ROZDZIAŁ 1

ELEMENTARNY OPIS REZONANSU JĄDROWEGO

1.1. Magnetyczne właściwości jąder

Podstawą spektroskopii magnetycznego rezonansu jądrowego (w skrócie MRJ albo w jęz. angielskim NMR – nuclear magnetic resonance) są magnetyczne właściwości jąder atomów. Wiele jąder ma moment pędu $\vec{J}$, który powiązany jest z momentem magnetycznym jądra $\vec{M}$ równaniem

$$\vec{M} = \gamma \vec{J} \ . \tag{1.1}$$

γ jest tu stałą, charakterystyczną dla poszczególnego jądra i nosi nazwę współczynnika magnetogirycznego jądra. Moment magnetyczny $\vec{M}$ jądra może być dodatni lub ujemny względem $\vec{J}$ zależnie od znaku γ (patrz Dodatek).

Zgodnie z teorią kwantów moment pędu $\vec{J}$, a więc i moment magnetyczny $\vec{M}$ jądra są skwantowane. Dozwolone wartości składowych momentu pędu $\vec{J}$ w kierunku osi Z w dowolnie wybranym układzie współrzędnych XYZ wyznacza równanie

$$J_Z = \frac{h}{2\pi} m_I \ , \tag{1.2}$$

w którym $h/2\pi$ jest stałą Plancka i jest jednostką miary składowej zetowej momentu pędu; m_I jest magnetyczną liczbą kwantową, charakteryzującą odnośny stan stacjonarny (stan własny) jądra. Zgodnie z warunkiem kwantowania

$$m_I = I, (I - 1), \ldots, (-I + 1), -I \tag{1.3}$$

magnetyczne liczby kwantowe m_I związane są ze spinową liczbą kwantową jądra I. Całkowita liczba możliwych stanów własnych jądra wynosi zatem $(2I + 1)$. Maksymalna zetowa składowa momentu pędu, w jednostkach $h/2\pi$, jest równa I. Liczba I nosi nazwę spinu jądra.

Jądra o spinie $I \geq 1$ mają elektryczne momenty kwadrupolowe (patrz Dodatek). Moment kwadrupolowy Q jest miarą eliptyczności rozkładu elektrycznego ładunku w jądrze [1.6-1.8]. Elektryczny moment kwadrupolowy jądra może być dodatni lub ujemny/ Jądra w kształcie wydłużonej elipsoidy odpowiada Q dodatnie, zaś jądra w kształcie spłaszczonej elipsoidy odpowiada Q ujemne. Jądra o spinie $I = 1/2$ mają zerowe elektryczne kwadrupolowe momenty.

1.2. Klasyczny opis magnetycznego rezonansu

1.2.1. Twierdzenie Larmora

Twierdzenie Larmora brzmi: w jednorodnym polu magnetycznym $\vec{B}_0$ wektor $\vec{M}$ momentu magnetycznego obraca się – zachowując stałą wartość kąta swego nachylenia względem $\vec{B}_0$ - dookoła kierunku $\vec{B}_0$ z prędkością kątową ω_0 równą

$$\omega_0 = |\gamma| B_0 \ , \tag{I.4}$$

gdzie γ jest współczynnikiem magnetogirycznym.

Dowód twierdzenia Larmora opiera się na następujących twierdzeniach fizyki klasycznej:

1. Szybkość zmiany momentu pędu układu jest równa momentowi obrotowemu działającemu na układ

$$\frac{d\vec{J}}{dt} = \vec{C} \ , \tag{1.5}$$

gdzie $\vec{C} = [\vec{r} \times \vec{F}]$ - moment obrotowy (moment siły).

2. W polu magnetycznym $\vec{B}_0$ moment obrotowy $\vec{C}$ działający na moment magnetyczny $\vec{M}$ jest równy:

$$\vec{C} = [\vec{M} \times \vec{B}_0] \ . \tag{1.6}$$

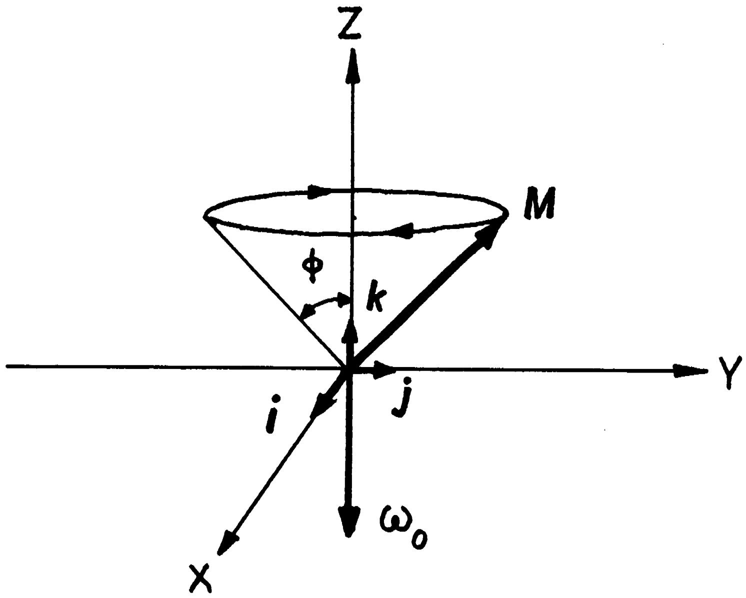
Podstawiając (1.6) do równania (1.5) i uwzględniając związek (1.1) znajdujemy równanie ruchu dla wektora momentu magnetycznego $\vec{M}$:

$$\frac{d\vec{M}}{dt} = [\vec{M} \times (\gamma \vec{B}_0) \ . \tag{1.7}$$

Niech moment magnetyczny $\vec{M}$ jest umieszczony w statycznym polu magnetycznym

$$\vec{B}_0 = 0 \cdot \vec{i} + 0 \cdot \vec{j} + B_0 \cdot \vec{k} \ , \qquad (1.8)$$

gdzie $\vec{i}, \vec{j}, \vec{k}$ - wektory jednostkowe wzdłuż odpowiednio osi X, Y, Z (rys.1.1).



Rys.1.1. Wektor momentu magnetycznego $\vec{M}$ wykonuje precesję dookoła Statycznego pola magnetycznego $\vec{B}_0$ z częstością Larmora $\omega = |\gamma| \cdot B_0$

Podstawiając (1.8) do równania (1.7) otrzymujemy

$$\frac{d\vec{M}}{dt} = \begin{vmatrix} \vec{i} & \vec{j} & \vec{k} \\ M_X & M_Y & M_Z \\ 0 & 0 & \gamma B_0 \end{vmatrix} = (\gamma B_0)(M_Y \vec{i} - M_X \vec{j}) \qquad (1.9)$$

czyli

$$\frac{dM_X}{dt} = \gamma B_0 M_Y \ , \quad \frac{dM_Y}{dt} = \gamma B_0 M_X \ , \quad \frac{dM_Z}{dt} = 0 \ . \qquad (1.10)$$

Rozwiązanie układu równań różniczkowych (1.10) poszukujemy w postaci

$$M_X = A \cdot \cos(\omega_0 t) \ , \quad M_Y = - A \cdot \sin(\omega_0 t) \ , \quad M_Z = B \ , \qquad (1.11)$$

gdzie A i B są stałymi wielkościami niezależnymi od czasu.

Podstawiając (1.11) do układu równań (1.10) znajdujemy, że

$$\omega_0 = \gamma B_0 \ .$$

Jeżeli w czasie $t = 0$ wektor $\vec{M}$ ma składowe $M_X(0) = M_0 \cdot \sin\phi$, $M_Y(0) = 0$, $M_Z = M_0 \cdot \cos\phi$ (rys.1.1), to z równań (1.11) otrzymujemy

$$M_X = M_0 \sin\phi \cdot \cos(\omega_0 t) , \quad M_X = -M_0 \sin\phi \cdot \sin(\omega_0 t) , \quad M_Z = M_0 \cos\phi \ . \qquad (1.12)$$

Prędkość kątową ω_0 możemy, jak wiemy z mechaniki klasycznej, przedstawić osiowym wektorem $\vec{\omega}_0$. Z równań (1.12) wynika, że

$$\vec{\omega}_0 = -\gamma \vec{B}_0 \ . \qquad (1.13)$$

A więc przy $\gamma > 0$ wektor $\vec{\omega}_0$ ma przeciwny kierunek względem wektora $\vec{B}_0$, zaś przy $\gamma < 0$ wektor $\vec{\omega}_0$ ma taki sam kierunek co i wektor $\vec{B}_0$. Częstość ω_0 nosi nazwę częstości Larmora.

Ćwiczenia do § 1.2.1

1. Wyprowadzić wzór (1.5).
2. Wyprowadzić wzór (1.6).
3. Udowodnić wzór (1.13).
4. Stosując współczynniki magnetogiryczne γ , przedstawione w Dodatku, obliczyć liniowe częstości Larmora dla jąder $^1H, ^{19}F, ^7Li$ i ^{23}Na w polu magnetycznym B_0 o wartości 1 T.

Wskazówka: liniowa częstość Larmora ν_0 powiązana jest z kątową częstością ω_0 równaniem

$$\nu_0 = \frac{\omega_0}{2\pi} = \frac{|\gamma| B_0}{2\pi} \ .$$

1.2.2. Wirujący układ współrzędnych. Efektywne pole magnetyczne

Z twierdzenia Larmora wynika, że ruchem wektora $\vec{M}$ jest precesja dookoła osi Z ($\vec{B}_0 \parallel \vec{k}$), a więc w układzie współrzędnych obracającym się wokół kierunku $\vec{k}$ prędkością kątową ω_0 wektor $\vec{M}$ musi mieć stałe położenie w przestrzeni. Udowodnimy to twierdzenie.

Oznaczmy przez xyz osie układu współrzędnych obracającego się wokół osi Z laboratoryjnego (stałego) układu odniesienia z prędkością kątową $\vec{\omega}$ ($\vec{\omega} \neq \vec{\omega}_0$). Zgodnie z twierdzeniem mechaniki klasycznej, szybkość zmiany momentu pędu w wirującym układzie współrzędnych związana jest ze zmianą momentu pędu w stałym układzie współrzędnych równaniem

$$\left(\frac{d\vec{J}}{dt}\right)_{rot} = \left(\frac{d\vec{J}}{dt}\right)_{lab} + [\vec{J} \times \vec{\omega}] \ . \tag{1.14}$$

Uwzględniając (1.1) i (1.7), z równania (1.14) znajdujemy

$$\left(\frac{d\vec{M}}{dt}\right)_{rot} = \left(\frac{d\vec{M}}{dt}\right)_{lab} + [\vec{M} \times \vec{\omega}] =$$

$$= [\vec{M} \times \left(\gamma\vec{B}_0 + \vec{\omega}\right)] \ . \tag{1.15}$$

Czyli

$$\left(\frac{d\vec{M}}{dt}\right)_{rot} = [\vec{M} \times \left(\gamma\vec{B}_{ef}\right)] \ , \tag{1.16}$$

gdzie

$$\vec{B}_{ef} = \vec{B}_0 + \left(\frac{\omega}{\gamma}\right) \ . \tag{1.17}$$

Z równań (1.16) i (1.17) wynika, że wprowadzenie wirującego układu współrzędnych jest równoważne zastąpieniu pola magnetycznego $\vec{B}_0$ polem efektywnym $\vec{B}_{ef}$.

Jeśli $\vec{\omega} = \vec{\omega}_0 = -\gamma\vec{B}_0$, to z równania (1.16) mamy

$$\left(\frac{d\vec{M}}{dt}\right)_{rot} = 0 \ .$$

Więc w wirującym układzie współrzędnych wektor $\vec{M}$ zachowuje stałe położenie, jeżeli wektor $\vec{\omega}$ jest równy wektorowi Larmora $\vec{\omega}_0 = -\gamma\vec{B}_0$.

Ćwiczenia do § 1.2.2

1. Wyprowadzić wzór (1.14).

2. W rzeczywistości stałe zewnętrzne pole magnetyczne $\vec{B}_0$ istnieje zarówno w laboratoryjnym, jak i w rotującym układzie odniesienia. Wytłumaczyć fakt „zanikania” magnetycznego pola w wirującym układzie współrzędnych z punktu widzenia mechaniki klasycznej.

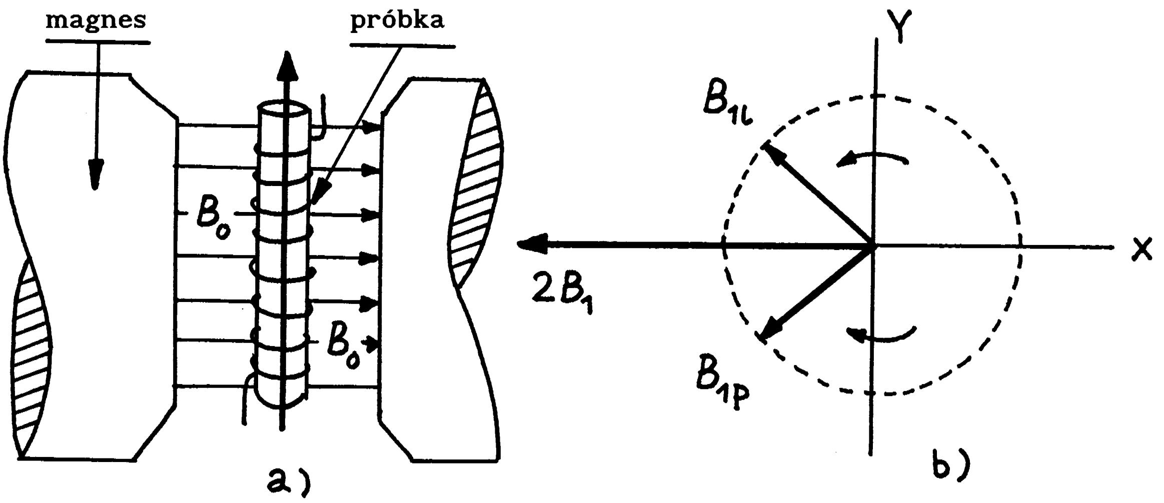
1.2.3. Zjawisko magnetycznego rezonansu

Niech oprócz efektywnego pola (1.17) w wirującym układzie współrzędnych istnieje stacjonarne pole magnetyczne $\vec{B}_1$ skierowane prostopadle do stałego pola $\vec{B}_0$. Wtedy dla wypadkowego efektywnego pola magnetycznego w wirującym układzie współrzędnych otrzymujemy

$$\vec{B}_{ef} = \vec{B}_0 + \left(\frac{\vec{\omega}}{\gamma}\right) + \vec{B}_1 = \vec{B}_0\left(1 - \frac{\omega}{\omega_0}\right) + \vec{B}_1 . \tag{1.18}$$

Tu uwzględniliśmy, że $\vec{\omega} \parallel \vec{\omega}_0$ i $\vec{\omega}_0 = -\gamma\vec{B}_0$.

W stacjonarnym (laboratoryjnym) układzie odniesienia wektor pola magnetycznego $\vec{B}_1$ obraca się wokół statycznego pola magnetycznego $\vec{B}_0$ z prędkością kątową $\vec{\omega}$. W praktyce pole $\vec{B}_1$ wytwarza się umieszczając cewkę wzdłuż osi prostopadłej do $\vec{B}_0$ (rys.1.2a).



Rys.1.2. Schematyczne przestawienie układu służącego do doświadczeń z rezonansem magnetycznym

Zmienne pole magnetyczne w cewce o częstości ω i amplitudzie $2B_1$ jest spolaryzowane liniowo. To pole można przedstawić za pomocą dwóch wektorów magnetycznych $\vec{B}_{1l}$ i $\vec{B}_{1p}$ (rys.1.2b), wirujących w przeciwnych kierunkach. Jeden z nich wiruje w pożądanym kierunku, tj. w tym kierunku co wirujący układ współrzędnych, natomiast drugi nie wywiera praktycznie żadnego wpływu na moment magnetyczny.

Zgodnie z twierdzeniem Larmora w wirującym układzie współrzędnych moment magnetyczny $\vec{M}$ precesuje wokół osi równoległej do pola $\vec{B}_{ef}$ z prędkością kątowa

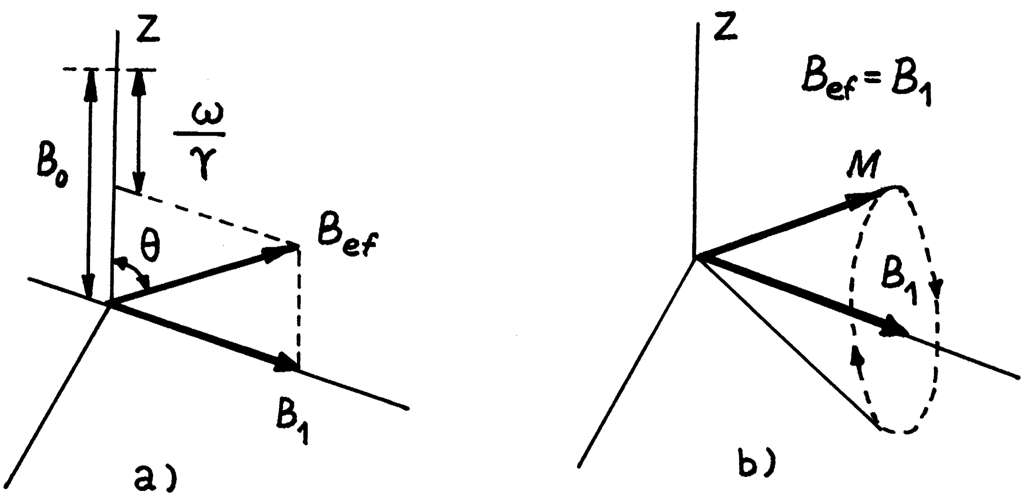
$$\vec{\omega}_{ef} = |\gamma| \vec{B}_{ef} \ . \qquad (1.19)$$

Pole $\vec{B}_{ef}$ tworzy z osią Z kąt θ (rys.1.3)

$$tg\theta = \frac{B_1}{B_0\left(1 - \dfrac{\omega}{\omega_0}\right)} \ . \qquad (1.20)$$

Przypuśćmy, że pod względem natężenia $B_0 >> B_1$.

1. Jeżeli ω_0 i ω różnią się znacznie, to pole efektywne jest równoległe do osi Z, ponieważ $tg\theta \approx 0$, czyli $\theta \approx 0^0$ lub $\theta \approx 180^0$.



Rys.1.3. Efektywne pole magnetyczne $\vec{B}_{ef}$ w wirującym układzie współrzędnych (a) i precesja momentu magnetycznego $\vec{M}$ w przypadku magnetycznego rezonansu (b)

2. Gdy $\omega \approx \omega_0$, $tg\theta \to \infty$ i $\theta \approx 90^0$, wówczas $\vec{B}_{ef} \approx \vec{B}_1$ i wektor $\vec{M}$ wiruje z prędkością kątową $\vec{\omega}_1 = -\gamma\vec{B}_1$ wokół $\vec{B}_1$. Ponieważ $B_0 >> B_1$, to przy $\omega = \omega_0$ mamy do czynienia z typowym zjawiskiem rezonansowym, gdyż nieznaczne, periodyczne zaburzenie układu o częstości rezonansowej wywołuje w nim znaczne zmiany.

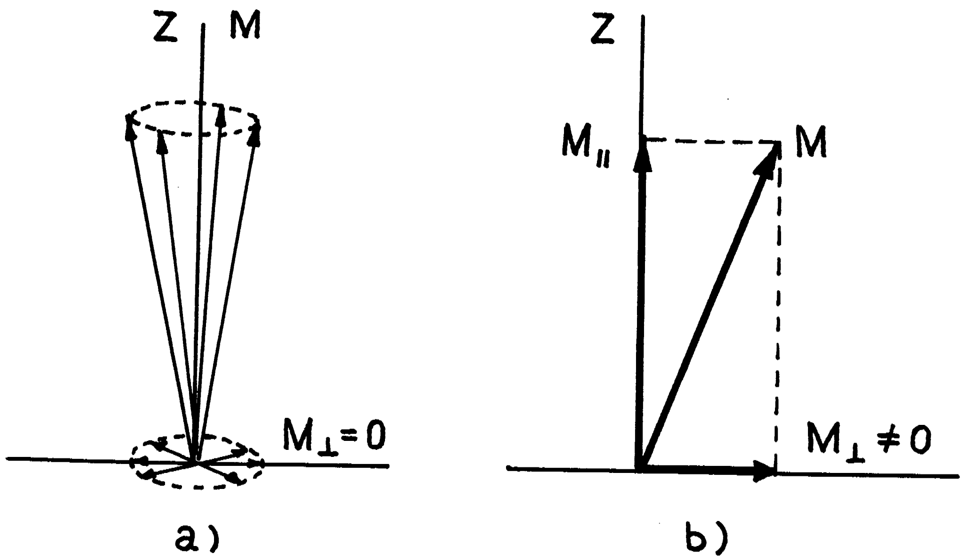
Ćwiczenia do § 1.2.3

1. Wykazać, że spolaryzowane liniowo zmienne pole magnetyczne można przedstawić jako sumę dwóch wektorów magnetycznych $\vec{B}_{1l}$ i $\vec{B}_{1p}$, wirujących w przeciwnych kierunkach.

2. Przy $t = 0$ wektor $\vec{M}$ jest równoległy do $\vec{B}_0$. W chwili $t = 0$ na moment magnetyczny $\vec{M}$ zaczyna działać zmienne liniowo spolaryzowane pole o częstości $\omega_0 = |\gamma| B_0$. Jaki będzie ruch wektora $\vec{M}$ w laboratoryjnym układzie odniesienia.

1.2.4. Rezonans w próbce makroskopowej. Namagnesowanie poprzeczne i podłużne

Po włączeniu pola magnetycznego $\vec{B}_0$ w próbce dochodzi do ustalenia się równowagowego. Makroskopowy wektor namagnesowania (będziemy oznaczali ten wektor też literą $\vec{M}$) jest geometryczną sumą poszczególnych momentów magnetycznych jąder zawartych w jednostce objętości próbki. Ponieważ momenty magnetyczny jądrowe wirują niezgodnie w fazie, nie istnieje składowa namagnesowania $\vec{M}_\perp$ w płaszczyźnie prostopadłej do $\vec{B}_0$ (rys.1.4a).



Rys.1.4. Powstawanie namagnesowania poprzecznego i podłużnego

W przypadku rezonansu ($\omega = \omega_0$) nastąpi odchylenie wektora $\vec{M}$ od podłużnej pozycji o dodatkowo pojawi się namagnesowanie poprzeczne $\vec{M}_\perp$ (rys.1.4b), które w stacjonarnym układzie współrzędnych będzie wirowało wokół osi Z. Tak więc w laboratoryjnym układzie odniesienia namagnesowanie poprzeczne będzie zmienne w czasie i będzie można je zarejestrować za pomocą odbiornika (cewka + amperomierz) umieszczonego w płaszczyźnie prostopadłej do $\vec{B}_0$ (rys.1.3).

Ćwiczenie do § 1.2.4

Przy spełnieniu warunku rezonansu, wirujące wokół $\vec{B}_0$ z częstością ω_0 namagnesowanie $\vec{M}$ indukuje, zgodnie z prawem Faradaya, siłę elektromotoryczną w cewce obwodu drgającego. Wykazać, że jeżeli oś cewki jest równoległa do osi Y laboratoryjnego układu odniesienia, to siła elektromotoryczna wynosi

$$E = -\mu_0 \cdot n \cdot S \cdot \frac{d}{dt} M_Y \ .$$

Tu S - pole powierzchni przekroju cewki, n - liczba zwojów cewki, μ_0 - przenikalność magnetyczna próżni, M_Y - składowa wektora namagnesowania $\vec{M}$ wzdłuż osi Y.

1.2.5. Relaksacja spin-sieć i spin-spin. Równania Blocha

Ustalenie się równowagowego namagnesowania $\vec{M}_\parallel$ po włączeniu stałego pola magnetycznego $\vec{B}_0$ wymaga czasu T_1. Bloch założył, że zmianę podłużnej (zetowej) składowej namagnesowania makroskopowego wyraża równanie [1.11, 1.12]

$$\frac{dM_Z}{dt} = \frac{(M_0 - M_Z)}{T_1} \ . \tag{1.21}$$

Tu T_1^{-1} jest stałą szybkości przejścia układu zaburzonego w stan równowagi ($|\vec{M}| = M_0$). Energia układu momentów magnetycznych jąder jest przy tym oddawana do otoczenia jąder, czyli do „sieci”. Proces ten nazywamy relaksacją podłużną albo relaksacją spin-sieć.

Z klasycznego opisu zjawiska MRJ wynika, że oprócz namagnesowania podłużnego istnieje także namagnesowanie poprzeczne, tj. w płaszczyźnie prostopadłej do $\vec{B}_0$. Okazuje się, że zależność składowych namagnesowania $M_{X,Y}$ od czasu można opisać równaniem

$$\frac{dM_{X,Y}}{dt} = -\frac{M_{X,Y}}{T_2} , \tag{1.22}$$

gdzie T_2 nazywa się czasem relaksacji poprzecznej albo czasem relaksacji spin-sieć, ponieważ jest to proces przenoszenia energii pomiędzy poszczególnymi magnetycznymi momentami (spinami).

Po uwzględnieniu równania ruchu (1.7) znajdujemy zmodyfikowane równania, które noszą nazwę równań Blocha [1.11,1.12]

$$\begin{aligned} \frac{dM_X}{dt} &= \gamma\,[\vec{M} \times \vec{B}]_X - \frac{M_X}{T_2} , \\ \frac{dM_Y}{dt} &= \gamma\,[\vec{M} \times \vec{B}]_Y - \frac{M_Y}{T_2} , \\ \frac{dM_Z}{dt} &= \gamma\,[\vec{M} \times \vec{B}]_Z + \frac{M_0 - M_Z}{T_1} , \end{aligned} \tag{1.23}$$

czyli w wektorowej postaci

$$\frac{d\vec{M}}{dt} = \gamma\,[\vec{M} \times \vec{B}] - \frac{1}{T_1}\left(M_Z - M_0\right)\vec{k} - \frac{1}{T_2}\left(M_X\vec{i} + M_Y\vec{j}\right) . \tag{1.24}$$

Ćwiczenia do § 1.2.5

1. Wykazać, że rozwiązanie równania (1.21) ma postać ($M_Z(0) = 0$)

$$M_Z(t) = M_0\left(1 - e^{-t/T_1}\right) .$$

2. Wykazać, że rozwiązanie równania (1.22) ma postać

$$M_{X,Y}(t) = M_{X,Y}(0) \cdot \exp\left(-t/T_2\right) .$$

1.2.6. Metoda fali ciągłej

Warunek rezonansu ($\omega_0 = |\gamma| B_0$) można spełnić doświadczalnie dwoma sposobami: zmieniając częstość nadajnika przy stałej indukcji B_0 pola magnetycznego (przemiatanie częstością) albo też zmieniając indukcję pola B_0 przy zachowaniu stałej częstości nadajnika (przemiatanie polem). Oba sposoby są stosowane w praktyce.

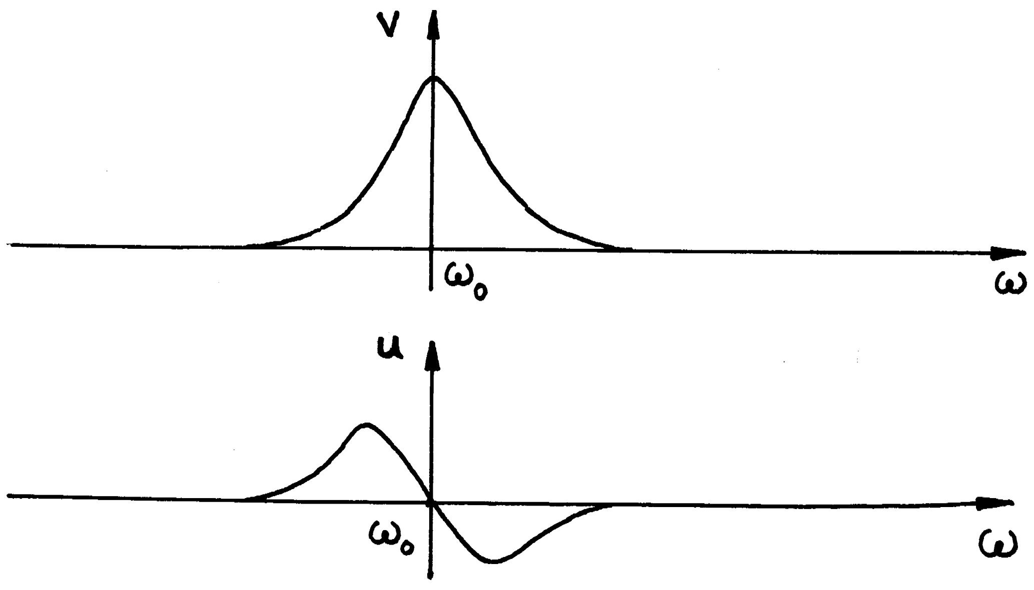
Dla małej amplitudy pola radiowego $\vec{B}_1$ i przy zmianie pola B_0 (albo częstotliwości ω) tak, żeby w każdej chwili wektor namagnesowania $\vec{M}$ w wirującym układzie współrzędnych był równoległy do $\vec{B}_{ef}$ (przemiatanie adiabatyczne), mamy

$$\frac{dM_x}{dt} = \frac{dM_y}{dt} = \frac{dM_z}{dt} = 0 \ . \tag{1.25}$$

Ponieważ w wirującym układzie współrzędnych efektywne pole magnetyczne $\vec{B}_{ef}$ ma składowe: $\left(B_{ef}\right)_X = B_1$, $\left(B_{ef}\right)_Y = 0$, $\left(B_{ef}\right)_Z = \left(\omega - \omega_0\right)/|\gamma|$, to równania Blocha w tym układzie współrzędnych mają postać

$$\begin{aligned} \frac{dM_x}{dt} &= \Delta \cdot M_y - \frac{M_x}{T_2} \ , \\ \frac{dM_y}{dt} &= -\Delta \cdot M_x - \omega_1 M_z - \frac{M_y}{T_2} \ , \\ \frac{dM_z}{dt} &= \omega_1 M_y - \frac{\left(M_z - M_0\right)}{T_1} \ , \end{aligned} \tag{1.26}$$

gdzie $\Delta = \omega_0 - \omega$; $\omega_1 = -\gamma B_1$.



Rys.1.5. Sygnał absorpcji (υ) i sygnał dyspersji (u)

Rozwiązanie układu równań (1.26), przy warunkach (1.25), ma postać

$$M_x = -M_0\omega_1 \frac{\Delta \cdot T_2^2}{1+\omega_1^2 T_1 T_2 + \Delta^2 T_2^2} , \tag{1.27}$$

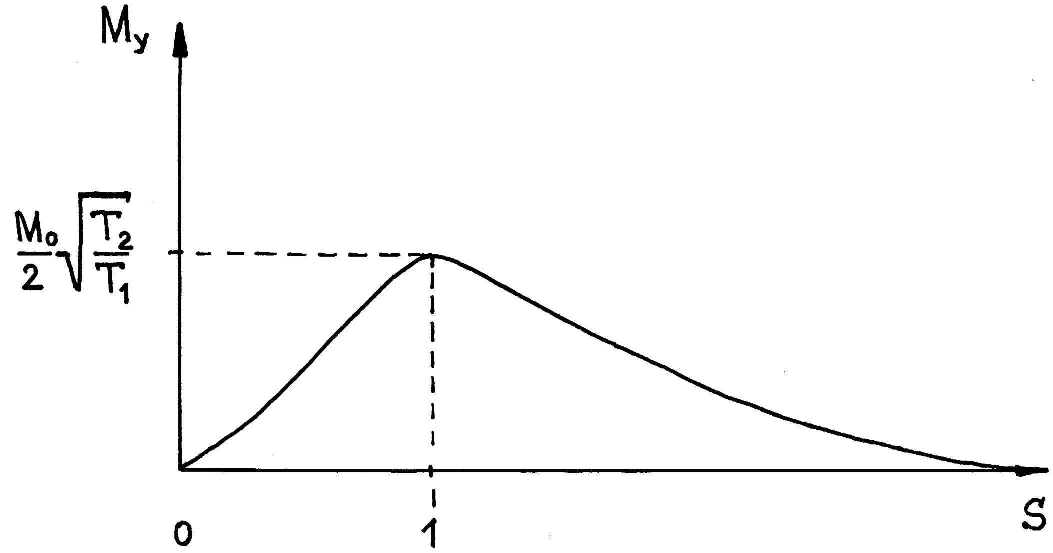
$$M_y = -M_0\omega_1 \frac{T_2}{1+\omega_1^2 T_1 T_2 + \Delta^2 T_2^2} , \tag{1.28}$$

$$M_z = M_0 \frac{1+\Delta^2 \cdot T_2^2}{1+\omega_1^2 T_1 T_2 + \Delta^2 T_2^2} . \tag{1.29}$$

W stałym układzie współrzędnych wektor namagnesowania $\vec{M}$ obraca się wokół osi Z i w tym układzie wektor $\vec{M}$ ma składowe

$$\begin{aligned} M_X &= M_x \cos(\omega t) - M_y \sin(\omega t) , \\ M_Y &= M_x \sin(\omega t) + M_y \cos(\omega t) , \\ M_Z &= M_z , \end{aligned} \tag{1.30}$$

gdzie M_x, M_y i M_z są składowymi wektora namagnesowania $\vec{M}$ w wirującym układzie współrzędnych.



Rys.1.6. Zależność natężenia sygnału absorpcji $\upsilon(\omega_0)$ od współczynnika nasycenia S

Sygnał MRJ, który jest proporcjonalny do M_x nosi nazwę sygnału dyspersji (u). Sygnał MRJ proporcjonalny do M_y nazywa się sygnałem absorpcji (υ) (rys.1.5).

Doświadczalnie sygnały dyspersji i absorpcji można rozróżnić za pomocą urządzeń zwanymi mostkami wysokiej częstości albo za pomocą urządzenia kompensującego, zwanego głowicą Blocha.

Z równań (1.28) wynika, że przy $\omega = \omega_0$ (centrum widma absorpcji)

$$\upsilon(\omega_0) \sim M_0 T_2 \frac{\omega_1}{1 + \omega_1^2 T_1 T_2} \ . \tag{1.31}$$

Wykres zależności $\upsilon(\omega_0)$ od współczynnika $S = \omega_1^2 T_1 T_2$ ma postać przedstawioną na rys.1.6.

Przy $S >> 1$ ze wzoru (1.31) otrzymujemy

$$\upsilon(\omega_0) \sim \frac{M_0}{\gamma B_1 T_1} \ . \tag{1.32}$$

Jak widać ze wzoru (1.32) długi czas relaksacji spin-sieć T_1 i duża amplituda pola radiowego B_1 powodują zmniejszenie natężenie sygnału absorpcji. To zjawisko zmniejszenia amplitudy sygnału absorpcji przy zwiększeniu T_1 albo B_1 nosi nazwę nasycenia linii rezonansowej.

Zwykle w praktyce stosuje się różne metody, żeby współczynnik nasycenia S spełniał warunek $S << 1$. W tym przypadku, jak wynika z równań (1.27)-(1.29), sygnały absorpcji i dyspersji są równe

$$\upsilon(\Delta) \sim \frac{\omega_1 \cdot T_2}{1 + \Delta^2 T_2^2} \ , \tag{1.33}$$

$$u(\Delta) \sim \frac{\omega_1 \cdot \Delta \cdot T_2^2}{1 + \Delta^2 T_2^2} \ . \tag{1.34}$$

Ćwiczenie do § 1.2.6

1. Warunek adiabatyczności zmiany pola magnetycznego ma postać

$$\frac{d\theta}{dt} << \omega_{ef} \ .$$

Tu θ - kąt między $\vec{B}_0$ i $\vec{B}_{ef}$ (patrz rys.1.3).

Wyprowadzić ten warunek.

2. Wykazać, że warunek przemiatania adiabatycznego możemy zapisać w postaci

$$\frac{dB_0}{dt} << \frac{\omega_{ef}}{\sin\theta} B_{ef} \; .$$

Wskazówka; ze wzoru (1.20) wynika, że

$$\frac{d(tg\theta)}{dt} = \frac{1}{\cos^2\theta} \cdot \frac{d\theta}{dt} =$$

$$= \frac{1}{\cos^2\theta} \cdot \frac{B_1}{B_{ef}^2} \frac{dB_0}{dt} \; .$$

Skąd

$$\frac{d\theta}{dt} = \frac{dB_0}{dt} \cdot \frac{\sin\theta}{B_{ef}} \; .$$

3. Udowodnić wzory (1.27), (1.28) i (1.29).

4. Wykazać, że krzywa (1.31) ma maksimum przy $S = 1$.

5. Przy spełnieniu warunku rezonansu układ magnetycznych momentów pochłania energię przyłożonego zmiennego pola magnetycznego $\vec{B}_1 \cdot \cos\omega_0 t$ ($\vec{B}_1 \parallel \vec{i}$). Moc energii absorbowanej opisuje wzór

$$P = -\frac{dE}{dt} = \frac{d}{dt}\left(\vec{M} \cdot \vec{B}_1\right) \; .$$

Wykazać, że

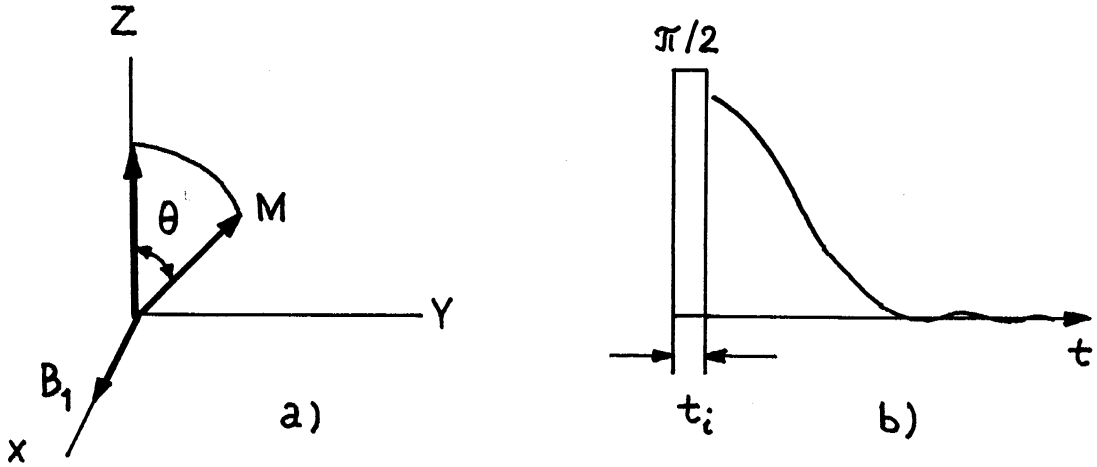
$$P \sim \upsilon(\Delta) \, .$$

Wskazówka: wektor $d\vec{B}_1 / dt$ w wirującym układzie współrzędnych ma składowe

$$\left(\frac{dB_1}{dt}\right)_x = 0 \; , \quad \left(\frac{dB_1}{dt}\right)_y = -\omega_0 B_1 \; , \quad \left(\frac{dB_1}{dt}\right)_z = 0 \; .$$

1.2.7. Spektroskopia impulsowa

Opis eksperymentu MRJ odnosił się do tej pory do przypadku, w którym do wzbudzenia układu momentów magnetycznych stosowano słabe pole radiowe $\vec{B}_1$ (rzędu kilkudziesięciu nanotesli). W spektroskopii impulsowej stosuje się silne pole $\vec{B}_1$ ($\omega_1^2 >> (T_1 T_2)^{-1}$). Aby uniknąć całkowitego nasycenia, takie silne pole może działać na układ momentów magnetycznych tylko przez bardzo krótki czas, tj. $t_i << T_1, T_2$, gdzie t_i - czas działania silnego pola $\vec{B}_1$. Pola spełniające te warunki nazywamy impulsami o częstości radiowej lub impulsami radiowymi.



Rys.1.7. Impuls θ^0 wywołuje obrót wektora $\vec{M}$ wokół $\vec{B}_1$ o kąt θ^0 (a).
Impuls 90^0 powoduje pojawienie się w cewce odbiornika sygnału MRJ (b).

Niech częstość impulsu radiowego jest równa ω_0 ($\Delta = 0$). W tym przypadku w obracającym się z prędkością kątową $\omega_0 = \gamma B_0$ układzie współrzędnych $\vec{B}_{ef} = \vec{B}_1$ i moment magnetyczny, jak widzieliśmy w rozdziale 1.2.3, precesuje wokół $\vec{B}_1$ z prędkością kątową $\vec{\omega}_1 = -\gamma \vec{B}_1$.

Jeżeli w czasie $t = 0$ mieliśmy $M_X = M_Y = 0$ i $M_Z = M_0$, to kąt odchylenia θ^0 wektora $\vec{M}$ od osi Z w chwili t_i jest określony zależnością

$$\theta = \omega_1 t_i \ ,$$

gdzie $\omega_1 = \gamma B_1$ jest amplitudą impulsu, a t_i jest jego szerokością.

Pola radiowe wywołujące odchylenie wektora $\vec{M}$ od osi Z ($\vec{B}_0 \| \vec{k}$) o kąt θ^0 nazywamy impulsami θ^0. W przypadku impulsu $\pi/2$ ($\theta = 90^0$) wektor $\vec{M}$ w czasie $t = t_i = \pi / 2\omega_1$ całkowicie znajduje się w płaszczyźnie prostopadłej do $\vec{B}_0$. W rezultacie w cewce odbiornika umieszczonej wzdłuż osi Y (albo X) stałego układu odniesienia pojawia się zmienne napięcie spadające, zgodnie z równaniami Blocha (1.26), jako $\exp(-t/T_2)$, gdzie T_2 jest czasem relaksacji poprzecznej. Więc zjawisko magnetycznego rezonansu możemy obserwować i badać nie tylko metodą fali ciągłej, ale również metodą impulsową [1.2,1.3,1.4,1.11].

Ćwiczenia do § 1.2.7

1. Impuls 90^0 ma szerokość $10^{-6}s$ ($1\mu s$). Obliczyć indukcję B_1 pola radiowego dla jąder ^1H i ^{19}F.
2. Indukcja pola radiowego B_1 jest równa $10^{-3}T$. Obliczyć szerokość impulsu 180^0 dla jąder ^2H i ^7Li.

1.2.8. Sygnał precesji swobodnej i widmo MRJ

Rozpatrzmy teraz najprostszy impulsowy eksperyment wykorzystując równania Blocha.

Niech w chwili $t = 0$ na układ magnetycznych momentów działa impuls θ^0 ($\vec{B}_1 \parallel \vec{i}$). Po działaniu radiowego impulsu makroskopowy magnetyczny moment ma składowe

$$M_X = 0 \ , \quad M_Y = M_0 \sin\theta \ , \quad M_Z = M_0 \cos\theta \ . \tag{1.35}$$

Dalszy ruch wektora $\vec{M}$, zgodnie z (1.23), opisuje układ równań Blocha

$$\begin{aligned} \frac{dM_X}{dt} &= \omega_0 \cdot M_Y - \frac{M_X}{T_2} \ , \\ \frac{dM_Y}{dt} &= -\omega_0 \cdot M_X - \frac{M_Y}{T_2} \ , \\ \frac{dM_Z}{dt} &= -\frac{(M_Z - M_0)}{T_1} \ . \end{aligned} \tag{1.36}$$

Łatwo sprawdzić, że rozwiązanie tych równań ma postać

$$\begin{aligned} M_X &= -M_0 \sin\theta \ \sin\omega_0 t \exp(-t/T_2) \ , \\ M_Y &= M_0 \sin\theta \ \cos\omega_0 t \exp(-t/T_2) \ , \\ M_Z &= M_0[1 - (1 - \cos\theta)\exp(-t/T_1)] \ . \end{aligned} \tag{1.37}$$

Jeżeli oś cewki odbiornika jest umieszczona na osi X laboratoryjnego układu współrzędnych, to, zgodnie z prawem indukcji Faradaya, zmienna w czasie poprzeczna składowa makroskopowego momentu magnetycznego wywołuje powstawanie w cewce siły elektromotorycznej, wielkość której (patrz ćwiczenie do § 1.2.4) będzie proporcjonalna do dM_X/dt, czyli

$$E \sim \left(M_0\omega_0\mu_0\sin\theta\right)\cdot\cos\omega_0 t\cdot\exp(-t/T_2)\ . \tag{1.38}$$

Dla rejestracji impulsowego sygnału MRJ zwykle stosuje się następującą metodę: sygnał (1.38) dzieli się na dwie części i każda część przechodzi przez swój wzmacniacz, w którym sygnały sumują się z mocnymi sygnałami radiowymi o częstości $\omega = \omega_0 - \delta$. Faza sygnału radiowego w pierwszym wzmacniaczu jest przesunięta o 90^0 względem fazy sygnału drugiego wzmacniacza. Na wyjściu pierwszego wzmacniacza sygnał wypadkowy ma postać

$$V_1 = A\cos\omega t + b\cos\omega_0 t\ , \tag{1.39}$$

gdzie

$$b \sim M_0\omega_0\mu_0\sin\theta\cdot\exp(-t/T_2)$$

i $A >> b$.

Na wyjściu drugiego wzmacniacza sygnał ma postać

$$V_2 = -A\sin\omega t + b\cos\omega_0 t\ . \tag{1.40}$$

Uwzględniając, że $\omega_0 = \omega + \delta$, wzory (1.39) i (1.40) możemy zapisać w postaci

$$V_1 = (A + b\cos\delta t)\cos\omega t - b\sin\delta t\sin\omega t\ , \tag{1.41}$$

$$V_2 = -(A + b\sin\delta t)\sin\omega t + b\cos\delta t\cos\omega t\ . \tag{1.42}$$

Ponieważ $A >> b$, to pierwsze wyrazy w (1.41) i (1.42) w bardzo dobrym przybliżeniu opisują sygnały V_1 i V_2.

Po wzmocnieniu sygnałów i demodulacji sygnały V_1 i V_2 transformują się w sygnały F_1 i F_2

$$F_1 = M_0\sin\theta\ \exp(-t/T_2)\cos\delta t\ ,$$

$$F_2 = M_0\sin\theta\ \exp(-t/T_2)\sin\delta t\ .$$

Dogodnie jest zapisać sumę sygnałów F_1 i F_2 w postaci urojonego „sygnału" $F(t)$

$$\begin{aligned} F(t) &= F_1(t) + F_2(t) = \\ &= M_0\sin\theta\ \exp(-t/T_2)\exp(i\delta t) \end{aligned}\ . \tag{1.43}$$

Sygnał $F(t)$ nosi nazwę sygnału precesji swobodnej (w jęz. angielskim – free induction decay (FID)).

Po transformacji Fouriera sygnału $F(t)$ otrzymujemy

$$g(\Delta) = \int_0^\infty F(t)\exp(-i\Delta t)dt =$$

$$= M_0 \sin\theta \frac{T_2}{1 + iT_2(\Delta - \delta)} . \tag{1.44}$$

Rzeczywista i urojona część (1.44) są równe odpowiednio

$$\mathrm{Re}[g(\Delta)] = M_0 \sin\theta \frac{T_2}{1 + T_2^2(\Delta - \delta)^2} , \tag{1.45}$$

$$\mathrm{Im}[g(\Delta)] = -M_0 \sin\theta \frac{T_2^2(\Delta - \delta)}{1 + T_2^2(\Delta - \delta)^2} . \tag{1.46}$$

Z porównania wzorów (1.45) i (1.46) z (1.33) i (1.34) widzimy, że wzory (1.45) i (1.46) są podobne do sygnałów absorpcji $\upsilon(\Delta)$ i dyspersji $u(\Delta)$ rejestrowanych metodą fali ciągłej. Jednak, w odróżnieniu od sygnałów absorpcji i dyspersji, sygnały $\mathrm{Re}[g(\Delta)]$ i $\mathrm{Im}[g(\Delta)]$ mają centrum widm nie przy $\omega = \omega_0$, a przy $\omega = \omega_0 + \delta$.

Ze wzorów (1.43) i (1.44) wynika, że

$$\mathrm{Re}[g(\Delta)] = \int_0^\infty [F_1(t)\cos\Delta t + F_2(t)\sin\Delta t]dt , \tag{1.47}$$

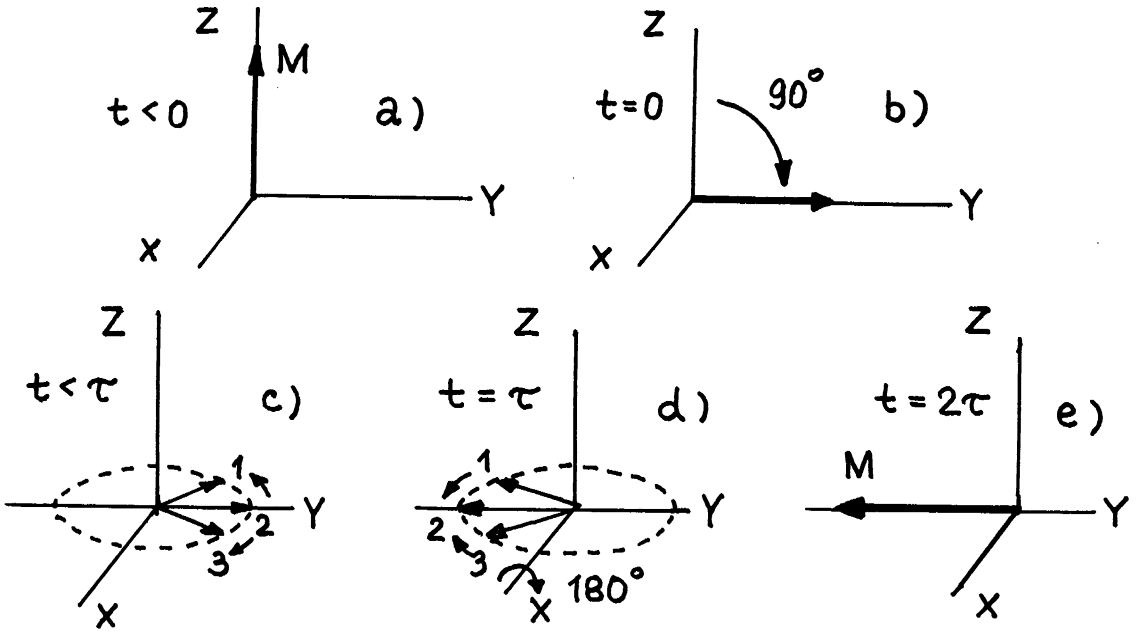
$$\mathrm{Im}[g(\Delta)] = \int_0^\infty [F_2(t)\cos\Delta t - F_1(t)\sin\Delta t]dt . \tag{1.48}$$

Ćwiczenia do § 1.2.8

1. Wyprowadzić wzór (1.39).
2. Udowodnić wzory (1.44), (1.45) i (1.46).

1.2.9. Echo spinowe

Niech wektor makroskopowego namagnesowania $\vec{M}$ jest skierowany wzdłuż osi Z laboratoryjnego układu odniesienia (rys.1.8(a)). W czasie $t = 0$ na układ momentów magnetycznych działa impuls 90^0 ($\omega_1 t_i = 90^0$), wskutek czego w chwili $t = t_i$ wektor $\vec{M}$ będzie zwrócony w dodatnim kierunku osi y wirującego układu współrzędnych (rys.1.8(b)).



Rys.1.8. Schemat powstawania echa spinowego w układzie momentów magnetycznych

W próbce poszczególne momenty magnetyczne znajdują się w różnych polach magnetycznych (wskutek wzajemnego oddziaływania między momentami magnetycznymi albo niejednorodności pola $\vec{B}_0$). Poszczególne momenty magnetyczne zaczynają się więc rozpraszać i wielkość wypadkowego makroskopowego namagnesowania poprzecznego obniża się (rys.1.8(c)). Po pewnym czasie τ na układ magnetycznych momentów działa impuls 180^0 i wszystkie wektory momentów magnetycznych jąder zostają zwrócone w stronę ujemnego kierunku osi y (rys.1.8(d)). Teraz jednak ich względne przesunięcia są takie, że po czasie 2τ ogniskują się w ujemnym kierunku osi y (rys.1.8(e)). Powstałe namagnesowanie poprzeczne jest rejestrowane w cewce odbiornika jako sygnał zwany echem spinowym [1.2,1.18,1.19,1.20,1.21].

Opiszemy teraz zjawisko spinowego echa ilościowo, wykorzystując równania Blocha. Niech względna liczba magnetycznych momentów o częstościach Larmora zawartych w przedziale $(\omega, \omega+\delta)$ wynosi $P(\delta)d\delta$ $(\int P(\delta)d\delta = 1)$. Załóżmy, że amplituda impulsu 90^0, działającego na układ magnetycznych momentów przy $t = 0$ jest znacznie większa od δ/γ ($B_1 >> \delta/\gamma$). Zatem, po działaniu pierwszego 90^0 impulsu, wszystkie poszczególne magnetyczne momenty są równoległe do osi y ($\vec{B}_1 \| \vec{i}$). W chwili t po działaniu impulsu 90^0 wektor poprzecznego makroskopowego namagnesowania w wirującym układzie współrzędnych ma składowe (patrz wzór (1.37))

$$M_x = M_0 \exp(-t/T_2) \int P(\delta) \sin(\delta t) d\delta \quad ,$$

$$M_y = M_0 \exp(-t/T_2) \int P(\delta) \cos(\delta t) d\delta \quad .$$

Zapiszemy sumę M_x i M_y w postaci

$$\begin{aligned} M(t) &= M_y(t) + iM_x(t) = \\ &= M_0 \exp(-t/T_2) \int P(\delta) \exp(i\delta t) d\delta \end{aligned} \quad . \tag{1.49}$$

Niech w chwili $t = \tau$ na układ spinowy działa mocny ($B_1 >> \delta/\gamma$) impuls 180^0 (rys.1.8(d)). Wskutek działania impulsu składowa M_x wektora poprzecznego namagnesowania nie zmienia się ($\vec{B}_1 \| \vec{i}$), natomiast składowa M_y zmieni swój znak. Więc, po działaniu impulsu 180^0, zespolone poprzeczne namagnesowanie (1.49) przyjmuje postać

$$\begin{aligned} M(\tau) &= -M_y(\tau) + iM_x(\tau) = \\ &= -M_0 \exp(-\tau/T_2) \int P(\delta) \exp(-i\delta\tau) d\delta \end{aligned} \quad . \tag{1.50}$$

W chwili t po działaniu impulsu 180^0 wielkość $M(t)$, zgodnie z (1.49), jest równa

$$M(t+\tau) = M(\tau) \exp(-t/T_2) \int P(\delta) \exp(i\delta t) d\delta \quad . \tag{1.51}$$

Po podstawieniu (1.50) do (1.51) otrzymujemy

$$M(t) = -M_0 \exp[-(\tau + t)/T_2] \cdot \int P(\delta) \exp[i\delta(t-\tau)] d\delta \quad . \tag{1.52}$$

Ze wzoru (1.52) wynika, że przy $t = \tau$ wielkość

$$\int P(\delta) \exp[i\delta(t-\tau)] d\delta$$

nie zależy od δ, a więc przy $t = \tau$ wielkość $M(\tau + t)$ osiąga maksimum, co rejestruje się jako sygnał echa spinowego. Przy $t = \tau$, jak widać ze wzoru (1.52)

$$M(2\tau) = -M_0 \exp(-2\tau / T_2).$$

Natężenie sygnału echa spinowego zależy więc tylko od czasu poprzecznej (spin-spin) relaksacji T_2, tj. nieodwracalnego spadku namagnesowania poprzecznego w czasie 2τ.

Warto zauważyć, że niejednorodność stałego pola magnetycznego $\vec{B}_0$ nie ma żadnego wpływu na natężenie sygnału spinowego echa, ponieważ udział niejednorodności pola B_0 w procesie rozpraszania się poszczególnych magnetycznych momentów (rys.1.8(c)) jest wyeliminowany wskutek ponownego ogniskowania w chwili $t = 2\tau$ (rys.1.8(d.c)).

Ćwiczenia do § 1.2.9

1. Echo spinowe można również zaobserwować, jeżeli drugi impuls 180^0 obraca momenty magnetyczne wokół osi Y ($\vec{B}_1 \parallel \vec{j}$; sekwencja impulsów $90^0_x - \tau - 180^0_y - t$). Udowodnić to twierdzenie, wykorzystując równania Blocha.
2. Wykorzystując równania Blocha, rozpatrzyć sygnał, powstający przy działaniu na układ magnetycznych momentów sekwencją impulsów $90^0_x - \tau - 90^0_{x,y} - t$.

1.3 Elementarny opis magnetycznego rezonansu według zasad mechaniki kwantowej

1.3.1. Poziomy energetyczne i przejścia rezonansowe

Energia momentu magnetycznego $\vec{M}$ w magnetycznym polu o indukcji $\vec{B}_0$ wynosi

$$E = -\vec{M} \cdot \vec{B}_0 . \tag{1.53}$$

Ponieważ w mechanice kwantowej moment pędu $\vec{J}$ jest operatorem $\vec{J} = (h/2\pi)\vec{I}$, gdzie $\vec{I}$ - operator spinowy, a moment magnetyczny $\vec{M}$ związany jest z momentem pędu równaniem (1.1), znajdujemy ze wzoru (1.53) następujący operator energii albo hamiltonian

$$\frac{h}{2\pi} H = -\frac{h}{2\pi} \gamma(\vec{I} \cdot \vec{B}_0) . \tag{1.54}$$

Tu i wszędzie dalej hamiltoniany będziemy wyrażali w jednostkach stałej Plancka (tj. będziemy zakładali, że $h/2\pi = 1$).

Jeżeli stałe pole magnetyczne $\vec{B}_0$ jest skierowane wzdłuż osi Z, to hamiltonian H, jak wynika z (1.54), przyjmuje postać

$$H = -\gamma B_0 I_Z \ .$$

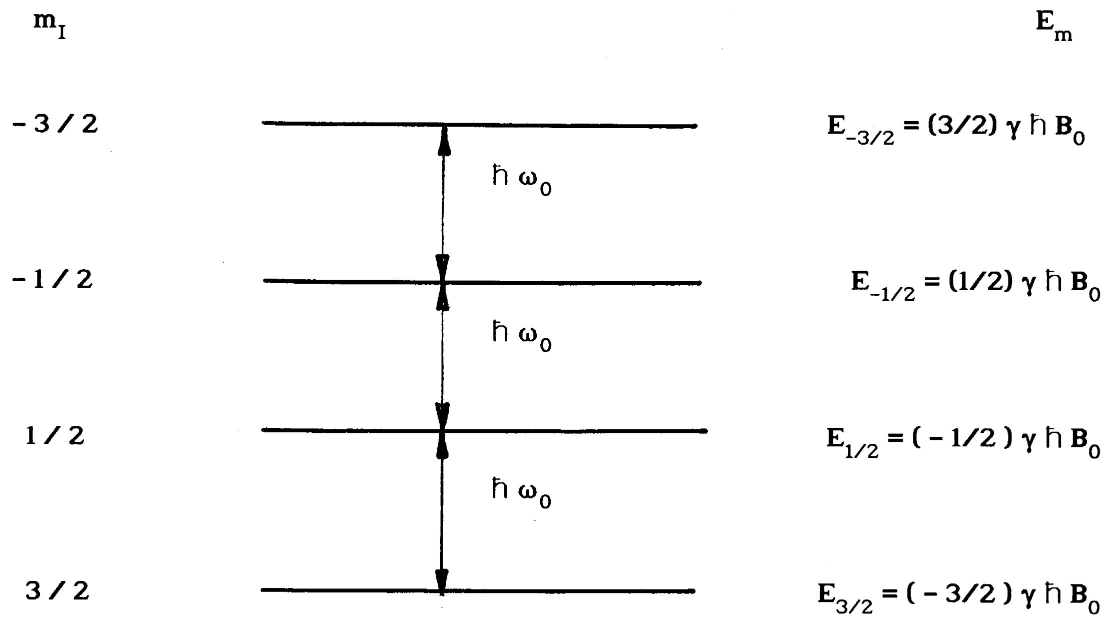
Zgodnie z teorią kwantów dozwolone wartości zetowej składowej spinowego operatora są równe

$$m_I = I, I-1, \ldots, -I+1, -I \ ,$$

gdzie I jest spinem jądra.

Więc dozwolone wartości energii momentu magnetycznego $\vec{M}$ w stałym polu magnetycznym – energetyczne poziomy jądra, są równe (rys.1.9)

$$E_m = -\gamma \frac{h}{2\pi} B_0 m_I \ . \qquad (1.55)$$



Rys.1.9. Schemat poziomów energetycznych jądra o spinie $I = 3/2$ ($\gamma > 0$)

Zgodnie z prawami fizyki statystycznej obsadzenia poziomów energetycznych E_m podlegają statystyce Boltzmanna i

$$P_m \sim \exp\left(-\frac{E_m}{kT}\right) , \qquad (1.56)$$

gdzie P_m - obsadzenie energetycznego poziomu E_m, a k - stała Boltzmanna, T - temperatura próbki.

Stosując (1.56) dla wypadkowego namagnesowania wzdłuż osi Z ($\vec{B}_0 \| \vec{k}$) w stanie równowagi termicznej, otrzymujemy

$$M_Z = \sum_{m_I=-I}^{m_I=I} \gamma \frac{h}{2\pi} m_I P_m . \qquad (1.57)$$

Poziomy energetyczne E_m jądra można badać, podobnie jak w przypadku poziomów energetycznych atomów, drobin, ciał stałych itp., poprzez wytwarzanie i obserwacje przejść spektroskopowych pomiędzy nimi.

W przypadku MRJ przejście z jednego poziomu (rys.1.9) na drugi jest równoznaczne ze zmianą orientacji momentu magnetycznego. Energia zaś winna być emitowana bądź absorbowana pod postacią promieniowania elektromagnetycznego.

Zgodnie z regułą wyboru

$$\Delta m_I = \pm 1 , \qquad (1.58)$$

w pierwszym przybliżeniu rachunku zaburzeń przejścia spektroskopowe mogą zachodzić tylko między sąsiednimi poziomami energetycznymi. Częstość promieniowania definiuje różnica energii między sąsiednimi stanami i zgodnie z (1.55) wyraża się następującym wzorem

$$\omega_0 = \frac{2\pi}{h}\left(E_{m-1} - E_m\right) = \gamma B_0 . \qquad (1.59)$$

Zmienne pole magnetyczne o częstości ω_0 indukuje przejścia absorpcyjne (tj. z niższego poziomu na wyższy) z takim samym prawdopodobieństwem jak przejścia emisyjne (tj. z wyższego poziomu na niższy). Żadne z tych przejść nie jest uprzywilejowane. Ponieważ niższy poziom, zgodnie z (1.56), jest liczniej obsadzony, przejścia absorpcyjne będą zachodzić częściej niż przejścia emisyjne. W rezultacie pochłaniana jest energia przyłożonego zmiennego pola magnetycznego. Taka rezonansowa absorpcja energii pola radiowego rejestruje się właśnie jako sygnał magnetycznego rezonansu.

Ćwiczenia do § 1.3.1

1. Wykazać, że w stanie równowagi termicznej namagnesowanie $\vec{M}_0$ w przybliżeniu wysokich temperatur opisuje wzór Langevina-Curie

$$\vec{M}_0 = \chi_0 \vec{H}_0 \ ,$$

gdzie $\vec{H}_0 = \vec{B}_0 / \mu_0$, μ_0 - przenikalność magnetyczna próżni, a

$$\chi_0 = \frac{\gamma^2 (h/2\pi)^2 \mu_0 N_0}{3kT} I(I+1)$$

- podatność magnetyczna. Tu I - spin jądra, $N_0 = N/V$ oznacza liczbę jąder zawartą w 1 m^3 próbki.

2. Obliczyć χ_0 dla protonów wody w temperaturze pokojowej.

1.3.2. Relacje Kramersa-Kroniga

Jeżeli oś cewki odbiornika umieszczona wzdłuż osi Y laboratoryjnego układu odniesienia, to zgodnie z (1.38), dla obliczenia SEM indukcji wystarczy znać tylko zależność od czasu składowej M_X namagnesowania makroskopowego $\vec{M}$. Zgodnie z (1.30) M_X jest związana ze składowymi M_x i M_y wektora $\vec{M}$ w wirującym układzie współrzędnych równaniem

$$M_X = M_x \cos(\omega t) - M_y \sin(\omega t) \ . \tag{1.60}$$

Niech zmienne magnetyczne pole jest spolaryzowane liniowo wzdłuż osi X

$$B_X(t) = 2B_1 \cos(\omega t) \ . \tag{1.61}$$

Zapiszmy składowe M_x i M_y (równania (1.27) i (1.28)) w postaci

$$M_x = 2B_1 \chi^{/}(\omega) \quad , \quad M_y = 2B_1 \chi^{//}(\omega) \ , \tag{1.62}$$

gdzie

$$\chi^{/}(\omega) = \frac{M_0 \gamma}{2} \cdot \frac{\Delta \cdot T_2^2}{1 + \omega_1^2 T_1 T_2 + \Delta^2 T_2^2} \ , \tag{1.63}$$

$$\chi^{//}(\omega) = \frac{M_0 \gamma}{2} \cdot \frac{T_2}{1 + \omega_1^2 T_1 T_2 + \Delta^2 T_2^2} \ . \tag{1.64}$$

Uwzględniając (1.62), wzór (1.60) możemy zapisać w postaci

$$M_X = \left[\chi^{/}(\omega)\cos(\omega t) - \chi^{//}(\omega)\sin(\omega t)\right]\cdot 2B_1 \ . \tag{1.65}$$

Przedstawiając zmienne magnetyczne pole w postaci

$$B_X = 2B_1 \cdot \mathrm{Re}\left[e^{i\omega t}\right] \tag{1.66}$$

i wprowadzając pojęcie zespolonej dynamicznej podatności magnetycznej

$$\chi(\omega) = \chi^{/}(\omega) + i\chi^{//}(\omega) \ , \tag{1.67}$$

otrzymujemy ze wzoru (1.65) następujący wzór na M_X

$$M_X = 2B_1 \cdot \mathrm{Re}\left[\chi(\omega)e^{i\omega t}\right] \ . \tag{1.68}$$

Część rzeczywista podatności $\chi^{/}(\omega)$ nosi nazwę dyspersji, a wielkość $\chi^{//}(\omega)$ - absorpcji.

Ze wzoru (1.68) wynika, że M_X jest wprost proporcjonalna do zewnętrznego radiowego pola magnetycznego wzbudzającego układ magnetycznych momentów.

Jeżeli odpowiedź układu jest wprost proporcjonalna do zewnętrznego pobudzenia, to mówimy, że mamy do czynienia z układem liniowym. Efekty nieliniowe w magnetycznym rezonansie stają się istotne jedynie wtedy, gdy mamy do czynienia ze zjawiskiem nasycenia, tj. przy absorpcji dużych mocy pola radiowego. Zwykle w MRJ liniowa teoria odpowiedzi bardzo dobrze opisuje rzeczywistość.

Dla liniowych układów podatność $\chi(\omega)$ nie zależy od wielkości zmniennego pola magnetycznego $2B_1$ i, jak widać ze wzoru (1.67), zawiera część rzeczywistą $\chi^{/}(\omega)$ i część urojoną $\chi^{//}(\omega)$. Dla podatności liniowych układów istnieje wiele ważnych twierdzeń. Jedno z nich, znane jako relacje Kramersa-Kroniga, wiąże ze sobą rzeczywiste i urojone części dynamicznej podatności $\chi(\omega)$

$$\chi^{/}(\omega) = \frac{1}{\pi} P \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\chi^{//}(\omega^{/})}{\omega^{/} - \omega} d\omega^{/} \ , \tag{1.69}$$

$$\chi^{//}(\omega) = -\frac{1}{\pi} P \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\chi^{/}(\omega^{/})}{\omega^{/} - \omega} d\omega^{/} \ , \tag{1.70}$$

gdzie P oznacza wartości główne całek

$$P \int_{-\infty}^{\infty} \frac{f(\omega^{/})}{\omega^{/} - \omega} d\omega^{/} =$$

$$= \lim_{\varepsilon \to 0} \left[\int_{-\infty}^{\omega - \varepsilon} \cdots d\omega' + \int_{\omega + \varepsilon}^{\infty} \cdots d\omega' \right] .$$

Jak wynika ze wzorów (1.63) i (1.64), $\chi'(\omega)$ proporcjonalna jest do sygnału dyspersji, a $\chi''(\omega)$ proporcjonalna jest do widma pochłaniania (absorpcji).

Jeżeli różnica $|\omega - \omega_0|$ jest znacznie większa niż szerokość widma absorpcji, to dla $\chi'(\omega)$ bardzo dobrym przybliżeniem jest

$$\chi'(\omega) = \frac{1}{\pi(\omega_0 - \omega)} \int_{-\infty}^{\infty} \chi''(\omega') d\omega' . \qquad (1.71)$$

Więc „skrzydła" sygnału dyspersji $\chi'(\omega)$ zanikają powoli jako $(\omega_0 - \omega)^{-1}$.

Ćwiczenia do § 1.3.2

1. Wykazać, że funkcję

$$\chi''(\omega) = A[\delta(\omega - \Omega) - \delta(\omega + \Omega)]$$

$$\chi'(\omega) = \frac{A}{\pi} \left[\frac{1}{\Omega - \omega} + \frac{1}{\Omega + \omega} \right]$$

są związane między sobą relacjami Kramersa-Kroniga. Tu $\delta(x)$ -delta funkcja Diraca.

2. Wykazać, że funkcje (1.45) i (1.46) spełniają relacje Kramersa-Kroniga.