanik eksponencjalny ze stałą czasową T_2 .



Rys.2. Impulsy $(\Pi/2)_x$ i Π_y oraz odpowiednie echa w metodzie **CPMG**. Wszystkie echa są dodatnie, a ponadto drugie echo jest trochę mniejsze od pierwszego z powodu niedokładności ustawienia impulsu Π_y .

2.2. Eksperyment

Porównanie pomiarów T_2 dla gliceryny z użyciem różnych metod:

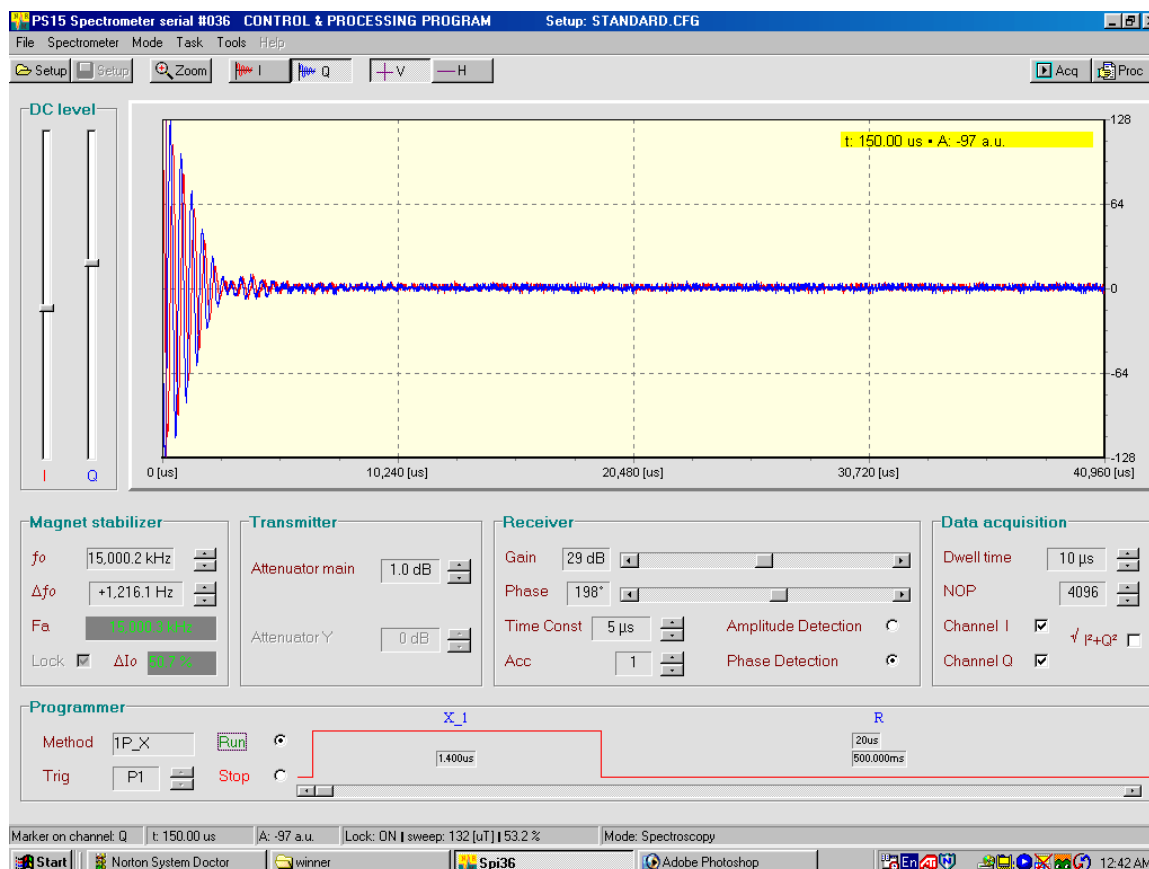
- szerokość widma (krzywej Lorentza),
- “ręczne” użycie echa spinowego Hahn’a,
- metoda *Carr Purcell’a* CP,
- metoda *Carr Purcell Meiboom Gill’a* CPMG.

2.2.1. Oszacowanie T_2^* z szerokości widma.

To jest szybka metoda oszacowania czasu relaksacji spinowo-spinowej z widma MRJ. Wymagany jest tylko pomiar sygnału swobodnej precesji (FID) i wykonanie Fast Fourier Transform (FFT) tego sygnału.

Kolejne kroki

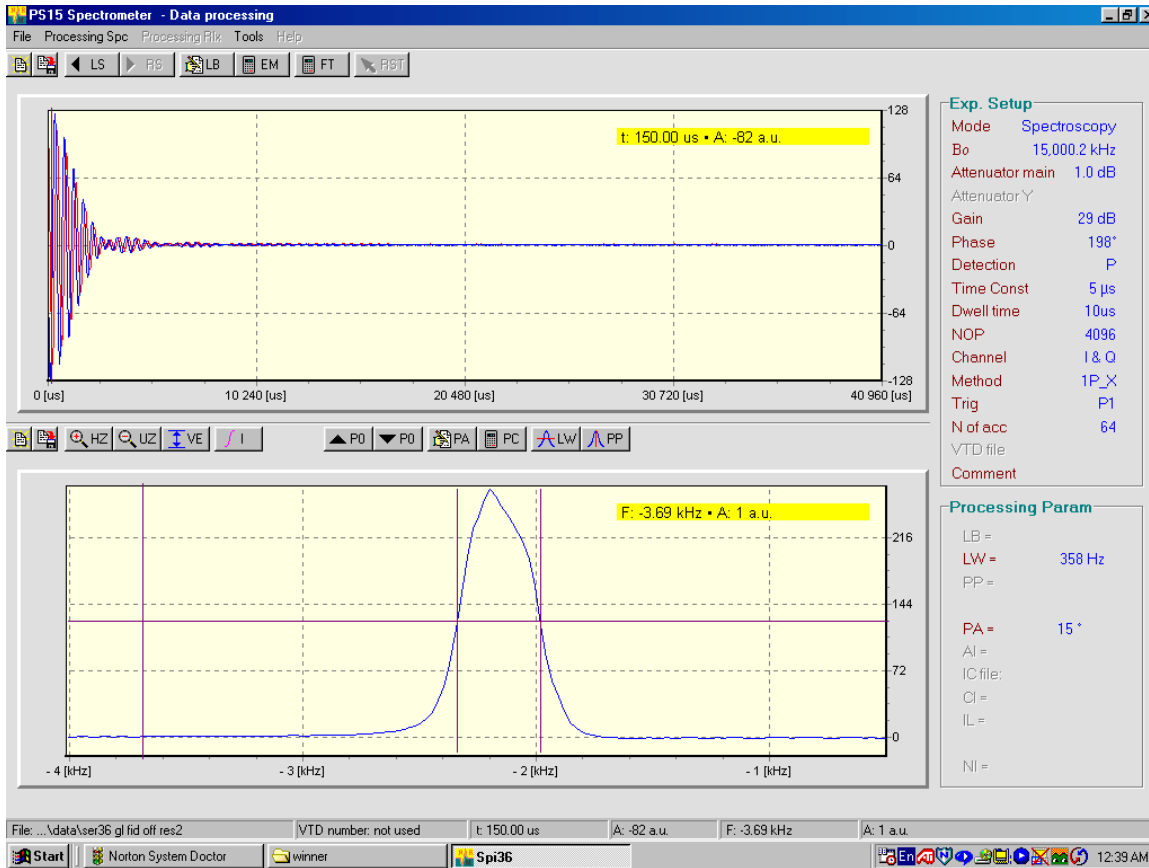
- Na stronie **Setup** wykonać wszystkie ustawienia potrzebne do pomiaru FID-u poza rezonans w kanałach **I** i **Q** według wskazówek zawartych w 1.2.4 lub posługując się Rys.45.



Rys 3. Eksperymentalne ustawienia (setup) do pomiaru FID-u.

- Przejść na stronę **Acquisition** i ustawić liczbę powtórzeń (accumulation number-**Acc**) - 16 lub więcej celem otrzymania dobrego stosunku sygnał/szum (SNR) i zapisać do pliku sygnał FID-u.
- Na stronie **Processing** załadować plik z danymi eksperymentalnymi i

- wykonać FFT.
- Używając paska narzędzi poprawić fazę widma, rozciągnąć go w pionie i poziomie oraz określić szerokość połówkową.
 - Obliczyć czas T_2^* jako $T_2^* = \frac{1}{\pi f_{1/2}^{\text{exp}}}$ (patrz Eq. 8).



Rys 4. Pomiar szerokości połówkowej (**Processing** page) używając funkcji **LW**.

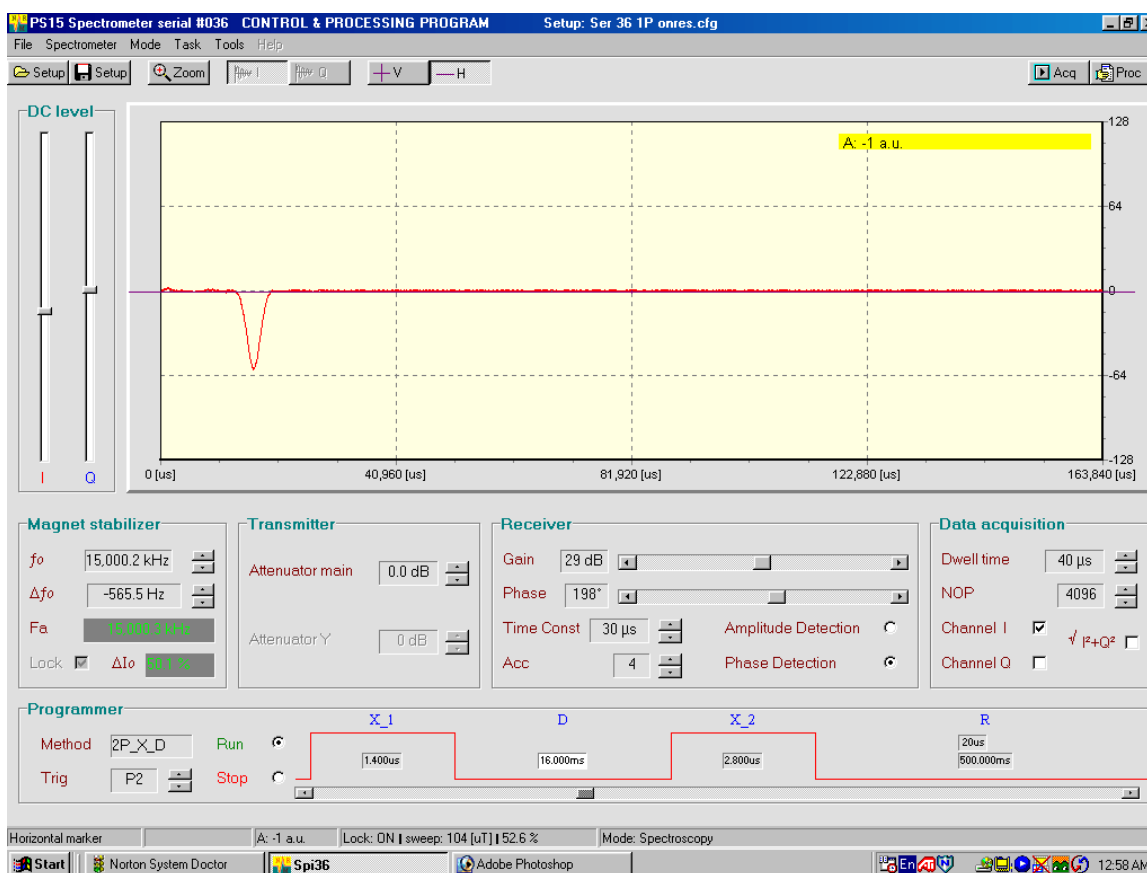
3.2.2. Pomiar czasu T_2 przy użyciu prostej metody echa spinowego

Sekwencja impulsów $(\Pi/2)_X - \tau - \Pi_X$

Czas T_2 może być prosto obliczony z zależności eksponencjalnego zaniku amplitudy echa w funkcji rosnącego czasu τ między impulsami. Eksperyment jest prowadzony tylko na stronie **Setup**. Mierzone są kolejne amplitudy echa spinowego w funkcji czasu i potem opracowywane ręcznie lub z użyciem niezależnego softwaru (Excel, Origin, etc).

Kolejne kroki

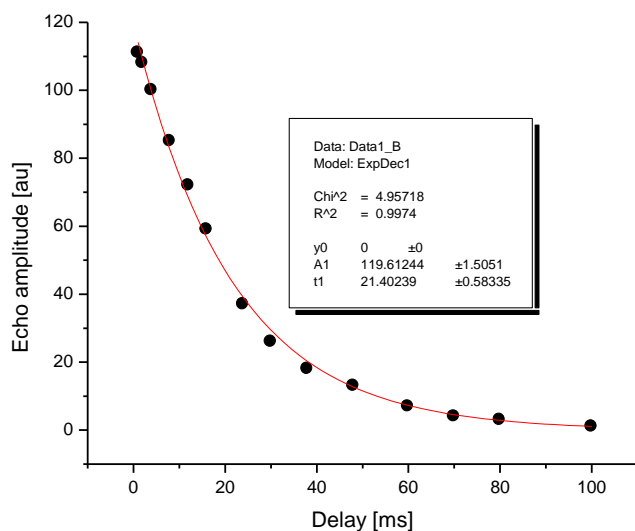
- Ustawić parametry pomiaru echa spinowego w warunkach rezonansu (sekwencja impulsów **2P_X_D**) z jednym kanałem I lub Q.
- Ustawić minimalny czas między impulsami – jest widoczny bardzo silny sygnał echa spinowego bez zniekształceń.
- Przy akwizycji danych ustawić wyzwalenie po impulsie Π_X : **Programmer>Trig>P2**



Rys.5. Pomiar amplitudy echa spinowego w funkcji czasu między impulsami.

- Ustawić marker w centrum echa i odczytać czas i amplitudę.
- Zmieniać czas aż do zaniku amplitudy echa. Jeżeli echo znika z zakresu pomiarowego należy zmienić odpowiednio **Dwell Time**.
- Podzielić przedział czasu 0 – czas zaniku amplitudy echa na 16 – 25 przedziałów i zrobić odpowiednią listę.
- Wybrać czas z listy I zmierzyć odpowiednią amplitudę echa. Celem poprawy SNR wykonać pomiary kilkakrotnie (zwykle wystarczy 16 razy).

- Obliczyć T_2 z funkcji zaniku amplitudy echa używając Eq. 9 lub dopasować krzywą przy pomocy odpowiednich programów. Rys. 48 pokazuje rezultaty dopasowania do danych eksperymentalnych funkcji ekponencjalnego zaniku w programie Origin.



Rys. 6. Dopasowanie do danych eksperymentalnych funkcji ekponencjalnego zaniku

$$y = y_0 + A_1 \exp\left(\frac{-2t_D}{t_1}\right); t_D - \text{czas między impulsami}; t_1 = T_2.$$

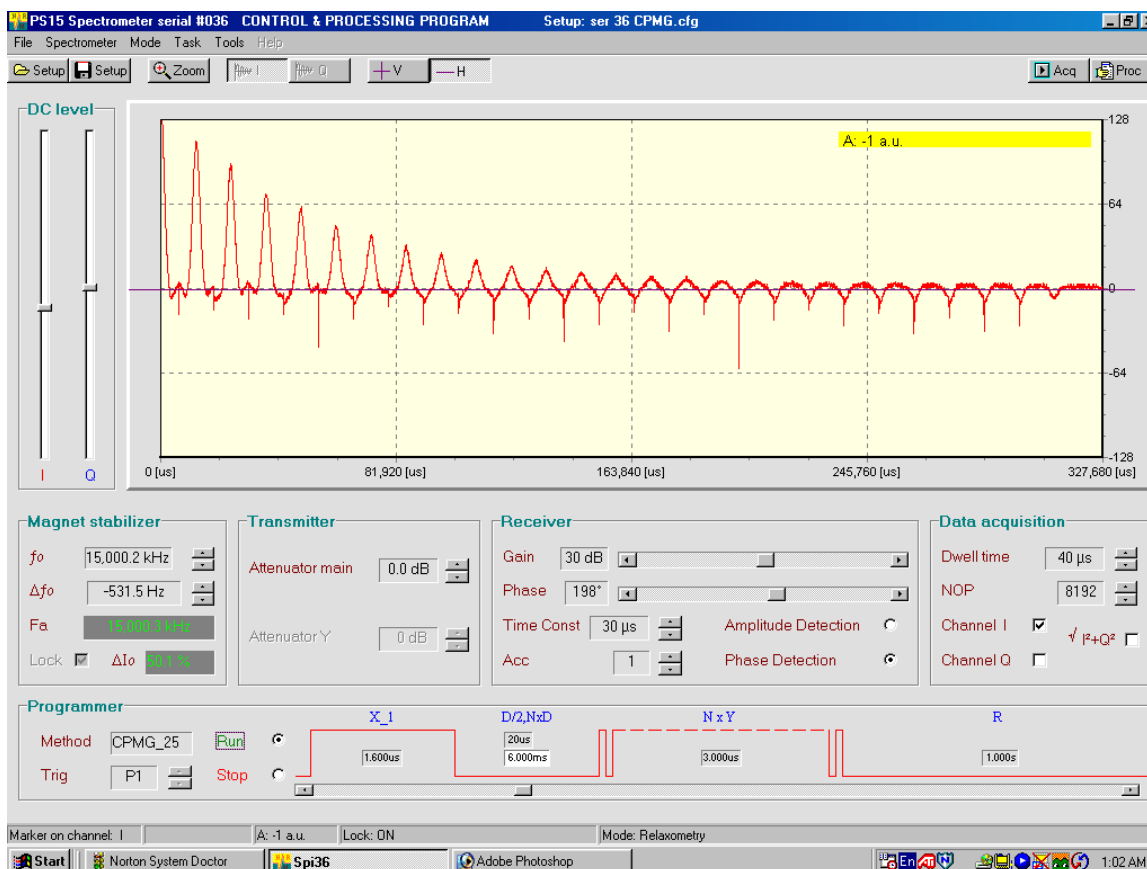
3.2.4. Wyznaczenie czasu T_2 dla gliceryny metodą Carr-Purcell-Meiboom-Gill'a

CPMG $\{\Pi/2\}_X - \tau - [\Pi_Y - 2\tau - \Pi_Y \dots]_X N$

Metoda **CPMG** jest modyfikacją metody **CP**, która przesuwa fazę impulsu Π o 90° względem początkowego impulsu $\Pi/2$, aby skompensować błąd ustawienia impulsu Π .

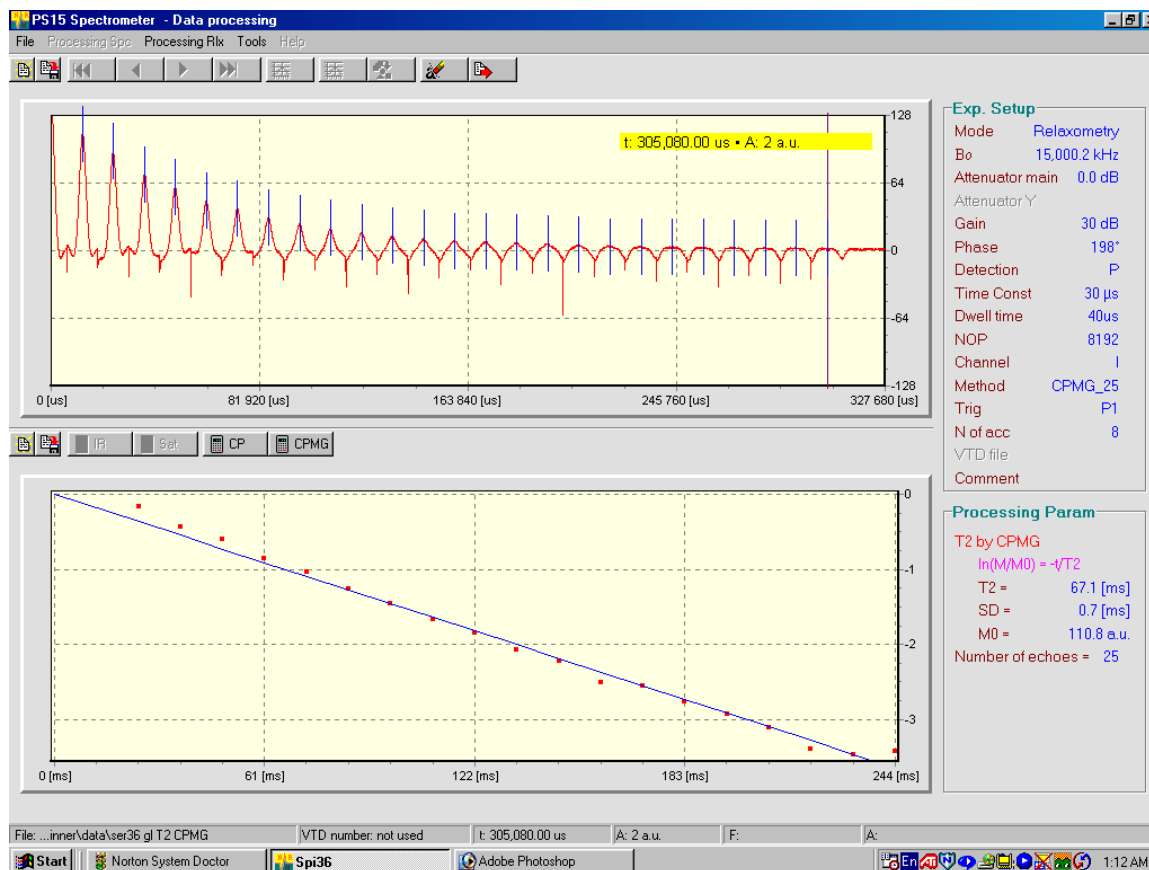
Kolejne kroki

- Ustalić warunki rezonansu i określić długość impulsów $\Pi/2$ i Π .
- Wybrać metodę **CPMG25**, która wytwarza 25 kolejnych echa spinowych.
- Wybrać poprawny czas między impulsami tak, aby widzieć echa niezachodzące jedno na drugie.
- Wybrać **Receiver Gain** aby otrzymać echa o dużej amplitudzie, ale bez obciążenia sygnału.
- Wybrać **Dwell Time** taki, aby objął wszystkie 25 echa.



Rys.51. Setup w metodzie CPMG dla gliceryny.

- Na stronie **Acquisition** wybrać co najmniej 16 powtórzeń i zapisać dane do pliku.
- Na stronie **Processing**:
 - Ustawić kursor na ostatnim echu, które jest widoczne ponad szumem
 - Ekstrahować współrzędne echa
 - Wykonać obliczenia T_2 metodą **CPMG**.



Rys.52. Opracowanie danych z metody CPMG.

3.2.5 Podsumowanie pomiarów czasu T_2 .

Metoda pomiaru	T_2 [ms]	Standard [ms]	odchylenie
Szerokość widma	0.9		
Echo spinowe Hahn'a	21.4		
CP	29.2	4.0	
CPMG	67.1	0.7	

Table 2. Podsumowanie pomiarów czasu relaksacji spin-spin dla gliceryny z użyciem różnych metod.