

Pokroky matematiky, fyziky a astronomie

Milan Šimánek

Jaderná magnetická rezonance

Pokroky matematiky, fyziky a astronomie, Vol. 7 (1962), No. 3, 141--154

Persistent URL: <http://dml.cz/dmlcz/137245>

Terms of use:

© Jednota českých matematiků a fyziků, 1962

Institute of Mathematics of the Academy of Sciences of the Czech Republic provides access to digitized documents strictly for personal use. Each copy of any part of this document must contain these *Terms of use*.



This paper has been digitized, optimized for electronic delivery and stamped with digital signature within the project *DML-CZ: The Czech Digital Mathematics Library* <http://project.dml.cz>

grafie a spektroskopie je soustředěn hlavně na třech zmíněných pracovištích ČSAV v Praze, v Brně a v Bratislavě. Vedle toho, ovšem v menší míře, je zastoupen i na některých z našich vysokých škol, na nichž se také konají přednášky z tohoto oboru, a tím jsou získáváni další mladí pracovníci. Co však má podstatný význam, je úspěšné rozšíření a zavedení praktických aplikací Lauova objevu do resortních a podnikových laboratoří našeho průmyslu v širokém rozsahu. Podařilo se také zajistit vzájemný styk a výměnu zkušeností mezi pracovníky těchto laboratoří, často místně velmi vzdálených, s pracovníky ústavů Akademie na „Rozhovorech o aktuálních otázkách ve strukturní rentgenografii“, jež jsou pravidelně pořádány na půdě Akademie a sdružují více než 200 pracovníků tohoto oboru z celého území naší republiky.

Jen málo objevů ve fyzice zasáhlo u nás účinně v takové šíři do tolika průmyslových odvětví jako Lauův objev difrakce rentgenových paprsků na krystalové mřížce.

JADERNÁ MAGNETICKÁ REZONANCE

EUGEN ŠIMÁNEK, Praha

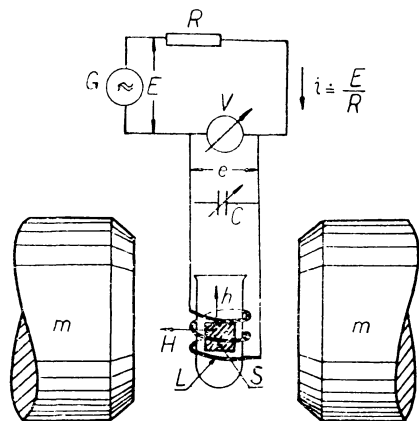
ÚVOD

Objev jaderné magnetické rezonance je názorným příkladem toho, jak účinně zasáhly moderní radiotechnické metody do rozvoje současné experimentální fyziky. Prvé pokusy o nalezení rezonanční absorpce jaderných momentů v pevných látkách na rádiových vlnách prováděl již v roce 1936 holandský fyzik GORTER, avšak bez úspěchu. Až teprve v roce 1945, kdy již byly k dispozici citlivější metody, podařilo se provést první úspěšné pokusy s jadernou rezonancí americkým fyzikům BLOCHOVI a PURCELLOVI. Od té doby nachází metoda jaderné magnetické rezonance stále nová použití nejen ve fyzice, ale také v chemii, biologii, lékařství a technice. Tento článek si klade za úkol osvětlit základní zákonitosti, jimiž se řídí tento jev. Je volen pokud možno elementární postup výkladu. Chceme dosáhnout toho, aby čtenář mohl pochopit také základní myšlenky moderních původních prací v tomto oboru. O jaderné magnetické rezonanci existuje již mnoho rozsáhlých monografií. Jednou z nejprístupněji napsaných je kniha od E. R. ANDREWA [1], která byla též přeložena do ruštiny. Jaderná magnetická (někdy nazývaná také paramagnetická) rezonance má mnoho rysů společných s elektronovou paramagnetickou rezonancí. Hlavní rozdíl záleží v tom, že namísto elektronových magnetických momentů zúčastňují se v jaderné magnetické rezonanci magnetické momenty atomových jader zkoumané látky. Paramagnetická elektronová rezonance byla v tomto časopisu rozebírána z hlediska generace (tzv. maserů) K. ŽDÁNSKÝM [2]. Doporučujeme čtenáři, aby si přečetl v této práci zejména kapitoly Paramagnetická rezonance a Dvouhladinový

maser. Otázka původu jaderných momentů se zkoumá v jaderné fyzice v souvislosti se strukturou atomového jádra. O tomto tématu pojednává článek J. KVASNICE [3]. Při studiu jaderné magnetické rezonance se touto otázkou většinou nezabýváme. Považujeme totiž jaderné momenty za dané, neboť ve všech běžných experimentálních situacích není jejich velikost určována jejich okolím (vzájemná působení jader s okolím jsou mnohem slabší než síly uvnitř jádra).

U paramagnetické elektronové rezonance bývá naopak výsledný magnetický moment atomu mnohdy určován okolím (viz např. vliv krystalového pole na ionty, popisovaný v práci [2]).

Dnes existuje řada experimentálních metod, kterými se zkoumá jaderná magnetická rezonance v pevných a kapalných látkách. K jejich typickým reprezentantům náleží metoda *jaderné indukce* (poprvé zavedená BLOCHEM) a metoda *absorpční* (použitá PURCELLEM). Kromě toho máme metody pracující v impulsním režimu, z nichž nejznámější je tzv. metoda *spinového echa* (objevená L. HAHNEM). V tomto výkladu nechceme popisovat jednotlivé metody, neboť by to ani nepřispělo k pochopení základních principů. Nám postačí zdůraznit, že jedno společné mají všechny dosavadní metody. Vysokofrekvenční magnetické pole o vhodné frekvenci vyvolává *rezonanční přechody mezi zeemanovskými podhladinami jaderného momentu* ve statickém magnetickém poli. Různý je jen způsob pozorování těchto přechodů. Nejprístupnější k pochopení se nám zdá metoda absorpční. Ukážeme si nyní, jaká typická pozorování lze získat touto jednoduchou metodou.



Obr. 1. Schéma měření jaderné magnetické absorpce. Ve zkumavce je vzorek S . V je citlivý vysokofrekvenční voltmetr, G je generátor sinusového napětí E frekvence ω .

JADERNÁ MAGNETICKÁ ABSORPCE – METODA MĚŘENÍ

Principiální schéma experimentálního uspořádání vidíme na obr. 1. V silném statickém magnetickém poli H , vytvořeném mezi pólovými nástavci magnetu m , je umístěn v cívkě L vzorek zkoumané látky S . Cívka je napájena přes velký odpor R generátorem vysokofrekvenčního napětí G . Tím je v ní vytvářeno střídavé magnetické pole $h = H_1 \cos \omega t$, jehož směr je kolmý na pole H . Paralelně připojeným kondenzátorem C nastavujeme obvod $L - C$ do rezonance (činíme tak hlavně proto, abychom zvýšili citlivost měření). Měřicí přístroj V je zařízení pro měření malých změn vysokofrekvenčního napětí na rezonančním obvodu, způsobených rezonanční absorpcí. Vlastní měření jaderné magnetické absorpce konáme pak tímto způsobem: Velmi často předem víme, o jaká jádra běží, tj. známe jejich gyro-

magnetický poměr γ , který je roven poměru magnetického momentu jádra k mechanickému. Potom dovedeme stanovit hodnotu pole $H = H_0$, při níž dojde k rezonanční absorpci (je-li ω pevně nastaveno). V práci [2] bylo ukázáno, že pro magnetické momenty atomů platí vztah

$$(1) \quad \omega = \gamma H_0 .$$

Tohoto vztahu lze použít i na případ jaderných momentů, které se v podstatě liší jen velikostí (magnetický moment jádra je řádově 10^3 krát menší než magnetický moment elektronu). Nastavíme si tedy na generátoru G vhodnou frekvenci ω , doladíme kondenzátor C do rezonance a začneme posouvat pole H_0 směrem k hodnotě dané v (1). V okolí této hodnoty nastane sice malé, ale dnešními prostředky téměř vždy pozorovatelné zvýšení ztrát výkonu v cívice L . Závislost těchto ztrát na H má obvykle průběh rezonanční křivky naznačené v obr. 2a. Podle vztahu (1) je možné provádět experiment také obráceně tím, že měníme ω při pevně nastaveném H . Tento způsob je však technicky daleko neschůdnější, a pokud je to možné, používáme prvé metody. V rezonančním obvodu $L - C$ existují totiž ještě ztráty jiného původu než jaderné magnetické a ty bývají často frekvenčně závislé. Měříme-li tedy ztráty v závislosti na ω , nedostáváme vždy věrný obraz o rezonanční absorpci jader, ale složitou superpozici různých ztrát (Joulových, hysterézních atd.). Jsou zde dále problémy s rušením rádiovými stanicemi, které nás donucují k použití pevné frekvence ω .

Jak jsme se již zmínili, používáme pro měření ztrát metody měření změn napětí na rezonančním obvodu. Pro kvantitativní popis magnetických ztrát zavádíme tzv. vysokofrekvenční jadernou magnetickou susceptibilitu $\chi_{\nu f}$ vztahem

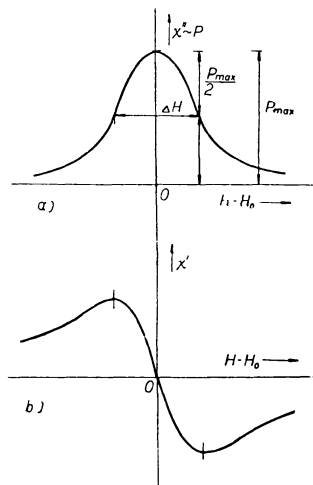
$$(2) \quad \chi_{\nu f} = \frac{M_1 + iM_2}{H_1} = \chi' + i\chi'' .$$

Zde M_1 je amplituda magnetického momentu v jednotce objemu, který kmitá ve fázi s oscilujícím polem h ; M_2 je amplituda složky zpožděné o čtvrtinu periody za polem h .

Okamžitý ztracený výkon (magnetický) je dán součinem $-h \cdot \frac{dM}{dt}$, kde h a M jsou

okamžité hodnoty magnetického pole a momentu, dané vztahy

$$(3) \quad \begin{aligned} h &= H_1 \cos \omega t , \\ M &= M_1 \cos \omega t - M_2 \sin \omega t . \end{aligned}$$



Obr. 2. Vysokofrekvenční susceptibilita v závislosti na statickém magnetickém poli. Vzdálenost bodů, odpovídajících poklesu maximální absorpce P_{\max} na poloviční hodnotu, definuje šířku rezonanční křivky ΔH . Absorbovaný výkon P je úměrný absorpční části susceptibilita χ'' .

Střední hodnota ztraceného výkonu $P_{stř}$ je podle definice rovna

$$(4) \quad P_{stř} = -\frac{1}{T} \int_0^T h \cdot \frac{dM}{dt} \cdot dt = \frac{H_1^2 \omega \chi''}{2}.$$

Dospíváme tak k poznatku, že *pouze imaginární část susceptibility (nazývaná někdy též absorpční) je odpovědná za magnetickou absorpci energie*. Podle (4) určuje χ'' také tvar rezonanční absorpční křivky vyznačené v obr. 2a. Reálná část susceptibility χ' se nazývá *disperzní* a má průběh vyznačený v obr. 2b. Vidíme z něho, jak sleduje jaderná magnetizace vnější magnetické pole h . Složka jaderné magnetizace $M_1 \sim \chi'$, která je ve fázi s h , přispívá k magnetické energii $-h \cdot M$; tato energie se zachovává (nedisipuje), a mění nám tedy indukčnost cívky L . V oblasti, kde je $\chi' > 0$, dochází ke zvýšení L , v oblasti nad rezonancí, kdy je $\chi' < 0$, se indukčnost L snižuje. Vidíme tedy, že jaderná magnetická rezonance se projevuje nejenom absorpcí, ale také disperzí. Tak tomu musí být v důsledku obecnějších zákonitostí, podle nichž jsou χ' a χ'' nerozlučně spjatý tzv. KRAMEROVÝMI-KRONIGOVÝMI relacemi [1].

Pomocí experimentu znázorněného v obr. 1 je však možno měřit pouze absorpční složku χ'' , a to z těchto důvodů: Jestliže odpor R je mnohem větší než impedance rezonančního obvodu, lze považovat během experimentu proud i za konstantní (daný pevným R). Potom napětí e , měřené na rezonančním obvodu, je dáno součinem $i \cdot Z$, kde Z je impedance rezonančního obvodu $L - C$ (se vzorkem). Magnetické rezonanční ztráty způsobí změnu impedance, která se projeví poklesem amplitudy vysokofrekvenčního napětí e na rezonančním obvodu. Změna indukčnosti (daná χ') vede k nepatrnému posuvu fáze tohoto napětí vzhledem k původnímu stavu. Poněvadž měříme pouze změnu amplitudy, neprojeví se znatelně vliv χ'' , což vysvětluje fakt, že uvedená metoda se hodí právě pro měření „čisté absorpce“, tj. χ'' . Existují metody (např. můstkové), které dovolují měřit jak χ'' , tak χ' . Jejich popisu se zde však věnovat nebudeme. Detekce jaderné magnetické rezonance se dnes nejčastěji uskutečňuje pomocí tzv. *marginálních oscilátorů*. Princip této metody se v podstatě neliší od metody naznačené v obr. 1. Předností je vysoká citlivost a jednoduchost. Funkce generátoru i měřicího zařízení vykonává často jediná elektronka oscilátoru. Zkoumaný vzorek je vložen do cívky kmitavého obvodu oscilátoru, nastaveného na hranici nasazení kmitů. V tomto stavu je oscilátor velmi citlivý na změny v kmitavém obvodu. Pokles napětí na tomto obvodu způsobený vzrůstem ztrát bývá mnohem větší než u metody v obr. 1. U oscilátoru nastává zesílení tohoto napětí v důsledku pozitivní zpětné vazby. Detekce vysokofrekvenčního napětí se děje často uvnitř samotné oscilační elektronky působením nelinearity anodového proudu. Z anodového obvodu lze pak odebírat výstupní signál, který je úměrný absorpční složce jaderné vysokofrekvenční susceptibility χ . Metodu marginálního oscilátoru zavedl sovětský fyzik ZAVOISKIJ, který v r. 1944 touto technikou objevil elektronovou paramagnetickou rezonanci.

ZÁKLADNÍ PARAMETRY JADERNÉ MAGNETICKÉ REZONANCE

Chování systému jaderných spinů v pevných a kapalných látkách je charakterizováno několika parametry, které můžeme měřit metodami jaderné magnetické rezonance. Jsou to: *rezonanční frekvence*, *šířka křivky*, *spin-mřížková relaxační doba T_1* a *spin-spinová relaxační doba T_2* .

Rezonanční frekvenci a šířku křivky lze určit pouhým měřením χ'' ve slabém vysoko-frekvenčním poli. Nejprve si všimněme možností plynoucích z měření rezonanční frekvence. Známe-li statické magnetické pole H_0 , je možno na základě vztahu (1) určovat magnetické momenty jader. To má velký význam pro studium struktury atomového jádra. Je-li známa hodnota faktoru γ jader, můžeme využít metody jaderné rezonance pro měření statického pole, které působí v místě jader. Poněvadž v dnešní době je přesnost měření frekvence prakticky neomezená, lze rezonanční technikou měřit magnetická pole velmi přesně. Působí-li na jádra kromě vnějšího pole ještě vnitřní statická pole, vznikají komplikace, které omezují přesnost určování faktoru γ jader a vnějšího magnetického pole. V současné době jsou posuvy rezonanční frekvence způsobené statickými vnitřními poli předmětem intenzivních výzkumů. Proto se znovu vrátíme k tomuto problému v posledním odstavci článku. Šířka křivky ΔH je definována v obr. 2a, jako odchylka od rezonančního pole, při níž klesne absorpce na polovinu maximální hodnoty. Mechanismy způsobující rozšíření křivek se obvykle rozdělují na *homogenní* a *nehomogenní*. Při homogenním rozšíření nelze přiřadit každému bodu křivky $\chi''(H)$ nějakou skupinu spinů, ale vždy veškeré spiny ve vzorku. Je tomu tak proto, že homogenní rozšíření vzniká v důsledku spin-spinových, popř. spin-mřížkových interakcí, které nedovolují rozlišovat spiny s různou rezonanční frekvencí. Jinak je tomu u nehomogenního rozšíření, které je způsobeno např. nehomogenitami vnějšího statického pole, popř. vnitřními nehomogenitami, které nesouvisí se spinovým systémem. Potom je možné představit si křivku $\chi''(H)$ jako superpozici úzkých homogenně rozšířených křivek s rezonančními frekvencemi, rozptýlenými v důsledku nehomogenit. Každému bodu na křivce $\chi''(H)$ lze přiřadit skupinu spinů, která se nachází v témže poli H . Šířka křivky ΔH potom charakterizuje střední fluktuaci nehomogenního pole.

Relaxační doby T_1 a T_2 nelze určovat pomocí jednoduchého měření popsaného výše. Je nutno používat impulsových metod, které dovolují sledovat přechodové jevy v pohybu jaderné magnetizace. Popisu těchto metod se věnovat nebudeme a přejdeme k definici těchto dob. Doba T_1 charakterizuje proces ustanovení tepelné rovnováhy mezi jaderným spinovým systémem a mřížkou. Při tepelné rovnováze jsou hladiny odpovídající různým orientacím jaderného spinu vůči statickému poli obsazeny podle Boltzmannova zákona. Naruší-li se toto rozdělení (např. náhlou změnou H_0), začne se vyměňovat energie mezi spinovým systémem a mřížkou a obsazení hladin se bude přibližovat k rovnováze exponenciálním způsobem. *Charakteristická časová konstanta této exponenciely je právě spin-mřížková relaxační doba T_1* . Tato veličina má význam nejenom v oboru jaderných magnetických

rezonanci, ale též ve fyzice nízkých teplot při nukleární demagnetizaci. Názornou představu o smyslu relaxační doby T_1 můžeme získat z této analogie: Nahradíme-li spinový systém a mřížku dvěma bloky ve vzájemném tepelném kontaktu, lze pak přirovnat veličinu $1/T_1$ (relaxační rychlost) k tepelnému kontaktu bloků.

Doba T_2 se vztahuje na samotný spinový systém. Charakterizuje totiž dobu, za níž se nastaví statistická rovnováha uvnitř spinového systému. Energie spinového systému přitom zůstává konstantní. V rámci názorného modelu lze přirovnat veličinu $1/T_2$ k tepelné vodivosti bloku, který reprezentuje jaderný spinový systém. Nejdůležitější jsou zde obvykle spin-spinové interakce. Odtud máme název spin-spinová relaxační doba.

Pro vzájemnou velikost T_1 a T_2 platí důležité obecné pravidlo $T_1 > T_2$. O jeho platnosti se můžeme snadno přesvědčit touto úvahou: Předpokládejme, že můžeme spin-spinovou interakci neomezeně zmenšovat, např. vzdalováním spinů. Potom bude relaxační doba T_2 vzrůstat. Jakmile však bude $T_2 = T_1$, přestane T_2 klesat a zůstane rovno T_1 . Je to dáno tím, že od tohoto okamžiku se spin-spinová relaxace uskutečňuje prostřednictvím spin-mřížkové interakce. Odtud plyne, že doba T_2 nemůže být nikdy delší než T_1 .

Uvedené parametry podrobněji rozebereme v dalších odstavcích. Z dosud probíraných faktů je patrné, že na každém z nich je jakoby „podepsána“ nějaká vlastnost okolí, s níž jsou jaderné spiny ve vzájemném působení. Atomové jádro se tak stává vlastně mikroskopickou sondou, kterou je možno studovat vnitřní chování látek. Tím se budeme podrobněji zabývat v dalších odstavcích článku.

IZOLOVANÝ SPIN V MAGNETICKÉM POLI

Abychom pochopili chování systému velkého počtu jaderných momentů v pevných a kapalných látkách při jaderné magnetické rezonanci, musíme se nejdříve seznámit s účinky statického magnetického pole na izolovaný jaderný moment. Musíme si předem uvědomit, že jaderný moment \mathbf{J} je veličina, která nepodléhá zákonům klasické mechaniky, ale zákonům mechaniky kvantové. To se projeví v tom, že nelze přesně určit všechny komponenty \mathbf{J} žádným měřením současně (tzv. princip neurčitosti). Určíme-li např. přesně komponentu J_z , budou komponenty J_x , J_y zcela neurčité. Mechanický impuls-moment jádra se nazývá stručně jaderný spin. Velikost spinu udáváme kvantovým číslem I tak, že absolutní hodnota vektoru \mathbf{J} je rovna

$$(5) \quad |\mathbf{J}| = \hbar \sqrt{I(I+1)}.$$

Jádra mající nenulový spin ($I \neq 0$) mohou mít také magnetický moment $\boldsymbol{\mu}$, který se chová jako vektor rovnoběžný s vektorem \mathbf{J} , tj. platí pro něj

$$(6) \quad \boldsymbol{\mu} = \gamma \cdot \mathbf{J},$$

kde γ je nám již známý gyromagnetický poměr, který je základní charakteristikou pro gyromagnetické chování jaderného spinu.

Působí-li na jaderný magnetický moment pole \mathbf{H} (ve směru osy z), potom energie vzájemného působení bude

$$(7) \quad W = -\boldsymbol{\mu} \cdot \mathbf{H} = -\gamma J_z \cdot H.$$

Jak bylo již ukázáno v práci [2] (viz obr. 3 a 4 této práce), orientuje se spin ve vnějším poli jen do jistých dovolených směrů, při nichž J_z nabývá diskrétních hodnot $\hbar m$, kde $m = I, I - 1, \dots, -I + 1, -I$ (tedy celkem $2I + 1$ hodnot). Tím vzniká podle (7) energetické spektrum stejně vzdálených hladin s intervalem

$$(8) \quad \Delta W = \hbar \gamma H.$$

Zmenšujeme-li pole H k nule, splynou energetické hladiny v jedinou energii; mluvíme pak o degeneraci této hladiny. (Jedné energii odpovídá více stavů s různými hodnotami m .) Magnetické pole snímá tuto degeneraci a nastává Zeemanův efekt.

Nyní budeme zkoumat vliv oscilujícího pole orientovaného kolmo k poli \mathbf{H} (tj. v rovině xy). Jestliže frekvence ω tohoto pole bude vyhovovat Bohrově podmínce

$$(9) \quad \hbar \omega = \Delta W = \hbar \gamma H,$$

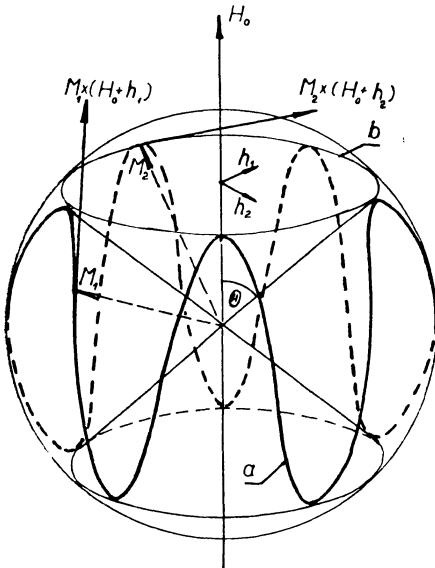
bude splněn zákon zachování energie při vzájemném působení mezi oscilujícím polem a jaderným momentem. Bude tedy docházet k rezonančním přechodům jaderného spinu mezi stavy s různým J_z . V kvantovém názvosloví mluvíme o *absorpci a emisi fotonů jaderným spinem*. Vzhledem k zákonu zachování celkového spinu, který platí při takových procesech, a vzhledem k tomu, že foton transverzálního pole může přispět pouze jednotkovou změnou spinu, *může se měnit při rezonančních přechodech kvantové číslo m pouze o jedničku*, tj. platí

$$(10) \quad \Delta m = \pm 1.$$

Toto pravidlo je jedním z nejdůležitějších zákonů magnetických rezonancí a nazývá se *výběrovým pravidlem*. Chceme-li nyní pochopit, co se děje s jaderným momentem při působení kombinace statického a vysokofrekvenčního pole, musíme si vypomoci tím, co známe z klasického chování magnetického momentu. Nemůžeme samozřejmě převzít doslova veškeré klasické představy pro kvantový systém, jakým je jaderný spin. Dokazuje to např. tato úvaha: Klasický magnetický moment ve statickém poli preceduje s úhlovou frekvencí $\omega = \gamma H$. Takový pohyb je provázen vyzařováním elektromagnetické energie (zářící magnetický dipól). Magnetická energie momentu $\vec{\mu} \cdot \vec{H}$ musí klesat, tj. vektor μ se spirálovým pohybem přibližuje směru \vec{H} , až se s ním úplně ztotožní. Pro kvantový spin takové ztotožnění směru vektorů $\vec{\mu}$ a \vec{H} nepřipadá v úvahu. Kvantový spin tedy nemůže v krajní orientaci $m = I$ již dále vyzařovat, tj. neplatí zde ani představa přesesního pohybu. To je v soulase s tím, co bylo již výše řečeno v souvislosti s principem neurčitosti. V aparátu kvantové mechaniky lze vystihnout chování mikrosystémů pomocí pojmu charakteristických stavů. U spinu mluvíme pak o charakteristických stavech veličiny J_z a popisujeme je vlnovými funkcemi. Spin v magnetickém poli orientovaném do osy z se pak nachází v některém z těchto charakteristických stavů, a nepůsobí-li na něj žádná časově

proměnná pole, zůstává v tomto stavu neomezeně dlouho. To má svou obdobu v klasickém případě netlumené precese, při níž zůstává úhel precese v čase konstantní. Vidíme, že veličina, která se zachovává v klasické mechanice, má v kvantové mechanice odpovídající stavy stacionární.

Tuto analogii můžeme nyní rozšířit i na případ kombinovaného působení statického pole \vec{H}_0 a střídavého kolmého pole, jehož frekvence odpovídá rezonanci, tj. $\omega =$



Obr. 3. Pohyb klasického impulsmomentu v superpozici statického pole \mathbf{H} a oscilujícího pole \mathbf{h} se děje po křivce α . Moment silové dvojice $\mathbf{M} \times \mathbf{H}$ působí ve směru tečny ke křivce. Je znázorněn pro dva různé okamžiky. Nepůsobí-li vektor \mathbf{h} , preceduje vektor \mathbf{M} po kuželové ploše b . Úhel θ zůstává přitom konstantou pohybu.

nahoru. To má svůj odraz i v kvantovém světě. Jaderný spin, který přešel z orientace $m = \frac{1}{2}$ do orientace $m = -\frac{1}{2}$ vlivem oscilujícího pole, nezůstává v tomto stavu, ale vrací se se stejnou pravděpodobností opět do stavu $m = \frac{1}{2}$. Jestliže první přechod byl absorpční, je následující přechod nazýván *indukovanou* nebo též *vynucenou emisí*. Vedle těchto procesů, které mají poloklasickou obdobu v nutaci spinu, existuje u kvantového spinu ještě *spontánní emise*. K té dochází, aniž na spin působí oscilující pole. Vysvětlujeme ji působením fluktuujícího elektromagnetického pole vakua. Při jaderné magnetické rezonanci se spontánní emise prakticky neuplatňuje, neboť má na rádiových vlnách nepatrnou pravděpodobnost.

Magnetické pole, které vzniká při indukované emisí, je koherentní s polem cívk

$= \gamma H_0$. Klasický spin bude v takovém případě vykonávat pohyb připomínající nutaci. Je znázorněn v obr. 3. Z obrázku je vidět, že složka J_z přestává být konstantou pohybu. U kvantového spinu se to projeví tím, že charakteristické stavy m přestávají být stacionární. Tedy např. spin $I = \frac{1}{2}$, který byl před zapnutím střídavého pole ve stavu $m = \frac{1}{2}$, nebude po jeho zapnutí v tomto stavu setrvávat, nýbrž bude mít konečnou pravděpodobnost přechodu do stavu $m = -\frac{1}{2}$.

Z klasické analogie plyne, že pravděpodobnost přechodu bude úměrná frekvenci, s jakou se děje klasická nutace, tj. veličině $\omega_1 = \gamma H_1$ (viz práce [2]). Nás většinou zajímá pravděpodobnost za jednotku času, která bude úměrná $\omega_1 \gamma H_1 = \gamma^2 H_1^2$. To je v soulase s výrazem (4) pro absorbovaný výkon (této veličině úměrný). K těmto výsledkům dospějeme také pomocí aparátu kvantové mechaniky, který zde ovšem nemůžeme rozvíjet. Všimněme si ještě jedné zajímavé věci, která vyplývá z obr. 3. Vidíme, že vektor, který dospěl do nejnižší polohy, začíná se opět pohybovat směrem

$h(t)$ (na tomto faktu jsou založeny vlastně také masery). Proto je účinek absorpčních procesů kompenzován indukovanou emisí. Výsledné chování vzorku při magnetické rezonanci je určeno vzájemným poměrem počtu přechodů v obou směrech. Poněvadž očekávaný počet např. absorpčních přechodů je dán součinem pravděpodobnosti absorpce a počtu jader s nižší energií, bude záležet na poměru počtu jader v různých hladinách. Ten je při tepelné rovnováze takový, že počet absorpčních přechodů převažuje nad emisí, takže pozorujeme jako výsledek absorpci.

SPIN-MŘÍŽKOVÁ RELAXACE

V předchozím odstavci jsme ukázali, že změnu magnetické energie spinu může vyvolat transversální magnetické pole oscilující s vhodnou frekvencí $\omega = \gamma H_0$. Toto pole odevzdává svou energii (absorpce) nebo ji přejímá (indukovaná emise) ve formě kvant. *Výměnu energie mezi mřížkou a spinovým systémem nazýváme spin-mřížkovou relaxací.* V mechanismu této relaxace se musí opět uplatnit takovéto rezonanční přechody. Uvnitř krystalu skutečně vznikají lokální magnetická pole, která jsou vzbuzována tepelným pohybem atomů. Jejich energie má tedy původ v mřížce, která tvoří tepelnou lázeň. U krystalu vznikají tato pole takto: Velikost magnetického pole, působeného v nějakém uzlovém bodě, je funkcí vzdálenosti sousedních magnetických dipólů, které toto pole působí. V důsledku tepelného pohybu atomů stává se tedy toto pole funkcí času, která je složitou superpozicí harmonických kmitů. Vybereme-li z této superpozice právě ty kmity, jejichž frekvence je rovna frekvenci rezonanční, dostáváme situaci, kterou jsme probrali v předchozím odstavci. Tyto kmity působí u jaderného spinu v uvažovaném uzlovém bodě přechody, jejichž pravděpodobnost bude úměrná čtverci amplitudy této složky. Tím se uskuteční výměna energie mezi tepelnou lázní a spinovým systémem. Relaxační proces se vždy uskutečňuje prostřednictvím *fluktuujícího pole působícího na jaderný spin.* U různých látek je povaha těchto polí různá, a proto měření spin-mřížkové relaxační doby T_1 poskytuje cenné informace o vnitřním dynamickém chování těchto látek.

Nyní je třeba ještě ukázat, jak souvisí nastavení statistické rovnováhy s výše definovanou pravděpodobností přechodu vzbuzeného fluktuacemi pole. Uvažujme pro jednoduchost systém N spinů s kvantovým číslem $I = \frac{1}{2}$. Ve vnějším magnetickém poli bude mít každý spin dvě energie W_+ a W_- , odpovídající orientacím $m = \frac{1}{2}$ a $m = -\frac{1}{2}$. Označme si nyní počet spinů, majících orientaci $\frac{1}{2}$, N_+ , a pro $-\frac{1}{2}$ píšme N_- . Ve statistické rovnováze označíme tyto počty písmeny N_+^0 a N_-^0 . Podle Boltzmannova rozdělení (viz též práce [2]) potom platí:

$$(11) \quad \frac{N_+^0}{N_-^0} = \exp \frac{W_-^+ - W_+^-}{kT} = \exp \frac{2\mu_0 H}{kT}.$$

Tento poměr se v praktických případech liší jen velmi nepatrně od jedničky, neboť $\mu_0 H \ll kT$. To má za následek také nepatrný výsledný moment látky, úměrný rozdílu $N_+^0 - N_-^0$. Statistickou rovnováhu však můžeme definovat také dynamickým

způsobem. Představujeme si, že spinový systém si vyměňuje v rovnováze kvanta energie s mřížkou tak, že ve střední hodnotě se celková jeho energie nemění (zůstává stacionární). Potom musí být počet absorbovaných kvant roven počtu kvant emitovaných, tj. označíme-li pravděpodobnost absorpce U_+ a emise U_- , máme v rovnováze

$$(12) \quad U_+ N_+^0 = U_- N_-^0 .$$

Použijeme-li nyní výrazu (11), dostáváme pro poměr pravděpodobností

$$(13) \quad \frac{U^+}{U^-} = \frac{N_-^0}{N_+^0} = \exp\left(-\frac{2\mu_0 H}{kT}\right).$$

Vidíme, že pravděpodobnosti emise a absorpce se od sebe nepatrně liší. Přitom jsme již dříve ukázali, že absorpce a indukovaná emise mají stejné pravděpodobnosti. Vysvětlení této nesrovnalosti je v tom, že při tom relaxační emisi se zúčastňuje navíc proces, který má v teorii záření svou obdobu ve spontánní emisi. Při relaxačních procesech si však musíme být vědomi, že pod pojmem emise či absorpce máme na mysli předání kvanta energie ze spinového systému v *nezářivé formě* do mřížky. Kvantum magnetického pole má jen *virtuální existenci* – je okamžitě „ztráveno“ na pohyb mřížce. Dnešní kvantová elektrodynamika vysvětluje spontánní emisi působením tzv. nulových kmitů pole vakua, což je pole, které nemá nic společného s reálnými fotony a je dáno kvantovou povahou elektromagnetického pole. Taková kvantová vlastnost je skryta i u kmitů mřížce. Kmity mřížce lze reprezentovat harmonickými oscilátory, z nichž ten, který má frekvenci $\omega = \gamma H$, je schopen výměny energie s jaderným spinem. Při nulové teplotě mě tento oscilátor obsazenu jenom nejnižší hladinu a z ní nemůže přeskočit již na nižší. V důsledku vzájemného působení oscilátoru se spinem přeskočí oscilátor do vyššího stavu. Pro nulovou teplotu je tedy mřížka schopna jen přijímat energii od spinů, které musí tedy emitovat. Jde při tom jen o přechody spontánní, neboť pro $T = 0$ odpadají reálné kmity mřížce, které vzbuzují relaxační procesy u krystalu na teplotě $T \neq 0$. Toto působení „nulových kmitů“ zůstává i pro $T \neq 0$ a přidává se pak k procesu emise indukované, čímž je vysvětlen rozdíl pravděpodobností plynoucí z (13).

Ukážeme si nyní, že T_1 je spjata s pravděpodobnostmi U^+ , U^- takto:

$$(14) \quad T_1 = \frac{1}{2U},$$

kde

$$U = \frac{1}{2}(U^+ + U^-)$$

Abychom dokázali tento vztah, vyjdeme z definice T_1 , kterou jsme uvedli v odstavci o základních parametrech rezonance. T_1 bude tedy definováno jako časová konstanta průběhu ustanovení rovnovážného obsazení hladin momentů. Obvykle se při tomto odvození vychází z časového průběhu ustanovení rovnovážné hodnoty výsledného makroskopického momentu ve směru \mathbf{H} , který je úměrný (pro případ $I = \frac{1}{2}$) rozdílu

$N_+ - N_- = n$. Působí-li na spinový systém pouze relaxační procesy, bude se řídit $n(t)$ diferenciální rovnicí:

$$(15) \quad \frac{dn}{dt} = 2(N_-U_- - N_+U_+).$$

Označíme-li rovnovážnou hodnotu n písmenem n_0 , můžeme rovnici (15) přepsat na tvar:

$$(16) \quad \frac{dn}{dt} = 2U(n_0 - n).$$

Integrací rovnice (16) dostaneme za předpokladu, že v čase $t = 0$ je $n = n_a = N_+^a - N_-^a$:

$$(17) \quad n_a - n = (n_0 - n_a) \exp(-2Ut).$$

Vidíme, že veličina n , a tedy i výsledný podélný magnetický moment, dospívající do rovnovážné hodnoty *exponenciálním* způsobem s charakteristickou dobou T_1 , danou (14). Protože hodnoty U_+ a U_- se prakticky liší jen nepatrně, dostáváme měřením T_1 přímo hodnotu pro pravděpodobnost přechodu způsobenou tepelným pohybem (bez ohledu na vliv spontánních přechodů).

Nakonec se pro ilustraci ještě zmíníme o jiných mechanismech spin-mřížkové relaxace. Popsaný proces daný modulací jaderných dipolárních polí kmity mříže není příliš účinný. Výpočty ukazují, že relaxační doby dané tímto procesem jsou příliš dlouhé (řádově 10^4 sec) vzhledem k experimentálním hodnotám (10^{-2} sec). Vysvětlení bylo nalezeno započítáním role paramagnetických iontů, které bývají často přítomny i v diamagnetických krystalech ve formě nečistot. Jejich magnetický moment je asi 10^3 krát větší než jaderný, a proto i jejich dipolární pole budou tolikrát větší. To znamená, že pravděpodobnosti přechodů způsobených tepelnými fluktuacemi těchto polí budou 10^6 krát větší, což vysvětluje uvedená pozorování.

Jiný intenzivní mechanismus relaxace je vytvářen vodivostními elektrony v kovech. Tyto elektrony vytvářejí v místě jádra vnitřní magnetické pole. Toto pole má v kovech za následek také tzv. KNIGHTŮV posuv, o jehož významu pro fyziku kovů se zmíníme krátce v poslední kapitole. Velikost tohoto pole je od nuly různá jediň tehdy, nachází-li se vodivostní elektron v místě jádra. Tepelným pohybem elektronů vznikají tedy v místě jádra krátkodobé impulsy magnetického pole, které mohou vzbuzovat relaxační přechody jaderného spinu. Studium těchto relaxačních procesů dává cenné informace o elektronové struktuře kovů.

Za zmínku konečně stojí spin-mřížková relaxace v kapalinách. Zde opět, podobně jako u krystalů, jsou důležitá dipolární magnetická pole jaderných momentů modulovaná vzájemným pohybem molekul. Charakter tohoto pohybu se podstatně liší od kmitů v krystalu (má jiné frekvenční spektrum), což se projeví také na hodnotě T_1 . Měřením T_1 lze určit např. hodnotu korelační doby pohybu molekuly.

Uvedli jsme jen některé příklady mechanismů spin-mřížkové relaxace. Ve výzkumu

jaderných relaxací jsou objevovány stále nové relaxační mechanismy, poskytující cenné informace o dynamických interakcích v pevných a kapalných látkách.

ŠÍŘKA KŘIVKY, SPIN-SPINOVÁ INTERAKCE, POSUV REZONANČNÍ FREKVENCE

Dipolární magnetická pole, která způsobovala spin-mřížkovou relaxaci v krystalu, mohou mít i jiné důsledky pro jadernou paramagnetickou rezonanci. Časově proměnná složka těchto polí je nepatrná vzhledem k jejich statické hodnotě, neboť relativní tepelné výchylky atomů jsou malé. Tyto statické složky fluktuují od místa k místu, neboť orientace jaderných spinů se náhodně v prostoru mění. To znamená, že i v ideálně homogenním vnějším poli budou rezonanční frekvence jednotlivých jaderných momentů různé. Rozptyl frekvencí bude určován rozptylem dipolárních polí, který je přibližně roven μ/a^3 (a je mřížková konstanta). Šířku rezonanční křivky udáváme často v měřítku frekvence $\Delta\omega$. Potom máme pro dipolární typ rozšíření šířku křivky.

$$(18) \quad \Delta\omega = \gamma \Delta H = \frac{\gamma\mu}{a^3}.$$

Na rozdíl od elektronové paramagnetické rezonance, kde ΔH dosahuje hodnot několika stovek oerstedů, bývá u jaderné rezonance dipolární rozšíření překryto jinými silnějšími efekty, např. nehomogenitami vnějšího pole. Dipolární interakce uskutečňují kromě toho také *mechanismus spin-spinové relaxace*, o němž nyní krátce pojednáme.

Kdežto u spin-mřížkové relaxace šlo o vyrovnávání rovnovážné komponenty podélné složky magnetizace (odtud *longitudinální* relaxační doba T_1), máme zde proces, kterým se nastavuje rovnovážná komponenta *transverzální*. Proto mluvíme někdy také o transverzální relaxaci. V rovnovážném stavu jsou transverzální složky magnetizace nulové; mikroskopicky to znamená, že všechny orientace jednotlivých jaderných spinů v rovině kolmé na vnější pole jsou stejně pravděpodobné. Tak tomu musí být podle ergodického teorému statistické mechaniky, neboť všechny tyto orientace mají stejnou energii. Jestliže nějakým vnějším polem narušíme tento stav, vznikne nenulová transverzální komponenta magnetizace, která pak volně relaxuje k rovnovážné nulové hodnotě. Přitom vektor výsledné magnetizace spěje spirálním pohybem do směru vnějšího pole. Rychlost nastavení rovnováhy lze pro dipolární interakce odhadnout na základě této jednoduché úvahy: Představme si, že fáze precese jednotlivých spinů mají v čase $t = 0$ nějaké rozložení, které neodpovídá transverzální rovnováze. Potom díky tomu, že rezonanční frekvence v důsledku dipolární interakce fluktuuje s rozptylem $\Delta\omega$ určeným (18), dojde za čas $\tau \approx \frac{1}{\Delta\omega}$ k úplně chaotickému rozložení fází. Tento čas nám tedy charakterizuje relaxační dobu T_2 , pro kterou pak platí:

$$(19) \quad T_2 \approx \frac{a^3}{\gamma\mu}.$$

Spin-spinová interakce se může uskutečňovat i jinými způsoby (mnohdy intenzivnějšími) než dipolární interakcí. Za zmínku stojí např. mechanismus indirektní interakce, který nastává v kovech. Interakce mezi jadernými spiny je zde zprostředkována vodivostními elektrony, které jsou s jadernými momenty ve velejemné interakci. Ve feromagnetiku zprostředkují jadernou spin-spinovou interakci opět tzv. feromagnony. Důkladnější analýza těchto zajímavých jevů by však zacházela za omezený rozsah tohoto článku.

Poslední bod, kterým se zde chceme zabývat, jsou problémy spojené s tzv. posuvy rezonance. Experimenty ukazují, že frekvence rezonance nevyhovují přesně podmínce (1), do níž je za H_0 dosazuje vnější magnetické pole, ale že je nutno mnohdy předpokládat existenci *vnitřního magnetického pole*. Toto pole způsobuje posunutí frekvence, které se dá na základě znalosti faktorů γ jader spolehlivě měřit. Z takových měření lze pak teoreticky odvodit cenné poznatky např. o stavech elektronů v kovech, v supravodiči nebo feromagnetiku. Má tedy studium posuvů velký význam ve fyzice pevných látek. Ukazuje se, že nejpodstatněji přispívají k těmto posuvům hyperjemná magnetická pole. Způsobují především tzv. Knightův posuv v kovech a pak ohromné posuvy jaderných rezonancí ve feromagnetických a antiferomagnetických látkách. S hyperjemným polem vodivostních elektronů v kovech jsme se již jednou setkali při výkladu spin-mřížkové relaxace. Nejjednodušší představa vzniku tohoto pole je patrně takováto: Elektrony, které nemají vykompenzovaný spin, jsou nositeli magnetického momentu. Nachází-li se takový elektron mimo oblast atomového jádra, působí na jaderný spin svým poměrně slabým dipolárním polem. Situace se kvalitativně změní, *bude-li se elektron „pronikat“ s jádrem*. Potom působí zmagnetizovaný elektronový oblak na jádro uvnitř jako zmagnetované prostředí silným polem. úměrným magnetizaci. Elektronová magnetizace M_{el} v místě jádra je dána součinem:

$$(20) \quad M_{el} = \mu_{el} \cdot |\psi(0)|^2,$$

kde μ_{el} je elektronový magnetický moment, $|\psi(0)|^2$ je hustota pravděpodobnosti výskytu elektronu v místě jádra. Jde vlastně o pole *tvořené proudem elektronového spinu v „ose“ elektronu*. Toto vnitřní pole nazýváme *hyperjemným polem*. Jeho směr je v důsledku (20) dán směrem spinu elektronu. Jeho velikost je závislá na veličině $|\psi(0)|^2$. Hodnota tohoto pole bývá někdy až několik miliónů oersted. Přesto však se např. u kovů pozoruje posuv frekvence, která odpovídá jenom několika oerstedům. Vysvětlení je v tom, že naměřený posuv odpovídá časově střední hodnotě tohoto pole v místě jádra. V daném místě se rychle střídají orientace tohoto pole tak, jak se mění orientace spinu. Střední hodnota pole musí být úměrná střední hodnotě podélné komponenty elektronového spinu, tedy vlastně magnetizaci látky. Kovy, které se řídí Pauliho paramagnetismem, mají tedy malý posuv rezonance.

Situace se kvalitativně změní, přejdeme-li k látkám feromagnetickým. V tomto případě jsou elektronové spiny nositelů feromagnetismu (elektrony 3d, 4f) spontánně polarizovány působením výměnné interakce. V důsledku toho dosahují střední pole v místě jader hodnot několika set tisíc gaussů. Mechanismus vzniku tohoto pole

je složitější, než tomu je u elektronů s neferomagnetických kovů. Feromagnetické elektrony $3d$ nebo $4f$ mají $|\psi(0)|^2 = 0$ a nemohou tedy samy o sobě působit velké hyperjemné pole. Mohou však polarizovat elektrony s , které pak způsobí pozorované pole. Poslední výzkumy ukázaly, že největší podíl mají vnitřní slupky $1s$, $2s$ a $3s$ atomu feromagnetika. Tyto původně spinově vykompenzované slupky jsou polarizovány vnitřní atomickou výměnou s elektrony $3d$.

Na rozdíl od látek paramagnetických, kde posuv je indukován vnějším polem, vzniká hyperjemné statické pole u feromagnetik spontánně. Nabízí se tedy možnost pozorovat jadernou magnetickou rezonanci na feromagnetiku bez vnějšího pole. V nedávné době byly pozorovány rezonance na práškovém kobaltu, železe a niklu. Rezonanční frekvence u kobaltu při pokojové teplotě byla 213 Mc/s . Jadernou rezonanci bylo nutno hledat změnou frekvence, což je technicky obtížnější než změna pole. Používalo se přitom nejčastěji metody marginálního oscilátoru. Při těchto experimentech se projevilo mnoho zvláštností, jimiž se jev jaderné magnetické rezonance ve feromagnetiku liší od rezonance v diamagnetických a paramagnetických polích. Tak se např. ukázalo, že jádra podílející se na pozorované rezonanci jsou v Blochových stěnách vzorku. Magnetováním vzorku byly stěny vytlačovány a signál klesal. Blochova stěna je rovněž velmi důležitá v jaderné spin-mřížkové relaxaci. Tyto experimenty ukázaly, že technika jaderné magnetické rezonance může být účinným a moderním prostředkem výzkumu feromagnetismu.

Existence spontánního hyperjemného pole byla rezonanční technikou prokázána rovněž u antiferomagnetik. V důsledku toho, že antiferomagnetika mají nulový výsledný moment, odpadá zde celá řada efektů charakteristických pro buzení rezonance ve feromagnetiku. Podrobnější rozbor situace by však zacházel za rámec tohoto článku.

ZÁVĚR

Jaderná magnetická rezonance se vyvinula v dokonalou experimentální metodu studia fyzikálních vlastností pevných a kapalných látek. Ukazuje se, že zvláště cenná jsou studia spin-mřížkové relaxace a posuvů frekvence. Věnovali jsme jim proto při výkladu větší pozornost. Samozřejmě nelze v tomto článku vyčerpat všechny aplikace jaderné magnetické rezonance. Je možné např. na základě struktury spekter vznikajících v důsledku dipolárních interakcí studovat přímo struktury molekul, popř. i uspořádání atomů v krystalech. Takové otázky jsou podrobně probrány v současných monografiích [1].

Literatura

- [1] E. R. ANDREW: *Nuclear magnetic resonance*, Cambridge, 1956.
- [2] K. ŽĎÁNSKÝ: PMFA 6, 137 (1961).
- [3] J. KVASNICA: PMFA 6, 94 (1961).