

## Παραμαγνητικός Συντονισμός Πυρήνων (*NMR*)

### 8.1. Σκοπός

Σκοπός της άσκησης αυτής είναι η μελέτη του φαινομένου του παραμαγνητικού συντονισμού πυρήνων (*NMR*). Επίσης, θα παρατηρηθεί ο κορεσμός ανατροπής των μαγνητικών δίπολων και θα μετρηθεί ο συντελεστής αναλογίας στη σχέση “μαγνητική ροπή-στροφορμή” των πρωτονίων της γλυκερίνης.

### 8.2. Εισαγωγή

Στα παραμαγνητικά υλικά παρατηρούνται δύο φαινόμενα συντονισμού: ο Παραμαγνητικός Συντονισμός Ηλεκτρονίων (Electron Paramagnetic Resonance – *EPR*) και ο Παραμαγνητικός Συντονισμός Πυρήνων (Nuclear Magnetic Resonance – *NMR*). Οι δύο παραμαγνητικοί συντονισμοί άμεσα συνδέονται με την ύπαρξη και τις φυσικές ιδιότητες των στοιχειωδών μαγνητικών δίπολων στα υλικά αυτά.

Ως φαινόμενο, ο παραμαγνητικός συντονισμός εκδηλώνεται όταν ένα παραμαγνητικό υλικό εισάγεται σε δύο διασταυρωμένα μαγνητικά πεδία, δηλαδή σε ένα ισχυρό και σταθερό, η ένταση του οποίου είναι  $B_0$  και ένα ασθενές αλλά περιστρεφόμενο, το διάνυσμα του οποίου είναι κάθετο προς το σταθερό και η ένταση του είναι  $B_1$ . Σε κάποια συχνότητα περιστροφής οι παραμαγνητικές απώλειες στο υλικό μεγιστοποιούνται. Όταν οι απώλειες αυτές οφείλονται στη μαγνητική ροπή των τροχιακών ηλεκτρονίων, γίνεται λόγος για *EPR*, ενώ όταν οφείλονται στη μαγνητική ροπή των πυρήνων, τότε γίνεται λόγος για *NMR*. Σημειώνεται ότι τα δύο φαινόμενα υπακούουν στους ίδιους νόμους φυσικής ενώ οι όποιες διαφορές μεταξύ τους έχουν κυρίως ποσοτικό χαρακτήρα. Έτσι, ανάλογα με τις πειραματικές συνθήκες και το υλικό, στην οθόνη του παλμογράφου παρατηρείται ή ο “συντονισμός πυρήνων” ή ο “συντονισμός ηλεκτρονίων”.

Σήμερα, οι δύο παραμαγνητικοί συντονισμοί χρησιμοποιούνται ευρέως στην Ιατρική (Μαγνητική Τομογραφία), Φυσική Στερεάς Κατάστασης, Χημεία, Φυσικοχημεία, Βιολογία κ.λ.π, ενώ στη μετρολογία το *NMR* χρησιμοποιείται στις ακριβείς μετρήσεις του μαγνητικού πεδίου.

Απαραίτητη προϋπόθεση για την εκδήλωση των δύο συντονισμών είναι η ύπαρξη στοιχειώδους μαγνητικής ροπής στα άτομα του υλικού. Επομένως, καθώς στην εκδήλωση των δύο φαινομένων κυρίαρχο ρόλο παίζει η στοιχειώδης μαγνητική ροπή, η ανάλυσή τους μπορεί να γίνει από μία ενιαία σκοπιά, η οποία περιλαμβάνει έξι ξεχωριστές ενότητες:

1. Ο παραμαγνητισμός των υλικών.
2. Η επίδραση ενός στατικού μαγνητικού πεδίου σε ένα στοιχειώδες μαγνητικό δίπολο.
3. Η επίδραση στο δίπολο αυτό δύο διασταυρωμένων μαγνητικών πεδίων, σταθερού και περιστρεφόμενου.
4. Η κβαντομηχανική θεώρηση της επίδρασης των δύο πεδίων και ο ρόλος της θερμοκρασίας.
5. Μερικά ζητήματα Πειραματικής Φυσικής, με έμφαση στις μεθόδους καταγραφής μικρών απωλειών.
6. Το αναμενόμενο σχήμα του σήματος *NMR* και *EPR* στην οθόνη ενός παλμογράφου.

### 8.3. Παραμαγνητικές ιδιότητες των υλικών και η μέθοδος *NMR*, *EPR*.

Όταν ένα υλικό εισάγεται σε μαγνητικό πεδίο, στο υλικό αυτό επάγεται μαγνητική ροπή η οποία εξαρτάται από τη μαγνητική επιδεκτικότητα του υλικού. Ως προς τη μαγνητική επιδεκτικότητα τα υλικά χωρίζονται σε δύο μεγάλες κατηγορίες: στα διαμαγνητικά, όπου η επαγόμενη μαγνητική ροπή έχει αντίθετη φορά και στα παραμαγνητικά, όπου η φορά του επαγόμενου πεδίου συμπίπτει με αυτή του μαγνητικού πεδίου. Ειδική

κατηγορία των παραμαγνητικών υλικών αποτελούν τα σιδηρομαγνητικά υλικά, η μαγνητική επιδεκτικότητα των οποίων είναι πολύ μεγάλη.

Οι παραμαγνητικές ιδιότητες ενός υλικού κατά κύριο λόγο οφείλονται στη μαγνητική ροπή των ατόμων (τροχιακή κίνηση συν σπιν των ηλεκτρονίων), όπως επίσης, αλλά σε μικρότερο βαθμό, στη μαγνητική ροπή των πυρήνων.

### 8.3.1. Παραμαγνητικός Συντονισμός Ηλεκτρονίων (EPR)

Ο Παραμαγνητικός Συντονισμός Ηλεκτρονίων (EPR) παρατηρείται σε όλες τις ουσίες, τα άτομα της οποίας έχουν μη μηδενική στροφορμή και, επομένως, μη μηδενική μαγνητική ροπή, όπως, για παράδειγμα, είναι τα άτομα που περιέχουν μονά ή μη ζευγαρωμένα ηλεκτρόνια. Στις ουσίες αυτές ο ηλεκτρονικός φλοιός δεν είναι συμπληρωμένος πλήρως. Αντίθετα, στα άτομα με συμπληρωμένο φλοιό δεν εκδηλώνονται παραμαγνητικά φαινόμενα, καθώς η συνολική στροφορμή και συνεπώς η μαγνητική ροπή των ατόμων αυτών είναι μηδέν. Τα μη ζευγαρωμένα ηλεκτρόνια μπορούν να είναι και ελεύθερα, όπως, π.χ., είναι τα ηλεκτρόνια στο πλάσμα, στα μέταλλα και στη ζώνη αγωγιμότητας των ημιαγωγών. Συνήθως, ο παραμαγνητισμός των ελεύθερων ηλεκτρονίων είναι ασθενής και επισκιάζεται από ισχυρότερα παραμαγνητικά φαινόμενα στις ουσίες αυτές.

### 8.3.2. Παραμαγνητικός Συντονισμός Πυρήνων (NMR)

Ο Παραμαγνητικός Συντονισμός Πυρήνων (NMR) παρατηρείται σε ουσίες, οι πυρήνες των οποίων έχουν μη μηδενική μαγνητική ροπή, πλην όμως είναι πολύ ασθενέστερος του EPR, καθώς η μαγνητική ροπή των πυρήνων είναι περίπου 2000 φορές μικρότερη των ατόμων, όπου η μαγνητική ροπή δημιουργείται από την τροχιακή κίνηση του ηλεκτρονίου και το σπιν του. Έτσι, στις πειραματικές διατάξεις NMR το σήμα είναι χιλιάδες φορές ασθενέστερο του EPR, αλλά διαχωρίζεται εύκολα από το EPR καθώς σε όμοια μαγνητικά πεδία εκδηλώνετε σε συχνότητες περίπου 2000 φορές μικρότερες. Για το λόγο αυτό η ανακάλυψη του NMR (τέλη του 1945, στις Η.Π.Α, από τους Bloch και Purcell) έγινε 2 χρόνια αργότερα του EPR, παρότι ως φαινόμενο, το NMR αναμενόταν, καθώς η θεωρητική μελέτη των δύο φαινομένων είχε προηγηθεί.

### 8.3.3. Μέθοδος Παραμαγνητικού Συντονισμού (EPR, NMR)

Καθώς οι παραμαγνητικές απώλειες στο υλικό είναι πολύ μικρές, στις πειραματικές διατάξεις οι απώλειες δε μετρούνται άμεσα, αλλά έμμεσα, με ηλεκτρονικά μέσα, μέσω μέτρησης της απορρόφησης του περιστρεφόμενου μαγνητικού πεδίου από το υλικό.

Όπως αναφέρθηκε προηγουμένως, σε κάποια συχνότητα μεγιστοποιείται η απορρόφηση του περιστρεφόμενου μαγνητικού πεδίου. Στις δύο μεθόδους τα μεγέθη που μετρώνται είναι η ένταση του στατικού μαγνητικού πεδίου  $\mathbf{B}_0$  και η συχνότητα  $\Omega_0$ , δηλαδή η συχνότητα μέγιστης απορρόφησης του περιστρεφόμενου πεδίου από το υλικό. Σημειώνεται ότι η ένταση του περιστρεφόμενου μαγνητικού πεδίου δε μετριέται και προτιμάται να είναι μικρή.

Η σπουδαιότητα και η αξία των δύο μεθόδων πηγάζει από το γεγονός ότι η συχνότητα μέγιστων παραμαγνητικών απωλειών  $\Omega_0$  συμπίπτει με τη συχνότητα Λαρμόρ της μεταπτωτικής κίνησης των στοιχειωδών μαγνητικών διπόλων, όταν σε αυτά δρα ένα σταθερό μαγνητικό πεδίο  $\mathbf{B}_0$ . Ουσίως εδώ είναι το γεγονός ότι η συχνότητα Λαρμόρ,  $\Omega_L$ , είναι ανάλογη και άμεσα εξαρτάται από τη συνολική ένταση του μαγνητικού πεδίου στις θέσεις των μαγνητικών διπόλων, δηλαδή την ένταση  $\mathbf{B}_0$  του εξωτερικού στατικού πεδίου, συν την  $\mathbf{B}_{es}$ , που δημιουργούν τα γειτονικά μαγνητικά δίπολα. Έτσι

$$\Omega_L = \gamma \mathbf{B}_{0L}, \quad (8.1)$$

όπου  $\mathbf{B}_{0L} = \mathbf{B}_0 + \mathbf{B}_{es}$  και  $\gamma$  είναι ένας σταθερός αριθμός.

Ένας πρόχειρος υπολογισμός δείχνει ότι στο EPR, η ένταση του μαγνητικού πεδίου που δημιουργούν τα μαγνητικά δίπολα των γειτονικών ατόμων είναι της τάξης  $\mu_0 \mu_B / r^3 \approx 0,1$  T, όπου  $\mu_B = 9,27 \times 10^{-24}$  (J/T) είναι η λεγόμενη μαγνητόνη του Bohr,  $\mu_0$  είναι η μαγνητική διαπερατότητα του κενού και  $r$  είναι η απόσταση μεταξύ των ατόμων, που είναι περίπου  $2 \times 10^{-10}$  m. Καθώς στις πειραματικές διατάξεις το στατικό μαγνητικό πεδίο  $\mathbf{B}_0$  είναι της τάξης 0,1-1 T, βλέπουμε ότι η συνεισφορά στο συνολικό πεδίο των γειτονικών διπόλων

είναι συγκρίσιμη με αυτή του εξωτερικού πεδίου. Συνεπώς, η τιμή της  $\Omega_L$  άμεσα εξαρτάται από την απόσταση, θέση και την κατάσταση (μαγνητική ή μη) των γειτονικών ατόμων. Επομένως, μία μεταβολή της  $B_{\text{ext}}$  θα επιφέρει και μεταβολή της  $\Omega_L$ , η τιμή της οποίας σε μέτρια μαγνητικά πεδία είναι της τάξης 10-100 MHz, δηλαδή βρίσκεται στην περιοχή των ραδιοκυμάτων και μπορεί να μετρηθεί με κοινά ηλεκτρονικά μέσα!

Στο *NMR*, η συνεισφορά των γειτονικών πυρήνων είναι  $10^3$  φορές μικρότερη και είναι της τάξης  $10^{-4}$  T, αλλά καθώς η συχνότητα  $\Omega_L$  μετριέται με μεγάλη ακρίβεια, ακόμη και τόσο μικρές μεταβολές του μαγνητικού πεδίου προκαλούν μετρήσιμες μεταβολές της  $\Omega_L$ .

Στις μεθόδους *NMR* και *EPR*, καθώς το παραμαγνητικό υλικό υφίσταται κάποια φυσικοχημική κατεργασία, η όποια μεταβολή της συχνότητας μεγίστου απωλειών μαρτυρά ότι η τοπική ένταση του μαγνητικού πεδίου έχει μεταβληθεί, επομένως έχει μεταβληθεί η θέση των γειτονικών μαγνητικών διπόλων (ατόμων) ή ένα από τα άτομα της δομικής κυψελίδας αντικαταστάθηκε με κάποιο άλλο, που έχει μηδενική μαγνητική ροπή κ.λ.π. Μετρώντας τη συχνότητα μεγίστου απωλειών, πριν και μετά την κατεργασία, από τη μεταβολή της δύναται να υπολογιστεί η μεταβολή του τοπικού μαγνητικού πεδίου και, στη συνέχεια, να εξαχθούν τα όποια συμπεράσματα για τυχόν μετατόπιση των ατόμων από τις αρχικές τους θέσεις.

#### 8.4. Επίδραση του στατικού μαγνητικού πεδίου σε ένα στοιχειώδες μαγνητικό δίπολο

Έστω ότι η μαγνητική ροπή δημιουργείται από τα τροχιακά ηλεκτρόνια. Έστω ακόμη ότι το άτομο έχει μη μηδενική συνολική στροφορμή  $\mathbf{J}$ , που δημιουργείται από την τροχιακή στροφορμή  $\mathbf{L}$  και του spin  $\mathbf{S}$ . Τότε, όπως είναι γνωστό, η μαγνητική ροπή  $\boldsymbol{\mu}_J$  του ατόμου είναι ανάλογη προς τη συνολική στροφορμή  $\mathbf{J}$  και, λόγω αρνητικού φορτίου, έχει αντίθετη φορά

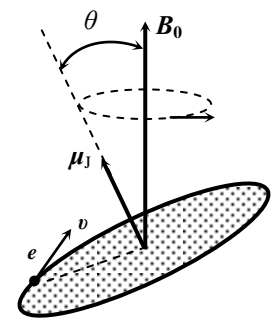
$$\boldsymbol{\mu}_J = -g_J \mu_B \mathbf{J}, \quad \text{όπου} \quad \mu_B = \frac{e\hbar}{2m_e}, \quad (8.2\alpha, \beta)$$

Εδώ  $g_J$  είναι ο λεγόμενος ατομικός  $g$ -παράγον Λαντέ (Lande),  $\hbar$  είναι η σταθερά του Πλάνκ διαιρούμενη κατά  $2\pi$ , ενώ  $e$  και  $m_e$  είναι το φορτίο και η μάζα του ηλεκτρονίου, αντίστοιχα.

Η σταθερά  $\mu_B = e\hbar/2m_e = 9,27 \times 10^{-24}$  (J/T) φέρει ειδική ονομασία και ονομάζεται μαγνητόνη του Bohr.

Σημειώνεται ότι η σχέση (8.2α) ισχύει και για τη μαγνητική ροπή του πυρήνα, αλλά εδώ οι παράμετροι  $g$  και  $\mu_N$  έχουν άλλες τιμές, καθότι η πυρηνική μαγνητόνη είναι  $\approx 2000$  φορές μικρότερη της ηλεκτρονικής, καθώς στον ορισμό της μαγνητόνης,  $\mu = e\hbar/2m$ , αντί της μάζας του ηλεκτρονίου μπαίνει η μάζα του πυρήνα, οπότε η μαγνητόνη του πυρήνα είναι  $m_N/m_e$  φορές μικρότερη.

Στην κλασική περιγραφή του φαινομένου τα διανύσματα  $\boldsymbol{\mu}_J$  και  $\mathbf{J}$  είναι αντιπαράλληλα και, επομένως, το διάνυσμα  $\boldsymbol{\mu}_J$  είναι κάθετο προς το επίπεδο της τροχιάς του ηλεκτρονίου. Έτσι, όταν το μαγνητικό δίπολο εισάγεται εντός ισχυρού στατικού μαγνητικού πεδίου  $\mathbf{B}_0$  και τα διανύσματα  $\boldsymbol{\mu}_J$  και  $\mathbf{B}_0$  σχηματίζουν μεταξύ τους γωνία  $\theta$  (Σχ. 8.1), λόγω δύναμης Lorentz, στο μαγνητικό δίπολο  $\boldsymbol{\mu}_J$  ασκείται ροπή  $\mathbf{N} = [\boldsymbol{\mu}_J \times \mathbf{B}_0]$  που τείνει να το προσανατολίσει παράλληλα προς το στατικό μαγνητικό πεδίο. Αλλά όπως στο περιστρεφόμενο στρόβο και στο παιδικό βολάν που περιστρέφονται στο πεδίο βαρύτητας της Γης, η συνδυασμένη δράση των ροπών  $\mathbf{N}$  και  $\mathbf{J}$  προκαλεί μία μεταπωτική κίνηση του  $\boldsymbol{\mu}_J$ , που το αναγκάζει να περιστρέφεται αργά γύρω από το  $\mathbf{B}_0$  με γωνιακή συχνότητα Λαρμόρ  $\Omega_L$ . Για τη συχνότητα Λαρμόρ ισχύει



Σχήμα 8.1

$$\Omega_L = -\gamma_e \mathbf{B}_0, \quad (8.3)$$

όπου  $\gamma_e = e/2m_e$  είναι ο τροχιακός γυρομαγνητικός λόγος του ηλεκτρονίου. Συνεπώς, το επίπεδο της τροχιάς του ηλεκτρονίου δεν παραμένει σταθερό στο χώρο, αλλά η κάθετος της, δηλαδή το διάνυσμα  $\boldsymbol{\mu}_J$

περιστρέφεται *αργά* γύρω από το  $\mathbf{B}_0$  με γωνιακή συχνότητα  $\Omega_L$  και καταγράφει στο χώρο έναν κώνο, η γωνία κορυφής του οποίου είναι  $2\theta$  και βρίσκεται στο κέντρο της τροχιάς.

Όμοια συμπεριφορά έχει και το μαγνητικό δίπολο του πυρήνα  $\mu_N = J_N e \hbar / 2m_N$ , όπου  $J$  είναι η συνολική του στροφορμή. Επομένως, και εδώ, η συχνότητα Λαρμόρ του πυρήνα ορίζεται από όμοια σχέση και είναι

$$\Omega_L = \gamma_N \mathbf{B}_0, \quad (8.4)$$

όπου  $\gamma_N = e/2m_N$  είναι ο γυρομαγνητικός λόγος του πυρήνα. Αλλά όπως τονίσαμε προηγουμένως, καθώς ο γυρομαγνητικός λόγος του πυρήνα είναι  $\approx 2000$  φορές μικρότερος, σε όμοια πεδία, η πυρηνική συχνότητα Λαλαρμός είναι τρεις τάξεις μικρότερη των τροχιακών ηλεκτρονίων.

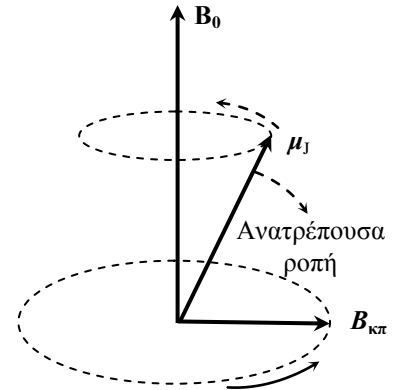
Τονίζεται ότι η μεταπτωτική κίνηση των μαγνητικών διπόλων, από μόνη της, δε συνιστά κανενός είδους συντονισμό, αλλά είναι αναγκαία προϋπόθεση για την εκδήλωσή του. Ο συντονισμός θα εκδηλωθεί όταν κάθετα στο μαγνητικό πεδίο  $\mathbf{B}_0$  εφαρμοστεί ένα περιστρεφόμενο μαγνητικό πεδίο  $\mathbf{B}_{κπ}$ , δηλαδή κυκλικά πολωμένο, η συχνότητα περιστροφής του οποίου είναι ίση με τη συχνότητα Λαρμόρ  $\Omega_L$ .

### 8.5. Επίδραση του περιστρεφόμενου μαγνητικού πεδίου

Έστω ότι κάθετα προς το στατικό μαγνητικό πεδίο  $\mathbf{B}_0$  εφαρμόζεται ένα ασθενές περιστρεφόμενο μαγνητικό πεδίο  $\mathbf{B}_{κπ}$ , η κυκλική συχνότητα του οποίου είναι  $\omega$  (Σχ. 8.2). Τώρα η μεταπτωτική κίνηση του διπόλου θα γίνει πολύ πιο σύνθετη, αλλά η ανάλυσή της μπορεί να απλοποιηθεί εάν την εξετάσει κανείς από τη σκοπιά ενός παρατηρητή που περιστρέφεται μαζί με το διάνυσμα  $\mathbf{B}_{κπ}$ .

Στο περιστρεφόμενο σύστημα αναφοράς το διάνυσμα  $\mathbf{B}_{κπ}$  είναι ακίνητο, ενώ η ένταση του στατικού μαγνητικού πεδίου είναι μειωμένη κατά έναν παράγοντα  $\omega/\gamma$ :

$$\mathbf{B}(\omega) = \mathbf{B}_0 - \frac{\omega}{\gamma}. \quad (8.5)$$



Σχήμα 8.2

Επομένως, στο περιστρεφόμενο σύστημα αναφοράς το διάνυσμα  $\mu_J$  θα εκτελεί μία μεταπτωτική κίνηση γύρω από το διάνυσματικό άθροισμα  $\mathbf{B}(\omega) + \mathbf{B}_{κπ}$ , με μία αντίστοιχη συχνότητα Λαρμόρ:

$$\Omega_L(\omega) = \gamma(\sqrt{(B_0 - \omega/\gamma)^2 + (B_{κπ})^2}).$$

Στην όλη ανάλυση ενδιαφέρον παρουσιάζουν οι περιπτώσεις  $\omega = \Omega_L$  και  $\omega \neq \Omega_L$ .

*Περίπτωση  $\omega = \Omega_L$ .* Γενικά, ανάλογα με τη συχνότητα περιστροφής  $\omega$ , στο περιστρεφόμενο σύστημα αναφοράς το διάνυσμα  $\mu_J$  είναι ή ακίνητο ή περιστρέφεται: αριστερόστροφα ή δεξιόστροφα. Για παράδειγμα, όταν  $\omega = \gamma B_0 = \Omega_L$ , τα διανύσματα  $\mu_J$  και η  $\mathbf{B}_{κπ}$  είναι ακίνητα και, επιπλέον, η ένταση του στατικού μαγνητικού πεδίου είναι μηδέν, οπότε η μόνη συνιστώσα που δρα στο μαγνητικό δίπολο είναι η  $\mathbf{B}_{κπ}$ . Συνέπεια αυτού είναι η εμφάνιση μίας ανατρέπουσας ροπής στο δίπολο που το ανατρέπει και, εκεί όπου αυτό πρώτα είχε ομοπαράλληλη συνιστώσα προς το  $\mathbf{B}_0$ , τώρα η συνιστώσα αυτή γίνεται αντιπαράλληλη. Μολονότι η αντιπαράλληλη κατάσταση είναι μη προτιμητέα, αυτή επιβάλλεται από το περιστρεφόμενο μαγνητικό πεδίο. Προφανώς, στη συχνότητα  $\omega = \Omega_L$  η απαιτούμενη ενέργεια για την ανατροπή των διπόλων καταβάλλεται από το περιστρεφόμενο μαγνητικό πεδίο.

*Περίπτωση  $\omega \neq \Omega_L$ .* Καθώς στο σύστημα αναφοράς του εργαστηρίου το διάνυσμα  $\mu_J$  περιστρέφεται με συχνότητα  $\Omega_L$ , στο περιστρεφόμενο σύστημα αναφοράς, στις συχνότητες  $\omega < \Omega_L$  και  $\omega > \Omega_L$ , το διάνυσμα  $\mu_J$  περιστρέφεται ή δεξιόστροφα ( $\omega < \Omega_L$ ) ή αριστερόστροφα ( $\omega > \Omega_L$ ), με συχνότητα  $|\Omega_L - \omega|$ . Σημειώνεται ότι όταν η γωνία μεταξύ  $\mu_J$  και  $\mathbf{B}_{κπ}$  είναι αμβλεία, η ανατρέπουσα ροπή αλλάζει πρόσημο, συνεπώς, στις

συχνότητες  $\omega \neq \Omega_L$ , η ανατρέπουσα ροπή  $|\Omega_L - \omega|$  φορές αλλάζει πρόσημο και επομένως η μέση της τιμή είναι μηδέν. Βλέπουμε ότι στις συχνότητες  $\omega \neq \Omega_L$  δε σημειώνεται ανατροπή των διπόλων.

### 8.5.1. Ενεργειακές επιπτώσεις της ανατροπής και ο ρόλος της θερμοκρασίας

Ένας πρόχειρος υπολογισμός δείχνει ότι σε θερμοκρασίες δωματίου η μαγνητική αλληλεπίδραση των μαγνητικών διπόλων είναι εκατοντάδες φορές ασθενέστερη της θερμικής ( $3kT/2$ ), όποτε σε συνθήκες απουσίας εξωτερικού μαγνητικού πεδίου οι μαγνητικές ροπές των ατόμων ή των πυρήνων είναι προσανατολισμένες στο χώρο χαοτικά. Αν η παραμαγνητική ουσία τοποθετηθεί εντός ισχυρού στατικού μαγνητικού πεδίου  $\mathbf{B}_0$ , μετά από ένα χρονικό διάστημα  $T_1$  στο σύστημα των διπόλων θα επέλθει νέα κατάσταση ισορροπίας, όπου οι μαγνητικές ροπές μερικών ατόμων ή πυρήνων θα εκτελούν μεταπτωτική κίνηση γύρω από το διάνυσμα  $\mathbf{B}_0$  και επομένως οι συνιστώσες των  $\mu_J$  θα προσανατολιστούν παράλληλα προς το μαγνητικό πεδίο. Έτσι, τα δίπολα αυτά θα προσανατολιστούν. Περίπου τα μισά, έστω ότι ο αριθμός τους είναι  $N_1$ , θα έχουν ομοπαράλληλο προσανατολισμό, ενώ τα υπόλοιπα, αντιπαράλληλο. Προφανώς, σε θερμοκρασίες δωματίου ο συνολικός αριθμός των προσανατολισμένων διπόλων, δηλαδή το άθροισμα  $N_1+N_2$  εξαρτάται από την ένταση του μαγνητικού πεδίου  $\mathbf{B}_0$ , με τάση κορεσμού του όταν η  $\mathbf{B}_0$  αυξάνει και παίρνει μεγάλες τιμές. Βλέπουμε ότι το πεδίο  $\mathbf{B}_0$  συμβάλει στον προσανατολισμό των διπόλων, ενώ η θερμική κίνηση τείνει να τον καταστρέψει.

Σε κατάσταση ισορροπίας, στο σύστημα των διπόλων:  $N_1 > N_2$ , καθώς η δυναμική ενέργεια ενός μαγνητικού δίπολου στο μαγνητικό πεδίο ορίζεται από τη σχέση

$$U_\mu = -(\mu_J \cdot \mathbf{B}_0), \quad (8.6)$$

η οποία έχει αρνητική τιμή, και επομένως ελάχιστη, όταν τα δύο διανύσματα έχουν ίδια φορά. Έτσι, για τα μαγνητικά δίπολα η κατάσταση αυτή είναι προτιμητέα, δηλαδή  $N_1 > N_2$ .

Η ανατροπή των διπόλων προκαλεί αύξηση του αριθμού  $N_2$ , σε βάρος του  $N_1$ , καθώς ο συνολικός αριθμός των προσανατολισμένων διπόλων, δηλαδή το άθροισμα  $N_1+N_2$  εξαρτάται μόνο από τη θερμοκρασία και το  $\mathbf{B}_0$ . Προφανώς, για να γίνει η ανατροπή των διπόλων στο σύστημα των  $N_1$  διπόλων πρέπει να καταβληθεί κάποια ενέργεια, καθώς η νέα κατάσταση είναι μη “προτιμητέα” και χαρακτηρίζεται από υψηλότερη δυναμική ενέργεια. Όπως αναφέρθηκε πιο πάνω, η απαιτούμενη ενέργεια ανατροπής καταβάλλεται από το περιστρεφόμενο μαγνητικό πεδίο.

Όταν μέτριοι οι απώλειες στο υλικό συναρτήσει συχνότητας περιστροφής, στη συχνότητα Λαρμόρ θα καταγραφεί ένα μικρό μέγιστο, καθώς στη συχνότητα αυτή λαμβάνει χώρα η ανατροπή των διπόλων και πρόσθετη απορρόφηση ενέργειας από το περιστρεφόμενο πεδίο, όποτε είναι λογικό να αναμένει κανείς μία ελαφρά αύξηση της θερμοκρασίας του παραμαγνητικού υλικού στη συχνότητα αυτή. Δυστυχώς, η αύξηση της θερμοκρασίας είναι τόσο μικρή, που την καθιστά μη μετρήσιμη. Στην πειραματική πρακτική προτιμάται η μέτρηση μίας μικρής μεταβολής στην απορρόφηση του περιστρεφόμενου μαγνητικού πεδίου, η οποία μπορεί να μετρηθεί με κοινά ηλεκτρονικά μέσα. Έτσι, η αναζήτηση της σπουδαιότερης παραμέτρου των φαινομένων *EPR* και *NMR*, δηλαδή της συχνότητας Λαρμόρ, γίνεται μέσω μέτρησης της απορρόφησης του περιστρεφόμενου μαγνητικού πεδίου.

## 8.6. Μετάπτωση Λαρμός με όρους της Κβαντικής Μηχανικής

Στο σημείο αυτό θα επικεντρωθούμε μόνο στον Παραμαγνητικό Συντονισμό Πυρήνων (*NMR*), όποτε εκεί όπου είναι περιττό, στους τύπους θα απαλείφεται ο δείκτης  $N$  (Nuclear).

Στο *NMR*, η ένταση του μαγνητικού πεδίου  $\mathbf{B}$  στις θέσεις των πυρήνων με καλή προσέγγιση είναι  $\mathbf{B}_0$ , καθότι η συνεισφορά των γειτονικών πυρήνων είναι πολύ μικρή.

Έστω ότι η στροφορμή του πυρήνα είναι  $\mathbf{J}$ . Τότε η μαγνητική του ροπή είναι  $\boldsymbol{\mu} = \mathbf{J}e\hbar/2m_N$ . Για το μέτρο της στροφορμής ισχύει

$$|\mathbf{J}| = \hbar\sqrt{J(J+1)} \quad (8.7)$$

όπου  $J_N$  είναι ο κβαντικός αριθμός του πυρηνικού σπιν. Η μαγνητική ροπή γράφεται συχνά σε μορφή

$$\boldsymbol{\mu}_N = g_N \beta_N \mathbf{J}, \quad (8.8)$$

όπου  $\beta_N$  είναι η πυρηνική μαγνητόνη και  $g_N$  είναι μία σταθερά ή ο  $g$ -παράγον του πυρήνα.

Στην κλασσική ανάλυση του φαινομένου είδαμε ότι παρουσία στατικού μαγνητικού πεδίου  $\mathbf{B}_0$ , η μαγνητική ροπή  $\boldsymbol{\mu}$  περιστρέφεται γύρω από το διάνυσμα  $\mathbf{B}_0$  με συχνότητα Λαρμόρ  $\boldsymbol{\Omega}_L = -\gamma_N \mathbf{B}_0$ . Επίσης, κανένας περιορισμός δεν επιβαλλόταν στο χωρικό προσανατολισμού των διανυσμάτων  $\boldsymbol{\mu}$  και  $\mathbf{J}$ , ενώ σύμφωνα με τις αρχές της Κβαντικής Μηχανικής, τα δύο διανύσματα δεν προσανατολίζονται στο χώρο αυθαίρετα, αλλά οι προβολές τους στον άξονα  $z$ , που θεωρείται παράλληλος προς το μαγνητικό πεδίο  $\mathbf{B}_0$ , παίρνουν μόνο διακριτές τιμές:

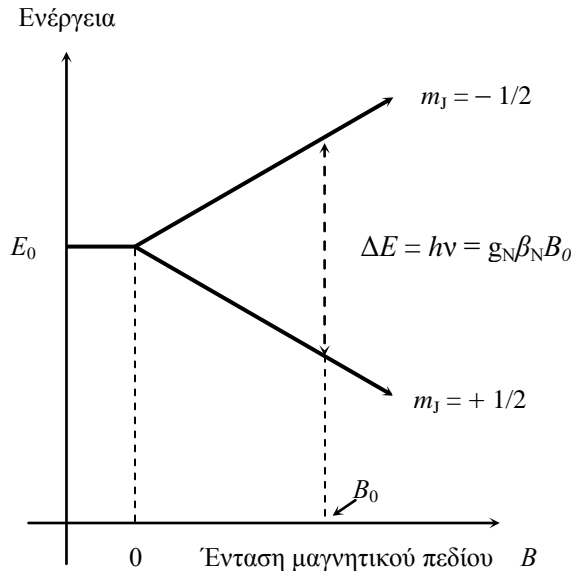
$$J_z = \hbar m_J, \quad (8.9)$$

όπου ο αριθμός  $m_J$  παίρνει τιμές  $J, J-1, J-2, \dots, -J$ . Οι αντίστοιχες προβολές της μαγνητικής ροπής είναι

$$\mu_z = \gamma_N \hbar m_J = g_N \beta_N m_J. \quad (8.10)$$

Επομένως η αντίστοιχη δυναμική ενέργεια του πυρήνα, λόγω παρουσίας του μαγνητικού πεδίου είναι

$$E_B = -(\boldsymbol{\mu}_z \mathbf{B}_0) = -\gamma \hbar m_J B_0 = -g_N \beta_N m_J B_0 \quad (8.11)$$



Σχήμα 8.3

Οι πυρήνες που χρησιμοποιούνται στη φασματοσκοπία *NMR* συχνά έχουν σπίν  $J = 1/2$ . Ισχύει τότε ότι ο αριθμός  $m_J$  παίρνει τιμές  $+1/2$  ή  $-1/2$ . Έτσι, οι επιτρεπόμενες ενεργειακές στάθμες είναι  $+g_N \beta_N B_0/2$  και  $-g_N \beta_N B_0/2$ , οι οποίες σχηματίζουν μεταξύ τους ένα ενεργειακό χάσμα (Σχ. 8.3)

$$\Delta E = g_N \beta_N B_0. \quad (8.12)$$

Οι μεταβάσεις μεταξύ των δύο ενεργειακών καταστάσεων γίνονται όταν τα μαγνητικά δίπολα των πυρήνων αλλάζουν προσανατολισμό και, από τη προτιμητέα κατάσταση με  $m_J = +1/2$ , με τη βοήθεια του περιστρεφόμενου μαγνητικού πεδίου ανατρέπονται και μεταπηδούν στην υψηλότερη ενεργειακή κατάσταση, με  $m_J = -1/2$ . Η απαιτούμενη ενέργεια για τη μετάβαση αυτή ισούται με το ενεργειακό χάσμα που χωρίζει αυτές τις δύο καταστάσεις, δηλαδή  $\Delta E$ .

Συνεπώς, η συχνότητα του περιστρεφόμενου μαγνητικού πεδίου πρέπει να ικανοποιεί τη σχέση

$$\hbar \omega = \Delta E = g_N \beta_N B_0 = \mu_J B = \hbar \gamma_N B_0, \quad (8.13)$$

δηλαδή,

$$\omega = \gamma_N B_0, \quad (8.14)$$

οπότε, στη σχέση (8.14), την  $\omega$  την αναγνωρίζουμε ως συχνότητα Λαρμόρ!

Από την ανάλυση αυτή προκύπτει το συμπέρασμα ότι στη γλώσσα της Κβαντικής Μηχανικής, η συχνότητα Λαρμόρ ορίζει τη συχνότητα της ενεργειακής μετάβασης και έμμεσα καθορίζει την ενέργεια του κβάντου  $\Delta E = \hbar \Omega_L$  που δαπανάται για τη μετάβασή αυτή.

Στο σημείο αυτό πρέπει να πούμε ότι ο ενεργειακός φορμαλισμός της Κβαντικής Μηχανικής αποτελεί ένα από τα ισχυρότερα εργαλεία στα χέρια των ερευνητών, πλην όμως συχνά δεν είναι αρκετός για την

κατανόηση του φυσικού φαινομένου. Για παράδειγμα, από την ανάλυση που προηγήθηκε δεν είναι σαφές γιατί το εναλλασσόμενο μαγνητικό πεδίο πρέπει να είναι περιστρεφόμενο, ο ρόλος της έντασής του, γιατί πρέπει να είναι κάθετο προς το διάνυσμα  $B_0$  κ.λ.π.

## 8.7. Μερικά ζητήματα Πειραματικής Φυσικής

### 8.7.1. Αντικατάσταση της κυκλικής πόλωσης του περιστρεφόμενου πεδίου με γραμμική

Στην ανάλυση των φαινομένων *NMR* και *EPR* το περιστρεφόμενο μαγνητικό πεδίο θεωρείται κυκλικά πολωμένο. Στις χαμηλές συχνότητες είναι σχετικά εύκολο να επιτευχθεί αυτό. Για παράδειγμα, τα περιστρεφόμενα μαγνητικά πεδία των 50 Hz απαντώνται στους ηλεκτρομαγνητικούς κινητήρες. Αλλά η δημιουργία περιστρεφόμενου μαγνητικού πεδίου στα 100 MHz είναι ένα δύσκολο εγχείρημα. Έτσι, οι ερευνητές καταφεύγουν σε γραμμικά πολωμένο εναλλασσόμενο μαγνητικό πεδίο, δηλαδή πεδίο που μεταβάλλεται μόνο σε μία κατεύθυνση, π, χ, τη x, επειδή το πεδίο αυτό δημιουργείται πολύ ευκολότερα. Εξ άλλου, το γραμμικά πολωμένο πεδίο μπορεί να θεωρηθεί ότι αποτελείται από δύο περιστρεφόμενα, που περιστρέφονται με αντίθετη φορά. Ούτως ή άλλως στην παραμαγνητική απορρόφηση θα συμβάλει μόνο εκείνο το περιστρεφόμενο μαγνητικό πεδίο που περιστρέφεται με φορά του  $\mu_J$ . Η συνιστώσα που περιστρέφεται αντίθετα δημιουργεί μηδενική ανατρέπουσα ροπή, καθώς το πρόσημό της μεταβάλλεται με συχνότητα  $\Omega_L + \omega$ , που είναι πολύ υψηλή. Συνεπώς, η συνιστώσα αυτή δε συμβάλει στην ανατροπή των διπόλων. Προφανώς, στο γραμμικά πολωμένο πεδίο η ανατροπή των διπόλων γίνεται με μικρότερη απόδοση, αλλά παρά ταύτα προτιμάται.

Έτσι, στις πειραματικές διατάξεις όπου μελετώνται τα φαινόμενα *NMR* και *EPR* συνηθίζονται οι εξής συμβάσεις: στο εργαστηριακό σύστημα αναφοράς x, y, z, τα μοναδιαία διανύσματα του οποίου είναι  $i, j, k$ , το στατικό μαγνητικό πεδίο  $B_0$  έχει συνιστώσες  $(0i, 0j, B_0k)$ , ενώ το γραμμικά πολωμένο εναλλασσόμενο μαγνητικό πεδίο  $B_{\gamma\pi}$  έχει συνιστώσες  $(B_{\gamma\pi}(\omega)i, 0j, 0k)$ , όπου  $B_{\gamma\pi}(\omega) = B_{0\gamma\pi}\cos(\omega t)$ .

### 8.7.2. Αναμενόμενη ένταση του φαινομένου *NMR* και οι δυσκολίες ανίχνευσής του

Όπως αναφέρθηκε προηγουμένως, σε θερμοκρασίες δωματίου η θερμική κίνηση των ατόμων τείνει να προσανατολίζει τα μαγνητικά δίπολα χαοτικά, ενώ η εφαρμογή ενός στατικού μαγνητικού πεδίου συμβάλει στο μερικό προσανατολισμό των διπόλων. Επομένως, όσο ισχυρότερο είναι το στατικό πεδίο, τόσο μεγαλύτερος είναι ο αριθμός των προσανατολισμένων διπόλων. Από την άλλη πλευρά, όσο μεγαλύτερος είναι ο αριθμός των προσανατολισμένων μαγνητικών διπόλων, δηλαδή το άθροισμα  $N_1 + N_2$ , τόσο μεγαλύτερη είναι η παραμαγνητική απορρόφηση και ευκολότερα καταγράφεται η απορρόφηση του περιστρεφόμενου μαγνητικού πεδίου. Έτσι, στις πειραματικές διατάξεις η ένταση του στατικού μαγνητικού πεδίου επιλέγεται να είναι μεγάλη. Αλλά ο όρος αυτός δεν είναι αρκετός. Η απορρόφηση ενισχύεται όταν υπάρχει περίσσια σπιν στη χαμηλότερη ενεργειακή κατάσταση. Με άλλα λόγια, στην προτιμητέα κατάσταση ο αριθμός των πυρήνων πρέπει να είναι μεγαλύτερος, δηλαδή πρέπει  $N_1 > N_2$ . Συνεπώς, στη συχνότητα Λαρμόρ, η ισχύς που απορροφάται από το παραμαγνητικό υλικό είναι ανάλογη προς  $N_1 - N_2$ .

Ο λόγος  $N_2 / N_1$  μπορεί να υπολογιστεί και, όπως θα δούμε, εξαρτάται από την ένταση του μαγνητικού πεδίου  $B_0$ . Πράγματι, η κατανομή των σπιν μεταξύ των δύο ενεργειακών σταθμών καθορίζεται, σύμφωνα με τη στατιστική Boltzmann, από την απόλυτη θερμοκρασία  $T$  και το ενεργειακό χάσμα που τις χωρίζει. Ισχύει

$$\frac{N_2}{N_1} = \exp\left(-\frac{\Delta E}{kT}\right) \quad (8.15)$$

Επειδή  $\Delta E \ll kT$ , ισχύει με καλή προσέγγιση

$$\frac{N_2}{N_1} \approx 1 - \frac{\Delta E}{kT} = 1 - \frac{g_N \beta_N B_0}{kT}. \quad (8.16)$$

Για τα πρωτόνια,  $g_N = 5,58$ . Καθώς η πυρηνική μαγνητόνη είναι περίπου 2000 φορές μικρότερη από αυτή του ηλεκτρονίου, στο *NMR*, έναντι του *EPR*, το ενεργειακό χάσμα είναι πολύ μικρότερο, οπότε, σε θερμοκρασία δωματίου και μέτρια μαγνητικά πεδία, στο *NMR*, υπάρχει περίσσια των  $N_1$ , έναντι των  $N_2$ , της τάξης  $10^{-5}$ . Αυτό σημαίνει ότι στην παραμαγνητική απορρόφηση του περιστρεφόμενου μαγνητικού πεδίου συμμετέχει μόνο ένα πολύ μικρό μέρος πυρήνων.

Αλλά οι πειραματικές δυσκολίες δε σταματούν εδώ. Πρόσθετες δυσκολίες δημιουργεί η κάπως υψηλή τιμή της συχνότητας Λαρμόρ (20-100 MHz), όπου ο εσωτερικός θόρυβος των ενισχυτικών ηλεκτρονικών διατάξεων είναι αυξημένος και, εν γέννη, η ηλεκτρονική επεξεργασία τόσο υψηλής συχνότητας γίνεται με κάποια δυσκολία.

### 8.7.3. Μέθοδος καταγραφής μικρών απωλειών

Για την καταγραφή των μικρών απωλειών οι ερευνητές καταφεύγουν σε ηλεκτρονικά κυκλώματα τύπου γέφυρα εναλλασσόμενης τάσης, όπου εμφανίζεται ένα ηλεκτρικό σήμα διαφοράς όταν η ισορροπία της γέφυρας διαταράσσεται.

Η γέφυρα αποτελείται από δύο όμοια παράλληλα κυκλώματα  $R, L, C$ , με μεγάλο συντελεστή ποιότητας  $Q$ . Η γέφυρα αυτή τροφοδοτείται από μία γεννήτρια των 20 ~ 100 MHz. (Σχ. 8.4). Επίσης, τα δύο κυκλώματα είναι συντονισμένα στη συχνότητα της γεννήτριας και σε κατάσταση ισορροπίας οι εναλλασσόμενες τάσεις στα δύο κυκλώματα είναι ίσες, οπότε είναι ίσες και στις δύο απολήξεις. Προφανώς, σε κατάσταση ισορροπίας το διαφορικό σήμα είναι μηδέν.

Ακολουθως, στο ένα από τα δύο πηνία εισάγεται το παραμαγνητικό υλικό. Συνηθίζεται, το κύκλωμα αυτό να ονομάζεται κύκλωμα εργασίας, ενώ το άλλο, το βοηθητικό, το ονομάζουν κύκλωμα αναφοράς ή σύγκρισης.

Εάν παρουσία μαγνητικού πεδίου  $B_0$  σε κάποια συχνότητα ο συντελεστής ποιότητας του κυκλώματος εργασίας μειωθεί, έστω κατά  $10^{-6}$  από την αρχική τιμή, η ισορροπία της γέφυρας θα διαταραχθεί και στη γέφυρα θα παραχθεί ένα εναλλασσόμενο σήμα διαφοράς, της τάξης μερικών  $\mu V$ , που στη συνέχεια μπορεί να ενισχυθεί  $10^4 - 10^6$  φορές και να μετρηθεί ή να καταγραφεί. Συνήθως, το σήμα αυτό οδηγείται στα  $Y$  πλακίδια ενός παλμογράφου. Αυτή είναι η βασική λειτουργία του αισθητήρα μικρών απωλειών.

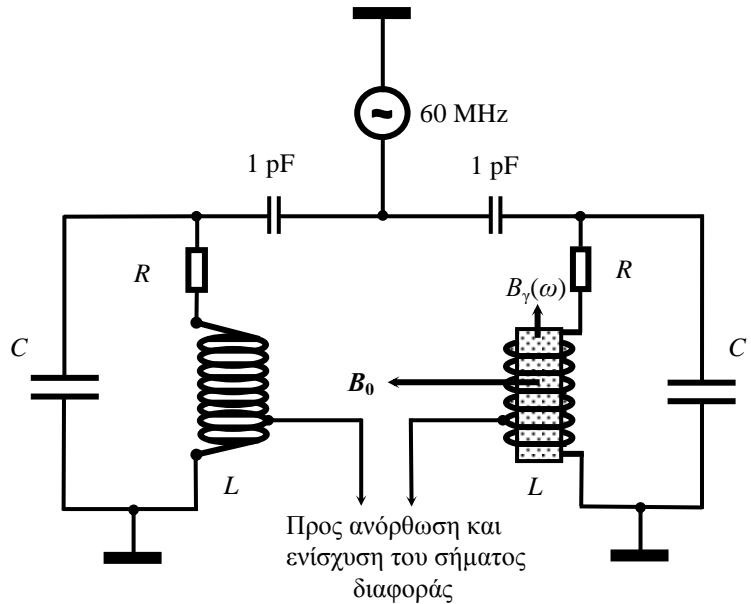
Τα δύο κυκλώματα  $R, L, C$  είναι συντονισμένα στη συχνότητα της γεννήτριας και λειτουργούν λίγο-πολύ ανεξάρτητα. Καταβάλλεται προσπάθεια οι παρασιτικές απώλειες στα κυκλώματα αυτά να είναι μικρές, επομένως είναι οξεία η καμπύλη συντονισμού των δύο κυκλωμάτων.

Για να διατηρείται ο συντελεστής ποιότητας  $Q$  σε υψηλά επίπεδα, λαμβάνονται δύο μέτρα:

α) η ζεύξη της γεννήτριας με τα δύο κυκλώματα επιλέγεται να είναι χαλαρή, που επιτυγχάνεται μέσω δύο πυκνωτών μικρής χωρητικότητας  $\approx 1$  pF,

β) στην Ηλεκτρονική είναι γνωστό ότι η ποιότητα του κυκλώματος μειώνεται όταν παράλληλα στο πηνίο δρα μία σχετικά μικρή αντίσταση των επόμενων κυκλωμάτων. Για το λόγο αυτό η ζεύξη με τα επόμενα κυκλώματα γίνεται από μία απόληξη, δηλαδή από ένα μικρό μέρος του πηνίου και όχι όλου. Με τον τρόπο αυτό η επίδραση της μικρής αντίστασης μειώνεται κατά ένα παράγοντα  $(n_1/n_2)^2$ , όπου  $n_1/n_2$  είναι ο λόγος των σπειρών στο πηνίο.

Στο Σχ. 8.4, το δείγμα εισάγεται στο πηνίο του δεξιού κυκλώματος, όπου δρα το γραμμικά πολωμένο εναλλασσόμενο μαγνητικό πεδίο  $B_{\gamma\pi}(\omega) = B_{0\gamma\pi} \cos(\omega t)$ . Επίσης, ο άξονας του πηνίου είναι κάθετος προς το



Σχήμα 8.4



στατικό μαγνητικό πεδίο  $B_0$ . Η γέφυρα ισορροπείται με κατάλληλη ρύθμιση των στοιχείων  $R$ ,  $L$  και  $C$  στο κύκλωμα αναφοράς, όταν η ένταση του μαγνητικού πεδίου  $B_0$  είναι μηδέν.

### 8.8. Συνάρτηση των σημάτων $NMR$ και $EPR$

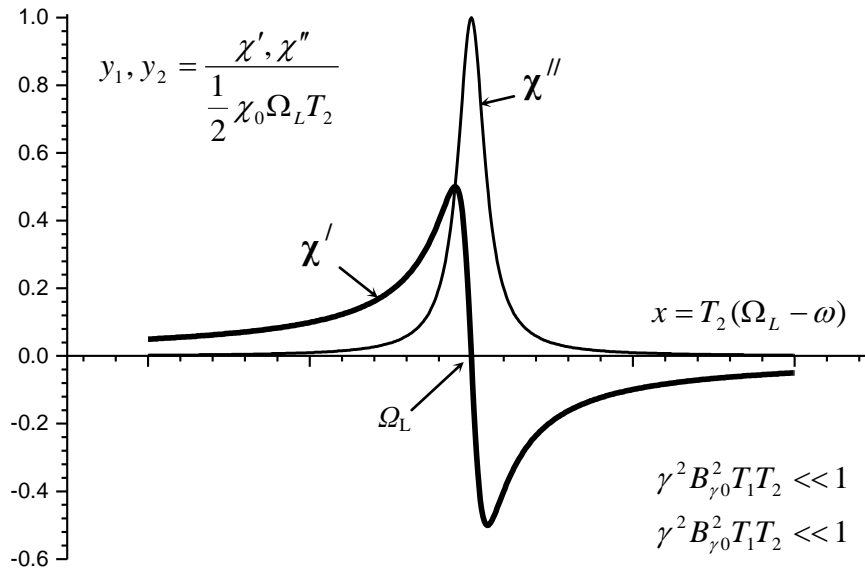
Ο Bloch πρώτος υπολόγισε την αναμενόμενη μορφή των σημάτων  $NMR$  και  $EPR$ .

Σε πειράματα με παραμαγνητικά υλικά, συνήθως, το μέγεθος που μετριέται δεν είναι η επαγόμενη στο υλικό μαγνητική ροπή, αλλά μεγέθη που έντονα μεταβάλλονται με τη συχνότητα στην περιοχή της συχνότητας Λαρμόρ, όπως, για παράδειγμα, είναι η μαγνητική επιδεκτικότητα του υλικού. Η μαγνητική επιδεκτικότητα εν γένη είναι διανυσματικό μέγεθος, αλλά σε ένα ομογενές υλικό είναι μέγεθος βαθμοτό και συμβολίζεται  $\chi$ . Έτσι, σε εναλλασσόμενα μαγνητικά πεδία η επιδεκτικότητα εξαρτάται από την κυκλική συχνότητα  $\omega$  και προτιμάται να αναλύεται σε δύο μέρη: το πραγματικό μέρος  $\chi'$ , που ακολουθεί το εναλλασσόμενο μαγνητικό πεδίο και μεταβάλλεται σε φάση με αυτό, και το φανταστικό  $\chi''$ , που καθυστερεί κατά 90 μοίρες:

$$\chi = \chi' - i\chi'' \quad (8.17)$$

Προφανώς, οι δύο συνιστώσες εξαρτώνται από τη συχνότητα  $\omega$ . Η αναλυτική μορφή των συναρτήσεων  $\chi'(\omega)$  και  $\chi''(\omega)$  που υπολογίστηκαν από τον Bloch είναι:

$$\chi' = \frac{\Omega_L \chi_0 T_2}{2} \frac{T_2 (\Omega_L - \omega)}{1 + T_2^2 (\Omega_L - \omega)^2 + \gamma^2 B_{\gamma 0}^2 T_1 T_2} \quad (8.18)$$



**Σχήμα 8.5.** Γραφική παράσταση των  $\chi'$  και  $\chi''$  συναρτήσεων  $T_2(\Omega_L - \omega)$ .

και

$$\chi'' = \frac{\Omega_L \chi_0 T_2}{2} \frac{1}{1 + T_2^2 (\Omega_L - \omega)^2 + \gamma^2 B_{\gamma 0}^2 T_1 T_2}, \quad (8.19)$$

όπου  $\chi_0$  είναι η μαγνητική επιδεκτικότητα στη συχνότητα  $\omega = 0$ ,  $T_1$  και  $T_2$  είναι οι χρόνοι αποκατάστασης ισορροπίας (relaxation time) στη διεύθυνση του πεδίου, δηλαδή τη  $z$  (longitudinal relaxation time) και στις δύο κάθετες,  $x$  και  $y$ , αντίστοιχα (transverse relaxation time). Οι χρόνοι αυτοί δεν έχουν ίδια τιμή και, συνήθως, στα στερεά  $T_1 \gg T_2$ , ενώ στα υγρά και αέρια οι τιμές τους διαφέρουν λίγο, δηλαδή  $T_1 \geq T_2$ .

Στο Σχ. 8.5 δίνονται οι κανονικοποιημένες καμπύλες  $\chi'$  και  $\chi''$ , όταν η ένταση του γραμμικά πολωμένου εναλλασσόμενου μαγνητικού πεδίου είναι μικρή, δηλαδή στις σχέσεις (8.18) και (8.19) ο όρος  $\gamma^2 B_{\gamma 0}^2 T_1 T_2$  είναι πολύ μικρότερος από τη μονάδα.

Στην πειραματική πρακτική η μέτρηση της συχνότητας Λαρμόρ γίνεται μέσω μέτρησης της  $\chi'$  ή της  $\chi''$ . Όπως και στην Άσκηση αυτή, από τις δύο καμπύλες οι ερευνητές προτιμούν τη συνάρτηση  $\chi'$ , καθώς από την καμπύλη αυτή η ανάγνωση της συχνότητας Λαρμόρ γίνεται με μεγαλύτερη ακρίβεια. Τέλος, η απόκριση της πειραματικής διάταξης στη συνάρτηση  $\chi'$  ή  $\chi''$  γίνεται με κατάλληλη ρύθμιση των κυκλωμάτων *RLC*.

### 8.8.1. Φαινόμενο κορεσμού

Το φαινόμενο κορεσμού παρατηρείται πειραματικά και εκδηλώνεται όταν ο ερευνητής αυξάνει την ένταση του γραμμικά πολωμένου εναλλασσόμενου μαγνητικού πεδίου. Έκπληκτος παρατηρεί στην οθόνη του παλμογράφου ότι τα χαρακτηριστικά σήματα *NMR* και *EPR* μειώνουν την έντασή τους, αντί να την αυξάνουν, όπως θα ανέμενε από συνήθεια!

Για να ερμηνεύσει κανείς το φαινόμενο αυτό θα πρέπει να λάβει υπόψη το γεγονός ότι η ένταση του ηλεκτρικού σήματος *NMR* και *EPR* εξαρτάται από την ένταση με την οποία απορροφάται το εναλλασσόμενο μαγνητικό πεδίο. Από την άλλη πλευρά, η απορρόφηση αυτή εξαρτάται από τη διαφορά πληθυσμών στις δύο ενεργειακές καταστάσεις (προσανατολισμούς):  $N_1 - N_2$ . Η διαφορά αυτή παραμένει σταθερή, όσο η ένταση του εναλλασσόμενου μαγνητικού πεδίου  $B_{0\gamma\pi}$  είναι μικρή, καθότι η θερμική παρεμβολή επαναφέρει στην αρχική κατάσταση τα δίπολα που προηγουμένως είχαν ανατραπεί. Αλλά η περαιτέρω αύξηση της έντασης του εναλλασσόμενου μαγνητικού πεδίου προκαλεί μείωση της διαφοράς  $N_1 - N_2$ , η οποία τείνει να μηδενιστεί, όταν η ένταση γίνεται πολύ μεγάλη και η θερμική παρεμβολή δεν προλαβαίνει να επαναφέρει τα δίπολα στην προτιμητέα κατάσταση. Μαθηματικά, το γεγονός αυτό αποδίδεται με τον όρο  $\gamma^2 B_{0\gamma\pi}^2 T_1 T_2$  που εξαρτάται από την ένταση του περιστρεφόμενου πεδίου και βρίσκεται στον παρανομαστή των σχέσεων (8.18) και (8.19). Βλέπουμε ότι η διαφορά  $N_1 - N_2$  εξαρτάται από την  $B_{\gamma 0}$  και τείνει προς την τιμή:

$$N_1 - N_2 \rightarrow \frac{N_1 - N_2}{1 + \gamma^2 B_{\gamma 0}^2 T_1 T_2}. \quad (8.20)$$

## 8.9. Πειραματική διάταξη και μέθοδος καταγραφής του σήματος *NMR*

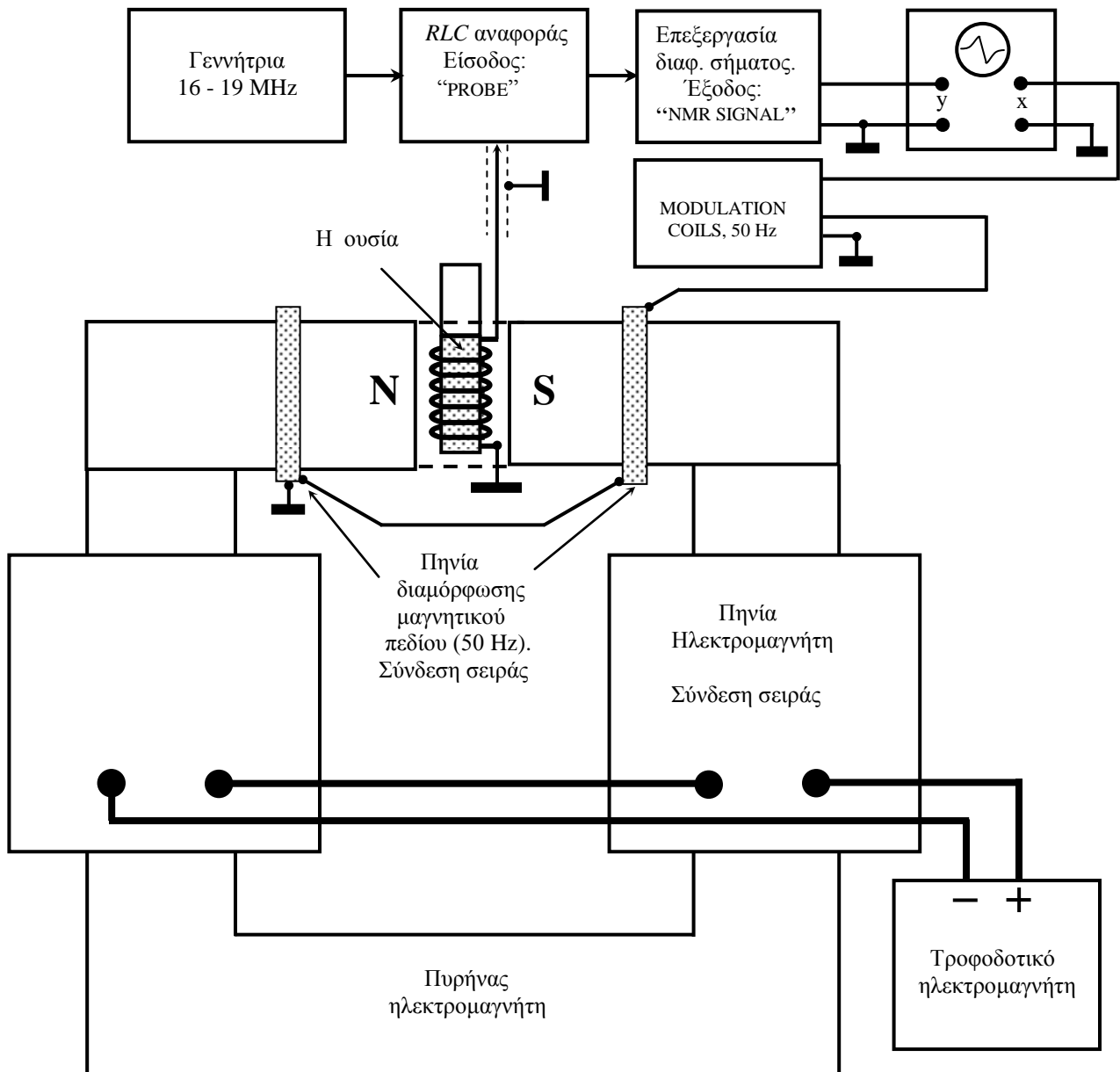
Καθώς η σχέση μεταξύ της συχνότητας Λαρμόρ και  $B_0$  είναι άμεση, η καταγραφή των παραμαγνητικών απωλειών μπορεί να γίνει με δύο τρόπους:

**1.** Για μία σταθερή τιμή της  $B_0$ , μεταβάλλουν τη συχνότητα της γεννήτριας που τροφοδοτεί το κύκλωμα εργασίας έως ότου η συχνότητα γίνει  $\Omega_L$ . Αν μεταβάλλουμε ελαφρώς τη συχνότητα γύρω από την  $\Omega_L$ , τότε στην οθόνη του παλμογράφου θα εμφανιστεί η χαρακτηριστική καμπύλη των παραμαγνητικών απωλειών συναρτήσει συχνότητας, όταν η οριζόντια σάρωση είναι ανάλογη της μεταβολής αυτής.

**2.** Ισοδύναμα, σε μία σταθερή συχνότητα που παράγει η γεννήτρια  $f_0$ , μεταβάλλουν την ένταση του στατικού πεδίου  $B_0$  έως ότου η συχνότητα Λαρμόρ των διπόλων γίνει ίση με αυτή της γεννήτριας. Αν μεταβάλλουμε ελαφρώς το μαγνητικό πεδίο γύρω από την τιμή  $B_0$ , στην οθόνη του παλμογράφου θα εμφανισθεί όμοια με την πρώτη περίπτωση χαρακτηριστική καμπύλη των παραμαγνητικών απωλειών, αλλά τώρα συναρτήσει έντασης του μαγνητικού πεδίου, όταν η οριζόντια σάρωση είναι ανάλογη προς τη μεταβολή αυτή.

Στην παρούσα Άσκηση η καταγραφή της καμπύλης γίνεται με τη δεύτερη μέθοδο, όπου η μικρή μεταβολή (διαμόρφωση) του μαγνητικού πεδίου (μερικά μιλιτέσλα) γίνεται από ένα βοηθητικό ζεύγος πηνίων, με χαμηλή συχνότητα ( $f_{\text{mod}} = 50$  Hz) του δικτύου. Επομένως, στη μέθοδο αυτή το μαγνητικό πεδίο μεταβάλλεται (διαμορφώνεται) γύρω από την τιμή  $B_0$  κατά  $\Delta B = A \cos(\omega_m t)$ , όπου  $\omega_m = 2\pi f_m = 314$  rad/s.

Η πειραματική διάταξη αποσκοπεί στην καταγραφή της συνάρτησης  $\chi'(f_0, B_0 + A\cos(\omega_m t))$  απευθείας στην οθόνη του παλμογράφου (Σχ. 8.6), όταν η οριζόντια σάρωση καθορίζεται από τον παράγοντα  $A\cos(\omega_m t)$ . Το υλικό στο οποίο παρατηρείται η παραμαγνητική απορρόφηση είναι η γλυκερίνη, τα πρωτόνια



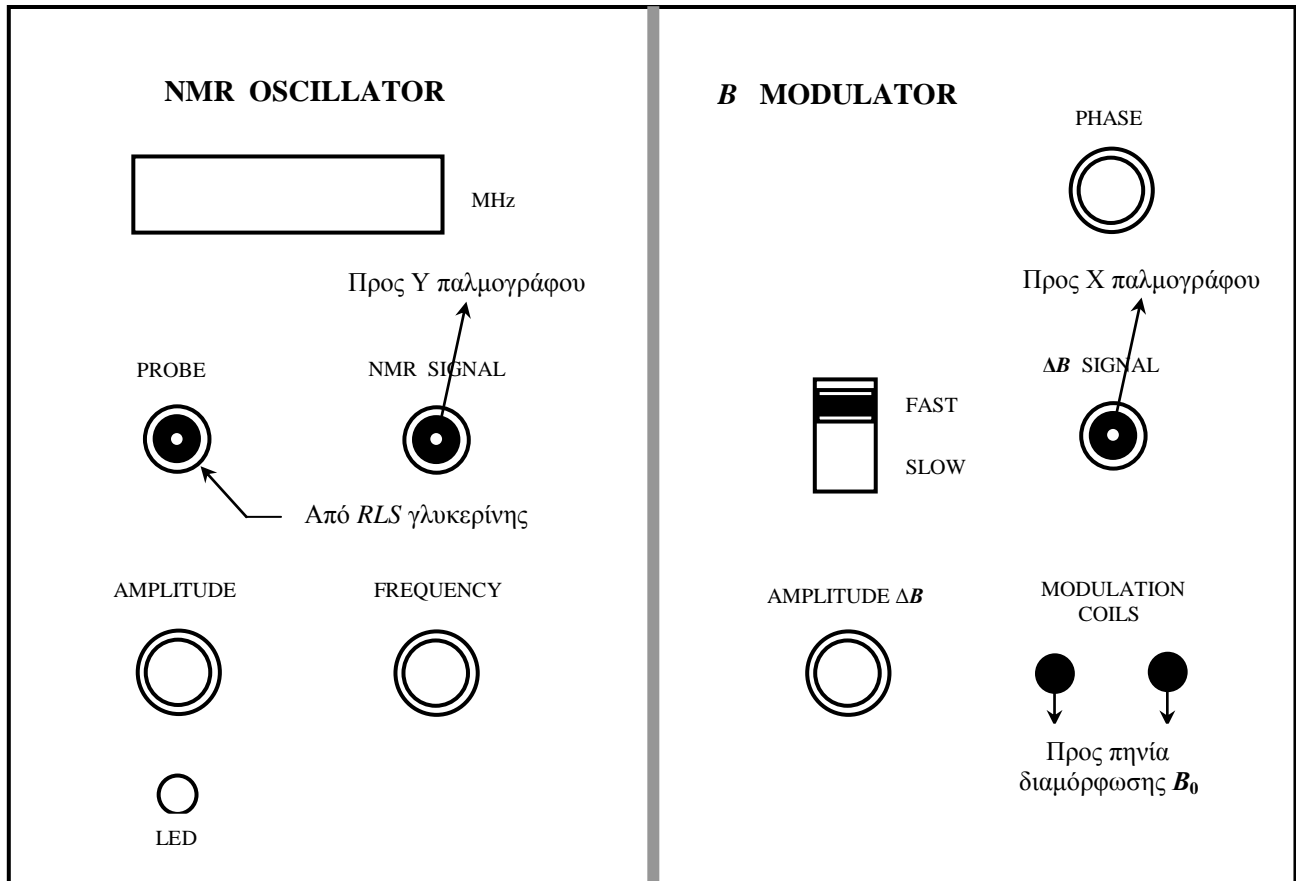
Σχήμα 8.6. Πειραματική διάταξη

της οποίας (άτομα του υδρογόνου) έχουν μη μηδενική μαγνητική ροπή, καθώς το σπιν τους είναι 1/2. Η γλυκερίνη βρίσκεται στον πυθμένα ενός λεπτού και στεγανά κλειστού γυάλινου σωλήνα, ο οποίος εισάγεται στο πηγαδάκι μίας ξεχωριστής μονάδας που βρίσκεται στο διάκενο του ηλεκτρομαγνήτη. Στη μονάδα αυτή είναι ενσωματωμένο το πηνίο του κυκλώματος  $R, L, C$  εργασίας, ο άξονας του οποίου είναι κάθετος προς το μαγνητικό πεδίο του ηλεκτρομαγνήτη.

8.9.1. Καταγραφή της συνάρτησης  $\chi' (f_0, B_0 + A\cos(\omega_m t))$  απαθείας στην οθόνη του παλμογράφου.

Η πειραματική διάταξη περιλαμβάνει ακόμη:

1. Έναν παλμογράφο δύο καναλιών.
2. Τον ηλεκτρομαγνήτη με το τροφοδοτικό του.
3. Το μαγνητόμετρο, με αισθητήρα τύπου Holl.
4. Ένα ξεχωριστό ζεύγος πηνίων, με μικρό αριθμό σπειρών, με το οποίο μεταβάλλεται ελαφρώς, κατά  $\Delta B$ , το στατικό μαγνητικό πεδίο. Τα πηνία αυτά περιβάλλουν των πυρήνα του ηλεκτρομαγνήτη και βρίσκονται σε αρκετή απόσταση από τη γλυκερίνη, ώστε στη θέση της γλυκερίνης η  $\Delta B$  να είναι χωρικά ομογενές.
5. Επίσης, μία ειδική ηλεκτρονική συσκευή *NMR*, η πρόσοψη της οποίας δίνεται στο (Σχ. 8.7). Η πρόσοψη της συσκευής χωρίζεται σε δύο περιοχές.



Σχήμα 8.7. Πρόσοψη της ηλεκτρονικής συσκευής *NMR*

Αριστερά βρίσκεται η γεννήτρια υψηλής συχνότητας (16-19 MHz), τα όργανα ελέγχου του σήματος αυτής, το *RLC* κύκλωμα αναφοράς και ο ενισχυτής του διαφορικού σήματος, το σήμα του οποίου εμφανίζεται στην έξοδο "NMR SIGNAL". Επίσης, μία είσοδος, η "PROBE", με την οποία μέσω ενός ομοαξονικού καλωδίου γίνεται ηλεκτρική σύνδεση του κυκλώματος *RLC* εργασίας με το κύκλωμα αναφοράς. Το ένα άκρο του καλωδίου αυτού είναι μόνιμα συνδεδεμένο με το κύκλωμα εργασίας, ενώ το άλλο, με το συνδετήρα τύπου *BNC* κουμπώνεται στο σημείο "PROBE".

Στη δεξιά πλευρά της συσκευής βρίσκεται η μονάδα διαμόρφωσης του μαγνητικού πεδίου, κατά  $\Delta B$ , όπως επίσης και τα όργανα ελέγχου του σήματος αυτού. Περιλαμβάνει την πηγή εναλλασσόμενης τάσης των

50 Hz, το σήμα της οποίας χρησιμεύει για τη διαμόρφωση του στατικού μαγνητικού πεδίου και ταυτόχρονη οριζόντια σάρωση της φωτεινής κηλίδας στην οθόνη του παλμογράφου. Το εύρος μεταβολής ρυθμίζεται με το κουμπί “AMPLITUDE  $\Delta B$ ”. Η μονάδα αυτή παράγει και ένα ηλεκτρικό σήμα, ανάλογο του  $\Delta B$ , που μέσω της εξόδου “ $\Delta B$  SIGNAL” και ενός ομοαξονικού καλωδίου οδηγείται στα πλακίδια  $X$  του παλμογράφου.

Προσοχή στο καλώδιο σύνδεσης των δύο  $RLC$  κυκλωμάτων, καθότι το μήκος του καθορίζει την χωρητικότητα (0,8 pF/cm) του κυκλώματος εργασίας. Έτσι, για αποφυγή όποιας καταστροφής ή αλλοίωσης του μήκους του, η σύνδεση αυτή είναι μόνιμη. Επίσης, μόνιμες είναι και οι συνδέσεις σειράς των πηνίων διαμόρφωσης και των πηνίων του ηλεκτρομαγνήτη. Όλες οι άλλες συνδέσεις γίνονται από των σπουδαστή.

## 8.10. Βιβλιογραφία

1. R.A. Serway, C.J. Moses and C.A. Moyer, *Σύγχρονη Φυσική*, Πανεπιστημιακές εκδόσεις Κρήτης, 2000.
2. H.D. Young, *Πανεπιστημιακή Φυσική*, Τόμος Β', Εκδόσεις Παπαζήση, 1994.
3. Γ.Μ. Страховский, А.В. Успенский, *Основы квантовой электроники*, Изд-во Высшая школа 1973.
4. Δ. Παπαδημητρίου και Π. Πίσσης, *Μέθοδοι χαρακτηρισμού υλικών*, Διδακτικές σημειώσεις 2002, σελ. 250, ΕΜΠ.
5. S. Elliot, *The Physics and Chemistry of Solids*, Wiley, New York, 1998.
6. S.J. Spell (editor), *Characterization of Solid Polymers*, Chapman and Hall, London 1994.

## 8.11. Εκτέλεση

Υπενθυμίζεται ότι το φαινόμενο  $NMR$  παρατηρείται στους πυρήνες του υδρογόνου της γλυκερίνης. Η Άσκηση περιλαμβάνει 5 μέρη:

Στο πρώτο μέρος ο σπουδαστής αναγνωρίζει τα κυριότερα μέρη της πειραματικής διάταξης και συναρμολογεί το κύκλωμα.

Στο δεύτερο μέρος εισάγει τη γυάλινη αμπούλα με τη γλυκερίνη στο πηγαδάκι του πυρήνα και με διάφορες ρυθμίσεις προσπαθεί να εμφανίσει το σήμα  $NMR$  στην οθόνη του παλμογράφου, δηλαδή μία εικόνα του  $\chi'$ , όμοια με αυτή που δίνεται στο Σχ. 8.5.

Στο τρίτο μέρος παρατηρείται το φαινόμενο κορεσμού.

Στο τέταρτο μέρος γίνεται μέτρηση του παράγοντα  $g$  των πρωτονίων της γλυκερίνης.

Στο πέμπτο μέρος γίνεται μέτρηση του μαγνητικού πεδίου στη θέση όπου βρισκόταν η γλυκερίνη.

Έτσι, για την εκτέλεση της Άσκησης:

1. Αναγνωρίστε τα κυριότερα μέρη της πειραματικής διάταξης.
2. Θέσατε τον παλμογράφο σε λειτουργία x-y και εισάγετε την αμπούλα με τη γλυκερίνη στο πηγαδάκι του πυρήνα του ηλεκτρομαγνήτη, σε βάθος όπου βρίσκεται το κέντρο του πυρήνα. Το βάθος βύθισης ρυθμίζεται με ένα κυκλικό λαστιχάκι που περιβάλλει το γυάλινο σωληνάκι της αμπούλας και μπορεί να ολισθαίνει κατά μήκος του.

Συναρμολογήστε το κύκλωμα που δίνεται στο Σχ. 8.6. Με ομοαξονικά καλώδια, από την έξοδο  $NMR$  - SIGNAL, εισάγετε το σήμα στην είσοδο του Ch2 του παλμογράφου, ενώ από την έξοδο  $\Delta B$  - SIGNAL, εισάγετε το σήμα αυτό στην είσοδο του Ch1 για σάρωση. Από την έξοδο MODULATION COILS, τροφοδοτήστε με 50 Hz τα δύο μικρά πηνία διαμόρφωσης που βρίσκονται δεξιά και αριστερά από την αμπούλα, η αποστολή των οποίων είναι να δημιουργήσουν μία ελαφρά μεταβολή του μαγνητικού πεδίου γύρω από μία μεγάλη και σταθερή τιμή  $B_0$ . Επομένως η οριζόντια κίνηση της φωτεινής κηλίδας στην οθόνη του παλμογράφου ακολουθεί αυτήν τη μεταβολή. Έτσι, στην οθόνη του παλμογράφου αναμένεται να εμφανιστεί η καμπύλη  $\chi'(f_0, B)$  και όχι η  $\chi'(B_0, \omega)$ , δηλαδή η  $\chi'$  συναρτήσει έντασης του μαγνητικού πεδίου, που μεταβάλλεται γύρω από μία σταθερή τιμή  $B_0$  ( $B = B_0 + A \cos(314t)$ ), για μία ορισμένη συχνότητα  $f_0$  του γραμμικά πολωμένου μαγνητικού πεδίου  $B_{\gamma\pi}$ . Εδώ η  $\Delta B$  ρυθμίζεται με το κουμπί “Amplitude  $\Delta B$ ”.

Θέσατε σε λειτουργία όλες τις ηλεκτρονικές διατάξεις. Ακολουθούν οι εξής ρυθμίσεις:

- α) Ο διακόπτης διαμόρφωσης (Modulation) τίθεται στη θέση “FAST”.

β) Επιλέξατε τις ευαισθησίες στα κανάλια Ch1 και Ch2, 1,0 και 0,2 V/DIV, αντίστοιχα. Επίσης, ρυθμίστε το σήμα  $\Delta B$  SIGNAL ώστε η γραμμή της οριζόντιας σάρωσης να καταλαμβάνει όλο το πλάτος της οθόνης.

γ) Το τροφοδοτικό των πηνίων του ηλεκτρομαγνήτη να παράγει ρεύμα 2,5 A.

δ) Η γεννήτρια να παράγει 16,000 MHz, ενώ το πλάτος του σήματος, έως ότου ανάψει το κόκκινο λεντάκι που βρίσκεται κάτω από το κουμπί Amplitude.

ε) Στο σημείο αυτό αυξάνετε αργά τη συχνότητα της γεννήτριας έως ότου στην οθόνη του παλμογράφου εμφανιστεί το χαρακτηριστικό σήμα της συνάρτησης  $\chi'$ , αλλά για σταθερή τιμή  $f_0$  και ελαφρά μεταβολή του μαγνητικού πεδίου γύρω από την  $B_0$ . Στο κέντρο της οθόνης η ένταση του μαγνητικού πεδίου είναι  $B_0$ .

3. Στη συνέχεια παρατηρήστε το φαινόμενο κορεσμού. Θα παρατηρήσετε ότι καθώς το σήμα της υψηλής συχνότητας αυξάνει (με τον τρόπο αυτό αυξάνει η ένταση του “περιστρεφόμενου” μαγνητικού πεδίου), το σήμα *NMR*, μειώνεται αντί να αυξάνει, όπως θα αναμένετε από συνήθεια.

4. Στο τέταρτο μέρος του πειράματος γίνεται μέτρηση του  $g_N$ -παράγοντα των πρωτονίων, οι ακριβείς τιμή του οποίου είναι 5,5857. Εδώ η σχέση εργασίας είναι  $\hbar\omega_0 = g_N\beta_N B_0$  (8.13). Επομένως

$$g_N = \frac{h}{\beta_N} \frac{f_0}{B_0} \quad \text{ή} \quad f_0 = g_N \frac{\beta_N}{h} B_0 \quad (8.21\alpha,\beta)$$

όπου  $h = 6,626 \times 10^{-34}$  (Js) είναι η σταθερά του Πλανκ,  $\beta_N = 5,051 \times 10^{-27}$  (J/T) είναι η μαγνητόνη των πρωτονίων,  $f$  είναι η συχνότητα της γεννήτριας (Hz) και  $B_0$  είναι η ένταση του μαγνητικού πεδίου (T).

Για να μετρήσετε τον  $g_N$ -παράγοντα πρέπει να μετρήσετε τη συχνότητα της γεννήτριας συναρτήσει της έντασης του μαγνητικού πεδίου  $B_0$ , όταν το ρεύμα των πηνίων μεταβάλλεται κατά 0,1 A, από 2,5 έως 3,5 A. Κάθε φορά που αλλάζετε το ρεύμα στα πηνία του ηλεκτρομαγνήτη, ρυθμίστε τη συχνότητα της γεννήτριας έως ότου η καμπύλη της  $\chi'(B)$  βρεθεί και πάλι στο κέντρο της οθόνης του παλμογράφου. Σημειώστε τη νέα τιμή της συχνότητας που αντιστοιχεί στη νέα τιμή του ρεύματος στα πηνία.

5. Στο πέμπτο μέρος του πειράματος γίνεται αντιστοίχιση ρεύμα - πεδίο, μέσω μέτρησης του μαγνητικού πεδίου στο σημείο που βρισκόταν η γλυκερίνη, για ρεύματα των πηνίων του ηλεκτρομαγνήτη από 2,5 έως 3,5 A, με βήμα 0,1 A. Η μέτρηση του μαγνητικού πεδίου γίνεται με ένα μαγνητόμετρο, ο αισθητήρας του οποίου είναι τύπου Hall που εισάγεται στο πηγαδάκι του πυρήνα, σε βάθος, όπου προηγουμένως βρισκόταν η γλυκερίνη. Συμπληρώστε τον Πίνακα 1.

Πίνακας 1

$I$ (A)	$f_0$ (MHz)	$B_0$ (mT)
2,8		
2,9		
-----	-----	-----
3,5		

Σημειώνουμε ότι η αφαίρεση και η επανατοποθέτηση της γυάλινης αμπούλας στο πηγαδάκι πρέπει να γίνεται με προσοχή προκειμένου να αποτραπεί η καταστροφή της.

## 8.12. Επεξεργασία των μετρήσεων

1. Αναλύστε τα κύρια σημεία του φαινομένου *NMR*.
2. Σχεδιάστε την πειραματική διάταξη και αναλύστε τη μέθοδο καταγραφής της συνάρτησης  $\chi'(B)$  απευθείας στην οθόνη ενός παλμογράφου.
3. Σχεδιάστε σε χαρτί μιλιμετρέ τα πειραματικά σημεία και τη βέλτιστη ευθεία της συνάρτησης (8.21β), δηλαδή της  $f_0$ , σε MHz, συναρτήσει της έντασης του μαγνητικού πεδίου  $B_0$ , σε mT.

4. Με τη μέθοδο των ελαχίστων τετραγώνων υπολογίστε τον παράγοντα  $g$  των πρωτονίων, όπως επίσης και το σφάλμα του.
5. Περιγράψτε το φαινόμενο κορεσμού που παρατηρήσατε.
6. Σχολιάστε το πειραματικό αποτέλεσμα και αναφέρατε τους κύριους παράγοντες που θα μπορούσαν να αλλοιώσουν την τιμή του  $g$  που μετρήσατε.