MATEMATICKO-FYZIKÁLNY ČASOPIS SAV, 13, 1-1963

MERANIE RELAXAČNÝCH ČASOV METÓDOU SPINOVÉHO ECHA

MILOŠ LAMPERT, SILVESTER ŠRANKO, ŠTEFAN ŠURKA, ANDREJ TIRPÁK,

Bratislava

1. ÚVOD

Jav, v zahraničnej literatúre známy ako „spinové echo", je zaujímavou variantou rádiospektroskopického vyšetrovania látok z hľadiska ich mikroštruktúry. Tematicky spadá do tej oblasti rádiospektroskopie, ktorá skúma prechody medzi energetickými hladinami zodpovedajúcimi rôznym orientáciám jadrového spinu – teda do oblasti tzv. jadrovej magnetickej rezonancie (JMR).

Spinové echo prvý raz pozoroval Hahn [1] a neskoršie trocha pozmenenou experimentálnou metodikou Carr a Purcell [2]. Podstata javu spinového echa spočíva v tom, že na vyšetrovanú látku, obsahujúcu atómové jadrá s nenulovým spinom, umiestnenú v silnom konštantnom magnetickom poli, pôsobíme krátkymi vysokofrekvenčnými impulzami a pozorujeme signály jadrovej indukcie, ktoré po impulzoch vznikajú.

Metóda spinového echa je určená predovšetkým na meranie relaxačných časov, ktoré určujú dynamiku vnútornej výmeny energie mezi časticami, z ktorých sa vyšetrovaná látka skladá. Pre jednoduchosť a presnosť merania relaxačných časov metóda spinového echa zaujala prvé miesto medzi inými metódami JMR. Spinové echo sa dá využiť aj na vyšetrovanie lokálnych magnetických polí v molekulách, spôsobujúcich jemnú a hyperjemnú štruktúru spektier JMR [3], vyšetrovanie kinetiky chemických reakcií a difúzie v kvapalinách [4] a i. Vo vysokofrekvenčnej elektronike sa dá spinové echo využiť pri zhotovovaní oneskorovacích liniek a umelej pamäti.

Na Katedre experimentálnej fyziky PFUK v Bratislave bol postavený spin-echo spektrometer, na ktorom sa urobil rad overovacích meraní. Cieľom tohto článku je predovšetkým opísať vlastnosti postaveného zariadenia a uviesť niektoré experimentálne výsledky nameraných relaxačných časov. Avšak vzhľadom na to, že autorom nie je známa žiadna publikovaná práca z tohto odboru v domácich periodikách, podávajú v článku aj stručný teoretický prehľad problematiky a popisujú niektoré metódy merania relaxačných časov na spin-echo spektrometri.

2. TEORETICKÉ ZÁKLADY JAVU SPINOVÉHO ECHA

K fyzikálnemu teoretickému vyšetrovaniu javu spinového echa sa najlepšie hodí poloklasický model, podľa ktorého magnetické momenty jednotlivých atómových jadier vyšetrovanej vzorky látky vytvárajú výsledný vektor jadrovej magnetizácie $\vec{M}$. Pohyb takého vektora v magnetickom poli intenzity $\vec{H}$ je opísaný pohybovou rovnicou [7]

$$(1)\qquad \frac{\partial \vec{M}}{\partial t} = \gamma \vec{M} \times \vec{H} - \frac{M_x\vec{i} + M_y\vec{j}}{T_2} - \frac{M_z - M_0}{T_1}\vec{k} + \nabla D \nabla(\vec{M} - \chi_0 \vec{H}),$$

ktorá sa zvyčajne nazýva zovšeobecnenou Blochovou rovnicou. M_x, M_y a M_z sú zložky vektora $\vec{M}$ v pravouhlom súradnicovom systéme xyz, D je koeficient samodifúzie, T_1 je čas, ktorý charakterizuje relaxáciu vektora magnetizácie do rovnovážneho stavu $M_0 = \chi_0 H$ v dôsledku termického pohybu molekúl v látke. Čas T_1 sa obyčajne nazýva spin-mriežkový alebo longitudinálny relaxačný čas. T_2 je spin-spinový alebo transverzálny relaxačný čas, ktorý charakterizuje vzájomné pôsobenie medzi vyšetrovanými jadrovými spinmi. Posledný člen v rovnici [1] je vektor so zložkami $\nabla D \nabla(M_x - \chi_0 H_x)$ atď. a reprezentuje príspevok k časovej zmene vektora $\vec{M}$ v dôsledku samodifúzie. γ je gyromagnetický pomer vyšetrovaných atómových jadier. $\vec{i}, \vec{j}, \vec{k}$ sú jednotkové vektory v súradnicovom systéme xyz.

Veličiny T_1, T_2 a D závisia od druhu látky a ich znalosť dovoľuje robiť závery o štruktúre a molekulárnom pohybe vyšetrovanej látky. Teóriou javov, ktoré tieto veličiny reprezentujú, t. j. teóriou relaxačných procesov a samodifúziou sa zaoberať nebudeme, pretože by to presahovalo rámec tohto článku. Teoretický výklad týchto javov možno nájsť v prácach [8, 9, 10]. Obmedzíme sa iba na vyšetrenie možností merania týchto veličín metódou spinového echa.

Pri experimentálnom vyšetrovaní spinového echa sa vyšetrovaná vzorka látky vkladá do magnetického poľa, ktoré v zvolenom pravouhlom súradnicovom systéme má tieto zložky:

V smere osi z je to silné konštantné magnetické pole (rádove kilogauss), ktoré v objeme vyšetrovanej vzorky nie je ideálne homogénne, ale podľa nejakej rozdeľovacej funkcie $g(H_z)$ nadobúda v rôznych elementárnych objemoch vzorky rôzne hodnoty. Nech $g(H_z)$ má maximálnu hodnotu pre $H_z = H_0$, čo znamená, že maximálny počet elementárnych objemov vzorky sa nachádza v poli H_0.

V smere osi x a y sa na vzorku nakladá vysokofrekvenčné magnetické pole

$$(2)\qquad H_x = H_1 \cos \omega_0 t, \qquad H_y = -H_1 \sin \omega_0 t$$

s amplitúdou H_1 rovnou niekoľkým gaussom a frekvenciou $\omega_0 = \gamma H_0$, t. j. frekvenciou Larmorovej precesie vyšetrovaných atómových jadier v poli H_0. Vysokofrekvenčné pole sa na vzorku nakladá v tvare krátkych impulzov. Dĺžka impulzu sa volí oveľa menšia ako doba medzi impulzami a zároveň menšia ako relaxačné časy. Impulzné vysokofrekvenčné pole možno na vzorku nakladať podľa ľubovoľného časového plánu. Na konkrétne merania sa však najlepšie hodí dvojimpulzová metóda Hahnova [1], prípadne metóda Carrova–Purcellova [2]. Prvá metóda sa v literatúre obyčajne uvádza ako metóda A, druhá ako metóda B.

Vyšetrime chovanie sa vektora magnetizácie pri Hahnovej metóde. V rovnici (1) pre zjednodušenie úvah zanedbáme predbežne člen charakterizujúci samodifúziu (jeho vplyv vyšetríme na osobitnom mieste), takže rovnica (1) prejde v tvar

$$\frac{\partial \vec{M}}{\partial t} = \gamma \vec{M} \times \vec{H} - \frac{M_x \vec{i} + M_y \vec{j}}{T_2} - \frac{M_z - M_0}{T_1} \vec{k}. \tag{3}$$

Zavedieme nový súradnicový systém $x'y'z'$, otáčajúci sa okolo osi $z = z'$ s frekvenciou $\omega_0 = \gamma H_0$. Pri tejto transformácii súradníc z-ová zložka magnetizácie M_z zostáva nezmenená a zložky M_x a M_y sa transformujú na M_x' a M_y', ktoré s pôvodnými súvisia vzťahom

$$M_x + iM_y = (M_x' + iM_y') e^{-i\omega_0 t} \tag{4}$$

a rovnica (3) prejde v tvar

$$\frac{\partial \vec{M}'}{\partial t} = \gamma \vec{M}' \times \vec{H}_{ef} - \frac{M_x' \vec{i}' + M_y' \vec{j}'}{T_2} - \frac{M_z - M_0}{T_1} \vec{k}, \tag{5}$$

kde $\vec{i}', \vec{j}', \vec{k} = \vec{k}'$ sú jednotkové vektory v rotujúcom súradnicovom systéme a

$$\vec{H}_{ef} = \vec{i}' H_1 + \vec{k} \left(H_z - \frac{\omega_0}{\gamma} \right)$$

je efektívne magnetické pole. Zložka $H_z - \omega_0/\gamma$ udáva lokálne nehomogenity konštantného poľa.

Budeme vyšetrovať riešenie rovnice (5) pre dva prípady:

1. vzorka je pod vplyvom poľa H_z a vysokofrekvenčného poľa,
2. Vzorka je iba pod účinkom poľa H_z.

Predpokladajme, že vzorka je vložená do poľa H_z dosť dlhý čas, takže v systéme spinov nastala termická rovnováha. Výsledný vektor magnetizácie vzorky leží v smere osi z a má hodnotu M_0. Zložky M_x' a M_y' sú rovné nule. Naložme na vzorku prvý vysokofrekvenčný impulz. Ak predpokladáme, že doba trvania impulzu je dostatočne krátka, môžeme relaxačné procesy zanedbať a rovnica (5) prejde na tvar

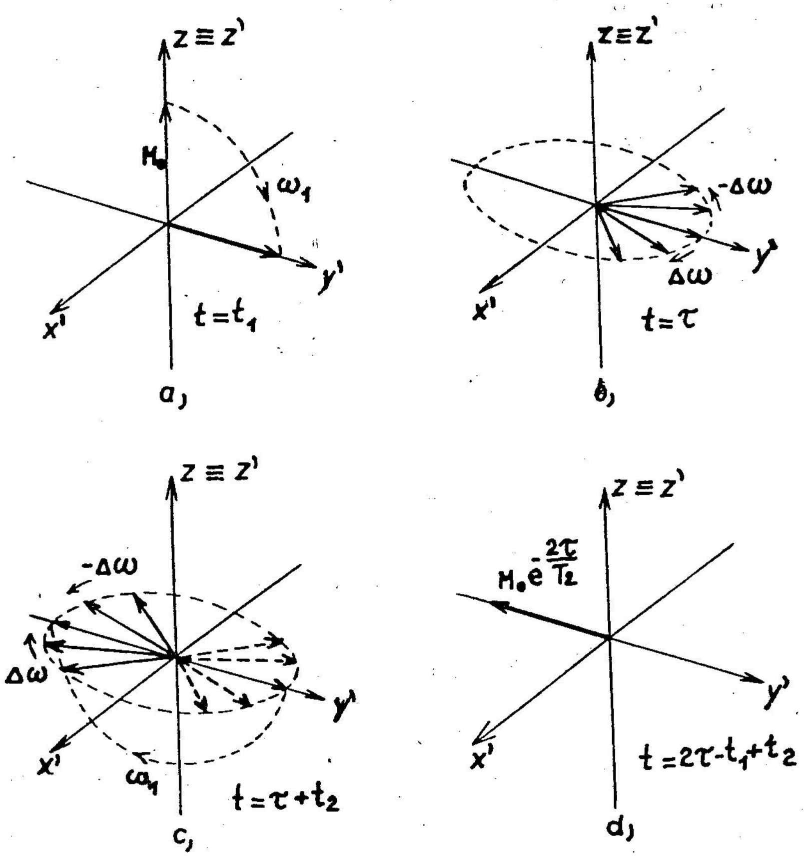
$$\frac{\partial \vec{M}'}{\partial t} = \gamma \vec{M}' \times \vec{H}_{ef}. \tag{6}$$

V prípade malých nehomogenít, t. j. ak v ľubovoľnom bode vzorky platí $|H_z - \omega_0/\gamma| \ll H_1$, rovnica (6) sa ešte zjednoduší a prejde v systém rovníc pre jednotlivé zložky vektora $\vec{M}'$

$$\frac{\partial M_x'}{\partial t} = 0; \qquad \frac{\partial M_y'}{\partial t} = \gamma H_1 M_z; \qquad \frac{\partial M_z}{\partial t} = -\gamma H_1 M_y'. \tag{7}$$

Riešením týchto rovníc vzhľadom na počiatočné podmienky $M_x' = M_y' = 0$; $M_z = M_0$ dostávame pre zložky vektora magnetizácie $\vec{M}'$ výrazy

$$M_x' = 0; \qquad M_y' = M_0 \sin \gamma H_1 t; \qquad M_z = M_0 \cos \gamma H_1 t. \tag{8}$$



Obr. 1.

Z (8) vidno, že v rotujúcom systéme počas trvania prvého impulzu vektor magnetizácie koná otáčavý pohyb okolo osi x' (v smere ktorej pôsobí pole H_1) s frekvenciou $\omega_1 = \gamma H_1$. (Obr. 1a.) Uhol otočenia $\varphi = \omega_1 t$ závisí od dĺžky pôsobiaceho vysokofrekvenčného impulzu. V metóde A sa dĺžka prvého impulzu volí tak, aby sa vektor $\vec{M}'$ otočil o uhol $\varphi = \pi/2$, čo vyžaduje, aby impulz mal dĺžku $t_1 = \pi/2\omega_1$. Ak položíme na začiatku prvého impulzu čas $t = 0$, potom v čase $t = t_1$ má vektor $\vec{M}'$ zložky

$$M'_x = 0; \quad M'_y = M_0; \quad M_z = 0. \tag{9}$$

Pohyb vektora $\vec{M}'$ po prvom impulze zodpovedá tomu prípadu, keď vzorka je iba pod účinkom poľa H_z. Doba medzi koncom prvého a začiatkom druhého impulzu je porovnateľná s relaxačnými časmi, čo znamená, že v rovnici (5) relaxačné procesy už nemôžeme zanedbať. Pohyb vektora $\vec{M}'$ v čase medzi prvým a druhým impulzom bude teda opísaný rovnicou

$$\frac{\partial \vec{M}'}{\partial t} = \gamma \vec{M}' \times \vec{k}\left(H_z - \frac{\omega_0}{\gamma}\right) - \frac{M'_x\vec{i}' + M'_y\vec{j}'}{T_2} - \frac{M_z - M_0}{T_1}\vec{k}, \tag{10}$$

s počiatočnými podmienkami (9). Rozpísaním (10) do zložiek dostávame systém rovníc

$$\begin{aligned} \frac{\partial M'_x}{\partial t} &= \Delta\omega M'_y - \frac{M'_x}{T_2}, \\ \frac{\partial M'_y}{\partial t} &= -\Delta\omega M'_x - \frac{M'_y}{T_2}, \\ \frac{\partial M_z}{\partial t} &= -\frac{M_z - M_0}{T_1}, \end{aligned} \tag{11}$$

kde $\Delta\omega = (\gamma H_z - \omega_0)$ je funkciou polohy v objeme vzorky. Riešením rovníc (11) dostávame pre zložky vektora $\vec{M}'$ výrazy $(t \geqslant t_1)$

$$\begin{aligned} M'_x &= M_0\,\mathrm{e}^{-(t-t_1)/T_2}\sin\Delta\omega(t - t_1), \\ M'_y &= M_0\,\mathrm{e}^{-(t-t_1)/T_2}\cos\Delta\omega(t - t_1), \\ M_z &= M_0(1 - \mathrm{e}^{-(t_1-t)/T_1}). \end{aligned} \tag{12}$$

Ako zo vzťahov (12) vidno, zložky M'_x a M'_y závisia nielen od času, ale aj od $\Delta\omega = \gamma(H_z - H_0)$, teda od hodnoty konštantného poľa H_z. Pretože však pole H_z v objeme vzorky je dané rozdeľovacou funkciou $g(H_z)$, bude tejto funkcii v objeme vzorky prislúchať celé spektrum priečnych zložiek $M'_x(\Delta\omega)$ a $M'_y(\Delta\omega)$. K tomu, aby sme dostali úhrnné zložky $\overline{M'_x}$ a $\overline{M'_y}$, musíme sčítať $M'_x(\Delta\omega)$ a $M'_y(\Delta\omega)$ pre všetky $\Delta\omega$, t. j.

$$\overline{M'_x} = \int_{-\infty}^{\infty} M'_x(\Delta\omega)\, g(H_z)\, \mathrm{d}(\Delta\omega); \qquad \overline{M'_y} = \int_{-\infty}^{\infty} M'_y(\Delta\omega)\, g(H_z)\, \mathrm{d}(\Delta\omega); \tag{13}$$

pritom predpokladáme, že funkcia $g(H_z)$ je normovaná k jedničke, teda

$$\int_{-\infty}^{\infty} g(H_z)\, \mathrm{d}(\Delta\omega) = \int_{-\infty}^{\infty} g(H_z)\, \mathrm{d}(\gamma H_z) = 1.$$

Zo vzťahov (12) ďalej vidno, že zložky $M'_x(\Delta\omega)$ a $M'_y(\Delta\omega)$ sa otáčajú v rovine $x'y'$ v rôznych smeroch a s rôznou uhlovou rýchlosťou podľa hodnoty a znamienka $\Delta\omega$.

Vektor celkovej magnetizácie vzorky, preklopený prvým impulzom do smeru osi y', začne sa teda v rovine $x'y'$ vyjárovite rozpadať. Stav jednotlivých zložiek „vejára", prisluchajúcich rôznym $\Delta\omega$ po určitom čase $t = \tau > t_1$, je znázornený na obr. 1b.

Zložky $M'_x(\Delta\omega)$ a $M'_y(\Delta\omega)$ priečne vzhľadom na smer poľa H_z ubývajú na amplitúde s charakteristickým časom T_2. Zložka M_z celkovej magnetizácie vzorky, pozdĺžne poľu H_z rastie s charakteristickým časom T_1. Preto sa čas T_2 nazýva aj transverzálnym a čas T_1 longitudinálnym relaxačným časom.

Precesia vejárovite sa rozpadajúceho vektora celkovej magnetizácie po prvom impulze sa nazýva voľná larmorovská precesia a môže byť rádiotechnickými metódami pozorovaná ako vysokofrekvenčné napätie indukované v cievke, ktorej os leží v rovine xy pevného súradnicového systému. Aby sme určili tvar obálky signálu voľnej precesie, musíme sčítať zložky $M_x(\Delta\omega)$ a $M_y(\Delta\omega)$ cez všetky $\Delta\omega$. K tomu však musíme poznať rozdeľovaciu funkciu $g(H_z)$ v objeme vzorky. Rozdeľovacia funkcia $g(H_z)$ môže byť obecne veľmi zložitá a závisí tak od použitého magnetu, ako aj od druhu a tvaru vzorky. Pre náš výpočet použijeme ako rozdeľovaciu funkciu Gaussovu rozptylovú funkciu

$$g(H_z) = \frac{T_2^*}{\sqrt{2\pi}}\, \mathrm{e}^{-\frac{1}{2}\gamma^2(H_z - H_0)^2 T_2^{*2}}, \tag{14}$$

pritom $1/T_2^* = \sqrt{\overline{(\Delta\omega)^2}}$ je stredná kvadratická odchýlka frekvencie larmorovskej precesie v objeme vzorky. Zložky celkovej magnetizácie $\overline{M'_x}$ a $\overline{M'_y}$ dostaneme dosadením (12) a (14) do (13)

$$\overline{M'_x} = M_0\,\mathrm{e}^{-(t-t_1)/T_2}\int_{-\infty}^{\infty}\mathrm{e}^{-\frac{1}{2}(\Delta\omega T_2^*)^2}\sin\Delta\omega(t - t_1)\,\mathrm{d}(\Delta\omega) = 0, \tag{15}$$

$$\overline{M'_y} = M_0\,\mathrm{e}^{-(t-t_1)/T_2}\int_{-\infty}^{\infty}\mathrm{e}^{-\frac{1}{2}(\Delta\omega T_2^*)^2}\cos\Delta\omega(t - t_1)\,\mathrm{d}(\Delta\omega) = M_0\,\mathrm{e}^{-(t-t_1)/T_2 - (t-t_1)^2/2T_2^{*2}}$$

Vysokofrekvenčné napätie indukované v cievke je úmerné absolútnej hodnote priečnej zložky vektora celkovej magnetizácie $|M_\perp| = \sqrt{\overline{M'_x}^2 + \overline{M'_y}^2}$. Pretože $\overline{M'_x} = 0$, je $M_\perp = \overline{M'_y}$, takže tvar vysokofrekvenčného signálu od voľnej precesie je daný tvarom $\overline{M'_y}$. Zložka M_z sa na vytváraní signálu voľnej precesie nezúčastňuje. Ako zo vzorca (16) vidno, je priebeh priečnej zložky vektora magnetizácie vo veľkej miere závislý od T_2^*, a teda od nehomogenity poľa. Pre $T_2^* \gg T_2$ je závislosť voľnej precesie podmienená najmä časom T_2, v prípade opačnom $T_2^* \ll T_2$ tvar signálu voľnej precesie závisí najmä od nehomogenity poľa.

V čase $t = \tau(t_1 < \tau < T_1, T_2)$ naložme na vyšetrovanú vzorku druhý vysokofrekvenčný impulz. Vzhľadom na to, že vektor magnetizácie sa v časovom intervale medzi impulzami v rovine $x'y'$ vejárovite rozpadol, budeme sledovať pohyb $M'_x(\Delta\omega)$ a $M'_y(\Delta\omega)$ pre určité $\Delta\omega$. Ak predpokladáme, že druhý impulz je dostatočne krátky, budú zložky vektora $\vec{M}'$ opísané rovnicami (8). Počiatočné podmienky sú dané hodnotami M'_x, M'_y, M'_z z (12) pre čas $t = \tau$. Riešenie rovníc (8) za uvedených počiatočných podmienok je

$$M_x'(\Delta\omega) = M_0\, e^{-(\tau-t_1)/T_2} \sin \Delta\omega\,(\tau - t_1),$$

$$(16)\qquad \begin{aligned} M_y'(\Delta\omega) &= M_0[e^{-(\tau-t_1)/T_2} \cos \Delta\omega(\tau - t_1) \cos \gamma H_1(t - \tau) + \\ &\quad + (1 - e^{(t_1-\tau)/T_1}) \sin \gamma H_1(t - \tau)], \\ M_z &= -M_0[e^{(t_1-\tau)/T_2} \cos \Delta\omega(\tau - t_1) \sin \gamma H_1(t - \tau) - \\ &\quad - (1 - e^{(t_1-\tau)/T_1}) \cos \Delta\omega(t - \tau)]. \end{aligned}$$

Toto riešenie ukazuje, že celý systém uvažovaných vektorov sa otáča okolo osi x' s uhlovou rýchlosťou $\omega_1 = \gamma H_1$. Dĺžka druhého impulzu t_2 sa volí tak, aby sa „vejár" otočil okolo osi x' o uhol $\varphi = \pi$, teda $t_2 = \pi/\omega_1$. Ku koncu druhého impulzu sú zložky M_x', M_y', M_z dané vzťahmi

$$(17)\qquad \begin{aligned} M_x'(\Delta\omega)\, \tau + t_2) &= M_0\, e^{-(\tau-t_1)/T_2} \sin \Delta\omega(\tau - t_1), \\ M_y'(\Delta\omega, \tau + t_2) &= -M_0\, e^{-(\tau-t_1)/T_2} \cos \Delta\omega(\tau - t_1), \\ M_z(\tau + t_2) &= -M_0(1 - e^{(t_1-\tau)/T_1}). \end{aligned}$$

Situácia v orientácii vektora magnetizácie po skončení druhého impulzu je na obr. 1c.

Po skončení druhého vysokofrekvenčného impulzu sa pohyb vektora deje iba pod účinkom konštantného poľa. Tento pohyb je znovu opísaný rovnicami (11), teraz však s počiatočnými podmienkami (17). Príslušné riešenia

$$(18)\qquad \begin{aligned} M_x' &= -M_0\, e^{(-t+t_1-t_2)/T_2} \sin \Delta\omega(t - 2\tau + t_1 - t_2), \\ M_y' &= -M_0\, e^{(-t+t_1-t_2)/T_1} \cos \Delta\omega(t - 2\tau + t_1 - t_2), \\ M_z &= M_0(1 + e^{(-t+\tau_1+t_2)/T_1} - 2e^{(-t+\tau+t_2)/T_1}), \end{aligned}$$

ukazujú, že „vejár" daný zložkami $M_x'(\Delta\omega)$ a $M_y'(\Delta\omega)$ v rovine $x'y'$ sa po preklopení druhým impulzom bude zbiehať. (Obr. 1c). Tvar amplitúdy vysokofrekvenčného napätia indukovaného v cievke dostaneme sčítaním $M_x'(\Delta\omega)$ a $M_y'(\Delta\omega)$ cez všetky $\Delta\omega$ a dosadením $\overline{M_x'}$ a $\overline{M_y'}$ do výrazu pre $|M_\perp'|$. Výpočet podobný ako v (15) dáva pre hodnoty $\overline{M_x'}$ a $\overline{M_y'}$ výrazy

$$(19)\qquad \begin{aligned} \overline{M_x'} &= 0; \\ \overline{M_y'} &= -M_0\, e^{(-t+t_2-t_1)/T_2-(t-2\tau-t_1+t_2)^2/2T_2^{*2}}, \end{aligned}$$

a teda $|M_\perp'| = |\overline{M_y'}|$. Signál pozorovaný po druhom impulze, sledujúci priebeh M_y' má maximum v čase $t = 2\tau - t_1 + t_2$ (obr. 1d), dané výrazom

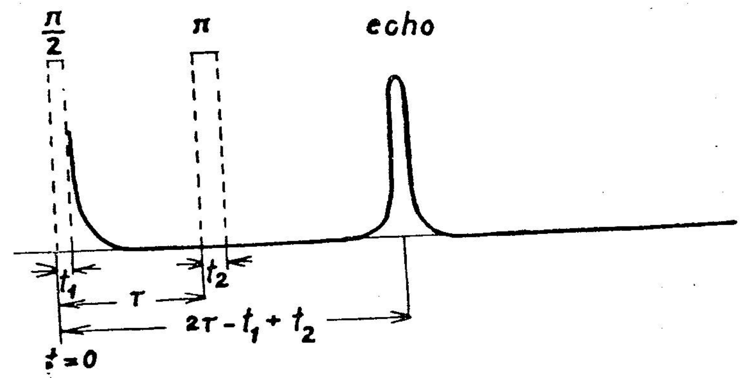
$$(20)\qquad |M_\perp| = M_0\, e^{-2\tau/T_2}.$$

Tento signál sa nazýva „spinové echo". Úhrnný časový priebeh $|M_\perp'|$ je znázornený na obr. 2 (čiarkovane sú zakreslené impulzy).

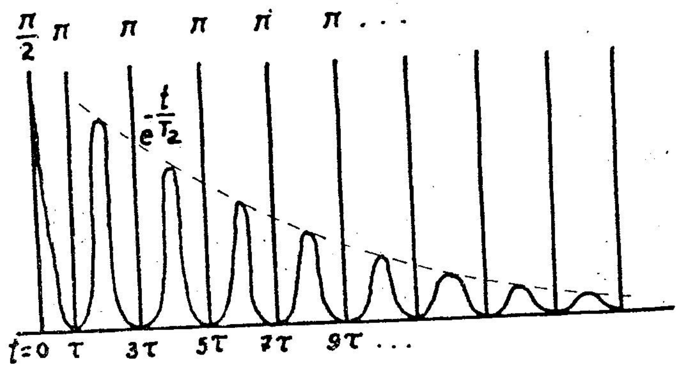
Carrova – Purcellova metóda sa od Hahnovej líši tým, že po prvom „90 stupňovom" impulze nasleduje nie jeden, ale séria „180 stupňových" impulzov v rovnakej vzdialenosti od seba. Medzi jednotlivými impulzami vznikajú echá, ktorých amplitúda

exponenciálne klesá s charakterizujúcim časom T_2. Tento prípad je na obr. 3. Ak impulzy pôsobia v časoch $0, \tau, 3\tau, 5\tau, \ldots$, potom spinové echá vznikajú v časoch $2\tau, 4\tau, 6\tau, 8\tau, \ldots$ a ich amplitúdy sú $M_0\, e^{-2\tau/T_2}$, $M_0\, e^{-4\tau/T_2}, \ldots$

Vyšetríme ešte vplyv samodifúzie na časový priebeh amplitúdy echa. Pretože



Obr. 2.



Obr. 3.

na tvorení echa sa bezprostredne podieľajú iba zložky M_x a M_y, budeme sa v ďalšom zaoberať iba ich priebehom. Z rovnice (1) pre tieto zložky máme

$$(21)\qquad \begin{aligned} \frac{\partial M_x}{\partial t} &= \gamma(\vec{M} \times \vec{H})_x - \frac{M_x}{T_2} + D\nabla^2(M_x - M_{0x}), \\ \frac{\partial M_y}{\partial t} &= \gamma(\vec{M} \times \vec{H})_y - \frac{M_y}{T_2} + D\nabla^2(M_y - M_{0y}). \end{aligned}$$

Predpokladáme konštantné magnetické pole v smere osi z, a teda môžeme položiť $M_{0x} = M_{0y} = 0$, $M_{0z} = M_0$. Pre zložité závislosti konštantného poľa v objeme vzorky je riešenie rovníc (21) veľmi ťažké. Doteraz sa vyšetroval prípad, ak zložky konštantného magnetického poľa H_{xk}, H_{yk}, H_{zk} sú lineárnymi funkciami súradníc [7]

$$H_{xk} = \frac{1}{2} Gx; \qquad H_{yk} = \frac{1}{2} Gy; \qquad H_{zk} = H_0 + Gz;$$

kde G = const. je gradient magnetického poľa. Vynásobením druhej rovnice z [21] imaginárnou jednotkou a sčítaním s prvou rovnicou dostávame rovnicu

$$\frac{\partial M_\perp}{\partial t} = \mathrm{i}(\gamma Gz - \omega_0) M_\perp - \frac{M_\perp}{T_2} + D\nabla^2 M_\perp - \frac{1}{2} \mathrm{i}\gamma G(x + \mathrm{i}y) M_z, \tag{22}$$

pritom $M_\perp = M_x + \mathrm{i}M_y$.
Riešenie rovnice (22) hľadajme v tvare

$$M_\perp = \varphi\, \mathrm{e}^{-\mathrm{i}\omega_0 t - t/T_2}. \tag{23}$$

Dosadením (23) do (22) dostávame rovnicu pre φ v tvare

$$\frac{\partial \varphi}{\partial t} = -\mathrm{i}\gamma Gz\varphi - \frac{1}{2} \mathrm{i}\gamma G(x + \mathrm{i}y) M_z \mathrm{e}^{\mathrm{i}\omega_0 t + t/T_2} + D\nabla^2 \varphi. \tag{24}$$

Druhý člen na pravej strane rovnice (24) je rýchlo oscilujúcou funkciou, prispievajúcou k hodnote φ veličinou rádu $M_0 G(x + \mathrm{i}y)/H_0$, takže ho môžeme zanedbať. Rovnica (24) prejde teda do tvaru

$$\frac{\partial \varphi}{\partial t} = -\mathrm{i}\gamma Gz\varphi + D\nabla^2 \varphi, \tag{25}$$

čo je difúzna rovnica pre funkciu φ. Funkcia φ v tomto prípade udáva amplitúdu výsledného vektora magnetizácie bez vplyvu relaxácií. Za predpokladu, že samodifúzia je zanedbateľná, φ koná otáčavý pohyb v rovine $x'y's$ frekvenciou γGz. (Treba si uvedomiť, že γGz je vlastne predtým uvažované $\Delta\omega$.) V dôsledku vzájomného premiestňovania atómových jadier pri samodifúzii bude sa amplitúda φ s časom zmenšovať nezávisle od súradníc v každom bode vzorky; pritom jej závislosť od nehomogenity poľa bude daná rovnicou typu (25) bez difúzneho člena. Po „90 stupňovom" impulze budeme teda riešenie rovnice (25) hľadať v tvare

$$\varphi = M_0 A(t)\, \mathrm{e}^{-\mathrm{i}\gamma Gzt}. \tag{26}$$

Zmena φ v dôsledku samodifúzie je daná faktorom $A(t)$ a jeho tvar teraz vyšetríme.

Predpokladajme, že po prvom impulze je na vzorku naložená séria impulzov podľa metódy B. Fáza funkcie φ je po každom párnom „180 stupňovom" impulze $+\gamma Gz\tau$ a po každom nepárnom impulze $\pi + \gamma Gz\tau$. V časovom intervale 2τ po n-tom „180 stupňovom" impulze, pre n párne

$$\varphi = M_0 A(t)\, \mathrm{e}^{-\mathrm{i}\gamma Gz(t - 2n\tau)} \tag{27}$$

a pre n nepárne

$$\varphi = M_0 A(t)\, \mathrm{e}^{\mathrm{i}\pi - \mathrm{i}\gamma Gz(t - 2n\tau)}.$$

Dosadením (27) alebo (27') do (25) dostávame rovnicu pre A

$$\frac{\mathrm{d}A}{\mathrm{d}t} = -AD\gamma^2 G^2 (t - 2n\tau) \tag{28}$$

a jej integráciou od $(2n - 1)\tau$ do $(2n + 1)\tau$ máme

$$A[(2n + 1)\tau] = A[(2n - 1)\tau]\, \mathrm{e}^{-\frac{2}{3} D\gamma^2 G^2 \tau^3},$$

odkiaľ indukciou dostávame

$$A[(2n + 1)\tau] = A(\tau)\, \mathrm{e}^{-\frac{2}{3} D\gamma^2 G^2 \tau^3 n}. \tag{28'}$$

Integráciou rovnice (28) od $2n\tau$ do $(2n + 1)\tau$ dostaneme podobne

$$A(2n\tau) = A[(2n + 1)\tau]\, \mathrm{e}^{\frac{1}{3} D\gamma^2 G^2 \tau^3} = A(\tau)\, \mathrm{e}^{-\frac{1}{3} D\gamma^2 G^2 (2n - 1)\tau^3}. \tag{28''}$$

Pre $n = 0$ máme z (28'')

$$A(0) = A(\tau)\, \mathrm{e}^{\frac{1}{3} D^2 \gamma G^2 \tau^3}. \tag{29}$$

a konečne z rovníc (28), (28') a (28'')

$$A(2n\tau) = A(0)\, \mathrm{e}^{-\frac{2}{3} D\gamma^2 G^2 \tau^3 n} = \mathrm{e}^{-\frac{2}{3} D\gamma^2 G^2 \tau^3 n} \tag{30}$$

vzhľadom na to, že $A(0) = 1$. Zoslabenie n-tého echa, vzniknutého v čase $t = 2n\tau$, je dané faktorom

$$\mathrm{e}^{-\frac{2}{3} D\gamma^2 G^2 \tau^3 n} = \mathrm{e}^{-\frac{1}{3} D\gamma^2 G^2 \tau^2 t}.$$

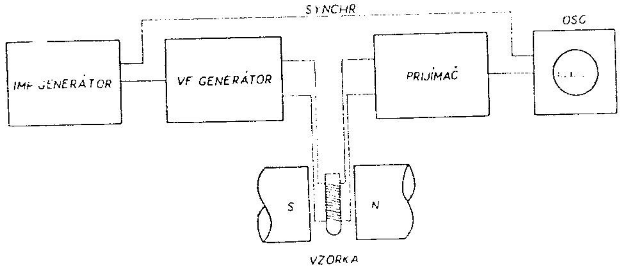
To je exponenciálny priebeh s charakteristickým časom $T^+ = \frac{1}{3}(D\gamma^2 G^2 \tau^2)^{-1}$, ktorého veľkosť možno experimentálne ovplyvniť voľbou vzdialenosti 2τ medzi impulzami. V metóde A na vzorku nakladáme jeden „180 stupňový" impulz ($n = 1$) a teda echo po ňom vznikajúce je v dôsledku samodifúzie menšie o faktor $\mathrm{e}^{\frac{2}{3} D\gamma^2 G^2 \tau^3}$. Tvar obálky ech pri zmene τ je neexponenciálny a silne závisí od samodifúzie. Metóda A sa teda nehodí na meranie relaxačných časov T_2 u takých látok, kde vplyv samodifúzie nemožno zanedbať.

3. EXPERIMENTÁLNE ZARIADENIE

Bloková schéma postavenej aparatúry je na obr. 4 a principiálne je prebraná z literatúry [9]. Skladá sa z týchto blokov: 1. generátor pravouhlých impulzov, 2. vysokofrekvenčný kľúčovaný generátor, 3. vysokofrekvenčný prijímač, 4. impulzný osciloskop, 5. elektromagnet, 6. napájacie zdroje.

Generátor pravouhlých impulzov dáva dvojice impulzov pre metódu A alebo série impulzov pre metódu B. Dĺžku impulzov možno meniť v rozsahu 10 µsec – 0,01 sec tak, aby bola splnená podmienka pre 90 stupňové, prípadne 180 stupňové otočenie vektora magnetizácie. Vzdialenosť medzi impulzami sa dá meniť v rozsahu od 7 µsec do 0,4 sec, vzdialenosť medzi sériami impulzov je meniteľná v rozsahu od

0,1 µsec do 0,3 sec. S prídavnými kapacitami k riadiacemu multivibrátoru impulzného generátora možno časové intervaly medzi sériami impulzov predĺžiť až do ca 20 sec, podľa dĺžky relaxačných časov vyšetrovanej látky. Jednotlivé impulzy možno ľubovoľne kombinovať. Z impulzného generátora sú odvodené aj synchronizačné impulzy, ktoré spúšťajú časovú základňu osciloskopu. Časovú základňu pri metóde A možno synchronizovať s ľubovoľným z impulzov, pri metóde B samozrejme iba s „90 stup-



Obr. 4.

ňovým". Amplitúda výstupných impulzov z impulzného generátora je 10 V. Tieto impulzy spúšťajú protitaktný vysokofrekvenčný generátor laditeľný v rozsahu frekvencií 13 – 17 MHz. Činnosť tohto generátora je riadená pomocou elektrónky zatvorenej vysokým záporným predpätím. Ak na mriežku tejto elektrónky privedieme kladný impulz, väčší ako je zatváracie napätie, elektrónka sa otvorí a generátor nakmitne. Cievka generátora je umiestená v konštantnom magnetickom poli osou kolmo na jeho smer. Do tejto cievky sa vkladá vyšetrovaná vzorka látky. Maximálny objem vzorky je 0,6 cm^3.

Vysokofrekvenčné pole, vznikajúce v cievke v čase, keď generátor kmitá, je lineárne polarizované. Je však známe, že lineárne polarizované kmitanie možno rozložiť na dve cirkulárne polarizované kmitania s rovnakou frekvenciou, avšak s opačným zmyslom otáčania a s polovičnou amplitúdou. Zložka súhlasná s precesiou vektora jadrovej magnetizácie spôsobuje vytváranie echa, zložka s opačným zmyslom otáčania na vzorku prakticky nevplýva, pretože sa frekvenčne od prvej líši o $2\omega_0$. Na cievke generátora je súosovo navinutá cievka prijímača.

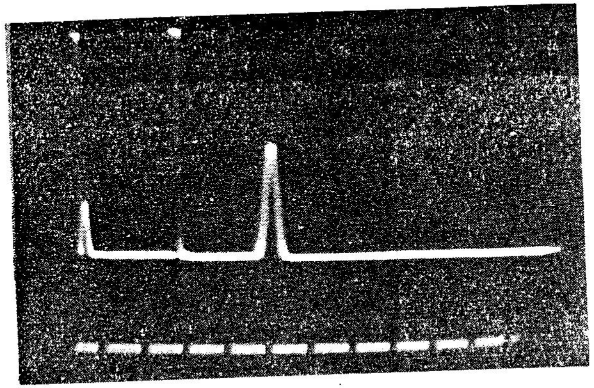
Prijímač je superheterodynného typu s medzifrekvenciou 10,3 MHz. Šírka pásma priepustnosti prijímača je 0,3 MHz, teda dosť veľká kvôli minimálnemu skresleniu signálov. Citlivosť prijímača pre pomer signál/šum = 1 je rádu 1 µV. Pre zlepšenie pomeru signálu k šumu je vysokofrekvenčné zosilnenie v prijímači urobené kaskádovým zapojením. Zisk prijímača možno riadiť dvoma spôsobmi – v medzifrekvenčnom zosilňovači zmenou predpätia predposlednej elektrónky a po detekcii na vstupe nízkofrekvenčného zosilňovača potenciometrom. U prijímača je dôležité, aby po relatívne silnom vysokofrekvenčnom impulze bola jeho mŕtva doba čo najkratšia. Z toho dôvodu pri konštrukcii bolo nutné vyhnúť sa veľkým časovým konštantám

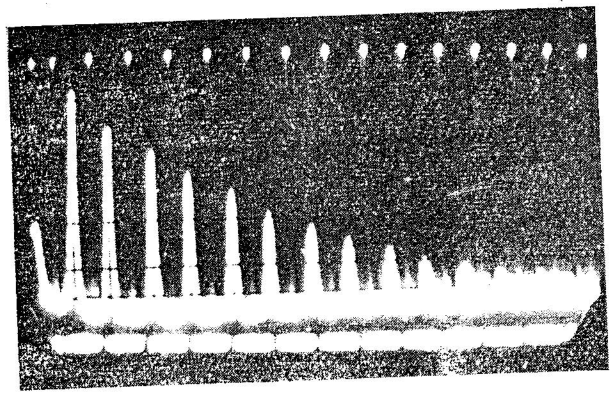
v mriežkových obvodoch elektrónok. Mŕtva doba nášho prijímača nepresahuje 5 µsec. Nízkofrekvenčne zosilnený signál sa privádza na vstup impulzného osciloskopu, ktorého časová základňa sa spúšťa niektorým zo synchronizačných impulzov.

Aparatúra sa napája zo stabilizovaných zdrojov napätia špeciálne zhotovených pre tento účel.

Magnetické pole vytvára elektromagnet s priemerom pólových nástavcov 10 cm a s nastaviteľnou vzdialenosťou medzi nimi (pre náš prípad 3 cm). Potrebné intenzity poľa sú dané vzťahom $H_0 = \omega_0/\gamma = 2\pi f_0/\gamma$, kde f_0 je frekvencia vysokofrekvenčného generátora. Frekvenčnému rozsahu nášho generátora – napr. pre protóny (γ = = 2,6751 . 10^4 sec^{-1} gauss^{-1}) zodpovedá rozsah intenzít magnetického poľa asi od 3050 gaussov do 3990 gaussov. Elektromagnet je napájaný z NiFe batérie o napätí 70 V.

Typické priebehy spinových ech a voľnej precesie pozorované na protónoch vo vodnom roztoku $CuSO_4$ sú na obr. 5 (metóda A) a obr. 6 (metóda B).


Obr. 5. Spinové echo (metóda A) z 0,05 mol/l vodného roztoku $CuSO_4$. Časové značky 2 msec.


Obr. 6. Séria ech (metóda B) z 0,05 mol/l vodného roztoku $CuSO_4$. Časové značky 2 msec.

a) *Meranie relaxačných časov*

Metóda spinového echa dovoľuje pomerne ľahko merať tak trensverzálny (T_2), ako aj longitudinálny (T_1) relaxačný čas. Na meranie T_2 možno použiť buď metódu A, alebo metódu B. V metóde A pre meranie T_2 sa využíva skutočnosť, že maximum echa je úmerné veličine

$$e^{-\left(\frac{2\tau}{T_2} + \frac{2}{3}\gamma^2 G^2 D\tau^3\right)},$$

kde τ je časový interval medzi impulzami. Signál pozorovaný na obrazovke osciloskopu je daný vzťahom

$$a(\tau) = a_0 \, e^{-\left(\frac{2\tau}{T_2} + \frac{2}{3}\gamma^2 G^2 D\tau^3\right)}, \tag{31}$$

kde $a(\tau)$ je amplitúda pozorovaného signálu v čase τ a a_0 je extrapolovaná amplitúda pre $\tau = 0$. V ďalšom pri určení T_2 možno postupovať dvoma spôsobmi:

1. V prípade, že samodifúzia veľmi málo ovplyvňuje priebeh závislosti (31), t. j. keď $\tau/T_2 \gg \frac{1}{3}\gamma^2 G^2 D\tau^3$, určíme T_2 tak, že zmeriame $a(\tau_1)$ a $a(\tau_2)$ pre dva rôzne časy τ_1 a τ_2 na obrazovke osciloskopu a z rovnice (31) dostaneme pre T_2 výraz

$$T_2 = \frac{2(\tau_2 - \tau_1)}{\ln \dfrac{a(\tau_1)}{a(\tau_2)}}. \tag{32}$$

2. V prípade, keď vplyv samodifúzie nemožno zanedbať, t. j. keď $\tau/T_2 \approx \frac{1}{3}\gamma^2 G^2 D\tau^3$, možno z rovnice (31) elementárnymi úpravami dôjsť k výrazu

$$\frac{\ln \dfrac{a(\tau)}{a(\tau_0)}}{2(\tau - \tau_0)} = \frac{1}{T_2} + \frac{1}{3} D\gamma^2 G^2 \frac{(\tau^3 - \tau_0^3)}{(\tau - \tau_0)}, \tag{33}$$

kde $a(\tau_0)$ je amplitúda echa pre nejaký pevne zvolený čas τ_0. Zmeraním niekoľkých amplitúd pre rôzne časy τ možno vyniesť závislosť

$$\frac{\ln \dfrac{a(\tau)}{a(\tau_0)}}{2(\tau - \tau_0)} = f\left(\frac{\tau^3 - \tau_0^3}{\tau - \tau_0}\right)$$

danú vzťahom (33). Táto závislosť je priamka, pretínajúca os poradníc v bode $1/T_2$. Jej smernica je $\frac{1}{3}\gamma^2 G^2 D$.

Na meranie T_2 je však výhodnejšia metóda B. Pri tejto metóde amplitúdy jednotlivých ech klesajú podľa exponenciálnej závislosti

$$e^{-\left(\frac{1}{T^2} - \frac{1}{3} D\gamma^2 G^2 \tau^2\right)t} \tag{35}$$

s charakteristickým časom $T_2^{\bullet}$, pre ktorý platí

$$\frac{1}{T_2^{\bullet}} = \frac{1}{T_2} + \frac{1}{3}\gamma^2 G^2 D\tau^2. \tag{36}$$

Vplyv samodifúzie je v tomto prípade oveľa menší ako v metóde A a ak volíme τ dostatočne malé, možno druhý člen vo vzťahu (36) pre $T_2^{\bullet}$ zanedbať, takže obálka série ech je daná relaxačným časom T_2.

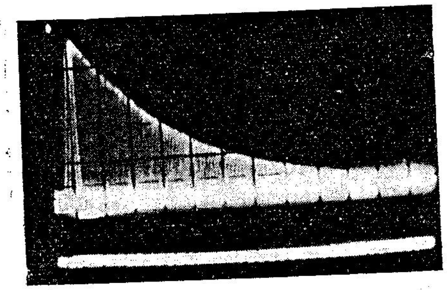
Na meranie longitudinálneho relaxačného času T_1 je najvýhodnejšia metóda, ktorú opísali Carr a Purcell [2]. Na vzorku sa nakladajú dva impulzy, prvý „180 stupňový" a druhý „90 stupňový". Prvý impulz otočí vektor magnetizácie do záporného smeru osi z. Po prvom impulze nenastáva voľná precesia, pretože zložky M_x' a M_y' sú rovné nule. Prvým impulzom preklopený vektor magnetizácie v dôsledku spin-mriežkového pôsobenia sa bude vracať do pôvodného smeru s charakteristickým časom T_1. Jeho z-ová zložka bude sa najprv zo záporných hodnôt blížiť k nule a potom začne vzrastať k pôvodnej hodnote M_0. Priebeh zložky M_z po prvom impulze dostaneme riešením poslednej rovnice zo systému (11) s počiatočnou podmienkou $M_z = -M_0$,

$$M_z = M_0(1 - 2e^{-t/T_1}). \tag{37}$$

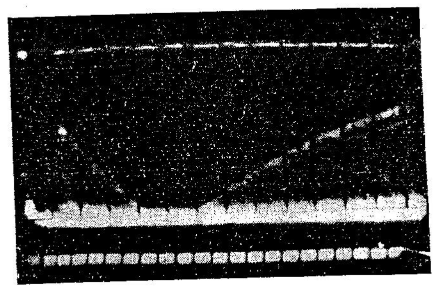
Druhý vysokofrekvenčný impulz otočí vektor magnetizácie do roviny xy. Po druhom impulze vzniká signál voľnej precesie, ktorého amplitúda bezprostredne po druhom impulze závisí od hodnoty M_z pred druhým impulzom. Existuje taký čas t_0, pre ktorý $M_z = 0$. Ak v tomto čase naložíme druhý impulz, voľnú precesiu po druhom impulze nepozorujeme. T_1 vypočítame zo vzťahu

$$T_1 = \frac{t_0}{\ln 2}. \tag{38}$$

Priebeh amplitúdy spinového echa od dĺžky časového intervalu τ pre 0,05 mol/l vodný roztok $CuSO_4$ je znázornený na obr. 7. Závislosť amplitúdy voľnej precesie od vzdialenosti impulzov pri Carrovej–Purcellovej metóde merania T_1 pre ten istý roztok je na obr. 8 (T_1 = 20 msec, T_2 = 15 msec).



Obr. 7. (Priebeh získaný trvalou expozíciou pri pomalom pohybe druhého impulzu.)

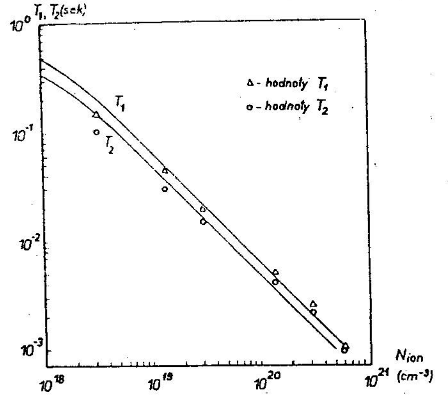


Obr. 8. (Priebeh získaný trvalou expozíciou pri pomalom pohybe druhého impulzu.)

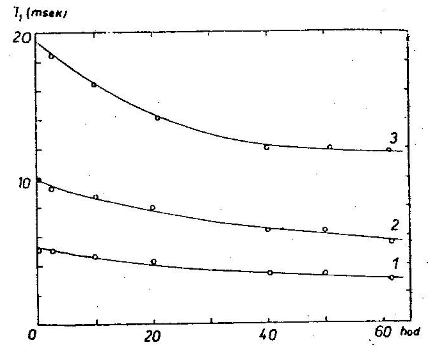
b) *Experimentálne výsledky*

Na postavenom spin-echo spektrometri sme merali relaxačné časy vodných roztokov niektorých paramagnetických solí. Pri týchto meraniach sme si predovšetkým kládli za cieľ preveriť vlastnosti postavenej aparatúry porovnaním dosiahnutých výsledkov s výsledkami, ktoré sú známe z iných pracovísk.

Na obr. 9 su grafické závislosti relaxačných časov T_1 a T_2 od koncentrácie $CuSO_4$



Obr. 9.



Obr. 10. 1 — mol/l vodný roztok $K_3Cr(SCN)_6$, 2 — 0,5 mol/l vodný roztok $K_3Cr(SCN)_6$, 3 — 0,1 mol/l vodný roztok $K_3Cr(SCN)_6$.

vo vode. Plnou čiarou sú vyznačené závislosti namerané Pfeiferom a i. [11], naše merania su na grafe vyznačené trojuholníkmi, príp. krúžkami. Závislosti sa snímali pri teplote 23 °C. T_2 sa meralo tak metódou A, ako aj metódou B.

Relaxačný čas T_1 sme merali aj na vodnom roztoku komplexu $K_3Cr(SCN)_6$. V tomto roztoku v dôsledku hydratácie komplexných iónov dochádza k zmene relaxačného času T_1. Časová závislosť T_1 meraná v priebehu asi 60 hodín pre tri rôzne koncentrácie roztoku (1 mol/l, 0,5 mol/l, 0,1 mol/l) je na obr. 10. Meranie sa robilo pri teplote 18 °C.

Postavená aparatúra dovoľuje merať relaxačné časy T_1 a T_2 v rozsahu $5 \cdot 10^{-4}$ sec do 10^{-1} sec s chybou menšou ako 10%. Pri meraní dlhších relaxačných časov T_2 metódou B sa už silne prejavuje vplyv nestability dĺžky impulzov, takže merania sú nepresné. Odstrániť tento nedostatok umožňuje úprava na vysokofrekvenčnom generátore navrhnutá Meiboomom a Gillom [12], ktorá vylučuje vplyv nestability dĺžky impulzov na priebeh série ech.

Záverom ďakujeme prom. chem. V. Holbovi, odb. asistentovi na Katedre anorganickej a fyzikálnej chémie PFUK za láskavé poskytnutie vzoriek vyšetrovaných látok.

LITERATÚRA

[1] Hahn E. L., Phys. Rev. *80* (1950), 580.
[2] Carr H. Y., Purcell E. M., Phys. Rev. *94* (1954), 630.
[3] Hahn E. L., Maxwell D. E., Phys. Rev. *88* (1952), 1070.
[4] Pfeifer H., *Hochfrequenzspektroskopie*, Akademie-Verlag, Berlin 1961.
[5] Fernbach S., Proctor W. G., Journ. Appl. Phys. *26* (1956), 1324.
[6] Anderson A. G. a i., Journ. Appl. Phys. *26* (1955), 1324.
[7] Torrey H. C., Phys. Rev. *104* (1956), 563.
[8] Bloembergen N., *Nuclear Magnetic Relaxation*, Leiden 1948.
[9] Lösche A., *Kerninduktion*, VEB Deutscher Verlag d. Wissenschaften, Berlin 1957.
[10] Abragam A., *Les principes du magnétisme nucléaire*, Institut national des sciences et techniques nucléaires, Saclay et Presses universitaires de France, Paris 1961.
[11] Pfeifer H. a i., Ann. Phys. *20* (1957), 322.
[12] Meiboom S., Gill D., Rev. Sci. Instr. *29* (1958), 688.

Došlo 10. 8. 1962.

Katedra experimentálnej fyziky
Prírodovedeckej fakulty
Univerzity Komenského v Bratislave

ИЗМЕРЕНИЕ ВРЕМЕН РЕЛАКСАЦИИ МЕТОДОМ СПИНОВОГО ЭХО

Милош Ламперт, Силвестер Шранко, Штефан Шурка, Андрей Тирпак

Резюме

Авторами был построен ядерный спин-эхо спектрометер. В работе обсуждаются некоторые проблемы касающееся принципа работы спектрометра и измерения времен релаксации T_1 и T_2. В вступительной части на основе оригинальных работ других авторов коротко излагаются теоретические основы явления спиновых эхо. Спектрометер работает по методу предложенному Ханом (Hahn) или Керром и Персельом (Carr—Purcell) в диапазоне частот 13—17 Мгц и позволяет измерять времена релаксации T_1 и T_2 в жидкостях в диапазоне $5 \cdot 10^{-4}$ — 10^{-1} сек с точностью 5%. Для проверки установки производились измерения T_1 и T_2 в водном растворе $CuSO_4$ и исследовалось изменение T_1 в водном растворе комплекса $K_3Cr(SCN)_6$ в следствие гидратации. Измерения производились при температуре 18 °C.

MEASUREMENT OF THE RELAXATION TIMES BY THE METHOD OF THE SPIN-ECHO EFFECT

Miloš Lampert, Silvester Šranko, Štefan Šurka, Andrej Tirpák

Summary

The autors have built a nuclear spin-echo spectrometer. In the paper some questions of the principle of the spectrometer and the measuring of the relaxation times T_1 and T_2 are discused. In the introductory part a short theoretical analysis of the effect of the spin-echo is given. Autors are lead by original published papers. The spectrometer is adapted for the Hahn's and Carr-Purcell's methods in the range of frequencies 13—17 Mc/s. It is dimensionated for measuring of the relaxation times T_1 and T_2 in the range of $5 \cdot 10^{-4}$ — 10^{-1} sec with an accuracy of 5 %. A series of measurements of T_1 and T_2 was made with the aqueous solution o $CuSO_4$. The variation of the relaxation time T_1 of the aqueous solution of the complex $K_3Cr(SCN)_6$ was investigated in the consequence of hydratation at the temperature of 18 °C.