

Nuklearna magnetska rezonancija – kvantni prozor u mikrosvijet

Darko Androić

Fizički odsjek, Prirodoslovno-matematički fakultet, Zagreb

Osnove

Iz klasične elektrodinamike poznato je da svaka strujana petlja stvara u prostoru oko sebe magnetsko polje. Karakterističnu veličinu koja je jednaka umnošku površine petlje i jakosti električne struje koja njome protiče nazivamo magnetskim momentom te strujne petlje μ . U prisutnosti vanjskog magnetskog polja magnetski momenti strujnih petlji nastoje se orijentirati tako da njihova potencijalna energija ima minimalnu vrijednost.

$$U = -\mu B_{\text{vanjsko}}$$

U mikrosvijetu postoje mnogobrojni magnetski momenti, magnetski momenti elektrona zbog orbitalnog gibanja u atomu, intrinzični magnetski moment elektrona - spin, magnetski momenti nukleona u jezgri, te njihovi intrinzični magnetski momenti. No za razliku od makrosvijeta ovi magnetski momenti mogu imati samo diskretne vrijednosti, tj. kvantizirani su, a njihove vrijednosti u magnetskom polju (projekcije) mogu biti samo diskretne, cjelobrojne, odnosno polucjelobrojne vrijednosti. Ova je činjenica osnovni razlog postojanja spektroskopije, metode ispitivanja mikrosvijeta induciranim prijelazima između pojedinih diskretnih kvantnih stanja. Poznati primjer takozvane fine strukture spektralnih linija je cijepanje natrijeve žute D-linije na dvije linije valnih dužina 589.0 i 589.6 nm. Natrijeva atom u vanjskoj ljusci ima samo jedan nespareni elektron nultog angularnog momenta (s stanje) i spina $\frac{1}{2}$ pa su stoga u prisutnosti magnetskog polja mogući prijelazi u spinska stanja s projekcijom $+\frac{1}{2}$ i $-\frac{1}{2}$. Naravno u kompliciranijim slučajevima multiplicitet linija jest znatno veći i mora se računati poznatim pravilima za zbrajanje angularnih momenta u kvantnom svijetu. Cijepanje spektralnih linija zbog postojanja diskretnih nivoa magnetskih momenata jezgre atoma naziva se hiperfina struktura. U već spomenutom natrijevom atomu obje linije dodatno su rascijepljene za 2.1 pm. Dakle efekti hiperfine strukture spektralnih linija su tri reda veličine manji od efekata fine strukture. Ovo je gotovo očigledano pogledamo li izraz za magnetski moment jezgre atoma:

$$\mu = q_N \beta_N (I(I+1))^{1/2}$$

gdje je I spin jezgre koji može imati samo cjelobrojne, odnosno polucjelobrojne vrijednosti, q_N nuklearni faktor proporcionalnosti a β_N nuklearni magneton dan izrazom:

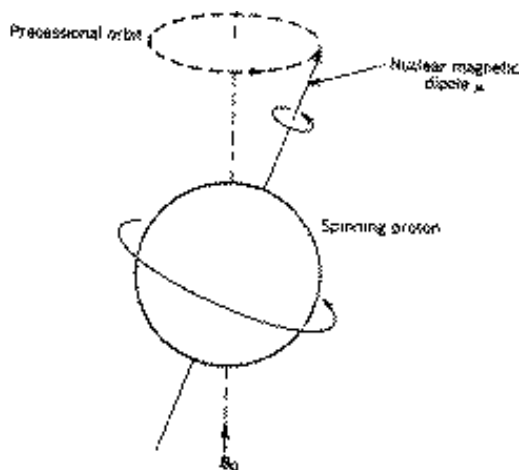
$$\beta_N = eh/4\pi M_p$$

gdje je M_p masa protona koja je 1836 puta manja od mase elektrona u odgovarajućem izrazu za Bohrov (elektronski) magneton.

Osnove NMR

U mnogim slučajevima za razotkrivanje magnetskog momenta jezgre koristimo se induciranim prijelazima izazvanim vanjskim poljem koje se superponira na već postojeće magnetsko polje polje elektrona u atomu. Radi se o dva polja: jednom statičkom i homogenom koje povećava razmake između Zeemanski rascijepljenih nivoa, te drugom dinamičkom, radiofrekventnom polju, okomitom na statičko koje inducira prijelaze između tako rascijepljenih nivoa.

Ako je distribucija naboja u jezgri sferno simetrična doprinos nuklearnom magnetskom momentu μ dolazi samo od spinske komponente. Jednostavni primjeri gdje je $I = \frac{1}{2}$ su ^1H , ^{13}C , ^{15}N , ^{19}F , ^{31}P ...



U jeziku kvantne mehanike nuklearni magnetski moment jezgre se orijentira prema vanjskom magnetskom polju B_v na $2I+1$ načina. Energijski najvjerojatnije stanje je ono u kojem je nuklearni magnetski moment orijentiran u smjeru vanjskog magnetskog polja (spin $\frac{1}{2}$) i obično se notira kao α stanje, dok antiparalelna orijentacija spina predstavlja energijski više stanje β (spin $-\frac{1}{2}$). Os rotacije jezgre najčešće se ne postavlja paralelno odnosno antiparalelno vanjskom magnetskom polju, definiranom u našem slučaju s z-osi, već precesira oko te osi pod kutem, koji je npr. za protone oko 54° , kutnom brzimo danom jednadžbom:

$$\omega_0 = \gamma B_v \text{ (Larmorova frekvencija)}$$

Konstanta γ se naziva žiromagnetski faktor i dana je s:

$$\gamma = 2\pi\mu/h$$

Za jezgru spina $I=1/2$ i pozitivni γ , moguć je samo jedan prijelaz $\Delta I=1$, između dva kvantna stanja. Pogledati ćemo karakteristične energije NMR prijelaza. Ako vrijedi da je kutna frekvencija $\omega_0=2\pi\nu$, tada je

$$\nu = \gamma B_v / 2\pi$$

Slijedi da protonski NMR prijelaz ($\Delta I=1$) ima slijedeću energiju

$$h\nu = \Delta E = h\gamma B_v / 2\pi$$

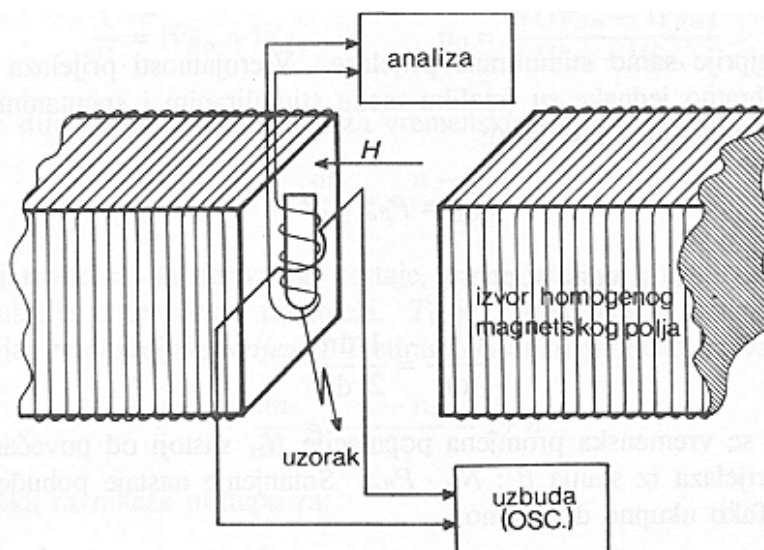
Za protone je $\gamma=26.75 \times 10^7 \text{ rad T}^{-1} \text{ s}^{-1}$, a $B_v \sim 2\text{T}$, $\Delta E=6 \times 10^{-26} \text{ J}$. Relativna napučenost višeg (n^2) obzirom na niži (n^1) nivo na sobnoj je temperaturi dana Boltzmannovim zakonom:

$$n^2/n^1 = e^{-\Delta E/kT} \sim 0.99999$$

To znači da je vjerojatnost prijelaza iz n^1 u n^2 samo malo veća od vjerojatnosti obrnutog prijelaza, tj. da je ukupna vjerojatnost prijelaza mala veličina. Relacija također upućuje da se za velike B_v i niske temperature osjetljivost NMR mjerenja povećava jer se povećava razmak susjednih Boltzmann-ovih stanja.

Gornja jednadžba ukazuje na problem magnetske saturacije uzorka nakon koje bi daljne upijanje RF energije bilo onemogućeno i tako otežan proces mjerenja. Naime uzorak bi upijao zračenje samo do uspostave novog ravnotežnog stanja. Na sreću fenomen ne možemo promatrati izolirano od okoline koju u NMR žargonu nazivamo rešetkom. Istovremeno s upijanjem RF zračenja dio energije se relaksira u rešetku te omogućava neprekinuto opažanje rezonantnog stanja.

Tipični eksperimentalni uređaj



Uređaj s promijenljivim magnetskim poljem prikazan je na slici. Oscilator proizvodi zračenje učestalosti ν . Prisutnost zračenja te frekvencije registrira se nezavisnom zavojnicom oko uzorka. Kada se promijenljivim poljem postigne uvjet za nuklearnu magnetsku rezonanciju (NMR), započinje apsorpcija zračenja oscilatora u jezgrama uzorka: time se broj kvantata elektromagnetskog zračenja u prostoru oko uzorka smanjuje. Ovo se registrira petljom za registraciju (antonom).

Povijesne opaske

1945. godine Felix Bloch (Stanford) i Edward Purcell (Harvard) otkrivaju fenomen nuklearne magnetske rezonancije za čije otkriće 1952. dobivaju i Nobelovu nagradu. Tehnika je pronašla mnogobrojnu primjenu u nauci, tehnologiji i medicinskoj praksi. U NMR eksperimentu nuklearni magnetski dipoli postavljaju se u homogeno magnetsko polje jačine 4000 gausa te istovremeno u promjenljivo magnetsko polje, radiofrekvencijskog područja, okomitog na stacionarno polje. Statičko polje uzrokuje Zeemansko cijepanje kvantnih stanja a radiofrekvencijsko polje inducira prijelaze između njih. Rezonancija se promatra Bloch-ovom tehnikom dvije zavojnice. Moguće je NMR opažati i primjenom pulsirajućeg radiofrekventnog polja. Signal se u tom slučaju detektira odmah nakon prestanka pulsa.

Fotografije NMR uređaja



sada:

nekad:



O primjenama NMR

Očito je da će primjene ove tehnike biti goleme. Sama je metoda razvijena pod okriljem fizike i fizičari je danas upotrebljavaju kao standardnu metodu mjerenja magnetskih polja. No pravu eksploziju metoda je našla na području organske kemije i medicine. Obzirom na okolinu u kojoj se nalazi nuklearni magnetič (vanjsko polje se superponira na unutarnje polje okoline magnetića) i veliku preciznost metode istovrsne jezgre imat će različiti odaziv na pobudu tj. moći ćemo opažati tzv kemijski pomak kao karakteristični potpis okoline u kojoj se jezgra nalazi. Pored statičkih informacija o uzorku moguće je dobiti i vremenske, tj dinamičke informacije ukoliko proces trasiramo pogodnim izotopima. Na primjer informacije o metaboličkom dinamizmu.

Primjenom pulsne NMR metode, spregnute Furierovom analizom, te brzih računala moguće je dobivati trodimenzionalne prikaze uzorka. Ovo je osobito primjenljivo u medicini jer zdravstveni recidivi tretiranja organizma magnetskim poljem nisu poznati.

Literatura:

M. Furić: Moderne eksperimentalne metode, tehnike i mjernja u fizici, Školska knjiga, Zagreb 1992

K.N.Mukhin: Experimental nuclear physics, Volume 1, Physics of Atomic Nucleus, MIR Publishers, Moscow 1987

NMR WWW Server <http://www.nmr.embl-heidelberg.de/>