Poglavje 13

Sunkovna jedrska magnetna resonanca

NALOGA:

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

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

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

13.1 Jedro v homogenem magnetnem polju

Jedro ima poleg vrtilne količine (spin) $\vec{\Gamma}$ tudi magnetni moment $\vec{\mu}$. Vrtilna količina in magnetni moment imata isto smer in sta povezana z enačbo,

$$\vec{\mu} = \gamma\vec{\Gamma}, \tag{13.1}$$

kjer je γ giromagnetno razmerje, ki je odvisno od vrste jedra (za proton velja $\gamma = 267.5$ MHz/T).

V magnetnem bolju $\vec{B}_0$, ki naj kaže vzdolž osi z, deluje na magnetni moment navor,

$$\vec{N} = \vec{\mu} \times \vec{B}_0 = \gamma \vec{\Gamma} \times \vec{B}_0. \tag{13.2}$$

Sprememba vrtilne količine je sorazmerna sunku navora kar da enačbo,

$$\frac{d\vec{\Gamma}}{dt} = \vec{N} = \gamma \vec{\Gamma} \times \vec{B}_0. \tag{13.3}$$

Vidimo, da je sprememba vrtilne količine vedno pravokotna na le to. Poleg tega je pravokotna tudi na magnetno polje, iz česar sledi, da vrtilna količina (magnetni moment) precesira okrog smeri magnetnega polja. Krožna frekvenca precesije je neodvisna od kota med magnetnim poljem in magnetnim momentom in jo imenujemo Larmorjeva frekvenca,

$$\omega_L = \gamma B_0, \tag{13.4}$$

kjer je B_0 velikost magnetnega polja.

Postavimo snov, v kateri so jedra s spinom in magnetnim momentom različnim od nič, v idealno homogeno magnetno polje $\vec{B}_0 = (0, 0, B_{0z})$, ki je usmerjeno vzdolž osi z. Magnetni moment na enoto volumna imenujemo magnetizacija,

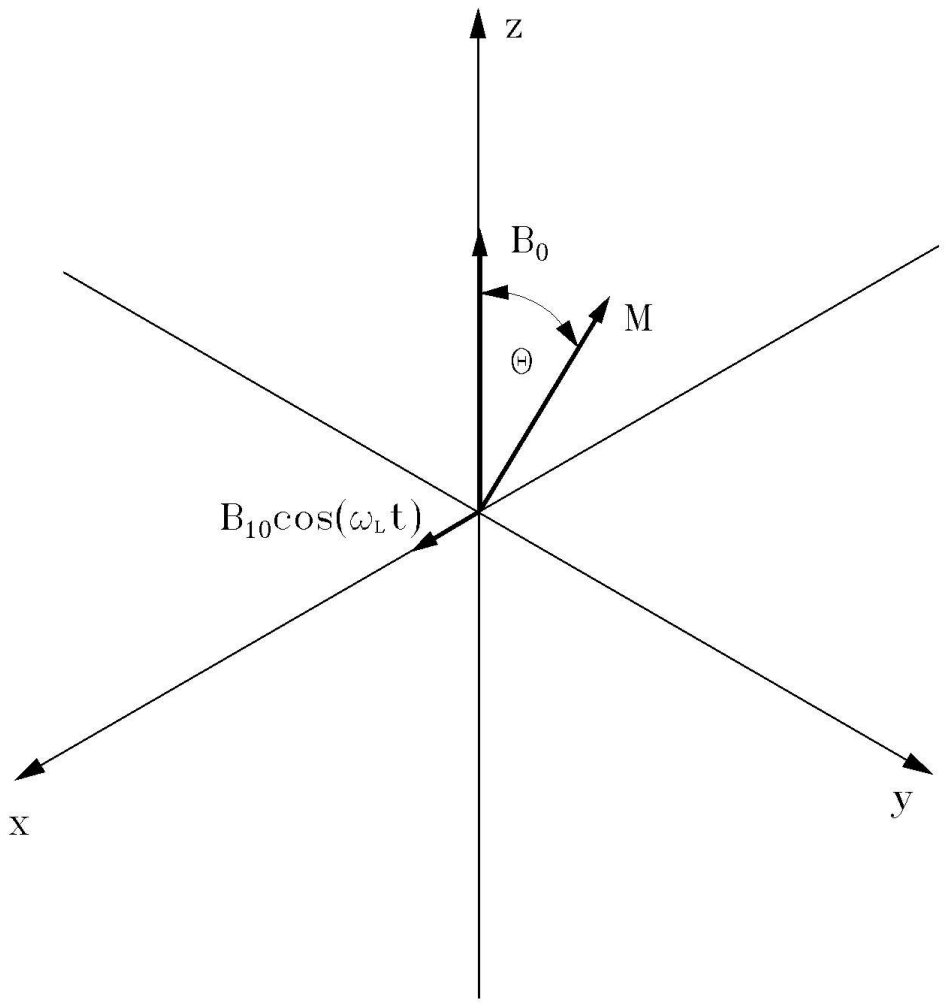
$$\vec{M} = \frac{1}{V} \sum \vec{\mu}_i. \tag{13.5}$$

Ob upoštevanju gibalne enačbe za posamezni magnentni moment 13.3, zveze 13.1 in definicije magnetizacije s seštevanjem po vseh jedrih dobimo gibalno enačbo za magnetizacijo,

$$\frac{d\vec{M}}{dt} = \gamma \vec{M} \times \vec{B}_0. \tag{13.6}$$

Tudi magnetizacija precesira okrog smeri magnetnega polja z Larmorjevo frekvenco, kadar ni vzporedna z njim. V ravnovesnem stanju je magnetizacija $\vec{M}$, ki je posledica orientacije magnetnih momentov atomskih jeder v vzorcu obrnjena vzdolž smeri magnetnega polja $\vec{B}_0$. Komponenta magnetizacije pravokotno na smer magnetnega polja je namreč enaka nič, ker

posamezni magnetni momenti precesirajo okoli smeri magnetnega polja z različnimi faznimi zamiki in njihove projekcije na ravnino, ki je pravokotna na magnetno polje, kažejo v različne smeri.



Slika 13.1: Orientacija magnetnih polj.

13.2 Vpliv kratkotrajne visokofrekvenčne magnetne motnje na magnetizacijo v statičnem magnetnem polju

Ko za kratek čas T vključimo dodatno magnetno polje $\vec{B}_1$, ki oscilira z Larmorjevo frekvenco $\omega_L = \gamma B_0$ in kaže v smeri osi x (pravokotno na smer statičnega magnetnega polja), se kot Θ med magnetizacijo in statičnim magnetnim poljem $\vec{B}_0$ poveča. Magnetizacija zato začne precedirati okoli smeri magnetnega polja s frekvenco ω_L, kar sledi iz enačbe 13.6.

Velikost kota Θ med magnetizacijo $\vec{M}$ in statičnim magnetnim poljem $\vec{B}_0$ je določena z amplitudo in časom trajanja dodatnega magnetnega polja. Eksperimentalno so posebej zanimivi takšni časi T in amplitude polja $\vec{B}_1$, da se kot Θ spremeni za π ali $\pi/2$. Ker dodatno magnetno polje navadno povzročimo s tuljavico, ki jo napajamo s sunkovnim radiofrekvenčnim (RF) izvorom električnega toka, govorimo o sunkih π in $\pi/2$.

Da si olajšamo račun in predstavo, se iz laboratorijskega sistema raje preselimo v vrteči se sistem, ki se vrti okoli smeri magnetnega polja z Larmorjevo frekvenco ω_L,

$$z' = z, \tag{13.7}$$

$$x' = x\cos\omega_L t + y\sin\omega_L t, \tag{13.8}$$

$$y' = y\cos\omega_L t - x\sin\omega_L t. \tag{13.9}$$

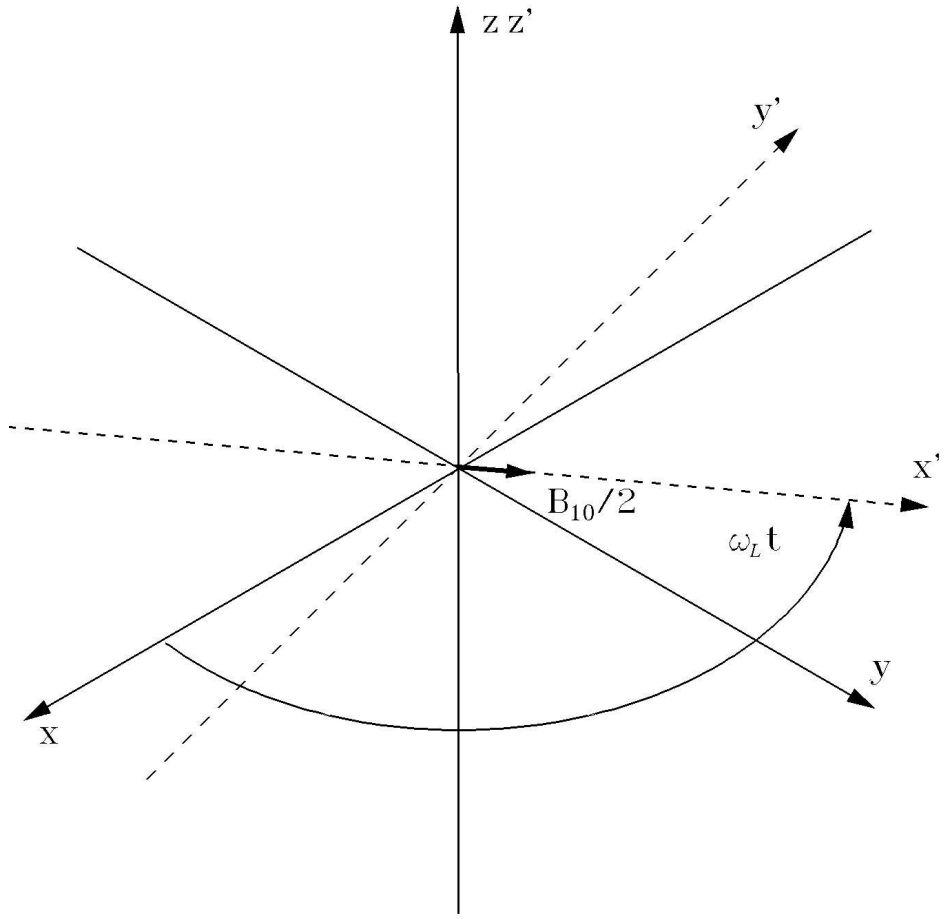
V laboratorijskem sistemu lahko linearno polarizirano RF magnetno polje zapišemo kot vsoto dveh krožno polariziranih komponent,

$$\vec{B}_1 = B_{10}(\cos\omega_L t, 0, 0) = \tag{13.10}$$

$$= \frac{B_{10}}{2}(\cos\omega_L t, \sin\omega_L t, 0) + \frac{B_{10}}{2}(\cos\omega_L t, -\sin\omega_L t, 0). \tag{13.11}$$

Prva komponenta polja se vrti skupaj z vrtečim se sistemom, zato jo vidimo v njem kot statično magnetno polje vzdolž osi x', druga komponenta pa se vrti z dvakratno Larmorjevo frekvenco okoli osi z' (Slika 13.2).

Zaradi hitrega vrtenja druga komponenta magnetnega polja ne vpliva znatno na smer magnetizacije $\vec{M}$. Ostane samo prva statična komponenta, ki povzroči precesijo magnetizacije $\vec{M}$ okoli osi x'. Statično magnetno polje v



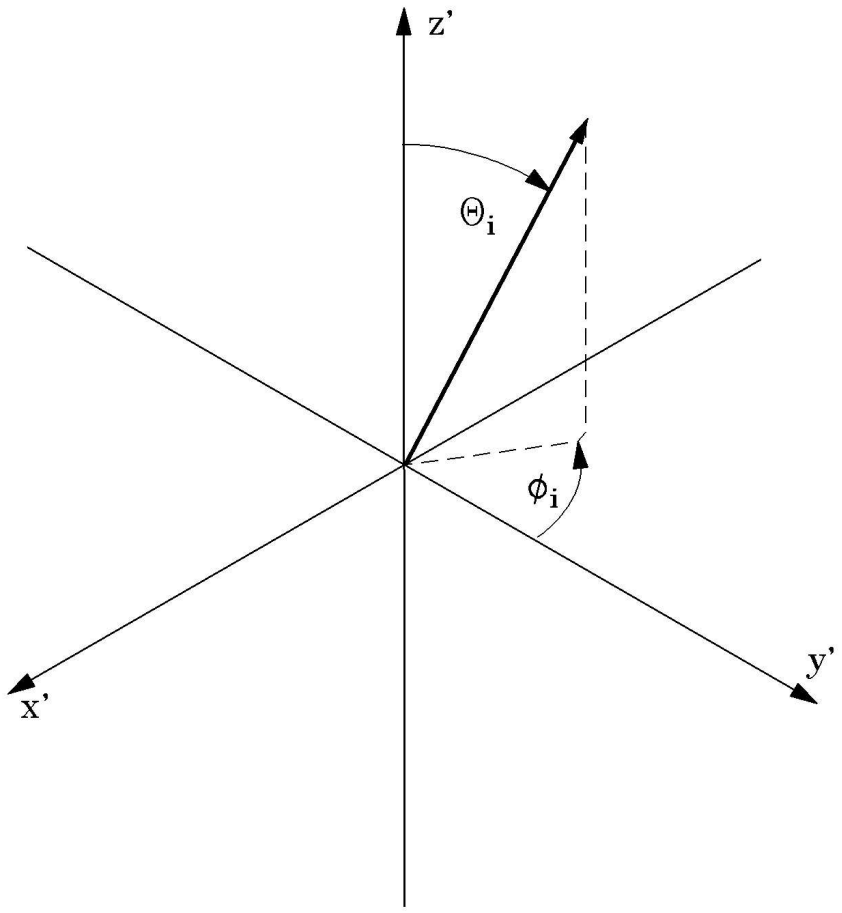
Slika 13.2: Vrteči se sistem, ki je označen s črtkano črto, se vrti okoli osi z z Larmorjevo frekvenco ω_L.

smeri z smo namreč že upoštevali z vpeljavo vrtečega se sistema, zato lahko nanj v vrtečem se sistemu odslej naprej kar pozabimo. Vidimo, da je zelo pomembno, da ima motnja Larmorjevo frekvenco saj se zato enačbe gibanja v vrtečem se sistemu precej poenostavijo.

V novem sistemu torej magnetizacija ne precesira več okrog osi z', ampak se kvečjemu odkloni za kot Θ glede na os z' pod vplivom RF magnetnega polja.

Sunek $\pi/2$ obrne magnetizacijo, ki v ravnovesnem stanju kaže vzdolž osi z', v smer osi y'. Po sunku $\pi/2$ v vrtečem se koordinatnem sistemu magnetni

moment ne čuti nobenega zunanjega magnetnega polja. Pričakovali bi, da bo magnetizacija $\vec{M}$ ostala obrnjena vzdolž osi y'. To se v realnih vzorcih ne zgodi. Magnetizacija je namreč vsota magnetnih momentov posameznih jeder. Na precesijo posameznega magnetnega momenta vplivajo poleg zunanjih magnetnih polj tudi naključno spreminjajoča se polja magnetnih momentov drugih jeder in elektronov. Smer, v katero kaže posamezen magnetni moment, se zato s časom statistično odmika od prvotne smeri in se vrača v termodinamsko ravnovesno vrednost.



Slika 13.3: V polarnem kordinatnem sistemu označimo smer magnetnega momenta s polarnim kotom ϕ_i in azimutom Θ_i

V polarnem kordinatnem sistemu označimo smer magnetnega momenta s

polarnim kotom ϕ_i, ki je kot med projekcijo magnetnega momenta na ravnino $x'y'$ in osjo y' in azimutom Θ_i, ki je kot med smerjo magnetnega momenta in osjo z' (slika 13.3).

Izkaže se, da se smeri magnetnih momentov raztresejo po polarnem kotu ϕ (izgubijo fazno povezavo v ravnini $x'y'$) hitreje kot se njihova komponenta vzdolž osi z' vrne v ravnovesno vrednost (manjšanje azimuta Θ). Projekcija magnetizacije $\vec{M}$ na ravnino $x'y'$ zato eksponentno pada z razpadno konstanto T_2, ki jo imenujemo transverzalni oziroma spinsko-spinski relaksacijski čas. Ker se pri izgubljanju fazne povezave magnetnih mometov v ravnini $x'y'$ projekcija celotnega magnetnega momenta na os z' ne spreminja, se tudi celotna energija magnetnih momentov jeder v magnetnem polju ne spremeni. Od tod sledi, da na T_2 lahko vpliva le interakcija med magnetnimi momenti jeder, iz česar izhaja tudi ime spinsko-spinski relaksacijski čas.

S termodinamskega stališča lahko govorimo o termalizaciji jedrskega spinskega sistema. Sinhrono precediranje je pri dani celotni energiji sistema le eno od množice možnih stanj z enako energijo. Sčasoma gre sistem skozi vsa možna stanja (ergodijski teorem) in verjetnost da ga najdemo ravno v sinhronem stanju je zanemarljiva, ker je možnih nesinhronih stanj mnogo več kot sinhronih.

Zaradi izgubljanja fazne povezave v ravnini $x'y'$ moramo paziti, da so dolžine sunkov π in $\pi/2$ dovolj kratke. Magnetizacijo moramo namreč obrniti v ravnino $x'y'$, preden znaten del magnetnih momentov izgubi fazno povezavo, to je v času mnogo krajšem kot T_2.

Poleg izgube fazne povezave se zmanjšuje tud azimut posameznega magnetnega momenta, Θ_i. Projekcija magnetizacije na os z' se zato povečuje s karakterističnim časom T_1, ki ga imenujemo longitudinalni oziroma spinsko-mrežni relaksacijski čas,

$$M_{z'} = M(1 - \exp(-\frac{t}{T_1})). \tag{13.12}$$

S podobnimi argumenti kot prej ugotovimo, da se v tem primeru celotna energija magnetnih momentov jeder v statičnem magnetnem polju spremeni, torej je posredi interakcija magnetnih momentov jeder z magnetnimi momenti elektronov v atomih (molekulah, kristalu) in od tod ime spinsko-mrežni relaksacijski čas.

Termodinamsko gledano gre v tem primeru za ohlajanje jedrskega spinskega sistema, saj se povprečna energija na spin (temperatura) manjša.

13.3 Spinski sistem v nehomogenem magnetnem polju

Do sedaj smo predpostavljali, da je statično magnetno polje $\vec{B_0}$ idealno homogeno. V realnem življenju seveda takšnih magnetnih polj ne srečamo, ali pa celo sami povzročimo nehomogenosti, ker nam to pomaga izluščiti dodatne podatke (npr.: slikanje s pomočjo jedrske magnetne resonance, merjenje pretokov tekočin in seveda merjenje konstante lastne difuzije).

Imejmo močno statično magnetno polje $\vec{B_0}(\vec{r}) = (0, 0, B_z(\vec{r}))$ v smeri osi z. Postavimo se zopet v vrteči se koordinatni sistem, ki naj se vrti s povprečno Larmorjevo frekvenco $\omega_L = \gamma < B_z >$, kjer povprečimo magnetno polje po mestih vseh jeder. V vrtečem se sistemu posamezen magnetni moment "čuti" poleg notranjih magnetnih polj še razliko med poljem na mestu magnetnega momenta in povprečnim magnetnim poljem (Povprečno magnetno polje smo namreč že upoštevali z vpeljavo vrtečega se kordinatnega sistema.)

$$\Delta B_z(\vec{r_i}) = B_z(\vec{r_i}) - < B_z >, \tag{13.13}$$

kjer je $\vec{r_i}$ krajevni vektor za i-to jedro. Razlika povzroči precesijo posameznih magnetnih momentov v vrtečem se sistemu okoli osi z' z različnimi frekvencami v različnih smereh. Fazna povezava med magnetnimi momenti v ravnini $x'y'$ (raztresenost po kotu ϕ) se zato še dodatno pokvari. Projekcija magnetizacije v ravnino $x'y'$, v nehomogenem magnetnem polju ne pada več eksponentno s karakterističnim časom T_2, ampak kot neka druga krivulja, katere oblika je odvisna od T_2, od nehomogenosti magnetnega polja in od oblike vzorca. Navadno karakteristični čas padanja te krivulje označimo s T_2^*. Posledica tega je, da v praksi navadno ne moremo izmeriti T_2 neposredno iz časovne odvisnosti amplitude signala proste precesije, ki je sorazmerna projekciji magnetizacije na ravnino $x'y'$.

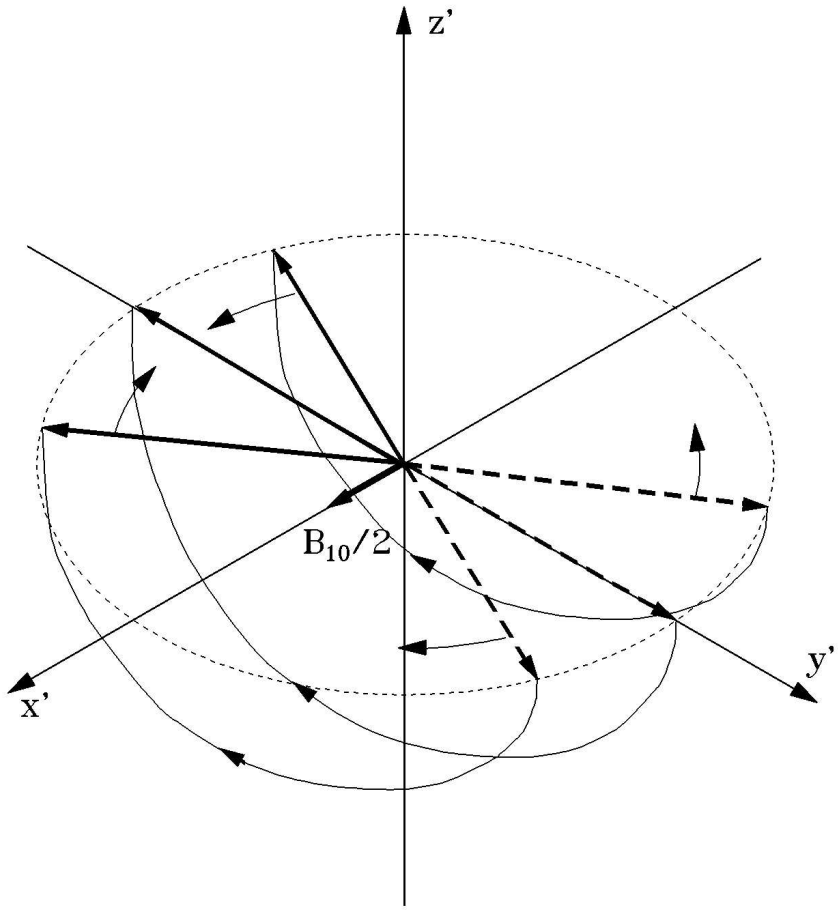
Ocenimo čas T_2^*. Naj bo ΔB_z povprečno odstopanje magnetnega polja od povprečnega magnetnega polja po vzorcu. Vzemimo, da je pravi T_2 zelo velik v primerjavi s T_2^*, to pomeni, da se magnetni momenti v glavnem raztresejo zaradi nehomogenosti magnetnega polja. Magnetizacija v ravnini $x'y'$ bo izginila, ko bo povprečni magnetni moment kazal pravokotno na smer y' (smer magnetizacije takoj po sunku $\pi/2$) torej, ko se bo zavrtel za kot $\sim \pi/2$ okoli osi z'. Sledi:

$$\gamma \Delta B_z T_2^* \approx \pi/2, \tag{13.14}$$

in

$$T_2^* \approx \frac{1}{\gamma \Delta B_z}. \tag{13.15}$$

Ker je račun samo približen, smo upoštevali $\pi/2 \approx 1$.



Slika 13.4: Med delovanjem sunka π se magnetni momenti (črtkano) obrnejo za kot π okoli osi x'. Po času 2τ se magnetni momenti zopet zberejo v smeri osi $-y'$.

Pri meritvi pravega relaksacijskega časa T_2 se želimo znebiti razpršenosti smeri magnetnih momentov po kotu ϕ, ki je posledica nehomogenosti magnetnega polja. Poglejemo najprej posamezni magnetni moment. Takoj po sunku $\pi/2$ je magnetni moment obrnjen v smer osi y', nato pa precesira okoli osi z'

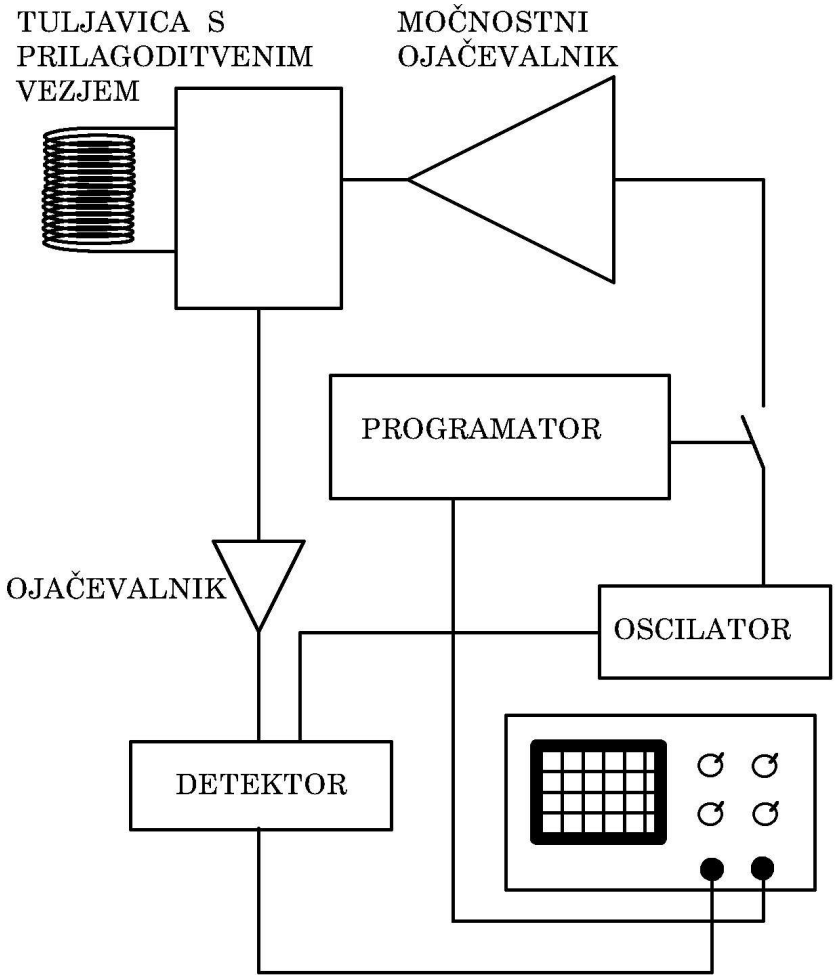
s frekvenco $\omega_i = \gamma \Delta B_z(\vec{r}_i)$. V času τ se i-ti magnetni moment zavrti za kot $\phi_i(\tau) = \omega_i \tau$ glede na os y'. Če bi po času τ obrnili magnetno polje $\Delta B_z(\vec{r}_i)$ v nasprotno smer, bi magnetni moment precesiral z enako frekvenco vendar v nasprotni smeri. Zato bi po času 2τ zopet kazal v isto smer kot na začetku, to je v smer osi y'. Ker magnetnega polja $\Delta B_z(\vec{r}_i)$ ne moremo zelo hitro obrniti, raje obrnemo magnetne momente, kar zlahka dosežemo s sunkom π, ki obrne magnetne momente za kot π okoli osi x' (13.4). Rotacija za kot π okoli osi x' preslika $\phi_i(\tau)$ v $\pi - \phi_i(\tau)$. Ker bo magnetni moment še naprej precesiral v isti smeri, bo po času 2τ polarni kot $\phi_i(2\tau) = \pi - \omega_i\tau + \omega_i\tau = \pi$. Če torej v času τ po sunku $\pi/2$ delujemo na sistem s sunkom π, se v času 2τ po $\pi/2$ sunku magnetni momenti zopet zberejo v smeri osi $-y'$. V merilni tuljavici se zato pojavi signal, ki ga imenujemo spinski odmev. Seveda smo se z gornjim postopkom znebili samo razpršenosti smeri magnetnih momentov zaradi nehomogenosti magnetnega polja, razpršenost zaradi notranjih polj pa je ostala. Zato amplituda spinskega odmeva z večanjem razmaka med sunkoma pada kot $\exp(-\frac{2\tau}{T_2})$.

Širina spinskega odmeva je odvisna od tega, kako hitro se magnetni momenti zopet zberejo v smer osi $-y'$, na kar vpliva nehomogenosti magnetnega polja. Ker sunek π deluje podobno, kot če bi obrnili smer precesije, takoj vidimo, da je zbiranje pravzaprav v času obrnjeno razpadanje. Obliko spinskega odmeva tako dobimo, če sestavimo dva signala proste precesije pri čemer prvega "prezrcalimo" v času ($t \to -t$). Širina spinskega odmeva je torej $2T_2^*$, upoštevati pa moramo, da to velja le, kadar je pravi T_2 veliko daljši od T_2^*.

13.4 NMR spektrometer

Signal, ki pove, da magnetizacija precesira okrog smeri magnetnega polja $\vec{B}$ dobimo v tuljavici, ki je navita okrog vzorca tako, da ima os pravokotno na smer statičnega magnetnega polja . Tuljavica je sestavni del nihajnega kroga, ki je uglašen na precesijsko frekvenco magnetizacije ω_L pri določenem magnetnem polju. Celotna naprava za opazovanje NMR (angl. nuclear magnetic resonance) vsebuje poleg magneta še (slika 13.5):

- visokofrekvenčni oscilator 9 MHz,
- programator trajanja sunkov, ki določa čas trajanja motnje $\vec{B}_1$,



Slika 13.5: Shema NMR spektrometra.

- vrata, ki prepuščajo visokofrekvenčno nihanje v času, ki ga določi programator,

- močnostni visokofrekvenčni ojačevalnik, ki napaja tuljavico s katero povzročimo motnjo,

- detektor inducirane napetosti, ki je vezan na isto tuljavico kot močnostni ojačevalnik,

- osciloskop na katerem opazujemo precesijske signale. Prožimo ga s signali iz programatorja.

Programator generira zaporedje sunkov z ustrezno širino in ustreznimi razmaki. Ti sunki krmilijo vrata, ki spuščajo RF signal iz oscilatorja v močnostni ojačevalnik, od koder gre na vzbujevalno-detekcijsko tuljavico. Po prenehanju sunka signal, ki se inducira v tuljavici, detektiramo z detektorjem in ojačimo z ojačevalnikom ter ga opazujemo na zaslonu osciloskopa. Signal, ki ga opazujemo na osciloskopu, je ovojnica visokofrekvenčnega nihanja precesijske frekvence ω_L.

13.5 Meritev

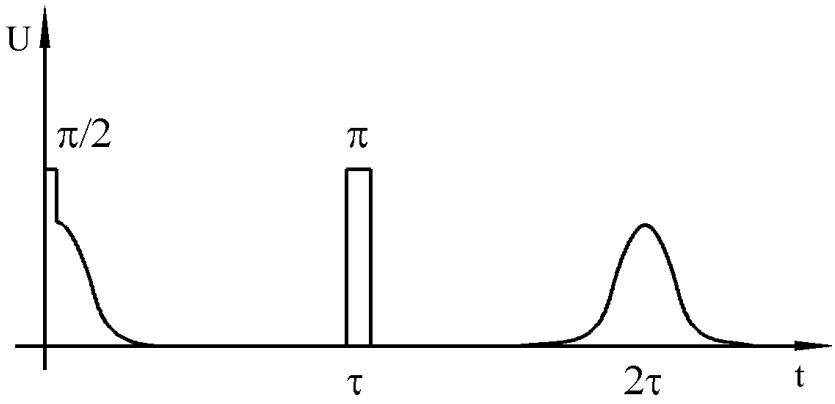
Signal proste precesije pada s konstanto T_2^*. Na osnovi zveze 13.15 lahko z opazovanjem signala proste precesije ocenimo nehomogenost magnetnega polja v vzorcu. Pri izbiranju delovnih pogojev premikamo sondo v magnetnem polju toliko časa, da dobimo čim bolj položen signal proste precesije, torej čim večji T_2^* oziroma čim manjši ΔB.

Sedaj, ko znamo določiti T_2^*, poglejmo še, kako določimo prave vrednosti T_1 in T_2.

Določanje T_1 sloni na enačbi $M_z = M_0[1 - \exp(-t/T_1)]$. Ustvariti si moramo take eksperimentalne pogoje, da bomo opazovali M_z kot funkcijo časa (v različnih časovnih presledkih) po prenehanju sunka $\pi/2$. To nam omogoča zaporedje dveh sunkov $\pi/2$ med katerima lahko presledek τ po želji spreminjamo. V tem primeru višina signala proste precesije, ki sledi drugemu sunku narašča z večanjem presledka τ tako kot M_z. To sledi iz dejstva, da drugi sunek privede nazaj v smer $\pi/2$ glede na os z' tisti del magnetizacije, ki se je v času τ že relaksirala, tisti del, ki je že precesiral pod kotom $\theta = \pi/2$, pa zavrti naprej za $\pi/2$ t.j. v celoti za π (v smer $-z'$) in mu tako onemogoči, da bi prispeval k signalu proste precesije.

Ker se zaporedje sunkov ponavlja z neko periodo, je potrebno paziti, da se vzorec med posameznimi zaporedji sunkov lahko relaksira v ravnovesno stanje, kar pomeni, da mora biti perioda znatno večja od pričakovanega časa T_1.

Pravo vrednost T_2 določimo s pomočjo spinskega odmeva. Pri tem gre za to, da za sunkom $\pi/2$ po nekem času τ uporabimo še sunek π, kateremu po času 2τ sledi spinski odmev.



Slika 13.6: Signal spinskega odmeva.

Sliko, ki jo dobimo na zaslonu osciloskopa, kaže slika 13.6. Širina signala spinskega odmeva je prav tako kot širina signala proste precesije merilo za čas T_2^*. V odvisnosti amplitude spinskega odmeva od časa 2τ je skrit pravi spinsko-spinski relaksacijski čas T_2. Vendar je treba takoj povedati, da iz meritve višine spinskega odmeva pri različnih zakasnitvah τ v tekočinah ni mogoče vedno določiti časa T_2. Vzrok je v tem, da se molekule v tekočini gibljejo (lastna difuzija) in pri tem iz enega področja magnetnega polja prehajajo v drugo. Zaradi nehomogenosti polja se pri tem prehajanju stohastično spreminja precesijska frekvenca spinov, kar ima za posledico izgubo fazne povezave, ki je s sunkom $\pi/2$ ni mogoče popraviti. Vpliv lastne difuzije je prevladujoč pri dolgih časih τ, zato lahko v primeru, ko je čas T_2 dovolj majhen, vpliv difuzije zanemarimo.

13.6 Potek dela

Natančnejša navodila o delovanju NMR spektrometra si oglej v knjižici, ki je priložena spektrometru.

Najprej odpri vodo za hlajenje magneta. Prižgi spektrometer in osciloskop. Gumb 1 (slika 13.7) postavi v položaj FID. S tem si izbral program, ki vsebuje en sam sunek $\pi/2$. Zmanjšaj periodo ponavljanja zaporedja sunkov na minimum (gumb 4). Nastavi dolžino sunka (gumb 7) na polovico maksimalne dolžine. S stikalom 14 izberi fazno detekcijo[1]. Na ta način boš lažje

[1]Več o fazni detekciji si preberi v dodatku.

nastavil velikost statičnega magnetnega polja in s tem precesijsko frekvenco protonskih magnetnih momentov v vodi na frekvenco RF motnje. V principu bi lahko spreminjal frekvenco motnje, vendar je to praktično težje izvedljivo, ker je potrebno sprejemno-oddajno tuljavico vedno ponovno uglasiti.

V merilno glavo spektrometra vstavi epruveto, ki vsebuje vodo z dodanimi paramagnetnimi ioni. Potenciometer za regulacijo toka na napajalniku magneta zavrti na minimum. Prižgi napajalnik. Polagoma zvišuj tok magneta in opazuj osciloskop. Ko doseže velikost magnetnega polja tolikšno vrednost, da se Larmorjeva frekvenca jeder ujema s frekvenco RF oscilatorja v spektrometru, opaziš na osciloskopu takoj za sunkom $\pi/2$ signal proste precesije. Daljša perioda signala pomeni boljše ujemanje frekvenc. Z gumbom za regulacijo toka nastavi najdaljšo možno periodo. Preklopi stikalo 14 na diodno detekcijo in s spreminjanjem dolžine sunka $\pi/2$ maksimiziraj amplitudo signala proste precesije.

Poskrbi, da je gradient magnetnega polja izklopljen (gumb 13). S premikanjem glave z vzorcem poišči območje v magnetu, kjer je polje najbolj homogeno (signal proste precesije najpočasneje pada). Nato izmeri T_2^* in na osnovi tega oceni nehomogenost magnetnega polja v vzorcu.

Izberi program spinski odmev (SE) z gumbom 1. Z gumboma 9 in 8 nastavi razmik med sunkoma na ∼500 ms. S stikalom na zadnji strani spektrometra nastavi proženje osciloskopa na drugi sunek. Nastavi dolžino drugega sunka na $\pi/2$ (Amplituda signala proste precesije po drugem sunku takrat doseže največjo vrednost.). Izmeri odvisnost amplitude signala proste precesije za drugim sunkom kot funkcijo zakasnitve med sunkoma in iz meritev določi T_1.

Vstavi v merilno glavo spektrometra epruveto z navadno vodovodno vodo. Povečaj periodo ponavljanja zaporedja sunkov na maksimum (gumb 4). Tako kot za prejšnji vzorec izmeri T_1.

V merilno glavo spektrometra zopet vstavi epruveto, ki vsebuje vodo z dodanimi paramagnetnimi ioni. Zmanjšaj periodo ponavljanja zaporedja sunkov na minimum (gumb 4). Z gumboma 9 in 8 nastavi razmik med sunkoma na $\sim T_2^*$. Nastavi dolžino drugega sunka na π (amplituda signala spinskega odmeva takrat doseže maksimalno vrednost). Izmeri odvisnost amplitude signala spinskega odmeva kot funkcijo zakasnitve med sunkoma in iz meritev določi pravi T_2 za vodo s primesjo paramagnetnih ionov. Vpliv difuzije zanemari.

Pravega T_2 za vodovodno vodo ne moremo določiti, ker vpliv difuzije ni več zanemarljiv.

13.7 Dodatek: diodna in fazna detekcija.

V sprejemni tuljavici se inducira izmenična napetost, ki oscilira z Larmorjevo frekvenco ω_L. Ker nas zanima samo amplituda, to napetost ustrezno ojačimo in nato usmerimo z diodo. Z ustreznim filtrom, ki prepušča samo nizke frekvence se znebimo RF oscilacij in na zaslonu osciloskopa vidimo signal, ki je sorazmeren amplitudi napetosti na tuljavici. Takšnemu načinu detektiranja signala pravimo diodna detekcija.

Poglejmo kaj se zgodi, če signal na tuljavici zmnožimo s kosinusnim signalom s konstantno amplitudo, ki oscilira s frekvenco RF oscilatorja. Celotna napetost na izhodu iz množilnika je sorazmerna produktu obeh,

$$U(t) = A(t)\cos(\omega_L t)A_0\cos(\omega_{RF}t + \delta). \tag{13.16}$$

Produkt razbijemo na vsoto,

$$U(t) = \frac{A(t)A_0}{2}[\cos((\omega_L - \omega_{RF})t - \delta) + \cos((\omega_L + \omega_{RF}t) + \delta)], \tag{13.17}$$

pri čemer dobimo dva člena. Prvi oscilira z razliko frekvenc $\omega_L - \omega_{RF}$ in drugi z vsoto frekvenc. Ker sta obe frekvenci približno enaki, bo njuna razlika zelo majhna, vsota pa zelo velika. Z ustreznim filtrom odfiltriramo visokofrekvenčni del in na osciloskopu opazujemo samo prvi člen, ki oscilira z razliko frekvenc. V primeru, da sta obe frekvenci natančno enaki, sledi,

$$U(t) = \frac{A(t)A_0}{2}\cos\delta. \tag{13.18}$$

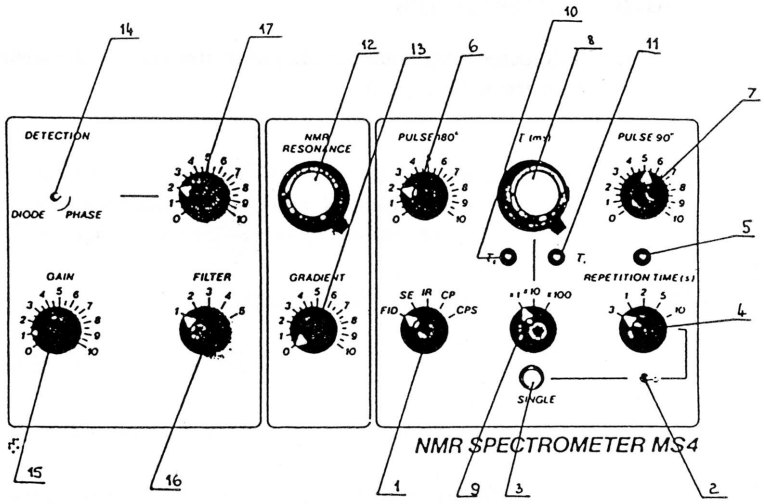
Signal na osciloskopu je sorazmeren amplitudi napetosti na tuljavici. Poleg imamo še faktor $\cos\delta$, ki lahko povzroča težave, saj lahko spremeni predznak ali pa je celo 0. V ta namen je v našem spektrometru vezje, s katerim lahko spreminjamo fazni zamik δ in s tem predznak in amplitudo signala na osciloskopu.

Pri dejanski meritvi se frekvenci ω_L in ω_{RF} nikoli ne ujemata točno. Signal na osciloskopu zato oscilira z razliko frekvenc. To s pridom izkoristimo pri iskanju resonance. Statično magnetno polje spreminjamo tako, da je perioda oscilacij na zaslonu osciloskopa čimdaljša, kar pomeni, da sta si frekvenci kar se da blizu.

13.8 Literatura

1. C. P. Slichter (*Principles of Magnetic Resonance*, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg 1990).

2. M. H. Leviyy (*Spin Dynamics, Basics of Nuclear Magnetic Resonance*, John Willey & Sons Ltd., 2002).



1 - Izbira programa

2 - Izbira ročnega ali avtomatskega proženja programa

3 - Tipka za ročno proženje

4 - Izbira časa ponavljanja programa

5 - LED indikator proženja

6 - Nastavitev dolžine sunka π

7 - Nastavitev dolžine sunka $\pi/2$

8 - , 9 - Nastavitev razmika med sunkom $\pi/2$ in π

10 - LED indikator zakasnitve sunka π

11 - LED indikator zakasnitve sunka $\pi/2$

12 - Fina regulacija frekvence RF oscilatorja

13 - Regulacija gradienta magnetnega polja

14 - Izbira načina detekcije RF signala

15 - Nastavitev ojačanja vhodnega ojačevalnika

16 - Nastavitev pasovne širine izhodnega ojačevalnika

17 - Nastavitev faze referenčnega signala pri fazni detekciji

Slika 13.7: Kontrolna plošča NMR spektrometra.