

Gyromagnetická částice, jev magnetické rezonance

Pojmy s kterými se můžete setkat:

jaderný magneton μ_N
$$\mu_N = \frac{e\hbar}{2M_{proton}} \cong 5,05 \cdot 10^{-27} \text{ Am}^2$$

Lze definovat g -faktor:
$$|\gamma \hbar| = |g \mu_N|$$

u elektronů lze Bohrov magneton

$$\mu_B = -\frac{e\hbar}{2m_e}$$

$$\hat{\mu}_l = \mu_B \hat{l} \quad \hat{\mu}_s = 2\mu_B \hat{s}$$

Zkoumat NMR lze jen ty jádra, které mají nenulový jaderný spin:

Několik systematických závislostí:

- (1) nukleonové číslo liché \rightarrow poločíslný spin
- (2) nukleonové M sudé + počet protonů A sudý \rightarrow nulový spin
nulový magn. moment - nepoužitelné v NMR
- (3) hmot. číslo M sudé + počet protonů A lichý \rightarrow celočíslný spin

Izotop	I	$\gamma [10^8 \text{ T}^{-1} \text{ s}^{-1}]$	μ_l/μ_N	výskyt [%]
^1H	1/2	2,68	2,79	99,98
$^2\text{H} \equiv \text{D}$	1	0,41	0,86	0,02
^{13}C	1/2	0,67	0,70	1,11
^{14}N	1	0,19	0,40	99,64
^{15}N	1/2	-0,27	-0,28	0,36
^{17}O	5/2	-0,36	-1,89	0,04
^{19}F	1/2	2,52	2,63	100,00
^{23}Na	3/2	0,71	<i>doplňte</i>	100,00
^{31}P	1/2	1,08	1,13	100,00
^{113}Cd	1/2	0,59	0,62	12,26

Skoro každý prvek má nějaký stabilní izotop s nenulovým spinem.

(Výjimky: Ar, Tc, Ce, Pm)

1 Jev magnetické rezonance

Jev magnetické rezonance je založen na možnosti buzení přechodu spinů jader atomů mezi jednotlivými energetickými hladinami Zeemanovského multipletu ve statickém magnetickém poli pomocí dalšího poměného magnetického pole. Kombinací klasické fyziky a předpokladu kvantování průmětu vlastního momentu hybnosti - jaderného spinu \mathbf{I} (součet orbitálních a spinový momentů všech nukleonů) lze odvodit rezonanční podmínku (1.3).

Vztah mezi jaderným spinem určitého prvku a jeho magnetickým momentem je dán tzv. gyromagnetickou konstantou, jež se liší pro každý konkrétní izotop dotyčného prvku (1.1) – γ může být jak kladné, tak i záporné.

$$\hat{\mu} = \gamma \hat{I} \quad (1.1)$$

Průmět jaderného spinu \hat{I}_z do směru magnetického pole ($B_0 \parallel z$) nabývá $2I+1$ hodnot (od $-\hbar I, -\hbar(I-1) \dots$ do $\hbar(I-1), \hbar I$), kde I je jaderné spinové číslo. Pokud se vezme v úvahu vztah pro energii magnetického dipólu v magnetickém poli (1.2), obdrží se dříve zmíněná rezonanční podmínka.

$$E = -\mu \cdot B_0 = -\gamma \hbar I_z B_0 \quad (1.2)$$

$$E_m - E_{m+1} = \gamma \hbar B_0 \Rightarrow \omega_{rezonanční} = \gamma B_0 \quad (1.3)$$

kde μ magnetický dipólový moment, \hat{I}_z průmět momentu hybnosti (tzv. spinu) do směru statického pole B_0 (v celé práci ho ztotožňuju se z-tovým směrem), γ gyromagnetický poměr daného izotopu a E_m energie m-tého průmětu.

Rezonanční podmínka udává nutnou frekvenci proměnného magnetického pole, které dodává energii spinům, tak aby mohli přejít mezi jednotlivými energetickými hladinami. Rezonanční podmínku lze vysvětlit na základě klasické představy, toho jak magnetická částice rotuje v magnetickém poli svoji kruhovou rychlostí. Při splnění rezonanční podmínky, bude měnicí se magnetické pole synchronizováno s tímto rotačním pohybem částice. Důsledkem této synchronizace je nárůst účinků tohoto poruchové proměnného pole na částici.

Obecně můžeme soubor spinů popisovat, jako pohyb klasické gyromagnetické částice ve vnějším magnetickém poli. Spojnici mezi klasickými veličinami a kvantovou mechanikou tvoří střední hodnoty jednotlivých operátorů.

1.1.1 Gyromagnetická částice

Pro gyromagnetickou částici o momentu μ v magnetickém poli B platí vztah (1.4).

$$\frac{d\vec{\mu}}{dt} = \gamma(\vec{\mu} \times \vec{B}) \quad (1.4)$$

Je výhodné tuto rovnici (1.4) přepsat do rotující soustavy souřadné:

$$\frac{d\vec{\mu}}{dt} = \vec{\mu} \times (\gamma\vec{B} + \vec{\Omega}) \quad (1.5)$$

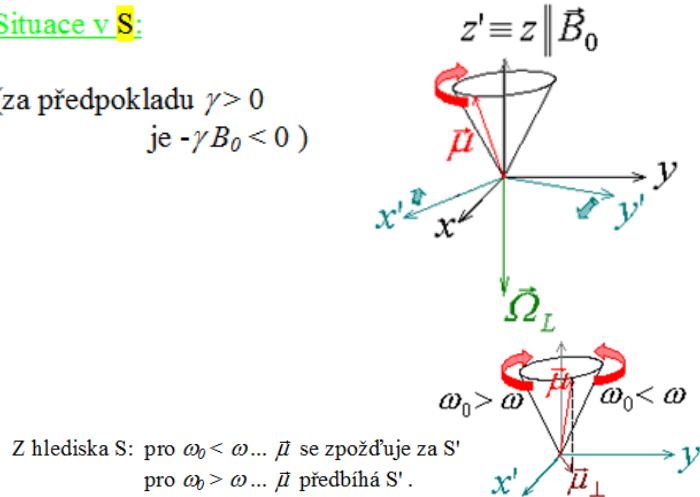
Z této rovnice (1.5) je patrné, že $\vec{\mu}$ je v rotující soustavě souřadné je popsán v podstatě stejnou rovnicí jako v nerotující soustavě (1.4), pokud se \vec{B} nahradí tzv. efektivním polem $\vec{B}_{efekt} = \left[\vec{B} + \frac{\vec{\Omega}}{\gamma} \right]$. Nejlépe se nahlíží na systém, v kterém se vektor magnetizace nepohybuje, to je splněno když:

$$\frac{\delta\vec{\mu}}{\delta t} = 0 \quad (1.6)$$

Aby tato podmínka byla splněna, musí platit $\vec{\Omega} = -\gamma\vec{B}$. Z pohledu soustavy pevné prostoru (soustava vnějšího pozorovatele) tedy magnetický moment rotuje tzv. Larmorovou frekvencí $\vec{\Omega}_L = (0,0, -\gamma B_0)$ kolem vnějšího statického magnetického pole.

Situace v S:

(za předpokladu $\gamma > 0$
je $-\gamma B_0 < 0$)



Tvar rovnice v rotujícím systému je dále výhodný v tom, že může dobře popsat dodatečné radiofrekvenční pole (to je nejdříve nutné rozložit na součet dvou kruhově polarizovaných polí):

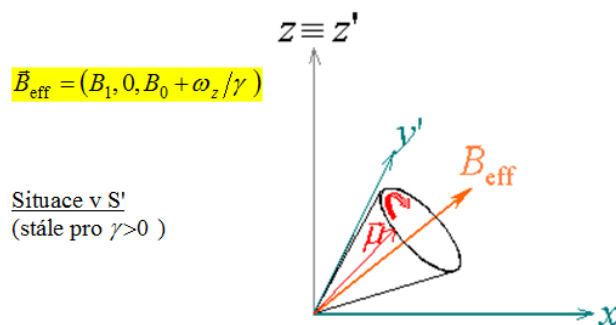
$$\vec{B}_1 = B_1 \{ \vec{x} \cos \omega_z t - \vec{y} \sin \omega_z t \} \quad (1.7)$$

Po jeho zahrnutí má rovnice pro gyromagnetickou částici v rotující soustavě konečný tvar:

$$\frac{d\vec{\mu}}{dt} = \vec{\mu} \times [\vec{z}(\gamma B_0 - \omega_z) + \vec{x}\gamma B_1] \quad (1.8)$$

Z tohoto tvaru rovnice je patrné, že při splnění rezonanční podmínky bude magnetický moment gyromagnetické částice podléhat pouze „konstantnímu“ B_1 , tím se rotující systém dostává do stejné situace jako systém v nerotující soustavě při přítomnosti pouze statického pole. Výsledkem této situace je, že gyromagnetická částice v rotující soustavě bude vykonávat dodatečnou precesi, kolem pole B_1 . Za čas t se stočí její magnetický moment v rotující soustavě o úhel:

$$\varphi = \int \gamma B_1 dt \quad (1.9)$$



1.1.2 Blochovy rovnice

Principiálně je detekovatelná pouze suma magnetických momentů tzv. magnetizace. Její velikost je úměrná hustotě spinu a populačnímu rozdílu v obsazenosti jednotlivých hladin dané boltzmanovým rozdělením. Vztah mezi magnetizací a vnějším magnetickým polem se může zapsat pomocí permeability:

$$M_0 = \chi B_0 \quad (1.10)$$

Kde χ permeabilita je závislá na zmíněných veličinách:

$$\chi = \frac{\mu_0 N \hbar^2 \gamma^2 I(I+1)}{3k_B T} \quad (1.11)$$

Jestliže se do popisu ještě zahrnou interakce s mřížkou, obdrží tzv. Blochovy rovnice (1.12),(1.13),(1.14):

$$\frac{dM_x}{dt} = \gamma(\vec{M} \times \vec{B})_x - \frac{M_x}{T_2} \quad (1.12)$$

$$\frac{dM_y}{dt} = \gamma(\vec{M} \times \vec{B})_y - \frac{M_y}{T_2} \quad (1.13)$$

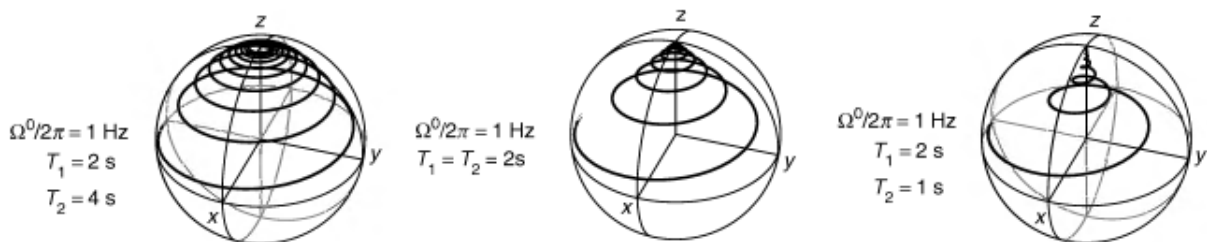
$$\frac{dM_z}{dt} = \gamma(\vec{M} \times \vec{B})_z - \frac{M_z - M_0}{T_1} \quad (1.14)$$

kde T_2 je spin-spinový relaxační čas a T_1 je spin-mřížkový relaxační čas, \vec{B} již vyjadřuje lokální magnetické pole vzniklé složením vnějších statických polí a mikroskopických polí, jež jsou důsledkem interakcí spinů mezi sebou. Ačkoliv rovnice na první pohled nevypadají příliš složité, přesto se jedná o soustavu 3 diferenciálních rovnic, jejichž analytické řešení nemusí ani existovat a často se řeší numericky. V nejzákladnějším uspořádání MR experimentu se magnetizace rychle sklopí dle vztahu (1.9) o úhel 90° , při tomto procesu zanedbáváme obvykle všechny relaxace. Frekvenční síře pulzu je závislá na jeho časovém vývoji a amplitudě B_1 . Obvykle se požadují pulzy, jež mají pravouhlý průběh excitační frekvenční síře. Takovéto pulzy mají pak amplitudu svého magnetického pole úměrnou funkci *sinc*. Pro výpočet vztahu mezi excitační šíří pulzů a jeho časovým průběhem lze pro malé úhly použít fourierovu transformaci.

Po sklopení vektor magnetizace bude rotovat rovině xy svoji Larmormorovou frekvenci. Z experimentálního hlediska je detekovatelná jen kolmá složka magnetizace k vnějšímu statickému poli. Po sklopení dochází také k relaxacím. Spin-spinová relaxace způsobuje rozfázování spinu, zatímco spin-mřížková návrat magnetizace do směru statického pole. Výsledek obou procesů je exponenciální pokles příčné magnetizace:

$$M_{\perp} \sim e^{-t/T_2^*} \quad (1.15)$$

Pokud je měřena tato příčná magnetizace, jedná se o signál tzv. FID (Free Induction Decay) T_1 a T_2 časy jsou na sobě nezávislé s tím, že T_2 může být maximálně dvakrát větší než T_1 . Obecně ve většině případů je však T_2 mnohem menší než T_1 .



T_2 relaxaci tvoří magnetické nehomogenity, jež jsou způsobeny buďto chemickou různorodostí jednotlivých látek, které vytvářejí svá lokální magnetická pole, nebo nehomogenitami vnějšího statického pole. Nehomogenity statického magnetického pole $\gamma\Delta B$ tvoří největší podíl T_2 času, pokud jsou v T_2 času tyto nehomogenity obsaženy mluvíme o T_2 času s hvězdičkou. Pomocí tzv. spinového echa se můžou tyto nehomogenity vyrušit a měřit pouze pokles magnetizace daný T_2 časem. Vztah mezi T_2 a T_2^* :

$$\frac{1}{T_2^*} = \frac{1}{T_2} + \gamma\Delta B \quad (1.16)$$

Původ T_1

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 poskytuje cenné informace o vnitřním dynamickém chování těchto látek.

Chemický posuv

Pro kapalnou fázi jsou typické projevy chemického posuvu a nepřímé dipol-dipolové interakce. Efekt chemického posuvu je důsledkem polarizace elektronů ve vazbách a v elektronovém obalu v přítomnosti silného externího pole. Tyto elektrony začnou vytvářet dodatečné stínící pole (předtím se celkové pole od jednotlivých elektronů vzájemně kompenzovalo, vyjma případů, kdy se zabýváme případem látek, které mají vedlejší kvantové číslo I větší než 1 – kvadrupólová interakce). Rovnice popisuje posun rezonanční frekvence v důsledku chemického posuvu:

$$\omega_{\text{rez}} = \gamma (1 - \vec{\sigma}) B_{\text{ext}} \quad (1.17)$$

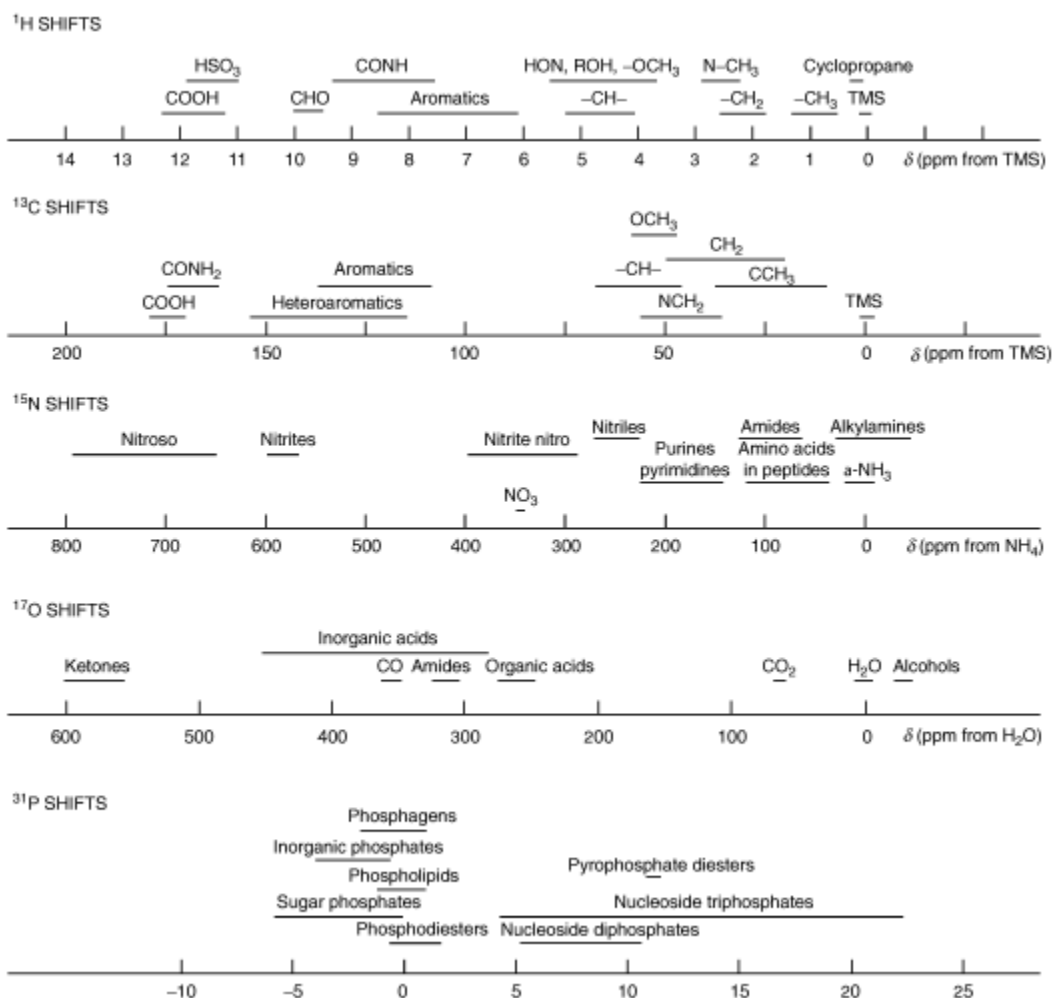
$\vec{\sigma}$ je tenzorem chemického stínění (součet paramagnetického a diamagnetického členu), v případě kapalin se však středuje a uplatní se pouze 1/3 jeho stopy. Z rovnice (1.17) také patrné, že chemický posuv závisí na velikosti externího magnetického pole (je mu přímo úměrný). Poněvadž je výhodné zbavit se závislosti chemického posuvu na velikosti externího magnetického pole, tak aby chemický posuv vyjadřoval pouze poměry ve zkoumané molekule a bylo snadnější porovnávat spektra z různých přístrojů, zavádí se relativní stupnice v ppm dle následujícího vztahu:

$$\delta = \frac{\omega - \omega_{\text{standart}}}{\omega_{\text{standart}}} 10^6 = \frac{\sigma - \sigma_{\text{standart}}}{1 - \sigma_{\text{standart}}} 10^6 \quad (1.18)$$

Jako standart se používá buďto tetrametylsilan, nebo jiná vhodná látka. Chemický posuv se pak udává pro daný izotop jako hodnota δ v ppm.

Molekuly s větším počtem elektronů mají větší rozpětí chemických posuvů. Čím větší rozpětí chemických posuvů, tím se jednotlivé píky ve spektru lépe přiřazují k jednotlivým atomům

v molekule. Z tohoto pohledu je výhodné měření uhlíkových atomů nebo fosforových atomů (bohužel u uhlíku, je malé zastoupení (1%) izotopu ^{13}C , který je detekovatelný). Nejčastěji se však měří ^1H a pro ně platí, že v alifatických sloučeninách mají posun 2-3 ppm, u aromatických jader 6-7 ppm, v CHO 9-10 ppm a v COOH 11-12 ppm. Běžná konvence je, že chemický posuv se v grafech zobrazuje tak aby vlevo byly větší hodnoty ppm, což znamená, že napravo jsou atomy, které jsou více stíněné od vnějšího magnetického pole, takže rezonují na menší frekvenci (nalevo analogicky opačně).



Další důležitou interakcí, která ovlivňuje podobu spekter, je nepřímá dipol-dipolová interakce – tzv. J vazba. Jedná se o interakci mezi magnetickými poli jader, která je zprostředkována elektronovými obaly. Interakce se dá popsat tenzorem \vec{J} . V kapalinách opět dochází ke středování a zůstává pouze skalární hodnota J interakce, která způsobuje štěpení píku mezi neekvivalentními jádry o hodnotu $2\pi J$. J interakce má dosah přes několik vazeb. Velikost štěpení (vzdálenosti píků) je dané J vazbou a nezávisí na vnějším magnetickém poli. Počet a velikost píku je dáno počtem realizací celkového spinu skupiny atomů, které vyvolávají štěpení pro uvažovanou skupinou atomů. S J interakcí je spojeno použití tzv. dekaplingu, což je proces, při kterém se buďto potlačuje multipletní struktura spekter (nejčastěji heteronukleární dekapling u atomu ^1H vůči C).

1.1.3 Detekovaný signál

Poněvadž lidský organismus je ve svém principu velice heterogenní směs různorodých látek, které mají mezi sebou, i mezi jednotlivými svými chemickými skupinami různé chemické posuvy, bude signál volné procesy obsahovat celou řadu komponent (označeno indexem):

$$s(t) = \sum_{k=1}^N n_k e^{-\frac{t}{T_{2k}}} e^{i(\omega_k t + \phi_k)} \quad (1.19)$$

kde T_{2k} je spin-spinový relaxační čas, t čas od sklopení magnetizace, ω_k larmorová frekvence jednotlivých komponent signálu a ϕ_k jejich fáze.

Cílem MR *in vivo* spektroskopie je obdržení intenzity jednotlivých signálů na jejich příslušné Larmorově frekvenci. Standardní postup obnáší převedení signálu z časové domény do frekvenční domény. Spojovacím mostem mezi těmito dvěma vyjádření je Fourierova transformace:

$$S(\omega) = \int_0^{-\infty} s(t) \exp(-i\omega t) dt \quad (1.20)$$

Po provedení Fourierovy transformace se obdrží signál, který má dvě složky – reálnou: tzv. absorpční složku a imaginární: tzv. disperzní složku:

$$S(\omega) = \int_0^{-\infty} n_k e^{-\frac{t}{T_{2k}}} e^{i(\omega_k t)} e^{i\phi_k} \exp(-i\omega t) dt = e^{i\phi_k} \frac{n_k T_{2k}}{1 - i(\omega_k - \omega)T_{2k}} \quad (1.21)$$

$$S(\omega) = e^{i\phi_k} n_k \left\{ \frac{T_{2k}}{1 + (\omega_k - \omega)^2 T_{2k}^2} + i \frac{T_{2k}(\omega_k - \omega)}{1 + (\omega_k - \omega)^2 T_{2k}^2} \right\} \quad (1.22)$$

Absorpční a disperzní složka je navzájem převaditelná a ekvivalentní (přes Kramers-Kronigovy vztahy). Pro vyhodnocování spekter se však používá absorpční část, protože její píky jsou užší a rychleji ubývají směrem do stran, takže spektra s více metabolity jsou více přehledná.