

ΕΙΣΑΓΩΓΗ ΣΤΟΝ ΠΑΛΜΙΚΟ ΠΥΡΗΝΙΚΟ ΜΑΓΝΗΤΙΚΟ ΣΥΝΤΟΝΙΣΜΟ (NMR)

Μιχάλης Φαρδής

*Ινστιτούτο Νανοεπιστήμης & Νανοτεχνολογίας
ΕΚΕΦΕ Δημόκριτος*

Εισαγωγή

Επίδραση της ακτινοβολίας στην ύλη

Ο Πυρηνικός Μαγνητικός Συντονισμός (Nuclear Magnetic Resonance, NMR) είναι μία από τις πολλές εκδηλώσεις του φαινομένου που σχετίζεται με την επίδραση της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας με την ύλη. Άλλα περισσότερο γνωστά παραδείγματα αυτού του τύπου της επίδρασης περιλαμβάνουν την απορρόφηση των ακτίνων-X από τον μόλυβδο, τα ορατά φάσματα εκπομπής και απορρόφησης των ατόμων, την θέρμανση των τροφών με μικροκύματα και την επαγωγική θέρμανση των μετάλλων με ραδιοφωνικά κύματα (RF). Αυτό που διακρίνει τα παραπάνω παραδείγματα είναι κυρίως η συχνότητα της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας. Οι ακτίνες-X έχουν μία τυπική συχνότητα της τάξης των 10^{18} Hz, ενώ το πορτοκαλί φως της λυχνίας νατρίου αντιστοιχεί περίπου σε 5×10^{14} Hz. Οι φούρνοι μικροκυμάτων λειτουργούν σε συχνότητες της τάξης των 10^9 Hz και στην επαγωγική θέρμανση χρησιμοποιούνται ραδιοφωνικές συχνότητες της τάξης των 10^6 Hz.

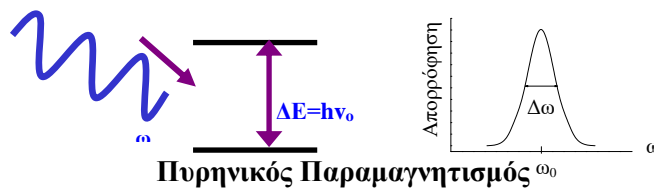
Οι πειραματικές τεχνικές εκπομπής και λήψης της ακτινοβολίας σε κάθε μία από αυτές τις περιπτώσεις είναι φυσικά διαφορετικές. Αλλά υπάρχουν ομοιότητες στην θεωρητική περιγραφή των διαδικασιών που επιτελούνται. Η πλέον σωστή περιγραφή είναι αυτή της κβαντικής μηχανικής. Με την κβαντομηχανική θεωρία αυτά τα φαινόμενα εξηγούνται χρησιμοποιώντας τις μεταβάσεις μεταξύ των ενεργειακών σταθμών. Η συχνότητα της ακτινοβολίας ν , σχετίζεται με την ενεργειακή διαφορά των σταθμών ΔE σύμφωνα με την σχέση του Einstein

$$\Delta E = h\nu$$

όπου h είναι η σταθερά του Plank.

Πυρηνικός Μαγνητικός Συντονισμός

Στον Πυρηνικό Μαγνητικό Συντονισμό τα ενεργειακά επίπεδα σχετίζονται με τους διαφορετικούς προσανατολισμούς της πυρηνικής μαγνητικής ροπής του ατόμου σε ένα εξωτερικό μαγνητικό πεδίο. Οι αποστάσεις μεταξύ των σταθμών αντιστοιχούν στην ραδιοφωνική περιοχή της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας. Κατά συνέπεια, είναι δυνατό να πραγματοποιηθούν μεταβάσεις μεταξύ των σταθμών με την επίδραση ενός εξωτερικού μαγνητικού πεδίου ραδιοφωνικών συχνοτήτων (RF). Στην πράξη, όπως θα δούμε, σε ένα πείραμα NMR το υλικό που εξετάζεται τοποθετείται εντός ενός ομοιογενούς στατικού μαγνητικού πεδίου. Με την χρήση ενός πομπού ραδιοσυχνοτήτων εκπέμπονται ηλεκτρομαγνητικά κύματα ορισμένης διάρκειας (παλμικά) και έτσι δημιουργείται μαγνητικό πεδίο RF κάθετο προς το εξωτερικό στατικό πεδίο. Όταν η εκπεμπόμενη συχνότητα από τον πομπό είναι ίση με την ενεργειακή διαφορά των πυρηνικών σταθμών λαμβάνει χώρα απορρόφηση της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας λόγω των μεταβάσεων μεταξύ των ενεργειακών σταθμών.



Πυρηνικός Παραμαγνητισμός ω_0

Μαγνητικές ροπές

Ο Πυρηνικός Μαγνητικός Συντονισμός βασίζεται στο γεγονός ότι τα περισσότερα στοιχεία του περιοδικού πίνακα έχουν ένα τουλάχιστον ισότοπο που στην βασική του κατάσταση έχει μία **γωνιακή στροφορμή spin** (spin angular momentum) $I\hbar$ διάφορη του μηδενός και μία **διπολική μαγνητική ροπή** $\mu = \gamma \hbar I$ στην ίδια διεύθυνση. Το I είναι ένας ακέραιος ή ημιακέραιος αριθμός.

Η σταθερά γ καλείται γυρομαγνητικός λόγος και είναι χαρακτηριστική για κάθε πυρήνα. Για τον πυρήνα του υδρογόνου, ^1H , $\gamma = 42.58 \text{ MHz/Tesla}$.

Πυρήνες εντός μαγνητικού πεδίου – Φαινόμενο μετάπτωσης

Βασικό πρόβλημα στον πυρηνικό μαγνητισμό είναι η περιγραφή της συμπεριφοράς ενός ελεύθερου σπιν εντός ενός ομοιογενούς μαγνητικού πεδίου. Ένα ελεύθερο σπιν είναι ένα σύστημα με μία γωνιακή στροφορμή $I\hbar$ και μία μαγνητική ροπή $M = \gamma \hbar I$.

Το πρόβλημα μπορεί να λυθεί κλασσικά και κβαντομηχανικά.

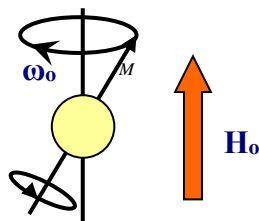
Κλασσική περιγραφή

Σύμφωνα με την κλασσική θεωρία του ηλεκτρομαγνητισμού, μία μαγνητική ροπή M , μέσα σε ένα μαγνητικό πεδίο H , δέχεται ροπή στρέψης $C = M \times H$, ίση με την μεταβολή της γωνιακής της ορμής $\hbar(dI/dt)$. Και επειδή $M = \gamma \hbar I$, η κίνηση της μαγνητικής ροπής περιγράφεται από την εξίσωση:

$$dM/dt = \gamma M \times H$$

Αποδεικνύεται ότι μια τέτοια εξίσωση κίνησης περιγράφει μια γυροσκοπική μετάπτωση του διανύσματος της μαγνητικής ροπής M γύρω από το μαγνητικό πεδίο H_0 με γωνιακή ταχύτητα ίση με:

$$\omega_0 = \gamma H_0$$



Αυτή η κίνηση είναι γνωστή σαν μετάπτωση Larmor και η συχνότητα $\nu_0 = \omega_0/2\pi$ είναι γνωστή σαν συχνότητα Larmor. Παρατηρούμε ότι η συχνότητα Larmor είναι ανάλογη του εξωτερικού μαγνητικού πεδίου

$$\omega_0 = \gamma H_0$$

Άρα σε ένα ορισμένο μαγνητικό πεδίο, η συχνότητα μετάπτωσης είναι διαφορετική για κάθε ένα ξεχωριστό πυρήνα γιατί κάθε πυρήνας έχει ένα μοναδικά καθορισμένο γ .



Wolfgang Pauli and Niels Bohr observe the Tippe Top (Erik Gustafson, courtesy AIP Emilio Segre Visual Archives, Margrethe Bohr Collection (www.aip.org/history/esva)).

Κβαντομηχανική περιγραφή

Σε ένα εξωτερικό στατικό μαγνητικό πεδίο το διάνυσμα της πυρηνικής γωνιακής στροφορμής του σπιν μπορεί να ευρίσκεται σε ένα αριθμό διαφορετικών κβαντικών σταθμών.

Σε κάθε διαφορετική κατάσταση, το διάνυσμα του σπιν θα έχει ένα διαφορετικό προσανατολισμό ούτως ώστε η συνιστώσα του που είναι παράλληλη με το πεδίο να λαμβάνει τιμές $m\hbar$ όπου ο κβαντικός αριθμός m μπορεί να λάβει τις τιμές $-I, -I+1, \dots, +I$ δίνοντας ένα σύνολο $2I+1$ ενεργειακών επιπέδων που απέχουν ίσα μεταξύ τους.

Η ενέργεια μιας μαγνητικής ροπής μ σε ένα μαγνητικό πεδίο H δίνεται από τον κλασικό ηλεκτρομαγνητισμό σαν $-\mu \cdot H$. Έτσι η ενέργεια της στάθμης m δίνεται από την σχέση:

$$E_m = -\gamma m \hbar H,$$

Εάν τώρα θεωρήσουμε γειτονικές στάθμες, η ενεργειακή τους διαφορά δίνεται από:

$$\Delta E = \hbar \gamma H,$$

και η σχέση του Einstein μας δείχνει ότι θα επάγονται μεταβάσεις μεταξύ των σταθμών – θα ισχύει η συνθήκη συντονισμού – όταν η προσπίπτουσα ακτινοβολία έχει μία γωνιακή συχνότητα ω που δίνεται από τη σχέση

$$\omega = \gamma H.$$

Η παραπάνω συνθήκη συντονισμού υποδηλώνει ότι ο γυρομαγνητικός λόγος γ είναι μία σημαντική σταθερά. Διαφέρει για διαφορετικούς πυρήνες. Στον επόμενο πίνακα παραθέτουμε τιμές του γ για τους πιο συνήθεις πυρήνες.

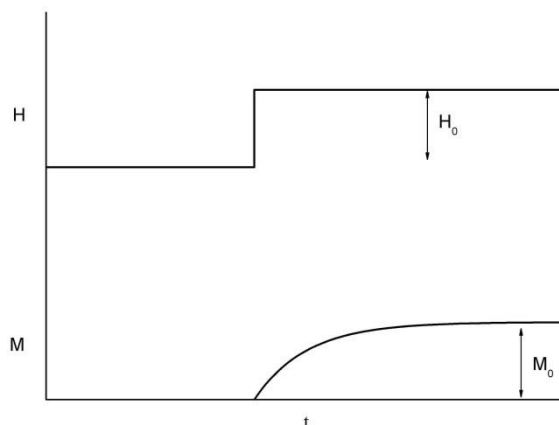
Πίνακας 1. Γυρομαγνητικός λόγος και φυσική αφθονία μερικών πυρήνων.

Ισότοπο	Σπιν I	Φυσική αφθονία %	Γυρομαγνητικός λόγος $\gamma/2\pi \times 10^6$, δηλ. MHz ανά Tesla
^1H	1/2	100	42.58
^2H	1	0.02	6.54
^3He	1/2	0.0001	32.44
^7Li	3/2	92	16.55
^{13}C	1/2	1.1	10.71
^{19}F	1/2	100	40.06
^{23}Na	3/2	100	11.26
^{29}Si	1/2	4.7	8.46
^{35}Cl	3/2	75	4.17

Μακροσκοπικά συστήματα

Μακροσκοπικό σύστημα – Νόμος του Curie

Θεωρούμε τώρα ένα μακροσκοπικό σώμα – ένα μεγάλο αριθμό από ίδια άτομα. Απουσία ενός εξωτερικού μαγνητικού πεδίου δεν υπάρχει μακροσκοπική μαγνήτιση, κάθε σπιν θα προσανατολίζεται σε τυχαίες διευθύνσεις. Εάν ένα μαγνητικό πεδίο H_0 ξαφνικά ενεργοποιηθεί, γνωρίζουμε ότι μία μαγνήτιση M θα δημιουργηθεί παράλληλα στο H_0 .



Μετά από ικανό χρονικό διάστημα η μαγνήτιση θα φθάσει μία σταθερή τιμή M_0 που, για χαμηλά μαγνητικά πεδία, δίνεται από τη σχέση:

$$M_0 = \chi H_0$$

όπου χ είναι η στατική μαγνητική επιδεκτικότητα.

Η στατική επιδεκτικότητα για ένα σπιν I δίνεται από τη σχέση:

$$\chi_0 = \frac{N\hbar^2\gamma^2 I(I+1)}{4kT}$$

Η σχέση

$$M_0 = C \frac{H_0}{T}$$

είναι γνωστή και σαν νόμος του Curie και η σταθερά C σαν σταθερά του Curie.

Μακροσκοπικό σύστημα – Διαμήκης αποκατάσταση

Πειραματικά αρκετά συχνά βρίσκεται ότι η χρονική ανάπτυξη της μαγνήτισης M είναι εκθετική:

$$M(t) = M_0 \left[1 - \exp\left(-\frac{t}{T_1}\right) \right]$$

και η χρονική σταθερά T_1 είναι γνωστός ως **χρόνος αποκατάστασης σπιν-πλέγματος** T_1 ή διαμήκης χρόνος αποκατάστασης.

Ο μηχανισμός αποκατάστασης οφείλεται στην αλληλεπίδραση μεταξύ των σπιν και των άλλων βαθμών ελευθερίας του μακροσκοπικού συστήματος (το πλέγμα και ως εκ τούτου και το όνομα για το T_1). Για ένα σύστημα όπου τα σπιν αλληλεπιδρούν η ολική ενέργεια διατηρείται, όχι η ενέργεια των σπιν μόνο.

Μακροσκοπικό σύστημα – Εγκάρσια αποκατάσταση

Στην κατάσταση θερμοδυναμικής ισορροπίας, δεν παρατηρείται συνιστώσα της μεταπτωτικής μαγνήτισης στο επίπεδο κάθετα στο μαγνητικό πεδίο H_0 – ο πίνακας της επιδεκτικότητας είναι διαγώνιος. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι παρότι κάθε μία μαγνητική ροπή εκτελεί μεταπτωτική κίνηση στην συχνότητα Larmor, επειδή οι φάσεις είναι τυχαίες, οι εγκάρσιες μαγνητίσεις αλληλοεξουδετερώνονται και δεν παρατηρείται συνολική μακροσκοπική μαγνήτιση στο εγκάρσιο επίπεδο.

Εάν κατορθώναμε να δημιουργήσουμε μια στιγμιαία συνολική μαγνήτιση στο εγκάρσιο πεδίο, για παράδειγμα εφαρμόζοντας ένα μεγάλο μαγνητικό πεδίο στην διεύθυνση x, και περιμέναμε το σύστημα να φτάσει σε ισορροπία, και μετά το πεδίο απομακρυνόταν, η συνισταμένη εγκάρσια μαγνήτιση θα εκτελούσε μεταπτωτική κίνηση στο παραμένον στατικό μαγνητικό πεδίο H_0 . (Στην πράξη, η εγκάρσια μαγνήτιση δημιουργείται με μία άλλη μέθοδο – τον παλμό 90 μοιρών, όπως θα δούμε παρακάτω).

Γνωρίζουμε ότι στην κατάσταση θερμοδυναμικής ισορροπίας (δηλ. για $t \rightarrow \infty$) δεν υπάρχει εγκάρσια μαγνήτιση. Άρα θα υπάρχει κάποιος μηχανισμός εγκάρσιας αποκατάστασης. Η αποκατάσταση για τα ρευστά είναι συνήθως εκθετική και επομένως έχουμε:

$$M_x(t) = M_x(0) \times \cos(\omega_0 t) \times \exp\left(-\frac{t}{T_2}\right)$$

\downarrow
 Αρχική
τιμή

\downarrow
 μετάπτωση
Larmor

\downarrow
 αποκατάσταση

Η χρονική σταθερά T_2 ονομάζεται **χρόνος αποκατάστασης σπιν-σπιν** T_2 ή εγκάρσιος χρόνος αποκατάστασης. Γενικά ο χρόνος αυτός δεν είναι ίσος με τον T_1 .

Η αιτία της αποκατάστασης είναι ότι τα σπιν εκτελούν μεταπτωτική κίνηση σε λίγο διαφορετικές συχνότητες Larmor. Κατ' αρχήν ο εξωτερικός μαγνήτης δεν είναι τέλειος και στο δείγμα θα επιδρά ένα μικρό εύρος πεδίων H_0 . Επίσης, κάθε πυρηνική μαγνητική ροπή θα

δημιουργεί ένα διπολικό πεδίο τα οποίο θα επιδρά σε όλα τα άλλα σπιν: στο σημείο r1, το πεδίο που δημιουργείται από το δίπολο μ2 στο σημείο r2 δίνεται από τη σχέση:

$$b = \left\{ \frac{3(\mu_2 \cdot r_{12})r_{12} - \mu_2 r_{12}^2}{r_{12}^5} \right\}$$

η οποία για μια τάξη μεγέθους δίνει:

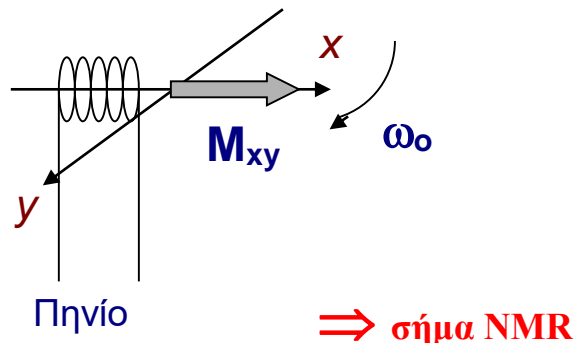
$$b \sim \frac{\mu}{r^3}$$

[για τα πρωτόνια σε απόσταση $\sim 2\text{\AA}$ η παραπάνω σχέση δίνει $b \sim 2\text{ Oesterd.}$]

Η παραπάνω μαγνητική διπολική αλληλεπίδραση είναι συνήθως η πιο σημαντική αιτία διεύρυνσης της φασματικής γραμμής σε ένα στερεό πλέγμα μαγνητικών διπόλων. Στο παλμικό NMR και η ανομοιογένεια του μαγνήτη και η διπολική αλληλεπίδραση επιδρούν στον μηχανισμό αποκατάστασης. Όμως μπορούν να διαχωρισθούν με την μέθοδο των spin-echoes.

Πειραματικές τεχνικές

Σε ένα πείραμα παλμικού πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού παρατηρείται η μαγνήτιση που εκτελεί μεταπτωτική κίνηση. Έτσι όταν το δείγμα τοποθετείται σε ένα στατικό μαγνητικό πεδίο H_0 πρέπει να έχει ένα πηνίο τριγύρω του για να ανιχνεύσει το μεταπτωτικό σήμα.



Το σήμα μετάπτωσης καλείται Free Induction Decay (FID). Το δυναμικό που επάγεται στο πηνίο (της τάξης των μV) στη συνέχεια ενισχύεται και μπορεί να εμφανιστεί στον παλμογράφο και να καταγραφεί στον υπολογιστή.

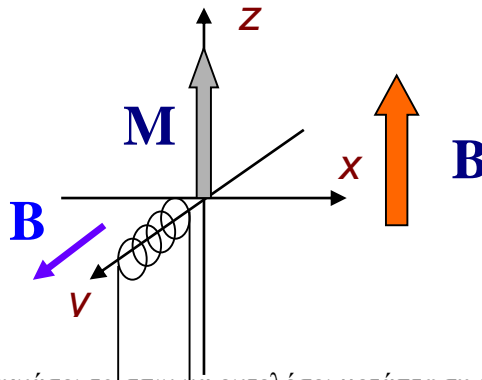
Για να δημιουργηθεί η αρχική μαγνήτιση στην κατάσταση μη-ισορροπίας, ένα εναλλασσόμενο μαγνητικό πεδίο εφαρμόζεται στο εγκάρσιο επίπεδο, με συχνότητα ταλάντωσης αυτήν της συχνότητας Larmor. Ένα εναλλασσόμενο μαγνητικό πεδίο στην διεύθυνση του (π.χ.) x άξονα:

$$B_1(t) = B_1 \cos(\omega_0 t) \hat{x}$$

μπορεί να θεωρηθεί σαν ένα μαγνητικό πεδίο έντασης $B_1/2$ το οποίο περιστρέφεται στο επίπεδο x-y και σε ένα που περιστρέφεται στην αντίθετη φορά:

$$B_1(t) = \frac{B_1}{2} (\hat{x} \cos(\omega_0 t) - \hat{y} \sin(\omega_0 t)) + \frac{B_1}{2} (\hat{x} \cos(\omega_0 t) + \hat{y} \sin(\omega_0 t))$$

Ένα σπιν που εκτελεί μεταπτωτική κίνηση έτσι 'βλέπει' ένα στατικό πεδίο $B_1/2$ στο εγκάρσιο επίπεδο (θα βλέπει επίσης και την άλλη συνιστώσα που περιστρέφεται σε συχνότητα $2\omega_0$, άλλα έχει ασήμαντη επίδραση)



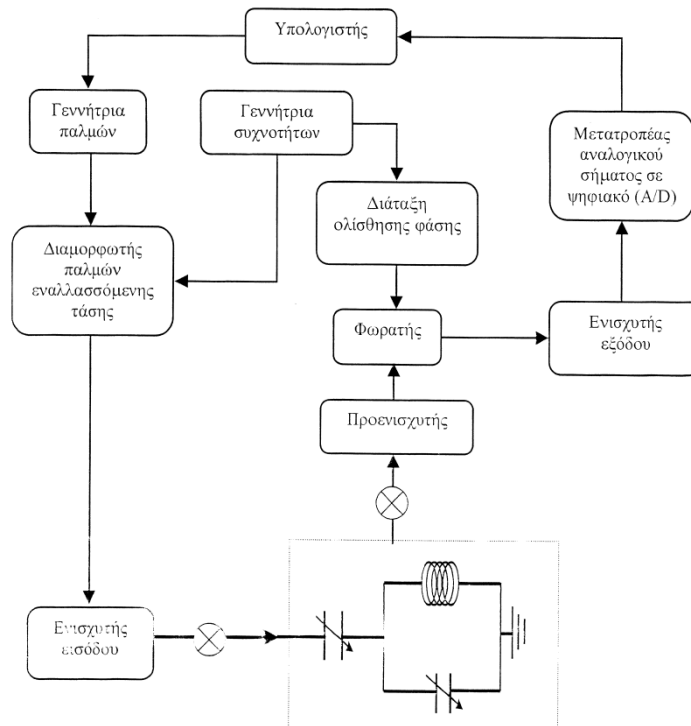
Το πεδίο $B_1/2$ θα αναγκάσει το σπιν να εκτελέσει μετάπτωση γύρω του και ύστερα από χρόνο t ένα σπιν αρχικά παράλληλο στο H_0 θα έχει μία γωνία θ ως προς αυτό, όπου:

$$\theta = \gamma \frac{B_1}{2} t$$

Έτσι εάν αυτός ο παλμός διαρκεί για χρόνο $\pi/\gamma B_1$, η μαγνήτιση θα έχει στραφεί κατά 90° και θα ευρίσκεται παράλληλα στον άξονα y - ένας παλμός 90° ή $\pi/2$. Εάν ο παλμός διαρκέσει για διπλάσιο χρόνο, - ένας παλμός 180° ή π , η διεύθυνση της μαγνήτισης θα αντιστραφεί, με συνέπεια να μην υπάρχει μαγνήτιση στο εγκάρσιο επίπεδο.

Πειραματική διάταξη

Μία σχηματική αναπαράσταση ενός παλμικού φασματομέτρου NMR δίνεται στο παρακάτω διάγραμμα:



Σχηματική αναπαράσταση πειραματικού παλμικού φασματομέτρου NMR.

Αναλυτικά, το παραπάνω παλμικό φασματομέτρο Πυρηνικού Μαγνητικού Συντονισμού αποτελείται από τις παρακάτω μονάδες:

Γεννήτρια συχνοτήτων: Η γεννήτρια παράγει ένα αρμονικό σήμα χαμηλής τάσης με συχνότητα ω στην περιοχή των ραδιοφωνικών συχνοτήτων (r.f). Η συχνότητα του αρμονικού σήματος μπορεί να μεταβάλλεται και χρησιμοποιείται ως συχνότητα συντονισμού του πειράματος. Το σήμα από την γεννήτρια οδηγείται σε δύο διαφορετικές μονάδες, το διαμορφωτή παλμών εναλλασσόμενης τάσης και τη διάταξη ολίσθησης φάσης.

Γεννήτρια παλμών: Η γεννήτρια παλμών αποτελείται από μία κάρτα η οποία παράγει παλμούς TTL κατάλληλης διάρκειας που οδηγούνται στην συνέχεια στον διαμορφωτή παλμών εναλλασσόμενης τάσης.

Διαμορφωτής παλμών εναλλασσόμενης τάσης: Η μίξη του αρμονικού σήματος, που παράγει η γεννήτρια συχνοτήτων, με τον παλμό συνεχούς τάσης που παράγει η γεννήτρια παλμών πραγματοποιείται από τον διαμορφωτή παλμών εναλλασσόμενης τάσης. Ο διαμορφωμένος παλμός επιθυμητής διάρκειας και φάσης, οδηγείται στην συνέχεια στον ενισχυτή εισόδου.

Ενισχυτής εισόδου-πομπός: Η διαμορφωμένοι παλμοί με χαμηλό πλάτος τάσης, οδηγούνται στον ενισχυτή εισόδου ή αλλιώς πομπό, όπου ενισχύονται γραμμικά. Μετά την ενίσχυση το πλάτος της τάσης του παλμού είναι της τάξεως των kV, ενώ η ισχύς του ενισχυτή κυμαίνεται από 0 έως 1kW. το διαμορφωμένο σήμα έπειτα από το στάδιο της ενίσχυσης του οδηγείται, μέσω της διάταξης προσαρμογής και συντονισμού, στην διάταξη που περιέχει το δείγμα.

Ο χώρος του δείγματος και η διάταξη προσαρμογής συντονισμού: Η διάταξη αυτή εξασφαλίζει ότι η μεταφορά ενέργειας από τον πομπό στο δείγμα πραγματοποιείται με τις μικρότερες δυνατές απώλειες. Η καλύτερη δυνατή προσαρμογή μεταξύ του χώρου του δείγματος και του

πομπού επιτυγχάνεται με την χρήση κατάλληλης διάταξης μεταβλητών πυκνωτών και πηνίου. Οι τιμές της χωρητικότητας των πυκνωτών και της αυτεπαγωγής του πηνίου επιλέγονται έτσι ώστε η συχνότητα συντονισμού του κυκλώματος LC να είναι ίση με την συχνότητα ω της ακτινοβολίας r.f. Επίσης, εξασφαλίζεται η ίδια τιμή σύνθετης αντίστασης στις εισόδους και εξόδους των διατάξεων (50Ω), προκειμένου να αποφευχθεί η απώλεια ισχύος του σήματος. Οι διαμορφωμένοι παλμοί εναλλασσόμενης τάσης δημιουργούν στο πηνίο το πεδίο r.f, που απαιτείται για την διέγερση των πυρήνων. Μετά το τέλος του παλμού οι πυρηνικές μαγνητικές ροπές παράγουν στο εσωτερικό του πηνίου μαγνητική ροή, που εναλλάσσεται κατά την διάρκεια της μεταπτωτικής κίνησης των πυρηνικών σπίν. Η χρονικά μεταβαλλόμενη μαγνητική ροή επάγει στα άκρα του πηνίου μία εναλλασσόμενη τάση (HEΔ) που αποτελεί το σήμα NMR και είναι της τάξεως του μV .

Προενισχυτής εξόδου: Ο προενισχυτής ενισχύει για πρώτη φορά το σήμα NMR, το οποίο στην συνέχεια οδηγείται στον φωρατή.

Φωρατής: Το σήμα από τον προενισχυτή οδηγείται στον φωρατή όπου αποδιαμορφώνεται από την συχνότητα συντονισμού. Για αυτό τον λόγο η συχνότητα αναφοράς ω , που λαμβάνει ο φωρατής από την γεννήτρια συχνοτήτων, αναιρείται από την συχνότητα συντονισμού ω_0 . Έπειτα από την φώραση, το σήμα οδηγείται στον ενισχυτή εξόδου.

Διάταξη ολίσθησης φάσης: Το αρμονικό σήμα που παράγει η γεννήτρια συχνοτήτων και χρησιμοποιείται στην φώραση, πρέπει να έχει συγκεκριμένη φάση ως προς την φάση του αρμονικού σήματος του παλμού που διεγείρει το δείγμα. Η διάταξη ολίσθησης φάσης δημιουργεί αυτή την φάση.

Ενισχυτής εξόδου: Ο ενισχυτής εξόδου είναι ένας γραμμικός ενισχυτής, που ενισχύει το σήμα εξόδου. Το ενισχυμένο σήμα περιλαμβάνει και ανεπιθύμητες συχνότητες που προέρχονται από ηλεκτρονικούς θορύβους. Η αποκοπή των ανεπιθύμητων συχνοτήτων πραγματοποιείται με την βοήθεια φίλτρων συχνοτήτων.

Μετατροπέας αναλογικού σήματος σε ψηφιακό: Σε αυτή την μονάδα το αναλογικό σήμα από τον ενισχυτή εξόδου ψηφιοποιείται και στην συνέχεια μεταφέρεται στον υπολογιστή, προς αποθήκευση και επεξεργασία.

Υπολογιστής: Σε αυτή την μονάδα πραγματοποιείται ο προγραμματισμός των μετρήσεων NMR και η τελική λήψη του ψηφιοποιημένου σήματος.

Βιβλιογραφία

- A. Abragam, The Principles of Nuclear Magnetism, Oxford University Press, Oxford (1961)
C. Kittel, Introduction to Solid State Physics, 5th edition, J. Wiley, (1976), Μετάφραση X. Παπαγεωργόπουλου
N. Bloembergen E. M. Purcell and R. V. Pound Phys. Rev. **73**, 679 (1949)

ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΑΚΗ ΑΣΚΗΣΗ ΣΤΟΝ ΠΑΛΜΙΚΟ ΠΥΡΗΝΙΚΟ ΜΑΓΝΗΤΙΚΟ ΣΥΝΤΟΝΙΣΜΟ (NMR)

Μιχαήλ Φαρδής

*Ινστιτούτο Νανοεπιστήμης & Νανοτεχνολογίας
ΕΚΕΦΕ 'Δημόκριτος'*

Μέτρηση του συντελεστή αυτο-διάχυσης υγρών με Πυρηνικό Μαγνητικό Συντονισμό

I. ΕΙΣΑΓΩΓΗ: ΣΥΝΤΕΛΕΣΤΗΣ ΑΥΤΟ-ΔΙΑΧΥΣΗΣ

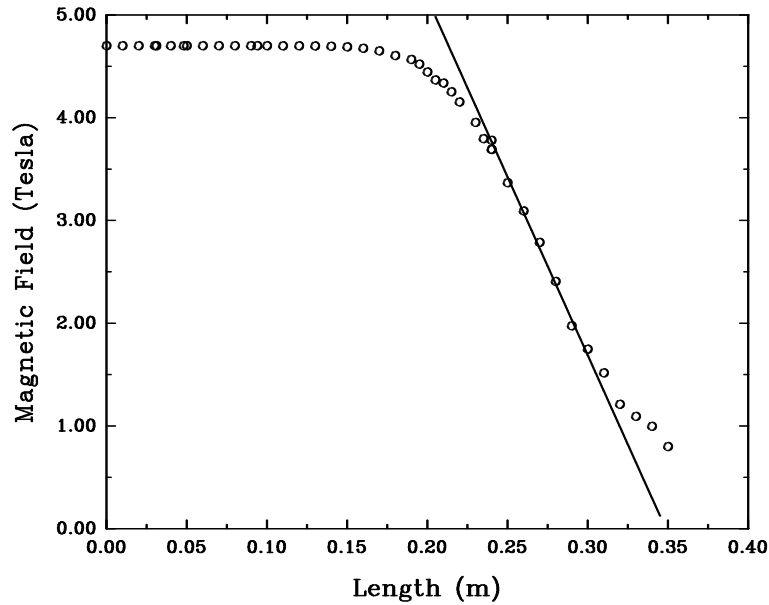
1. Προσδιορίσετε το περιεχόμενο της έννοιας του συντελεστού αυτο-διάχυσης D .
2. Χρησιμοποιώντας σχέσεις από την κινητική θεωρία των μορίων δείξτε ότι για ένα απλό (μη πυκνό) αέριο, ο συντελεστής αυτο-διάχυσης είναι δυνατό να προσεγγισθεί θεωρητικά σαν συνάρτηση θεμελιακών μοριακών ποσοτήτων.
3. Δώστε παραδείγματα τιμών του συντελεστού αυτο-διάχυσης για στερεά, υγρά και αέρια.

II. ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΑΚΗ ΑΣΚΗΣΗ

Μέτρηση του συντελεστή αυτο-διάχυσης υγρών

Ο κύριος σκοπός της εργαστηριακής άσκησης είναι η μέτρηση του συντελεστού αυτο-διάχυσης υγρών με παλμικό πυρηνικό μαγνητικό συντονισμό.

Η μεθοδολογία η οποία ακολουθείται χρησιμοποιεί την καθιερωμένη τεχνική μέτρησης του συντελεστή διάχυσης με τεχνικές NMR, με την χρησιμοποίηση βαθμίδας μαγνητικού πεδίου. Στο παρακάτω σχήμα παρουσιάζεται μια τέτοια μαγνητική βαθμίδα που δημιουργείται στις παρυφές ενός υπεραγωγίου μαγνήτη 4.7 Tesla. Η βαθμονόμηση αυτή δείχνει το μαγνητικό πεδίο σαν συνάρτηση της απόστασης του δείγματος από την κορυφή του υπεραγωγίου μαγνήτη. Η μέγιστη γραμμική μαγνητική βαθμίδα είναι 34.7 T/m και παρουσιάζεται σαν ευθεία γραμμή στο ίδιο σχήμα. Παρατηρείται ότι η βαθμίδα αυτή είναι γραμμική για ένα σχετικά μεγάλο διάστημα του άξονα του μαγνήτη (24-30 cm).



Μαγνητικό πεδίο σε υπεραγώγιμο μαγνήτη 4.7 Tesla σαν συνάρτηση της απόστασης από την κορυφή του. Η κλίση της ευθείας γραμμής δίνει την βαθμίδα του μαγνητικού πεδίου και είναι $G=34.7 \text{ T/m}$.

Για την μέτρηση χρησιμοποιούμε την παρακάτω σειρά παλμών όπου εφαρμόζονται δύο ραδιοφωνικοί παλμοί που έχουν μεταξύ τους απόσταση 'τ' (spin-echo pulse sequence):

$$\left(\frac{\pi}{2}\right) - \tau - (\pi) - \tau - (echo)$$

Η μεθοδολογία στηρίζεται στην μεταβολή (πτώση) του ύψους του σήματος των spin-echo λόγω της ασυμφωνίας των φάσεων των πυρηνικών spin που οφείλεται στην τυχαία κίνηση των μορίων κατά την διάρκεια της εφαρμογής των παλμών. Η πτώση του σήματος M από την αρχική της τιμή M_0 , παρουσία μίας σταθεράς και χρονικά μη μεταβλητής μαγνητικής βαθμίδας G , δίνεται από την παρακάτω σχέση:

$$M = M_0 \exp\left(-\frac{2\tau}{T_2} - \frac{2}{3} \gamma^2 D G^2 \tau^3\right)$$

όπου T_2 είναι ο χρόνος αποκατάστασης σπίν-σπίν, D ο συντελεστής αυτο-διάχυσης και τ η απόσταση μεταξύ των δύο παλμών (delay time).

1. Στην εργαστηριακή άσκηση θα μετρηθεί η βαθμίδα G του μαγνητικού πεδίου ενός μικρού μαγνήτη τύπου Halbach με ένταση μαγνητικού πεδίου 0.29 Tesla. Η βαθμονόμηση θα πραγματοποιηθεί με την βοήθεια της σχέσης

$$M(\tau) = M_0 \exp\left(-\frac{2}{3} \gamma^2 D G^2 \tau^3\right)$$

θεωρώντας δεδομένη την τιμή του συντελεστή αυτο-διάχυσης του νερού στην θερμοκρασία δωματίου:

$$D = 2.3 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ sec}^{-1}$$

καθώς και τον γυρομαγνητικό λόγο του πρωτονίου:

$$\gamma = 2.67522 \times 10^8 \text{ sec}^{-1} \text{ T}^{-1} = 2.67522 \times 10^4 \text{ sec}^{-1} \text{ gauss}^{-1}.$$

Τα πειραματικά δεδομένα για το νερό δίνονται από τον παρακάτω πίνακα:

	τ [μsec]	M (τ)
1	200	0.92
2	400	0.91
3	800	0.89
4	600	0.90
5	800	0.88
6	1000	0.85
7	1200	0.79
8	1400	0.72
9	1600	0.64
10	1800	0.55
11	2000	0.47
12	2200	0.39
13	2400	0.32
14	2600	0.26
15	2800	0.20

Τα πειραματικά δεδομένα για την ακετόνη δίνονται από τον παρακάτω πίνακα:

	τ [μsec]	M (τ)
1	200	2542
2	400	2424
3	800	2210
4	600	2308
5	800	2220
6	1000	2002
7	1200	1826
8	1400	1431
9	1600	1238
10	1800	950
11	2000	661
12	2200	536
13	2400	377
14	2600	264

1α. Να υπολογισθεί η βαθμίδα G του μαγνήτη με μαγνητικό πεδίο 0.29 Tesla και

1β. να συγκριθεί με την βαθμίδα G του μαγνήτη με μαγνητικό πεδίο 4.7 Tesla.

2α. Έπειτα να υπολογισθεί ο συντελεστής αυτο-διάχυσης D της ακετόνης και

2β. να συγκριθεί με εκείνον του νερού.

3. Στον παρακάτω πίνακα δίνεται η θερμοκρασιακή εξάρτηση του συντελεστού αυτο-διάχυσης D του νερού:

Θερμοκρασιακή εξάρτηση του συντελεστή αυτο-διάχυσης D του νερού (H_2O)

$T [^{\circ}C]$	$D [10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ sec}^{-1}]$	$T [^{\circ}C]$	$D [10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ sec}^{-1}]$
-5	0.913	50	3.983
0	1.129	55	4.444
1	1.149	60	4.772
5	1.313	65	5.172
10	1.536	70	5.646
15	1.766	75	6.078
20	2.025	80	6.582
25	2.299	85	7.056
30	2.597	90	7.578
35	2.895	95	8.111
40	3.222	100	8.623
45	3.601		

3α. Να δείξετε ότι η θερμοκρασιακή εξάρτηση του συντελεστή D του νερού ακολουθεί την παρακάτω εξίσωση Speedy-Angell (R. J. Speedy and C. A. Angell, J. Chem. Phys. **65**, 851 (1976))

$$D = D_0[(T/T_s)-1]^{\gamma}$$

δεδομένης της 'κρίσιμης' θερμοκρασίας $T_s = 215 \text{ K}$.

3β. Ποια είναι η τιμή του εκθέτη γ ;

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ

2.2. Historical remarks on Random Walks

From: THE RANDOM WALK'S GUIDE TO ANOMALOUS DIFFUSION: A FRACTIONAL DYNAMICS APPROACH

R. Metzler, J. Klafter / *Physics Reports* 339 (2000) 1-77

2.2. Historical remarks

The stochastic formulation of transport phenomena in terms of a random walk process,² as well as the description through the deterministic diffusion equation³ are the two fundamental concepts in the theory of both normal and anomalous diffusion. Indeed, the history of this dual description basing on erratic motion and on a differential equation for the probability density function is quite interesting and much worth a short digression.

Thus, small flickering of coal dust particles on the surface of alcohol was observed by the Dutch physician Jan Ingenhousz⁴ as early as in 1785. In 1827, the Scottish botanist Robert Brown [67] observed similar irregular movement of small pollen grain under a microscope.⁵ At about the same time, in 1822, Joseph Fourier came up with the heat conduction equation, on the basis of which

² The random walk concept was formally introduced by Karl Pearson in 1905 [65].

³ We use the word deterministic in order to distinguish the partial differential equation for the probability density function $W(x, t)$ from a stochastic differential equation like the Langevin equation [37,64], compare, e.g., Risken [36].

⁴ Later the personal practitioner of Austrian empress Maria Theresia, he also discovered the respiration process of plants.

⁵ He also recognised the significance of the cell nucleus.

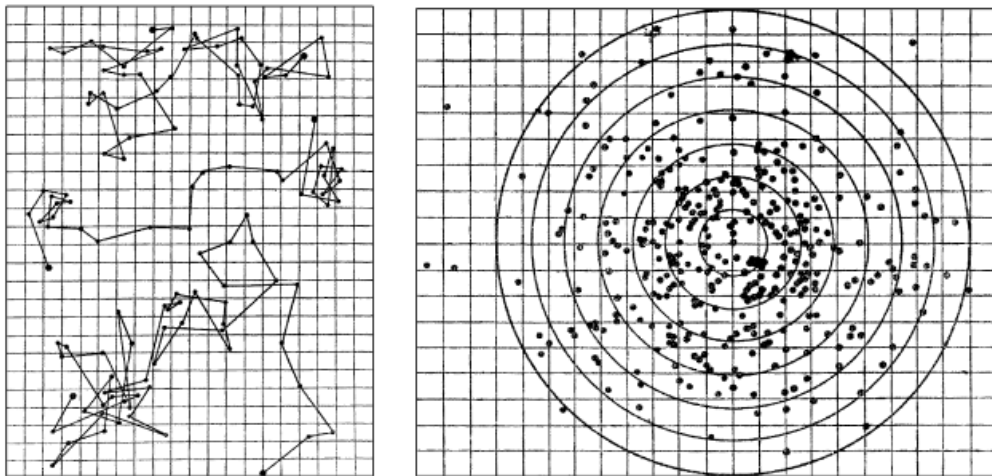


Fig. 2. Recorded random walk trajectories by Jean Baptiste Perrin [72]. Left part: three designs obtained by tracing a small grain of putty (*mastic*, used for varnish) at intervals of 30 s. One of the patterns contains 50 single points. Right part: the starting point of each motion event is shifted to the origin. The figure illustrates the pdf of the travelled distance r to be in the interval $(r, r + dr)$, according to $(2\pi\xi^2)^{-1} \exp(-r^2/[2\xi^2])2\pi r dr$, in two dimensions, with the length variance ξ^2 . These figures constitute part of the measurement of Perrin, Dabrowski and Chaudesaigues leading to the determination of the Avogadro number. The result given by Perrin is 70.5×10^{22} . The remarkable *œuvre* of Perrin discusses all possibilities of obtaining the Avogadro number known at that time. Concerning the trajectories displayed in the left part of this figure, Perrin makes an interesting statement: "Si, en effet, on faisait des pointés de seconde en seconde, chacun de ces segments rectilignes se trouverait remplacé par un contour polygonal de 30 côtés relativement aussi compliqué que le dessin ici reproduit, et ainsi de suite". [If, veritably, one took the position from second to second, each of these rectilinear segments would be replaced by a polygonal contour of 30 edges, each itself being as complicated as the reproduced design, and so forth.] This already anticipates Lévy's cognisance of the self-similar nature, see footnote 9, as well as of the non-differentiability recognised by N. Wiener.

A. Fick set up the diffusion equation in 1855 [68].⁶ Subsequently, the detailed experiments by Gouy proved the kinetic theory explanation given by C. Weiner in 1863. After attempts of finding a stochastic footing like the collision model by von Nägeli and John William Strutt, Lord Rayleigh's results, it was Albert Einstein who, in 1905, unified the two approaches in his treatises on the Brownian motion, a name coined by Einstein although he reportedly did not have access to Brown's original work. Note that a similar description of diffusion was presented by the French

mathematician Louis Bachelier in his 1900 thesis [69], in terms of stock values instead of physical quantities [38,70]. An important application of Einstein's results was the independent measurement of the Avogadro number⁷ by Jean Baptiste Perrin, A. Westgren and Eugen Kappler [26,28,71–74], to a rather high accuracy. Some results of Perrin are shown in Fig. 2 and they are part of the work which won him the Nobel Prize in 1926. The random walk which can be experimentally observed, represents therefore a link between the microscopic dynamics of small atoms bombarding a larger particle in suspension, and macroscopic observables like the diffusion coefficient, or the Avogadro number. In Fig. 3, we reproduced data obtained by Kappler with his high-accuracy set-up using an optical detection method (a detailed explanation is given in the figure caption). Einstein's ideas also set the scene for Langevin's treatment [37,64] of Brownian motion with the assumption of an external erratic force, and the Fokker-Planck [78,79], Smoluchowski⁸ and Klein-Kramers [81,82] theories which culminated in the treatises of Ornstein and Uhlenbeck, Chandrasekhar and others, and later in the works of Elliott Montroll, and collaborators [24,83–86].

The mathematical treatment of Brownian motion is mainly due to Norbert Wiener who proved that the trajectory of a Brownian particle is (almost) everywhere continuous but nowhere differentiable [87]. This observation is related to the self-affine nature of the diffusion process whose resulting spatial trajectory is self-similar⁹ [27,38,88–93]. Further important mathematical contributions attribute to J. L. Doob, Mark Kac, W. Feller, and others.

⁶ In the historical context, note that the theory of the continuum formulation of fluid dynamics had already been fully developed at that time. Thus, some of its milestones date back to the 18th and first half of the 19th century, such as Bernoulli's equation (1738); Euler's equation (1755); Navier's (1827) use as a phenomenological model and Stokes' (1845) derivation of the Navier-Stokes equation. Maxwell's dynamical theory of gases dates back to 1867 and Boltzmann's transport equation was published in 1872 for the description of collision processes. The latter is the footing for the atomistic random walk approach to Brownian motion.