

Ćwiczenie: B9

Tytuł ćwiczenia: Magnetyczny rezonans jądrowy (NMR)

I. Cel ćwiczenia

Celem ćwiczenia jest wyznaczenie jądrowego momentu magnetycznego fluoru i czasu relaksacji spin-spin. Student zdobywa wiedzę z zakresu rezonansu jądrowego wodoru i fluoru oraz zastosowania tej metody do badania różnych materiałów.

II. Zakres ćwiczenia (zadania do wykonania)

1. Przygotowanie aparatury i wykonanie pomiarów w postaci wykresu linii rezonansowych wodoru i fluoru.
2. Wyskalowanie osi poziomej X rejestratora w jednostkach indukcji magnetycznej za pomocą dwóch linii jądrowego rezonansu magnetycznego wodoru (H^1).
3. Wyznaczenie rodzaju kształtu linii rezonansu jądrowego: Lorentza lub Gaussa.
4. Wyznaczenie szerokości linii rezonansowej, jądrowego momentu magnetycznego fluoru i czasu relaksacji spin-spin fluoru (F^{19}) w próbce teflonu.

III. Zagadnienia do kolokwium

1. Jądro atomu w polu magnetycznym. Warunek jądrowego rezonansu magnetycznego [1,2,3,4].
2. Równania Blocha i czasy relaksacji podłużnej (spin - sieć) i poprzecznej (spin - spin) [1,2,4,5,6].
3. Przesunięcie Knighta [2,7] i przesunięcie chemiczne [4,5,7].
4. Metody obserwacji jądrowego rezonansu magnetycznego [2,5,6,8].
5. Zasada działania układu pomiarowego:
Generator wysokiej częstotliwości z detektorem, sondą pomiarową i zasilaczem, elektromagnes z zasilaczem i blokiem sterowania, nanowoltomierz homodynowy (lock-in), częstotściomierz, generator akustyczny

IV. Opis urządzeń i przyrządów używanych w eksperymencie

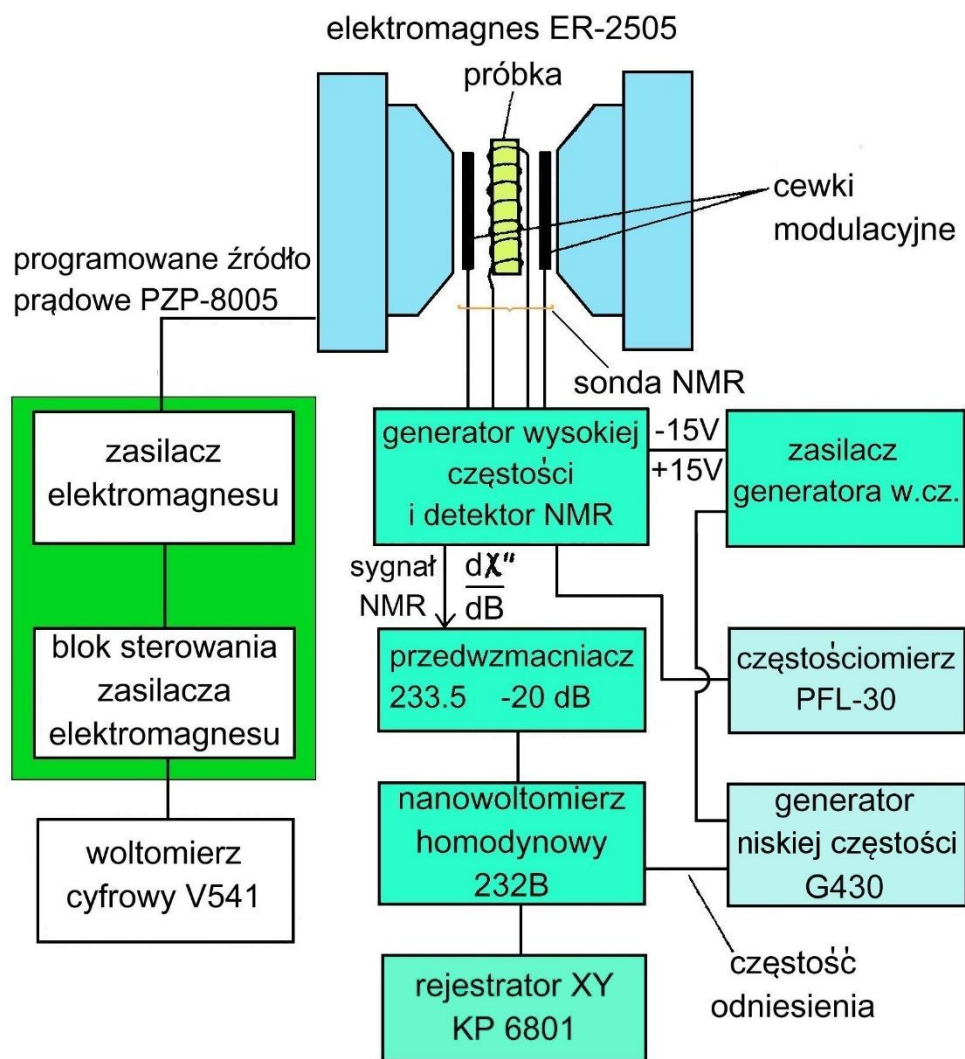
Wyposażenie stanowiska pomiarowego

Stanowisko pomiarowe do badania jądrowego rezonansu magnetycznego składa się z następujących urządzeń:

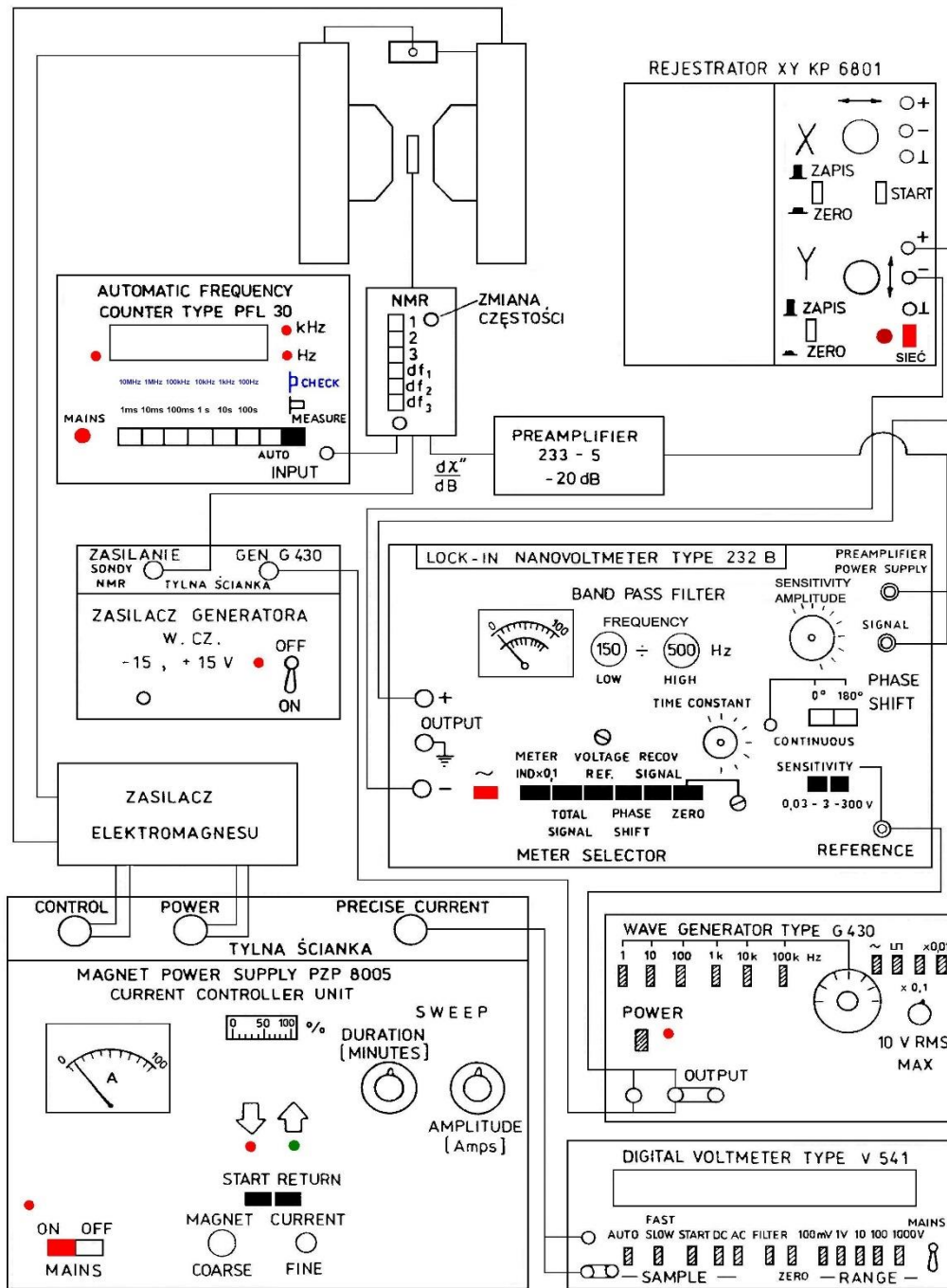
1. Generator wysokiej częstotliwości z detektorem i wzmacniaczem sygnału NMR o zakresie zmiany częstotliwości 5 ÷ 27 MHz [Mazurek(1978)]
2. Sonda NMR z cewkami modulacyjnymi i próbką teflonową. Próbka jest w postaci teflonowego walca [polimer politetrafluoroetylen ($-CF_2CF_2-$)_x], który zawiera fluor (F^{19}). Wydrążenie walca wypełnione jest roztworem wody (H_2O) i $FeCl_3$. W ten sposób możliwe jest jednoczesne obserwowanie jądrowego rezonansu fluoru (F^{19}) oraz wodoru (H^1)
3. Zasilacz generatora w.cz. z detektorem i wzmacniaczem sygnału NMR (+15 V, -15 V) [Mazurek(1978)]
4. Elektromagnes ER-2505 [Instrukcja1 (1982)]
5. Programowane źródło prądowe PZP-8005 [Instrukcja2 (1982)]
 - Blok mocy - zasilacz elektromagnesu i układ tranzystorów regulujących
 - Blok sterowania
6. Nanowoltomierz homodynowy 232B [Instrukcja3 (1978)]
7. Częstotściomierz PFL-30 [Instrukcja4 (1982)]
8. Generator niskiej częstotliwości G430 [Instrukcja5 (1976)]

9. Woltomierz cyfrowy V541 [Instrukcja6 (1976)]
10. Przedwzmacniacz 233.5 (-20 dB) [Instrukcja7]
11. Rejestrator XY KP 6801 [Instrukcja8 (1981)]

Na rys. 1 i rys. 2 przedstawiono schematy blokowy układu pomiarowego NMR oraz schemat szegółowy układu z zaznaczeniem poszczególnych urządzeń.



Rys. 1 Schemat blokowy układu pomiarowego NMR do wyznaczenia jądrowego momentu magnetycznego fluoru, szerokości linii rezonansu jądrowego i czasu relaksacji spin-spin.



Rys. 2 Schemat szczegółowy zestawu pomiarowego NMR.

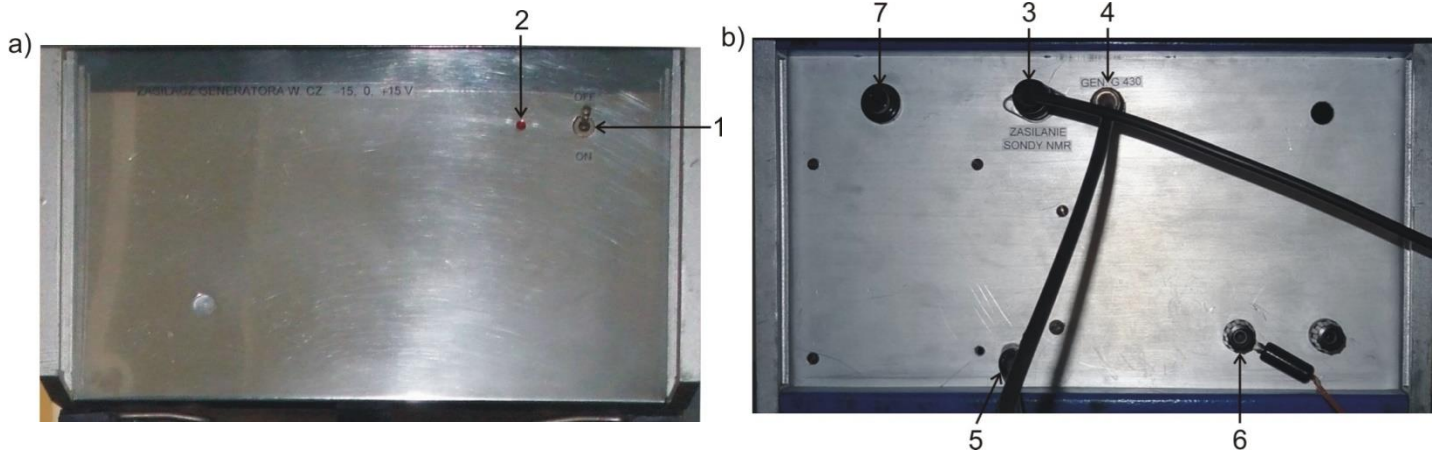
Sonda NMR oraz generator wysokiej częstotliwości z detektorem i wzmacniaczem sygnału NMR



Rys. 3 Fotografia sondy NMR oraz obudowy generatora wysokiej częstotliwości z detektorem i wzmacniaczem sygnału.

Oznaczenia: 1- sonda NMR z próbką teflonową wypełnioną wodą, która jest umieszczona w cewce wysokiej częstotliwości między cewkami modulacyjnymi, 2- uchwyt blokujący sondę między nabiegownikami elektromagnesu, 3- przyciski (oznaczone 1, 2, 3) zmieniające skokowo częstość o duże wartości, 4- przyciski (oznaczone df_1 , df_2 , df_3) zmieniające skokowo częstość o małe wartości, 5- pokrętło do ciągłej zmiany częstości (zgrubne), 6- pokrętło do ciągłej zmiany częstości (dokładne), 7- gniazdo BNC do podłączenia częstościomierza PFL-30, 8- gniazdo BNC do podłączenia wyjścia sygnału NMR, 9- kabel od zasilacza generatora wysokiej częstotliwości, 10- aluminiowa obudowa, w której umieszczony jest generator w. cz. z detektorem i wzmacniaczem sygnału NMR.

Zasilacz sondy NMR oraz generatora wysokiej częstotliwości z detektorem i wzmacniaczem sygnału NMR



Rys. 4 Fotografia zasilacza generatora w.cz. (+15 V, -15 V). **a)** Oznaczenia od frontu: 1- włącznik sieciowy zasilacza generatora, 2- czerwona dioda świecąca podczas pracy zasilacza. **b)** Oznaczenia od strony tylnej: 3- zasilanie sondy NMR oraz generatora w. cz. z detektorem i wzmacniaczem, 4- gniazdo BNC generatora niskiej częstotliwości G430, 5- zasilający przewód sieciowy, 6- uziemienie, 7- bezpiecznik.

Zasilacz elektromagnesu ER-2505 (blok mocy Programowanego Źródła Prądowego PZP-8005)

Zasilacz elektromagnesu wraz z układem tranzystorów regulujących stanowi blok mocy, natomiast układ przemiatań, źródło napięcia odniesienia i wzmacniacz wchodzi w skład bloku sterowania. Blok mocy i blok sterowania wchodzi w skład Programowanego Źródła Prądowego PZP 8005, które może dostarczyć do elektromagnesu ER-2505 i opornika wzorcowego stabilnego prądu o zadanej szybkości przemiatań oraz możliwości szybkiego powrotu do ustalonej wartości początkowej. Napięcie na oporniku wzorcowym jest proporcjonalne do prądu płynącego przez elektromagnes, a tym samym do indukcji magnetycznej w szczelinie elektromagnesu ([Tabela 1](#)).

Uwaga. Podczas pracy PZP-8005 nie wolno przerywać obwodu prądowego zasilającego elektromagnes. Brak wody lub jej mały przepływ przez blok mocy powoduje zadziałanie zabezpieczenia temperaturowego, powodując całkowite wyłączenie PZP-8005. Ponowne jego włączenie musi być poprzedzone przekręceniem potencjometrów do zera w bloku sterowania.

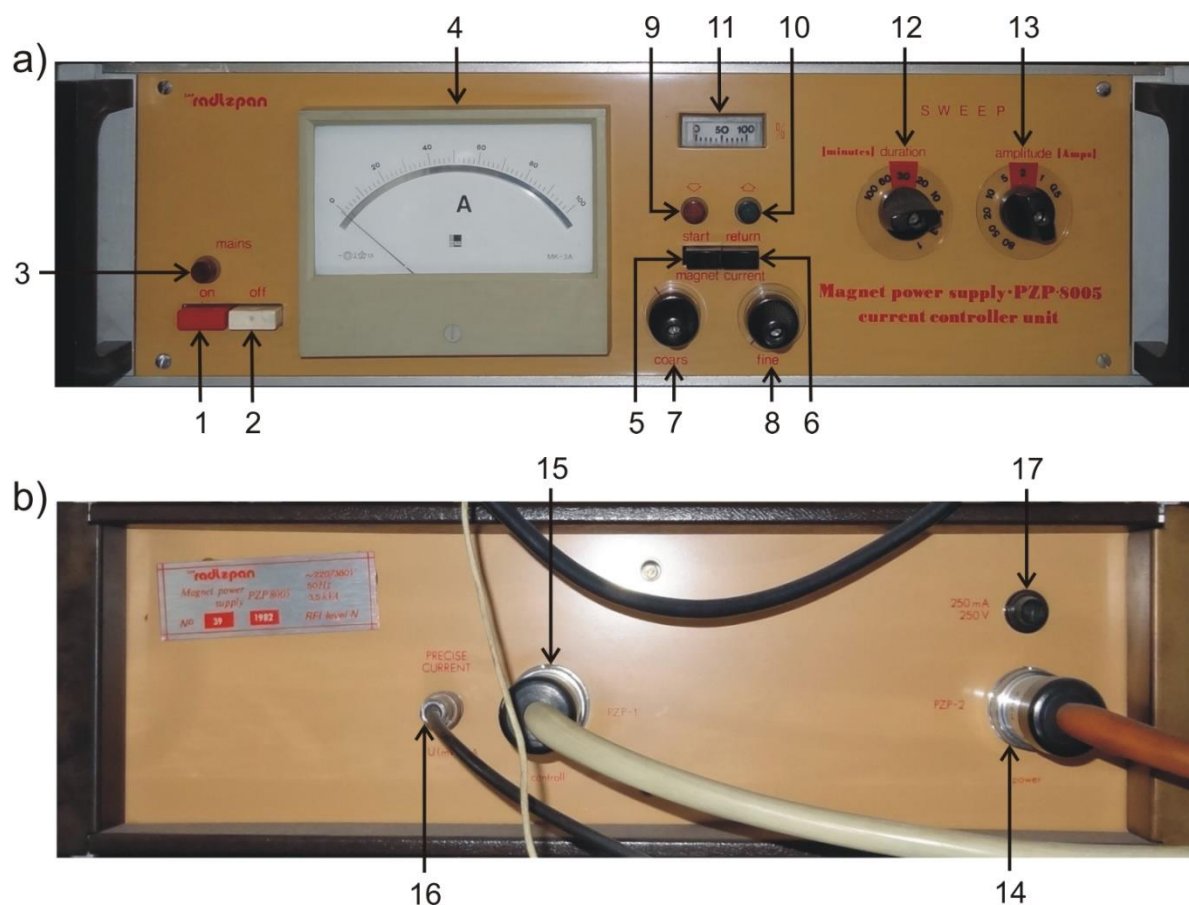


Rys. 5 Fotografia zasilacza elektromagnesu ER-2505. 1- lampki są wskaźnikami włączenia napięcia na poszczególnych fazach „R”, „S” i „T” zasilania trójfazowego (3 x 380 V).

Blok sterowania Programowanego Źródła Prądowego PZP-8005

Przed włączeniem bloku mocy i sterowania Programowanego Źródła Prądowego PZP-8005 należy włączyć chłodzenie wodne bloku mocy i sprawdzić czy pokrętła „magnet current”: „coarse” i „fine” są skręcone w lewo do oporu. Po podłączeniu wtyku trójfazowego w bloku mocy do sieci, należy włączyć PZP-8005 czerwonym przyciskiem „on” w bloku sterowania, zapala się wtedy czerwona lampka umieszczona powyżej. Regulacja prądu odbywa się za pomocą potencjometrów „magnet current” : „coarse”, „fine”, wartość nastawionego prądu wskazuje amperomierz 4 (Rys 6a). Wyłączenie PZP-8005 polega na sprowadzeniu prądu do zera za pomocą potencjometrów „magnet current”: „coarse”, „fine” i wyłączeniu przyciskiem „off” w bloku sterowania. (gaśnie wtedy czerwona lampka 3 na Rys6a).

W celu realizacji przemiatania prądu (indukcji) należy wybrać czas przemiatania za pomocą przełącznika 12 „duration [minutes]” i ustawić odpowiednią wartość zakresu prądu przemiatania przełącznikiem 13 „amplitude [Amps]” (Rys. 6a). Po nastawieniu wartości początkowej natężenia prądu potencjometrami „magnet current”: „coarse”, „fine” należy na krótką chwilę nacisnąć przycisk 5 „start” (Rys. 6a). Wartość natężenia prądu zmniejsza się od wartości zadanej na początku do wartości minimalnej ustawionej przez wybranie zakresu przełącznikiem „amplitude [Amps]”. Po osiągnięciu wartości minimalnej, wyciśnięcie przycisku „start” spowoduje, że natężenia prądu zacznie powoli zwiększać się, aż do wartości początkowej lub wciśnięcie przycisku „return” spowoduje szybki powrót natężenia prądu do początkowego ustawienia. Świecenie się lampki czerwonej lub zielonej oznaczonej strzałką „w dół” (9) lub „w górę” (10), odpowiednio, sygnalizuje zmniejszanie się lub zwiększanie się wartości natężenia prądu. Procent zaawansowania przemiatania wskazuje wskaźnik 11 (Rys. 6a).

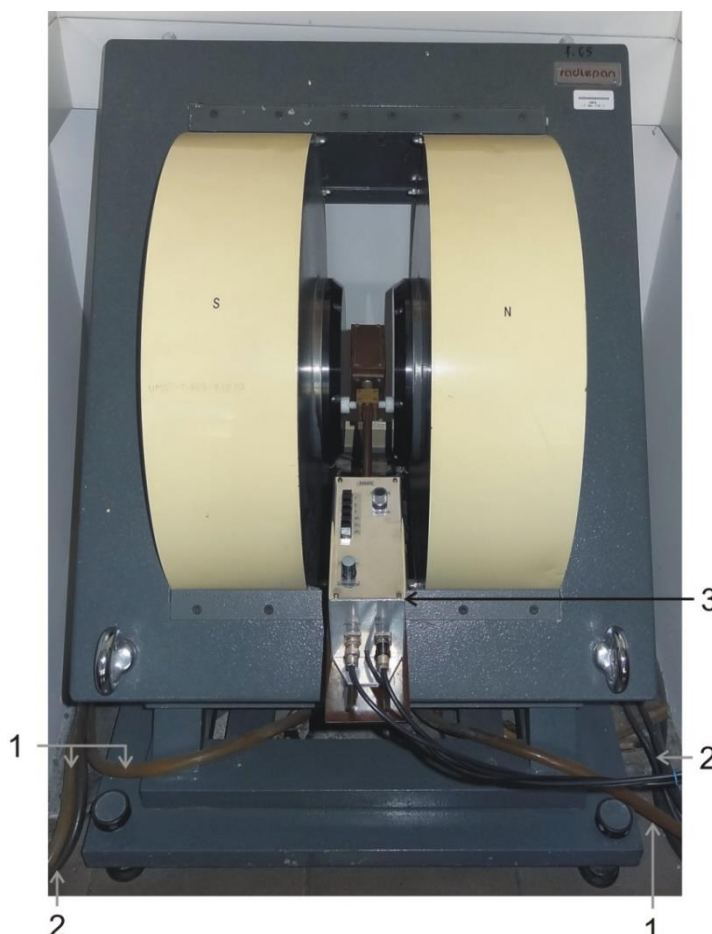


Rys. 6 Fotografia bloku sterowania. a) Oznaczenia od frontu: 1- czerwony przycisk włączający blok mocy i sterowania (PZP-8005), 2- biały przycisk wyłączający blok mocy i sterowania (PZP-8005), 3- czerwona lampka, której świecenie wskazuje na włączony układ PZP-8005, 4- miernik nastawionego prądu, 5- „start” przemiatania prądu (indukcji magnetycznej w elektromagnesie), 6- „return” szybki powrót do wartości prądu początkowego, 7- zgrubna (coarse) i 8- precyzyjna (fine) regulacja nastawionego prądu, 9- czerwona lampka wskazująca na

zmniejszanie się wartości prądu, 10- zielona lampka wskazująca na zwiększanie się wartości prądu, 11- wskaźnik 0 – 100% określa procentową wartość zakresu (amplitudy) prądu przemiatań w elektromagnesie, 12- przełącznik „duration [minutes]” do wyboru czasu przemiatań („SWEEP”), 13- przełącznik „amplitude [Amps]” do wyboru wartości zakresu przemiatań. **b)** Oznaczenia od strony tylnej: 14- gniazdo PZP-2 „power” z przewodem do połączenia zasilacza elektromagnesu, 15- gniazdo PZP-1 „control” z przewodem do połączenia zasilacza elektromagnesu, 16- gniazdo BNC „precise current” - „U(mV)” do odczytu napięcia proporcjonalnego do prądu płynącego przez elektromagnes (indukcji [Tabela 1](#)), 17- bezpiecznik.

Elektromagnes laboratoryjny ER-2505

Elektromagnes jest przeznaczony do wytwarzania stałego, jednorodnego pola magnetycznego w szczeliny elektromagnesu o szerokości 65 mm. Blok mocy PZP-8005 i elektromagnes są podłączone szeregowo do obiegu wody chłodzącej.



Rys. 7 Fotografia elektromagnesu ER-2505. Oznaczenia: 1- węże chłodzenia wodnego, 2- przewody od zasilacza elektromagnesu, 3- sonda NMR i generator wysokiej częstotliwości (patrz [Rys. 3](#)).

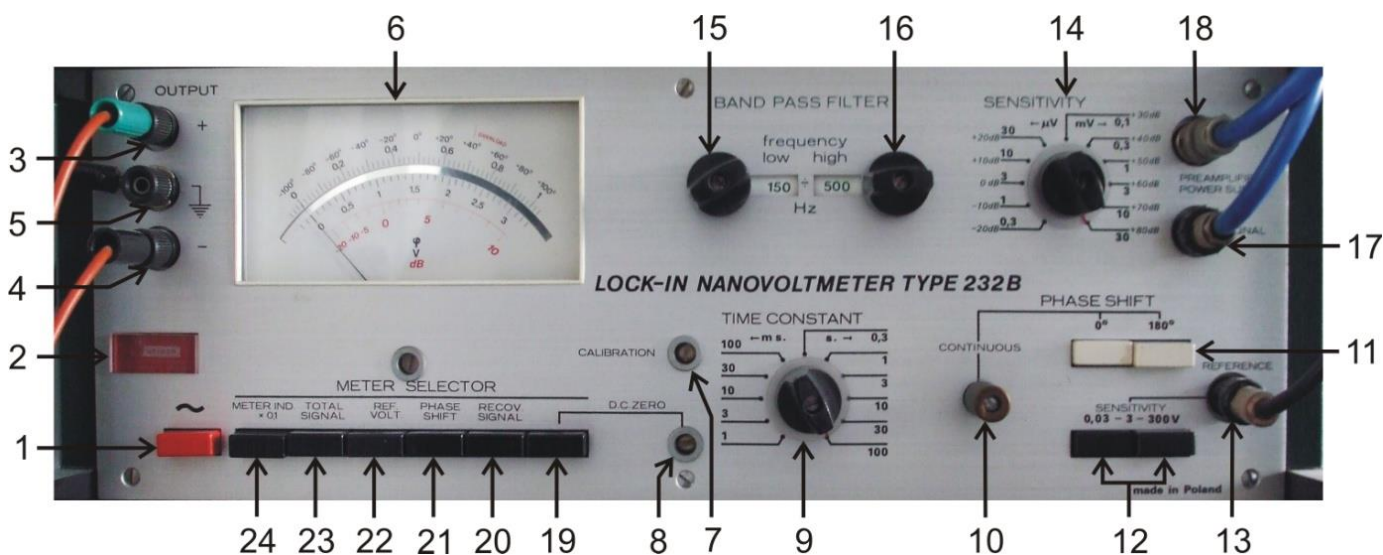
Nanowoltomierz homodynowy 232B

Nanowoltomierz homodynowy 232B służy do pomiaru bardzo małych napięć przemiennych w zakresie częstotliwości 1,5 Hz ÷ 150 kHz. Działa na zasadzie detekcji fazoczułej i wymaga doprowadzenia sygnału odniesienia o częstotliwości takiej samej jak sygnał mierzony.

Przed włączeniem nanowoltomierza należy ustawić właściwą stałą czasu przełącznikiem 9 „TIME CONSTANT” oraz zakres częstotliwości pasma filtra za pomocą przełączników 15 i 16 filtru pasmowego „BAND PASS FILTER” (Rys. 8). Następnie należy włączyć zasilanie sieci czerwonym przyciskiem 1 (powinna zapalić się czerwona lampka 2) i zmierzyć sygnał odniesienia na mierniku po wciśnięciu przycisku 22 „REF. VOLT.”. Przyrząd powinien pozostać włączony przez co najmniej 15 min. Następnym etapem jest wyzerowanie nanowoltomierza potencjometrem 8 z wciśniętym przedtem przyciskiem 19 „DC. ZERO”.

Pomiary sygnału badanego należy prowadzić z wciśniętym przyciskiem 20 „RECOV. SIGNAL”, po wybraniu przełącznikiem 14 „SENSITIVITY” odpowiedniego zakresu pomiarowego (czułości). Następną czynnością jest ustawienie przyciskami 11 odpowiedniego przesunięcia fazowego (0° lub 180°) i jego dalsza regulacja potencjometrem 10 „PHASE SHIFT CONTINUOUS”, tak aby ustawić maksymalne wychylenie wskazówki miernika 6.

Prowadząc pomiar po wciśnięciu przycisku 23 „TOTAL SIGNAL” należy również sprawdzić jego prawidłowość, to jest, czy całkowity sygnał z szumami i zakłóceniami nie przekracza czerwonej kreski oznaczonej „overload” na skali miernika.



Rys. 8 Fotografia nanowoltomierza homodynamicznego 232B. Oznaczenia: 1- przycisk włączania i wyłączania zasilania przyrządu, 2- czerwona lampka, której świecenie sygnalizuje włączenie zasilania, 3- zacisk do podłączenia dodatniego zacisku wejścia rejestratora, 4- zacisk do podłączenia ujemnego zacisku wejścia rejestratora, 5- zacisk do podłączenia uziemienia lub masy rejestratora, 6- miernik wyskalowany w V, dB i kącie przesunięcia fazowego φ , do pomiaru tych wielkości wybieranych przełącznikami oznaczonymi „METER SELECTOR”, 7- potencjometr „CALIBRATION” służy do kalibracji toru sygnałowego, 8- potencjometr „DC. ZERO” służy do zerowania wzmacnienia stałoprądowego, po wciśnięciu przycisku 19 oznaczonego „DC. ZERO”, 9- przełącznik „TIME CONSTANT”, służy do zmiany stałej czasu wzmacnienia stałoprądowego w zakresie 1 ms do 100 s, 10- potencjometr „PHASE SHIFT CONTINUOUS” do przesuwania fazy sygnału odniesienia w sposób ciągły (wciśnięcie przycisku 21 „PHASE SHIFT” pozwala zmierzyć fazę sygnału odniesienia na mierniku 6), 11- dwa przyciski do wybrania podzakresu pomiaru fazy (0° lub 180°), 12- dwa przyciski „SENSITIVITY” do ustawienia czułości układu odniesienia w zakresie 0,03 – 3,0 oraz 3 – 300 V, 13- gniazdo wejściowe sygnału odniesienia „REFERENCE”, 14- przełącznik „SENSITIVITY” do ustawienia właściwego zakresu pomiarowego, 15- przełącznik do ustawienia dolnej częstotliwości filtra pasmowego w zakresie 1,5 Hz – 50 kHz, 16- - przełącznik do ustawienia górnej częstotliwości filtra pasmowego w zakresie 5 Hz – 150 kHz, 17- gniazdo wejściowe sygnału mierzonego „SIGNAL”, 18- gniazdo zasilania przedwzmacniacza „PREAMPLIFIER POWER SUPPLY”, 19- przycisk jest wciskany do regulacji „DC. ZERO” potencjometrem 8, 20- przycisk „RECOV. SIGNAL” jest wciskany aby zmierzyć sygnał wejściowy, 21 – przycisk „PHASE SHIFT” jest wciskany aby zmierzyć fazę sygnału odniesienia, 22- przycisk „REF. VOLT” jest wciskany aby zmierzyć wielkość sygnału odniesienia, 23- przycisk „TOTAL SIGNAL” jest wciskany aby sprawdzić czy szumy i sygnał nie przesterowują układu pomiarowego, 24- przycisk „METER IND. x0,1” jest wciskany aby dziesięciokrotnie uczulić pomiar, oprócz pomiaru fazy.

Przedwzmacniacz 233-5

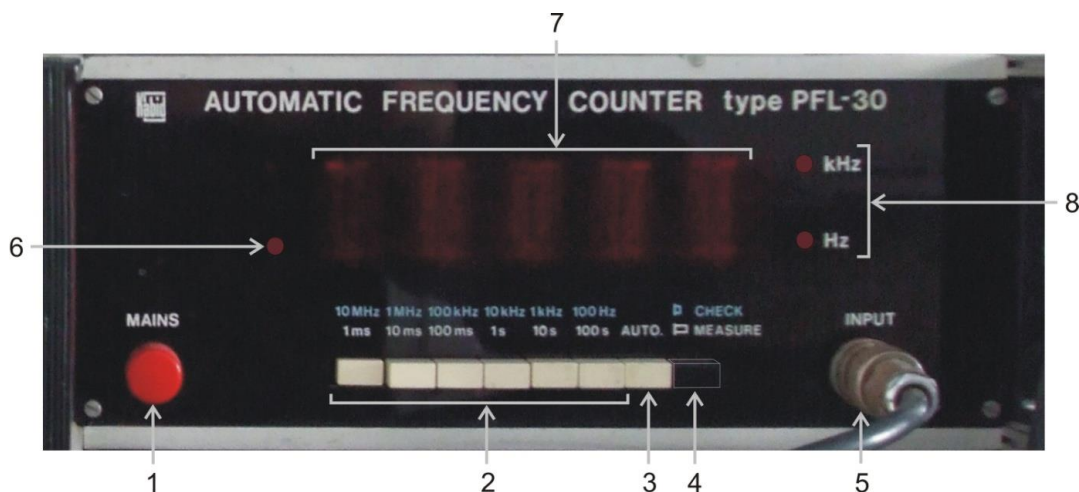
Przedwzmacniacz jest umieszczony w torze sygnału NMR i służy do współpracy z nanowoltomierzem homodynowym typ 232B, z którego jest zasilany.



Rys. 9 Fotografia przedwzmacniacza 233-5: 1- wejście, 2- wyjście.

Częstościomierz automatyczny PFL-30

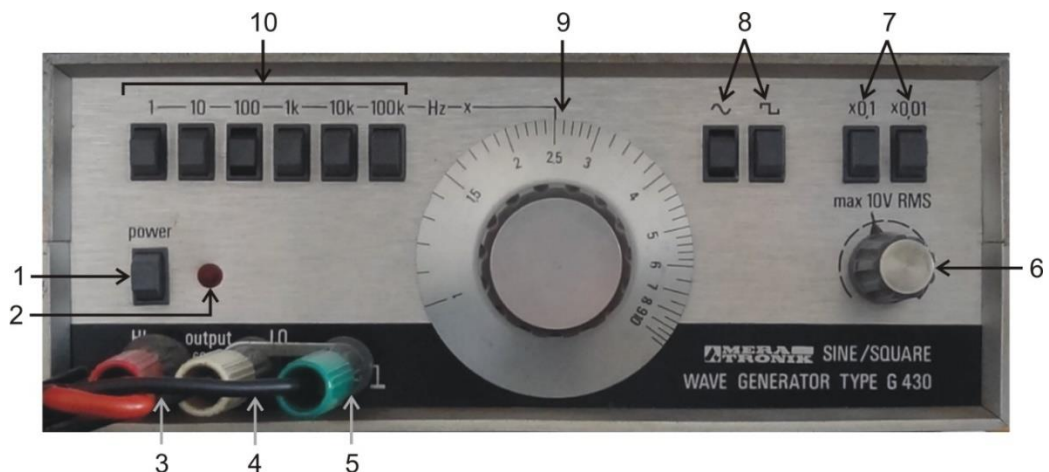
Częstościomierz automatyczny PFL-30 jest przyrządem przeznaczonym do cyfrowego pomiaru wartości częstotliwości sinusoidalnego napięcia zmiennego. Pomiar częstotliwości można prowadzić w trybie automatycznym z wciśniętym przyciskiem „AUTO” i wyciśniętym przyciskiem 4 „CHECK/MEASURE” (Rys. 10).



Rys. 10 Fotografia częstościomierza automatycznego PFL-30. Oznaczenia: 1- włącznik sieciowy (włączony po wciśnięciu przycisku), 2- przyciski przełączania do wyboru czasu przełączania bramki w zakresie 1 ms – 100 s przy pomiarze częstotliwości (przycisk 4 wyciśnięty) lub wyboru częstotliwości wzorcowej w zakresie 10 Hz – 10 MHz przy testowaniu przyrządu (przycisk 4 wciśnięty), 3- przełącznik „AUTO” wciśnięty – automatyczny wybór zakresu pomiarowego, lub wyciśnięty (po wciśnięciu dowolnego przycisku z zakresu 2) – ręczny wybór zakresu pomiarowego, 4- przełącznik funkcyjny „CHECK/MEASURE” do wyboru pomiaru częstotliwości napięcia (w trybie „AUTO” lub ręcznym) lub kontroli częstotliwości wzorcowej podczas testu przyrządu (tylko w trybie ręcznym), 5- gniazdo BNC wejścia sygnału zmiennego, 6- świecenie wskaźnika oznacza otwarcie bramki, 7- wyświetlacz wyniku pomiaru lub testu kontrolnego, 8- świecenie wskaźnika obok kHz lub Hz wskazuje na jednostkę wyświetlanego wyniku.

Generator niskiej częstotliwości G430

Generator niskiej częstotliwości G430 jest źródłem sygnału sinusoidalnego i prostokątnego w zakresie częstotliwości od 1 Hz do 1 MHz.



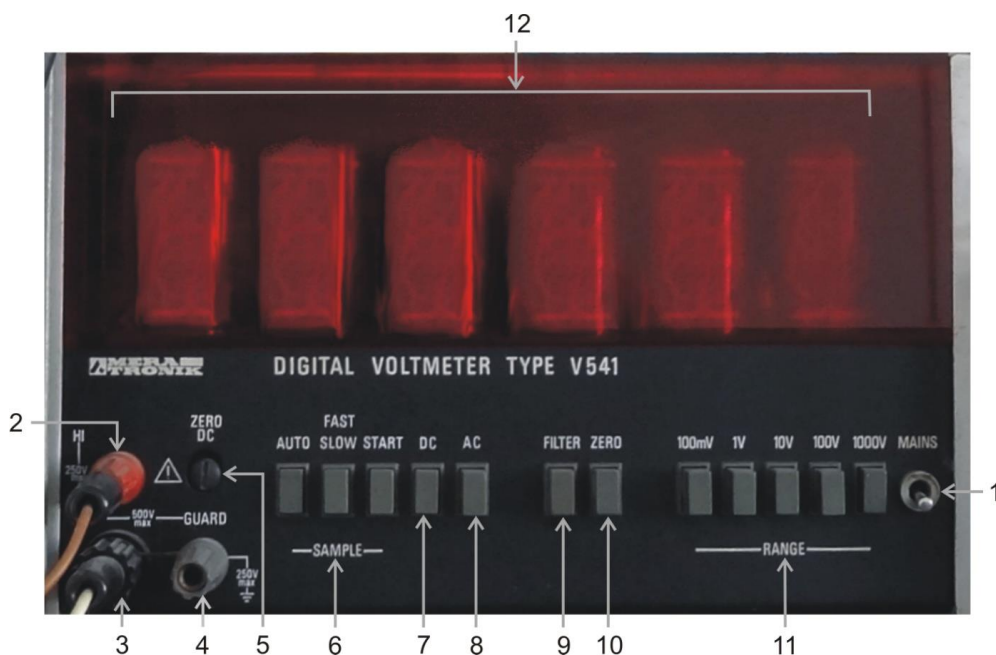
Rys. 11 Fotografia generatora niskiej częstotliwości G430. Oznaczenia: 1- przycisk „power” do włączania napięcia zasilania, 2- czerwona lampka sygnalizująca włączenie do sieci zasilającej, 3- zacisk aktywny sygnału wyjściowego, 4- zacisk masy (nieaktywny) sygnału wyjściowego, 5- zacisk podłączony do obudowy generatora, 6- pokrętło regulujące poziom sygnału wyjściowego, 7- przyciski wybierania współczynnika tłumienia sygnału wyjściowego, 8- przyciski wybierania rodzaju sygnału wyjściowego, 9- pokrętło przestrajania częstotliwości generacji, 10- przyciski wybierania podzakresów częstotliwości.

Woltomierz cyfrowy V541

Woltomierz cyfrowy V541 przeznaczony jest do pomiarów napięć stałych i zmiennych w zakresie małych częstotliwości. Czas wygrzewania przed pomiarem powinien trwać około 15-30 min. Wybór podzakresu pomiarowego 11 „RANGE” dokonuje się ręcznie, przed dołączeniem napięcia pomiarowego należy wybrać podzakres, na którym nie zostanie przekroczona maksymalna wartość napięcia dopuszczalnego. Pomiar napięć stałych przeprowadza się przy wciśniętym przycisku „DC”, a zmiennych przycisku „AC”. Podczas pomiaru przycisk „ZERO” powinien być wyciśnięty.

Wciśnięcie przycisku „FILTER” podczas pomiaru napięć zmiennych powoduje zwiększenie się czasu ustalania się wskazań z 2 sek. na 5 sek. Sterowanie odczytem pomiaru na wskaźniku cyfrowym może być dokonane zdalnie, ręcznie przez wciśnięcie przycisku „START” lub automatycznie przez wciśnięcie przycisku „AUTO” z zakresu 6 „SAMPLE” ([Rys. 12](#)). W przypadku włączenia regulacji automatycznej, przyciskiem „FAST/SLOW” można wydłużyć okres kolejnych odczytów pomiaru do 2 s.

Zerowanie napięć stałych (DC) dokonuje się przy wciśniętych przyciskach „ZERO”, „100 mV”, i „DC” oraz zwartych zaciskach wejściowych „HI”, „LO” i „GUARD”. Przy pomocy wkrętaka należy powoli ustawiać w odpowiedniej pozycji potencjometr 5 „ZERO DC”, tak aby uzyskać pozycję środkową między pozycjami odpowiadającymi wskazaniom „+0001” i „-0001”.



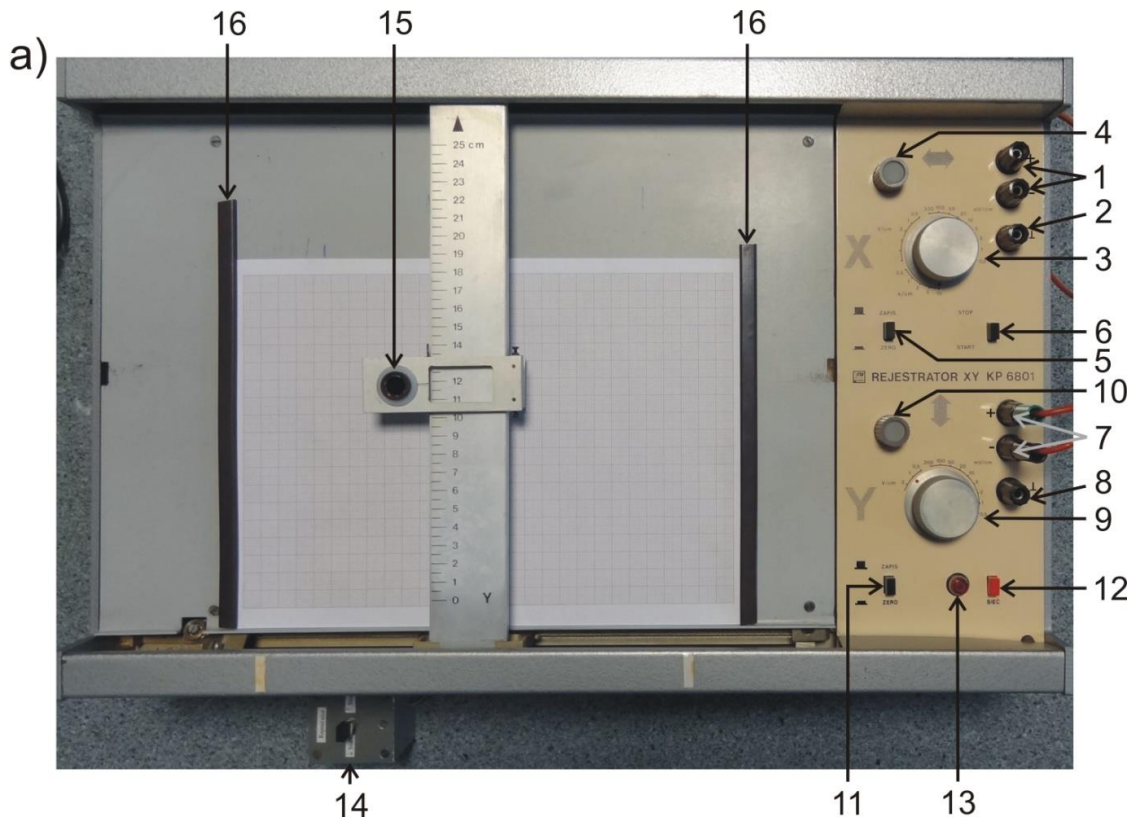
Rys. 12 Fotografia woltomierza cyfrowego V541. Oznaczenia: 1- przełącznik sieciowy (MAINS), 2- zacisk wejściowy aktywny (HI), 3- zacisk wejściowy nieaktywny (LO), 4- wewnętrzny ekran przeciwzakłóceńowy GUARD), 5- potencjometr do zerowania woltomierza dla napięć stałych (ZERO DC), 6- przyciski (SAMPLE) do wybierania trybu rejestracji pomiaru („START” – uruchamianie ręczne, „AUTO” – uruchamianie automatyczne, „FAST/SLOW” – czas odczytu), 7- przycisk „DC” ustawienia na pomiar napięć stałych, 8- przycisk „AC” ustawienia na pomiar napięć zmiennych, 9- przycisk „FILTER” umożliwiający włączenie filtra wejściowego podwójne T, 10- przycisk „ZERO” używany podczas regulacji wskazania zera DC przez woltomierz, 11- przyciski do ręcznego przełączania zakresów pomiarowych (RANGE), 12- wskaźnik wyniku pomiaru pięciocyfrowy z dodatkową szóstą cyfrą określającą znak napięcia stałego oraz znak napięcia zmiennego (falista linia).

Rejestrator XY KP 6801

Rejestrator XY jest analogowym przyrządem przeznaczonym do rejestracji we współrzędnych prostokątnych wolnozmiennych przebiegów elektrycznych. Przed uruchomieniem rejestratora należy nałożyć pisak, umieścić papier milimetrowy na płycie i docisnąć go listwami magnetycznymi.

W celu rejestracji sygnału należy wykonać następujące czynności:

- umieścić pisak w uchwycie i unieść go,
- ustawić przycisk 6 „STOP/START”, służący do uruchamiania podstawy czasu, w pozycji wyciśniętej – „STOP” (wygodniej jest używać przedłużenia „STOP/START” tego przycisku oznaczonego na Rys. 13a nr. 14 lub Rys. 13b),
- ustawić przełącznik 5 „ZAPIS/ZERO” osi X w pozycji wyciśniętej – „ZAPIS”),
- ustawić przełącznik 11 „ZAPIS/ZERO” osi Y w pozycji wyciśniętej – „ZERO”),
- wybrać odpowiedni współczynnik rejestracji za pomocą przełącznika zakresów 9,
- doprowadzić do zacisków wejściowych 7 osi Y rejestrowany sygnał,
- za pomocą pokrętki 10 ustawić poziom zerowy osi Y,
- za pomocą przełącznika 3 wybrać odpowiedni współczynnik szybkości podstawy czasu,
- za pomocą pokrętki 4 sprowadzić pisak do lewego skrajnego położenia w osi X,
- opuścić pisak rejestratora,
- ustawić przełącznik 11 „ZAPIS/ZERO” osi Y w pozycji wyciśniętej – „ZAPIS”),
- uruchomić podstawę czasu rejestratora (wcisnąć przedłużenie 14 „STOP/START” oznaczone na Rys. 13a numerem 14 lub przedstawione na Rys. 13b),
- po zakończeniu rejestracji podnieść pisak, wycisnąć przedłużenie 14 „STOP/START” przycisku 6 do pozycji „STOP”, natomiast przełączniki „ZAPIS/ZERO” obu osi wcisnąć do pozycji „ZERO”.



Rys. 13a. Fotografia rejestratora XY KP 6801. Oznaczenia - **Oś X**: 1- zaciski wejściowe, 2- zacisk uziemienia rejestratora, 3- przełącznik do zmiany zakresów współczynnika rejestracji oraz współczynnika szybkości podstawy czasu, 4- pokrętło do ustawiania poziomu zerowego zapisu, 5- przycisk „ZAPIS/ZERO” umożliwiający wybór poziomu zerowego (w pozycji wciśniętej – „ZERO”) lub zapisu sygnału wejściowego (w pozycji wyciśniętej – „ZAPIS”), 6- przycisk „STOP/START” służący do uruchamiania (pozycja wciśnięta – „START”) oraz zatrzymywania (pozycja wyciśnięta – „STOP”) podstawy czasu; w pozycji „STOP” pisak wraca do punktu zerowego osi X rejestratora. **Oś Y**: 7- zaciski wejściowe służące do przyłączania sygnału wejściowego, 8- zacisk uziemiający, 9- przełącznik do zmiany zakresów współczynnika rejestracji, 10- pokrętło do ustawiania poziomu zerowego zapisu, 11- przycisk „ZAPIS/ZERO” umożliwiający wybór poziomu zerowego lub zapisu, 12- czerwony przycisk włączający przyrząd do sieci, 13- czerwona lampka, której świecenie wskazuje na włączenie rejestratora do sieci, 14- przedłużenie przełącznika 6 umożliwiający wygodne jednoczesne uruchomienie podstawy czasu i przemiatacia prądu w bloku sterowania PZP-8005 (przycisk „start” na [Rys. 6](#)), 15- pisak, 16- listwy magnetyczne.



Rys 13b. Fotografia przełącznika 14 stanowiącego przedłużenie przycisku oznaczonego numerem 6.

V. Wykonanie ćwiczenia

(sposób postępowania, schematy blokowe, uwagi dotyczące obsługi aparatury i BHP)

Zestawienie i włączenie aparatury pomiarowej

1. Następne czynności należy wykonać **tylko w obecności prowadzącego ćwiczenia, po sprawdzeniu poprawności połączeń.**
2. Przed przystąpieniem do wykonania ćwiczenia należy połączyć aparaturę według schematu blokowego i schematów szczegółowych. Następnie odkręcić kran w celu włączenia obiegu wodnego chłodzenia elektromagnesu i zasilacza elektromagnesu.
3. Włączyć zasilanie listwy zasilającej nanowoltomierz homodynowy, woltomierz cyfrowy, częstotściomierz, generator niskiej częstotści, rejestrator XY, zasilacz generatora wysokiej częstotści z detektorem NMR i sondą pomiarową, oraz tablicę zasilania bloku mocy i sterowania elektromagnesu (programowanego źródła prądowego PZP-8005).
4. Włączyć zasilanie elektromagnesu w bloku sterowania zasilacza elektromagnesu (patrz [Instrukcja2 (1982)]). **Przed włączeniem zasilania elektromagnesu należy pokrętką regulującą prąd w elektromagnesie ustawić w lewym skrajnym położeniu ($I = 0$).**
5. Włączyć kolejno zasilanie: nanowoltomierza homodynowego, woltomierza cyfrowego, częstotściomierza, generatora niskiej częstotści, zasilacza generatora wysokiej częstotści z detektorem NMR i sondą pomiarową oraz rejestratora XY. **Przed włączeniem nanowoltomierza należy ustawić wzmocnienie (sensitivity amplitude) = 30 mV, i wcisnąć przycisk "D.C. zero". Również podczas regulacji częstotści należy wcisnąć przycisk „D.C. zero” nanowoltomierza, aby nie uszkodzić nanowoltomierza i rejestratora.**
6. Następnie należy odczekać około 30 min. w celu ustabilizowania się warunków pracy aparatury.

Ustawianie parametrów pracy i testowanie aparatury pomiarowej

1. **Nanowoltomierz homodynowy** - wzmocnienie (sensitivity amplitude) = 3 mV, stała czasowa (time constant) $\tau = 1$ s, przesunięcie fazowe (phase shift) - zgodnie z punktem 4.3.9 instrukcji obsługi [Instrukcja3 (1978)] lub [Tabela 2](#), zakres filtru częstotści (band pass filter) = 150 ÷ 500 Hz, pomiar przeprowadza się przy wciśniętym przycisku „Recov. Signal”.
2. **Blok sterowania zasilacza elektromagnesu** - zmiana indukcji magnetycznej: przemieszczanie (sweep) - „duration” = 30 min i „amplitude” = 2 A. Do przemieszczania ręcznego służą pokrętki „magnet current”: „coarse” i „fine”, natomiast do przemieszczania automatycznego przyciski „start” - uruchomienie i zatrzymanie przemieszczania oraz „return” - powrót do początkowej indukcji magnetycznej.
3. **Generator niskiej częstotści** - częstotść modulacji sygnału sinusoidalnego (\sim) = 250 Hz, amplituda sygnału = 4,5 V (**Część I. Rezonans fluoru**) i 0,45 V (**Część II. Rezonans wodoru**).
4. **Rejestrator XY** - czas przemieszczania X = 10 s/cm, wzmocnienie Y = 0,5 V/cm lub 0,2 V/cm (**Część I. Rezonans fluoru**) i 1 V/cm (**Część II. Rezonans wodoru**).
5. **Generator wysokiej częstotści** - przyciski **df₁**, **df₂**, **df₃** w położeniu wyciśnięte, położenia przycisków **1**, **2**, **3** takie, aby uzyskać właściwą częstotść.
6. **Częstotściomierz automatyczny PFL-30** – przycisk „AUTO” wciśnięty oraz przycisk „CHECK/MEASURE” wyciśnięty.
7. Wymagania dotyczące kolokwium praktycznego sprawdzającego znajomość aparatury i umiejętność jej obsługi przez studenta.
 - a. Włączenie / wyłączenie aparatury: nanowoltomierza homodynowego, woltomierza cyfrowego, częstotściomierza, generatora niskiej częstotści, zasilacza generatora wysokiej częstotści z detektorem

NMR i sondą pomiarową oraz rejestratora XY, jak również zasilania elektromagnesu w bloku sterowania zasilacza elektromagnesu.

- b. Wskazanie położenia i przeznaczenia punktów regulacyjnych częstości NMR (wykorzystania przycisków **1**, **2**, **3** i regulacji ciągłej pokrętkiem), pola magnetycznego elektromagnesu i obsługi przemiatacia ręcznego i automatycznego w bloku sterowania elektromagnesu, amplitudy sygnału generatora niskiej częstości G430, czasu przemiatacia i wzmocnienia rejestratora XY oraz ustawienia wzmocnienia i innych parametrów nanowoltomierza homodynamicznego.
- c. Próbne wykreślenie linii rezonansowej fluoru po jej centralnym ustawieniu na rejestratorze.
- d. Prawidłowe ustawienie aparatury i wykonanie próbnej rejestracji linii NMR wodoru.
- e. Wskazanie miejsc niebezpiecznych i możliwości uszkodzenia w czasie przygotowania aparatury i pomiaru.

Wykonanie pomiarów

Cześć I. Jądrowy rezonans magnetyczny fluoru F^{19} .

W celu znalezienia rezonansu jądrowego fluoru, należy pokrętkiem generatora wysokiej częstości, ustawić wartość częstości z zakresu **13 - 13,2 MHz**, wskazanej przez **prowadzącego ćwiczenia**. Następnie należy zmieniać (bardzo wolno) wartość indukcji magnetycznej w zakresie **320 - 335 mT** (w [Tabeli 1](#) znajduje się orientacyjne przeliczenie napięcia, mierzonego na oporniku połączonym szeregowo z uzwojeniem elektromagnesu, na indukcję), potencjometrem w bloku sterowania zasilacza elektromagnesu. Ma to na celu doprowadzenie do rezonansu, który wskazuje pojawienie się sygnału mierzonego nanowoltomierzem. Należy dobrać odpowiedni zakres zmiany indukcji magnetycznej tak, aby otrzymać linię NMR fluoru na środku kartki papieru milimetrowego. W celu rejestracji linii rezonansowej NMR należy uruchomić jednocześnie start przemiatacia w bloku sterowania zasilacza elektromagnesu i start rejestratora XY (indukcja magnetyczna zmienia się od wartości wyższej do niższej). Po zarejestrowaniu linii fluoru, czyli pierwszej pochodnej absorpcji $f'(B) = d\chi''/dB$ przy częstości rezonansowej f_F , nie należy zmieniać indukcji magnetycznej tylko przejść do wykonania **Części II** (woltomierz cyfrowy powinien wskazywać tą samą wartość startową przemiatacia).

Cześć II. Wyznaczenie indukcji magnetycznej za pomocą jądrowego rezonansu magnetycznego wodoru H^1 .

Na tym samym wykresie wykonanym w **Części I** należy uzyskać dwie linie rezonansowe wodoru (H^1) przy dwóch różnych częstościach f_H^1 i f_H^2 generatora wysokiej częstości, odpowiadających indukcji B_H^1 i B_H^2 , w celu wyskalowania osi poziomej w jednostkach indukcji magnetycznej ([rys. ##1 x001](#)). Amplitudę sygnału generatora niskiej częstości G430 i wzmocnienie Y rejestratora należy ustawić (po wskazaniu przez **prowadzącego ćwiczenia**) zgodnie z [punktami 3 i 4](#) podrozdziału **Ustawianie parametrów pracy i testowanie aparatury pomiarowej**. Indukcji magnetycznej ustawionej w **Części I** nie należy zmieniać, można tylko regulować częstość generatora wysokiej częstości w zakresie **13,7 - 14,1 MHz**, w celu znalezienia linii rezonansowej wodoru na początku wykresu z zarejestrowaną linią fluoru. W celu znalezienia linii wodoru należy korzystać tylko z możliwości automatycznego przemiatacia indukcji magnetycznej w bloku sterowania zasilacza elektromagnesu i używać pokrętki zmiany częstości generatora wysokiej częstości. Ma to na celu zachowanie takiego samego zakresu zmiany indukcji magnetycznej, jak przy rejestracji linii fluoru na tym wykresie. Gdy zostanie już uzyskany sygnał NMR wodoru na początku wykresu (częstość f_H^1), należy uruchomić jednocześnie przemiatacie indukcji magnetycznej w bloku sterowania zasilacza elektromagnesu i rejestrator XY (należy wykorzystać przełącznik 14 [Rys. 13](#)), w celu rejestracji linii. Drugą linię rezonansową wodoru na końcu wykresu (częstość f_H^2) uzyskuje się podczas przemiatacia, po wciśnięciu przycisku **df₁** generatora wysokiej częstości, lub zmniejszeniu częstości pokrętkiem regulacji częstości o **100 kHz**, po zarejestrowaniu pierwszej linii wodoru na początku wykresu. Do obliczeń należy zanotować na wykresie linii rezonansowej NMR częstości f_F , f_H^1 , f_H^2 , przy których rejestrowane były linie fluoru i dwie linie wodoru.

Tabela 1. Orientacyjne wartości indukcji magnetycznej w szczelinie elektromagnesu w zależności od napięcia mierzonego na oporniku połączonym szeregowo z uzwojeniem elektromagnesu ($U \sim I \sim B$).

Napięcie [V]	Indukcja magnetyczna B[mT]	Napięcie [V]	Indukcja magnetyczna B[mT]
0,1300	178,6	0,4300	582,1
0,1400	191,8	0,4400	595,7
0,1500	205,0	0,4500	608,9
0,1600	218,0	0,4600	622,2
0,1700	231,3	0,4700	635,7
0,1800	245,0	0,4800	648,5
0,1900	258,5	0,4900	661,7
0,2000	272,2	0,5000	674,9
0,2100	285,7	0,5100	688,0
0,2200	299,5	0,5200	700,9
0,2300	312,8	0,5300	714,1
0,2400	326,7	0,5400	726,9
0,2500	340,1	0,5500	739,7
0,2600	353,5	0,5600	752,7
0,2700	367,1	0,5700	765,5
0,2800	381,2	0,5800	778,5
0,2900	394,3	0,5900	790,7
0,3000	407,7	0,6000	805,4
0,3100	423,1	0,6100	814,9
0,3200	434,8	0,6200	826,4
0,3300	448,2	0,6300	838,0
0,3400	461,7	0,6400	849,1
0,3500	475,2	0,6500	866,2
0,3600	488,5	0,6600	870,9
0,3700	502,0	0,6700	883,4
0,3800	515,5	0,6800	892,7
0,3900	528,9	0,6900	902,1
0,4000	542,1	0,7000	910,4
0,4100	555,7	0,7100	911,9
0,4200	568,8	0,7200	929,2

Tabela 2. Ustawienie przesunięcia fazowego (phase shift) w celu otrzymania maksymalnej intensywności sygnału NMR (przycisk „Phase shift”: 0° ; pokrętko „Continuous”: $0^\circ \div -100^\circ$).

Lp.	Przesunięcie fazowe zmieniane pokrętkiem „Continuous”	Intensywność sygnału (linii rezonansowej) NMR [dz]
1	+10°	6,5
2	0°	8
3	-10°	9,5
4	-20°	11
5	-30°	12
6	-40°	13
7	-50°	13,5
8	-60°	12,5
9	-70°	12
10	-80°	11
11	-90°	10
12	-100°	9

Wykonany wykres z zanotowanymi na wykresie częstościami f_F , f_H^1 , f_H^2 , przy których rejestrowane były linie fluoru i dwie linie wodoru (podobny do [rys. ##1 x001](#)), należy przesać w formie plik.jpg (po zeskanowaniu) do systemu e-Lab.

Wyłączenie i demontaż aparatury pomiarowej

- Następne czynności należy wykonać **tylko w obecności prowadzącego ćwiczenia**.
 - Wyłączyć zasilanie w bloku sterowania zasilacza elektromagnesu. **Przed wyłączeniem zasilania elektromagnesu należy pokrętką regulującą prąd w elektromagnesie ustawić w lewym skrajnym położeniu ($I = 0$).**
 - Wyłączyć kolejno zasilanie: nanowoltomierza homodynowego, woltomierza cyfrowego, częstościomierza, generatora niskiej częstości G430, zasilacza generatora wysokiej częstości z detektorem NMR i sondą pomiarową oraz rejestratora XY. **Przed wyłączeniem nanowoltomierza należy ustawić wzmocnienie (sensitivity amplitude) = 30 mV, i wcisnąć przycisk "D.C. zero".**
 - Wyłączyć zasilanie listwy zasilającej nanowoltomierz homodynowy, woltomierz cyfrowy, częstościomierz, generator niskiej częstości G430, rejestrator XY, zasilacz generatora wysokiej częstości z detektorem NMR i sondą pomiarową, oraz tablicę zasilania bloku mocy i sterowania elektromagnesu (programowanego źródła prądowego PZP-8005).
 - Zakręcić kran w celu wyłączenia obiegu wodnego chłodzenia elektromagnesu i zasilacza elektromagnesu.
- Zdemontować układ pomiarowy i rozłączyć przewody.

VI. Opracowanie wyników i raport końcowy

Metody i sposoby wykonywania obliczeń

1. Opisanie wykresu linii rezonansowych fluoru i wodoru zgodnie z [rys. ##1](#) x001
2. Zmierzenie odległości d , x , Δl oraz wartości sygnału linii NMR $f'(B)$ fluoru dla każdej wartości $k = 1, 2, \dots, n$ do wyznaczenia drugiego momentu tej linii
3. Wykonanie cechowania pola magnetycznego za pomocą dwóch linii wodoru.
4. Obliczenie jądrowego momentu magnetycznego fluoru.
5. Obliczenie szerokości od wierzchołka do wierzchołka linii rezonansowej fluoru.
6. Wyznaczenie kształtu linii rezonansowej NMR fluoru.
7. Obliczenie czasu relaksacji spin-spin fluoru.

Metoda różniczkowa oceny niepewności wyznaczonych wartości

1. Przekształcenie wzorów dla jądrowego momentu magnetycznego, szerokości linii rezonansowej fluoru i czasu relaksacji spin-spin fluoru, do postaci zawierającej tylko bezpośrednio mierzone zmienne.
2. Obliczenie bezwzględnych niepewności tych trzech wielkości fizycznych metodą różniczkową (korzystając z pochodnych cząstkowych)
3. Obliczenie niepewności względnych: jądrowego momentu magnetycznego, szerokości linii rezonansowej i czasu relaksacji spin-spin fluoru.

Prezentacja uzyskanych wyników i ich niepewności pomiarowych. Przykład prezentacji

$$\mu_F \pm \Delta\mu_F = (1,3271 \pm 0,0003) \cdot 10^{-29} \text{ J/mT}$$

$$\frac{\Delta\mu_F}{\mu_F} \cdot 100 \% = 0,02 \%$$

Podobnie należy zaprezentować wyniki dla szerokości od wierzchołka do wierzchołka linii rezonansowej NMR fluoru i dla czasu relaksacji spin-spin (T_2) fluoru.

Analiza uzyskanych wyników i porównanie z danymi literaturowymi:

Jądrowy moment magnetyczny fluoru (str. 107 w [Tykarski (1990)], μ_N – magneton jądrowy):

$$\mu_F = 2,6273 \cdot \mu_N = 2,6273 \cdot 5,050824 \cdot 10^{-30} \frac{\text{J}}{\text{m}} = 1,3270 \cdot 10^{-29} \text{ J/mT}$$

Szerokość od wierzchołka do wierzchołka linii jądrowego rezonansu magnetycznego fluoru (wyznaczona z Rys. 1 na str. 116 w pracy [Wilson (1957)]):

$$\Delta B_{pp} \cong 0,23 \text{ mT}$$

Czas relaksacji spin-spin fluoru (odczytany z Rys. 3 (wykres logarytmiczny) na str. 117 w pracy [Wilson (1957)]):

$$T_2 \cong 7,0 \cdot 10^{-5} \text{ s}$$

Literatura

1. C. Kittel, Wstęp do fizyki ciała stałego, PWN, Warszawa, 2012
2. M. Subotowicz (red.), Metody doświadczalne w fizyce ciała stałego, UMCS, Lublin, 1976
3. F. Kaczmarek, Ćwiczenia laboratoryjne z fizyki dla zaawansowanych, PWN, Warszawa, 1982
4. J. Stankowski, W. Hilczer, Pierwszy krok ku radiospektroskopii rezonansów magnetycznych, OWN, Poznań, 1994
5. L. Tykarski, Rezonans magnetyczny w fizyce ciała stałego, Wyd. Politechniki Warszawskiej, Warszawa, 1990
6. J. Stankowski, A. Graja, Wstęp do elektroniki kwantowej, Wyd. Komunikacji i Łączności, Warszawa, 1972
7. M. Subotowicz (red.), Wstęp do fizyki ciała stałego, UMCS, Lublin, 1981
8. Oleś, Metody eksperymentalne fizyki ciała stałego, WNT, Warszawa, 1983
9. Z. Kęcki, Podstawy spektroskopii molekularnej, PWN, Warszawa, 1972
10. P. Mazurek, Praca magisterska, UMCS, Lublin, 1978
11. Instrukcja obsługi elektromagnesu typ ER 2505, Zakład Aparatury Radiospektroskopowej RADIOPAN, Poznań, 1982
12. Dokumentacja Programowanego Źródła Prądowego PZP - 8005, Zakład Aparatury Radiospektroskopowej RADIOPAN, Poznań, 1982
13. Instrukcja obsługi - nanowoltomierz homodynamiczny typ 232B, Zjednoczone Zakłady Produkcji Aparatury Naukowej, Zakład Aparatury Naukowej UNIPAN, Warszawa, 1978
14. Instrukcja obsługi - częstotściomierz automatyczny typ PFL - 30, KABiD-ZOPAN, Zakład Opracowania i Produkcji Aparatury Naukowej, Warszawa, 1982
15. Opis techniczny - generator typ G430, Zjednoczone Zakłady Elektronicznej Aparatury Pomiarowej "Meratronik", Warszawa, 1976
16. Opis techniczny woltomierza cyfrowego typ V-541, Zjednoczone Zakłady Elektronicznej Aparatury Pomiarowej "Meratronik", Warszawa, 1977
17. Instrukcja obsługi – przedwzmacniacze Typ 233.5 i 233.6, Zakład Doświadczalny Budowy Aparatury Naukowej UNIPAN, Warszawa
18. Instrukcja obsługi - rejestrator XY typ KP - 6801A, KABiD Press, Warszawa, 1981
19. Z. Hellwig, Elementy rachunku prawdopodobieństwa i statystyki matematycznej, PWN, Warszawa, 1993
20. H. Szydłowski (red.), Teoria pomiarów, PWN, Warszawa, 1981
21. C. W. Wilson, III, G. E. Pake, J. Chem. Phys. **27**(1), 115-122 (1957)
22. S. Miękiś, A. Hendrich (red.), Wybrane zagadnienia z biofizyki, VOLUMED, Wrocław, 1998

Appendix: Materiały pomocnicze

Jądro w polu magnetycznym

Magnetyczny rezonans jądrowy może występować w substancjach, które posiadają nieskompensowane momenty magnetyczne. NMR (ang., Nuclear Magnetic Resonance) stanowi bezpośrednią metodę badania struktury substancji, warunków zewnętrznych, w jakich znajduje się próbka (natężenia pola magnetycznego, szybkości przepływu cieczy) oraz oddziaływań w ciałach stałych, cieczach i gazach [Tykarski (1990)].

NMR stosuje się również do otrzymywania obrazów żywych obiektów biologicznych (MRI ang., Magnetic Resonance Imaging). Podstawową zasadą uzyskania obrazów za pomocą NMR jest selektywne wzbudzenie protonów w wydzielonym elemencie obiektu, z którego sygnał jest zbierany i przekształcany w obraz optyczny. Amplituda sygnału NMR tworzącego obraz zależy od gęstości protonów oraz ich czasów relaksacji. W celu wyodrębnienia w obrazie informacji o gęstości protonów stosuje się sekwencje impulsów $\pi/2$ i długi czas opóźnienia, natomiast w celu wyodrębnienia informacji o czasach relaksacji, stosuje się sekwencję impulsów znaną z wyznaczania czasów relaksacji. Główny składnik sygnału NMR obrazu obiektu biologicznego, tworzą protony wody niezwiązanej i związanej z makrocząsteczkami biologicznymi [Mięksisz (1998)].

Jądra atomowe w większości posiadają spin i tym samym moment magnetyczny, jądra o spinie zerowym nie biorą udziału w magnetycznym rezonansie jądrowym. Zjawisko rezonansu polega na rezonansowej absorpcji energii przez układ spinowy.

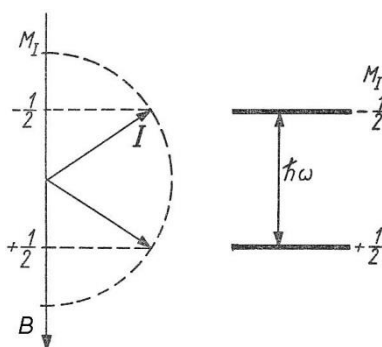
Spin jądra atomu jest równy $|\vec{I}| = \sqrt{I(I+1)} \cdot \hbar$. Moment magnetyczny jądra atomowego jest określony przez spin jądra $|\vec{\mu}| = g_N \cdot \mu_N \cdot \sqrt{I(I+1)}$, gdzie $\mu_N = e\hbar / 2m_p \cdot c$ oznacza magneton jądrowy, a g_N jest liczbowym czynnikiem jądra atomowego określonego liczbą spinową I . Wektor momentu magnetycznego jądra $\vec{\mu}$ oraz wektor spinu jądra \vec{I} są równoległe i mają zgodne zwroty. Moment pędu jądra jest kwantowany i przyjmuje $2I+1$ rzutów od $-I$ do $+I$ (na wyróżniony kierunek np. zewnętrznego pola magnetycznego o indukcji \vec{B}), określonych przez magnetyczną liczbę kwantową m_I , której zmiana wynosi $\Delta m_I = \pm 1$. Rzut momentu magnetycznego na kierunek zewnętrznego pola magnetycznego wynosi [Kaczmarek (1982)]:

$$\mu_z = g_N \cdot \mu_N \cdot m_I \quad \text{##1}$$

Energia momentu magnetycznego spinu w polu magnetycznym o indukcji \vec{B}_0 wynosi $-\vec{\mu} \cdot \vec{B}_0$, po uwzględnieniu ##1 otrzymamy [Stankowski (1972)]:

$$E_I = -g_N \cdot \mu_N \cdot B_0 \cdot m_I \quad \text{##2}$$

W przypadku protonu o spinie $I = \frac{1}{2}$, magnetyczna liczba kwantowa $m_I = -\frac{1}{2}$ odpowiada orientacji wektora momentu magnetycznego przeciwnej do \vec{B}_0 , natomiast $m_I = +\frac{1}{2}$ odpowiada orientacji zgodnej ze zwrotem \vec{B}_0 .



Rys.##1. Poziomy energetyczne jądra o spinie

połówkowym w polu magnetycznym o indukcji \vec{B}_0 .

Zjawisko magnetycznego rezonansu jądrowego – opis energetyczny

Układ spinów można poddać działaniu promieniowania elektromagnetycznego o energii $\hbar \cdot \omega_0$, która spełnia warunek rezonansu jądrowego [Stankowski (1972)]:

$$\hbar \cdot \omega_0 = g_N \cdot \mu_N \cdot B_0 \quad \text{##1}$$

Wystąpi wtedy absorpcja rezonansowa, czyli przejścia z liczniej obsadzonego stanu dolnego do górnego. Z porównania wzoru ##1 z warunkiem określającym częstość Larmora $\omega_0 = \gamma_N \cdot B_0$ wynika związek określający jądrowy współczynnik giromagnetyczny:

$$\gamma_N = g_N \cdot \mu_N / \hbar \quad \text{##2}$$

Jest to opis energetyczny zjawiska rezonansu jądrowego.

W celu wywołania zmiany orientacji momentu magnetycznego względem kierunku zewnętrznej indukcji \vec{B} wprowadza się prostopadłe zmienne pole magnetyczne o indukcji $|\vec{B}_1| = B_1 \cdot \cos \omega \cdot t$. Indukcja zmienna \vec{B}_1 rozkłada się na dwie składowe wirujące zgodnie i przeciwnie do precesji momentów magnetycznych. Składowa zgodna z precesją oddaje energię wirującym momentom $\vec{\mu}$ jąder atomowych. Następuje odchylenie się momentów magnetycznych jąder od kierunku zewnętrznej indukcji \vec{B} , aż do zmiany orientacji na kierunek antyrównoległy, czyli do przejścia na wyższy poziom energetyczny. Jest to związane z absorpcją energii promieniowania elektromagnetycznego, dostarczanego przez pole o indukcji \vec{B}_1 . W rezonansie ($\omega = \omega_0$) zmienia się orientacja wypadkowego momentu magnetycznego zgrupowanych spinów układu $\vec{M} = \sum \mu_i$, stanowiącego sumę momentów magnetycznych jąder.

W równowadze termodynamicznej energia promieniowania o częstości radiowej jest pochłaniana przez układ spinowy, gdy populacja niższych poziomów energetycznych N_1 , jest większa niż populacja wyższych poziomów N_2 . Stosunek obsadzeń opisany jest przez rozkład Boltzmana [Kittel (1999)]:

$$\frac{N_2}{N_1} = e^{-g_N \mu_N B_0 / k_B T} \quad \text{##3}$$

Inny dynamiczny opis rezonansu jądrowego podał Bloch, który stosując duże uproszczenia wykazał, że łączne działanie pól \vec{B} i \vec{B}_1 wywołuje w próbce powstanie wypadkowego, makroskopowego momentu magnetycznego \vec{M} . W rezonansie wszystkie momenty magnetyczne jąder wykonują precesję w tej samej fazie i próbka ma składową magnetyzacji prostopadłą do stałego pola magnetycznego, wtedy wektor \vec{M} obraca się w płaszczyźnie xy wokół \vec{B} z częstością $\omega = \omega_0$ i jest prostopadły do \vec{B} . Znikanie niezależnej od czasu składowej $M_z (=0)$ w rezonansie oznacza wyrównywanie się obsadzeń poziomów energetycznych o liczbach $m_l = +1/2$ i $m_l = -1/2$ i dlatego w przybliżeniu jąder swobodnych z pominięciem oddziaływań spin-sieć, znika wypadkowy, stały moment magnetyczny równoległy do \vec{B} [Kaczmarek (1982)].

Czasy relaksacji podłużnej (spin-sieć) i poprzecznej (spin-spin)

W stałym polu magnetycznym o indukcji \vec{B}_0 próbka zawierająca jądra o spinie niezerowym, ulega polaryzacji magnetycznej i pojawia się magnetyzacja \vec{M}_0 , która wyraża moment magnetyczny jednostki objętości [Stankowski (1972), Stankowski (1994)]. Magnetyzacja próbki \vec{M} po włączeniu pola magnetycznego ma składowe: $M_x = 0$, $M_y = 0$, $M_z = M_0$. Wypadkowe magnetyzacje składowych x i y są równe zero, gdyż poszczególne momenty magnetyczne kompensują się wzajemnie, ze względu na brak koherencji w ich ruchu precesyjnym. Magnetyzacja w kierunku osi z osiąga wartość maksymalną M_0 po pewnym czasie zgodnie z równaniem [Stankowski (1994)]:

$$\frac{dM_z}{dt} = -\frac{M_z - M_0}{T_1} \quad \text{##1}$$

Rozwiązanie równania ##1 ma postać:

$$M_z = M_0 \cdot \left(1 - e^{-\frac{t}{T_1}} \right) \quad \text{##2}$$

Czas relaksacji podłużnej T_1 jest definiowany, jako czas narastania, po którym magnetyzacja wzrośnie do $\frac{1}{e}$ wartości maksymalnej M_0 . Z czasem rośnie ilość spinów zorientowanych w kierunku pola o indukcji \vec{B}_0 . Prowadzi to do zmniejszania się energii układu spinów, której nadmiar musi przejąć sieć atomów. Zależność ##2 opisuje szybkość transferu energii z układu spinów do sieci, stąd czas τ_1 wyznaczany doświadczalnie, nazywa się też **czasem relaksacji spin-sieć**. Po usunięciu zewnętrznego pola magnetycznego następuje zanikanie magnetyzacji spowodowane ruchami termicznymi atomów, również określane czasem T_1 .

Składowa poprzeczna magnetyzacji pojawia się po przyłożeniu zmiennego pola o indukcji \vec{B}_1 prostopadłej do \vec{B}_0 i częstotliwości równej lub bliskiej rezonansowej, wskutek koherentnej precesji momentów magnetycznych. Składowa poprzeczna, która składa się z M_x i M_y po wyłączeniu pola o indukcji B_1 , maleje zgodnie z równaniem [Stankowski (1994)]:

$$\frac{dM_{x,y}}{dt} = -\frac{M_{x,y}}{T_2} \quad \text{##3}$$

Rozwiązaniem równania ##3 jest wyrażenie:

$$M_{x,y} = M_{0\perp} \cdot e^{-\frac{t}{T_2}} \quad \text{##4}$$

Pojawienie się magnetyzacji poprzecznej następuje po pewnym czasie, określanym **czasem relaksacji poprzecznej** T_2 , od osiągnięcia warunku rezonansu lub zaniku magnetyzacji poprzecznej po przejściu przez rezonans. **Czas**

relaksacji spin-spin τ_2 jest więc miarą wzajemnego oddziaływania między poszczególnymi momentami magnetycznymi jąder i określa transfer energii wewnątrz oddziałującego układu spinów. Czas τ_2 jest mały i niezależny od temperatury.

Czasy relaksacji wpływają na kształt linii rezonansowej. Zależność szerokości połówkowej linii od czasów relaksacji określa w przybliżeniu związek [Oleś (1983)]:

$$\Delta\nu \approx \frac{1}{\tau_1} + \frac{1}{\tau_2} \quad \text{##5}$$

O szerokości linii decyduje zwykle czas τ_2 . Czas τ_1 jest kilka rzędów wielkości większy niż τ_2 .

Równanie Blocha i jego rozwiązanie dla stanu ustalonego

Równanie Blocha opisuje ruch wektora magnetyzacji układu spinów [Stankowski (1972), Stankowski (1994)]:

$$\frac{d\vec{M}}{dt} = \gamma_N \cdot (\vec{M} \times \vec{B}) - \vec{i} \cdot \frac{M_x}{T_2} - \vec{j} \cdot \frac{M_y}{T_2} - \vec{k} \cdot \frac{M_z - M_0}{T_1} \quad \text{##1}$$

gdzie $\vec{i}, \vec{j}, \vec{k}$ oznaczają wersory osi x, y, z , natomiast γ_N jest jądrowym współczynnikiem giromagnetycznym, który określa stosunek momentu magnetycznego jądra i jego momentu pędu.

Równanie ##1 rozwiązuje się w stanie ustalonym, gdy dostatecznie słabe zmienne pole o indukcji \vec{B}_1 działa w czasie wystarczającym do osiągnięcia stanu równowagi między ruchem precesyjnym i relaksacyjnym. Pole stałe o indukcji \vec{B}_0 i wirujące w płaszczyźnie xy zmienne pole magnetyczne o wysokiej częstotliwości \vec{B}_1 dają pole sumaryczne:

$$\vec{B} = \vec{i} \cdot B_1 \cos \omega t - \vec{j} \cdot B_1 \sin \omega t + \vec{k} \cdot B_0 \quad \text{##2}$$

Wówczas równanie Blocha można rozłożyć na trzy składowe [Kittel (1999), Stankowski (1994)]:

$$\frac{dM_x}{dt} = \gamma_N (M_y B_0 - M_z B_y) - \frac{M_x}{T_2} \quad \text{##3}$$

$$\frac{dM_y}{dt} = \gamma_N (M_z B_x - M_x B_0) - \frac{M_y}{T_2} \quad \text{##4}$$

$$\frac{dM_z}{dt} = \gamma_N (M_x B_y - M_y B_x) + \frac{M_0 - M_z}{T_1} \quad \text{##5}$$

Równania ##3, ##4 i ##5 rozwiązuje się dla przypadku stacjonarnego, w którym wektor magnetyzacji jest nieruchomy w wirującym układzie współrzędnych, oraz $\frac{dM_i}{dt} = 0$. Jako wynik otrzymuje się trzy składowe magnetyzacji [Stankowski (1994)]:

$$M_x = M_0 \gamma_N B_1 T_2 \cdot \frac{(\omega_0 - \omega) T_2 \cos \omega t + \sin \omega t}{1 + (\omega_0 - \omega)^2 T_2^2 + \gamma_N^2 B_1^2 T_1 T_2} \quad \text{##6}$$

$$M_y = M_0 \gamma_N B_1 T_2 \cdot \frac{\cos \omega t - (\omega_0 - \omega) T_2 \sin \omega t}{1 + (\omega_0 - \omega)^2 T_2^2 + \gamma_N^2 B_1^2 T_1 T_2} \quad \text{##7}$$

$$M_z = M_0 \cdot \frac{1 + (\omega_0 - \omega)^2 T_2^2}{1 + (\omega_0 - \omega)^2 T_2^2 + \gamma_N^2 B_1^2 T_1 T_2} \quad \text{##8}$$

Ze zmiennym polem o indukcji B_1 można związać dynamiczną podatność magnetyczną, składającą się z części dyspersyjnej χ' , zgodnej w fazie z polem oscylującym oraz z części absorpcyjnej χ'' , przesuniętej w fazie o kąt $\frac{\pi}{2}$. Wtedy składową M_x można zapisać w postaci:

$$M_x = B_1 (\chi' \cos \omega t - \chi'' \sin \omega t) \quad \text{##9}$$

Następnie oblicza się podatności związane z dyspersją i absorpcją, oznaczając statyczną podatność, jako $\chi_0 = \frac{M_0}{B_0}$

$$\chi' = \omega_0 \chi_0 T_2 \cdot \frac{(\omega_0 - \omega) T_2}{1 + (\omega_0 - \omega)^2 T_2^2 + \gamma_N^2 B_1^2 T_1 T_2} \quad \text{##10}$$

$$\chi'' = \omega_0 \chi_0 T_2 \cdot \frac{1}{1 + (\omega_0 - \omega)^2 T_2^2 + \gamma_N^2 B_1^2 T_1 T_2} \quad \text{##11}$$

Funkcja $\chi''(\omega_0 - \omega)$ ma kształt krzywej Lorentza, natomiast $\chi'(\omega_0 - \omega)$ posiada kształt pochodnej krzywej Lorentza. Szerokość połówkowa linii o kształcie Lorentza dla krzywej $\chi''(\omega_0 - \omega)$ jest równa [Stankowski (1994)]:

$$\Delta\omega_{1/2} = \frac{1}{T_2 \sqrt{1 + \gamma_N^2 B_1^2 T_1 T_2}} \cong \frac{1}{T_2} \quad \text{##12}$$

w przypadku, gdy można pominąć człon występujący pod pierwiastkiem np. dla słabego zmiennego pola o indukcji B_1 . W rzeczywistości w kryształach oddziaływania dipolowe powodują, że kształt linii rezonansowej jest bliski kształtowi Gaussa, jak udowodniono w [Kittel (1999)].

Przesunięcie Knighta

Przesunięcie Knighta jest to przesunięcie częstości rezonansowej NMR w metalu (np. miedzi) względem wartości tej częstości zmierzonej w niemetalicznych związkach chemicznych (np. CuCl) tego metalu. Wiąże się ono z oddziaływaniem spinu jądrowego atomu metalu z jego momentami spinowymi niesparowanych elektronów w stanie s (posiadających energię w pobliżu granicy Fermiego). Przesunięcie to zachodzi zawsze w kierunku wyższych częstości w danym polu magnetycznym, jest większe dla cięższych metali i elektronów w stanie s, oraz jest proporcjonalne do przyłożonego pola magnetycznego i niezależne od temperatury [Subotowicz (1976)]:

$$K = \frac{\Delta\nu}{\nu} = -\frac{\Delta B}{B} \quad \text{##1}$$

Wzmocnienie magnetycznego pola lokalnego w pobliżu jądra pochodzi od silnego oddziaływania nadsubtelnego między jądrowymi momentami magnetycznymi i spinami elektronów w stanie s . Jądro sodu posiada wartość przesunięcia Knighta $\frac{\Delta B}{B} \approx 10^{-3}$. Przesunięcie to jest o rząd wielkości większe od przesunięcia chemicznego [Subotowicz (1976)].

Przesunięcie chemiczne

Przesunięcie chemiczne jest związane z oddziaływaniem spinu jądrowego z orbitalnym momentem magnetycznym elektronów. Zewnętrzne pole magnetyczne powoduje występowanie przeciwnego do \vec{B}_0 , (zgodnie z regułą Lentza) indukowanego wewnętrznego pola $\Delta B = -\sigma B_0$, gdzie σ jest stałą ekranowania. Wektor indukowanego pola zmniejsza indukcję pola zewnętrznego i w ten sposób jądro jest ekranowane przez otaczające elektrony. Efekt ten nazywa się lokalnym efektem diamagnetycznym. W tym układzie moment magnetyczny jądrowy oddziałuje z efektywnym polem magnetycznym o indukcji [Subotowicz (1976), Tykarski (1990)]:

$$B_{ef} = B_0 + \Delta B = B_0(1 - \sigma) \quad \text{##1}$$

Stałą ekranowania można wyznaczyć ze wzoru [Subotowicz (1976)]:

$$\sigma = \frac{e^2}{2m} \int \frac{\rho(x^2 + y^2)}{r^3} dt \quad \text{##2}$$

Warunek rezonansu przybiera wtedy postać [Tykarski (1990)]:

$$\omega_0 = \gamma_N(1 - \sigma)B_0 \quad \text{##3}$$

Magnetyczny rezonans jądrowy danego jądra, w danym polu magnetycznym, może występować przy różnych częstościach, w różnych związkach chemicznych lub w tym samym związku, gdy jądro znajduje się w kilku różnych grupach wiązań, np. rezonans protonu w C_2H_5OH wykazuje trzy linie rezonansowe dla protonów związanych w grupach metylowej CH_3 , metylenowej CH_2 i hydroksylowej OH . W molekułach występują też efekty zwiększania lub zmniejszania ekranowania w zależności od orientacji molekuł względem indukcji zewnętrznego pola magnetycznego (w halogenowodorze HX). Efekt przesunięcia chemicznego jest o około rząd wielkości mniejszy niż efekt przesunięcia Knighta w metalach [Subotowicz (1976)].

W celu uniezależnienia się od wielkości przyłożonego pola magnetycznego i jego bardzo dokładnych pomiarów, przesunięcie chemiczne określa się w stosunku do substancji wzorcowej i wyznacza, jako różnicę stałych ekranowania jąder w próbce i wzorcu [Kęcki (1972), Stankowski (1994), Tykarski (1990)]:

$$\delta = \sigma_{pr} - \sigma_{wz} = \frac{B_{pr} - B_{wz}}{B_{wz}} = \frac{V_{pr} - V_{wz}}{V_{wz}} \cdot 10^6 \text{ ppm} \quad \text{##4}$$

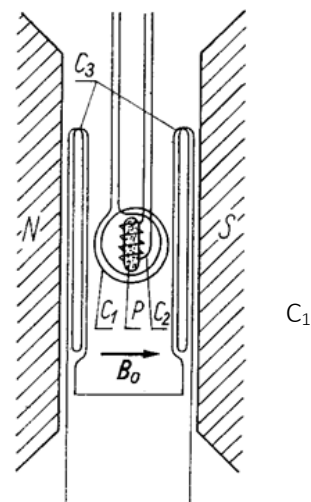
gdzie określenie ppm (ang., *part per million*, oznacza część milionowa).

Metoda indukcyjna Blocha

W metodzie Blocha, przejście momentu magnetycznego \vec{M} ze stanu precesji wokół \vec{B}_0 do stanu określonego przez $M_z = 0$, gdy wektor \vec{M} obraca się w płaszczyźnie xy , wykorzystuje się do wzbudzenia siły

elektromotorycznej indukcji w cewce detekcyjnej C_2 . Cewka C_2 jest odpowiednio (prostopadle) umieszczona względem pól o indukcjach \vec{B}_0 i \vec{B}_1 , tak aby zapewnić maksymalny sygnał rezonansu [Kaczmarek (1982), Oleś (1983)].

Cewka C_3 zapewnia zmianę pola \vec{B}_0 w granicach kilku mT przy ustalonej częstotliwości generatora. Gdy w rezonansie $\omega = \omega_0$ wtedy występuje rezonansowe pochłanianie energii pola o indukcji \vec{B}_1 przez momenty magnetyczne jąder zgrupowane w wypadkowy, makroskopowy moment \vec{M} . Towarzyszy temu impuls w cewce detekcyjnej C_2 , który po wzmacnieniu można wykreślić w funkcji pola o indukcji \vec{B}_0 zmienianego przez cewkę C_3 .

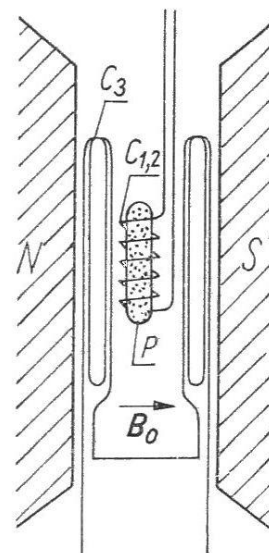


Rys. ##1. Schemat elektromagnesu z aparaturą detekcyjną w metodzie Blocha.

– cewka wytwarzająca przemienne pole magnetyczne prostopadłe do pola elektromagnesu \vec{B}_0 , C_2 – cewka pomiarowa obejmująca próbkę, C_3 – cewka modulująca pole elektromagnesu (precyzyjne przemiatanie), P – próbka.

Metoda absorpcyjna Purcella

Próbka w tej metodzie jest umieszczona w polu magnetycznym elektromagnesu o indukcji \vec{B}_0 , z możliwością zmiany tego pola za pomocą cewki C_3 . Na próbkę nawinięta jest cewka nadawczo-odbiorcza $C_{1,2}$ włączona w układ mostka pomiarowego wysokiej częstotliwości, który mierzy zmiany zawady cewki [Oleś (1983), Subotowicz (1976)]. Cewka $C_{1,2}$ wytwarzająca indukcję \vec{B}_1 dostarcza energii spinom jądrowym w próbce. W rezonansie powstaje w próbce prostopadły makroskopowy moment magnetyczny \vec{M} , który wpływa na zawadę i obniża dobroć Q cewki $C_{1,2}$. W dalszej kolejności cewka powoduje powstanie sygnału niezrównoważenia mostka, który to sygnał po wzmacnieniu jest podawany na rejestrator.



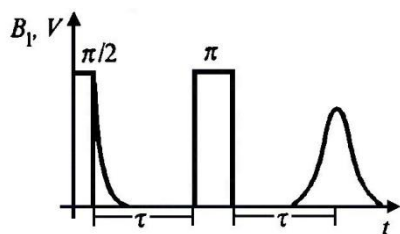
Rys. ##1. Schemat aparatury detekcyjnej stosowanej w metodzie absorpcyjnej Purcella. $C_{1,2}$ – cewka nadawczo-odbiorcza, C_3 – cewka zmieniająca pole elektromagnesu o indukcji \vec{B}_0 , P – próbka.

Metoda impulsowa echa spinowego

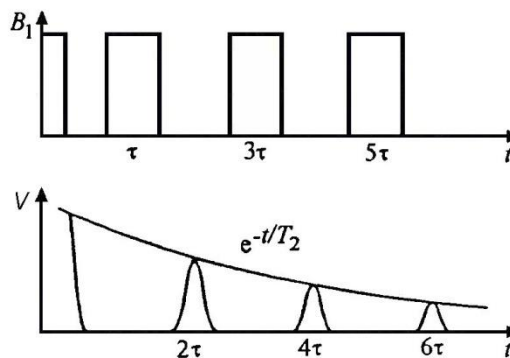
W metodzie echa spinowego unika się szumów wywoływanych sprzężeniem obwodów przez impulsowe przykładanie zmiennego pola o wysokiej częstotliwości [Subotowicz (1976)].

W tej metodzie stosuje się elektromagnes i cewkę nadawczo-odbiorczą jak w metodzie absorpcyjnej, z tym że zasilanie tej cewki z generatora wysokiej częstotliwości odbywa się w sposób impulsowy. Czas trwania impulsu ustala się ze związku $\gamma_N B t = \pi/2$, a odpowiednio długi impuls pola o indukcji \vec{B}_1 nosi nazwę impulsu $\pi/2$. Po impulsie $\pi/2$ wypadkowy moment magnetyczny próbki \vec{M} będzie obracał się w płaszczyźnie xy wirującego układu odniesienia. Wobec niejednorodności materiału i lokalnych różnic wektora \vec{B}_0 następuje po czasie $\tau < T_2$ (czas relaksacji spin-spin) zanik synchronizacji wirujących momentów magnetycznych jąder. Niektóre momenty poruszają się szybciej i wyprzedzą inne. Jeżeli obecnie (po czasie τ) zostanie podany dwa razy dłuższy impuls pola o indukcji \vec{B}_1 (impuls π) to sprawi on, że momenty magnetyczne jąder znajdą się znów w płaszczyźnie xy , ale w położeniach będących odbiciem zwierciadlanym względem płaszczyzny xz ich położeniach w poprzednim impulsie („szybsze” za „wolniejszymi”). Momenty magnetyczne jąder dokonujące szybszej precesji dookoła osi z (działa na nie większe pole lokalne o indukcji \vec{B}_0) dogonią inne wolniejsze momenty jąder po czasie τ od impulsu π i nastąpi koincydencja kierunków momentów dająca sygnał echa spinowego – sekwencja Hahna (rys. ##1) [Oleś (1983)].

Jeżeli po impulsie $\pi/2$ zastosuje się ciąg impulsów π w odstępach czasowych co 2τ to otrzymuje się szereg ech spinowych o zanikającej amplitudzie, której obwiednia określa czas relaksacji spin-spin (rys. ##2 - sekwencja Carra-Purcella). Metodę echa spinowego stosuje się do wyznaczania czasów relaksacji spin-spin i spin-sieć.



Rys. ##1 Sekwencja impulsów prowadząca do powstania echa spinowego: sekwencja Hahna [Stankowski (1994)].



Rys. ##2 Sekwencja impulsów prowadząca do powstania echa spinowego: sekwencja Carra-Purcella.

Jądrowy moment magnetyczny fluoru p01

Jądrowy moment magnetyczny fluoru μ_F przedstawia wzór [Kaczmarek (1982), Kittel (1999)]:

$$\mu_F = \frac{hf_F}{2B_F}$$

##1

$$h = 6,626176 \times 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s},$$

f_F - częstota rezonansowa jądrowego rezonansu magnetycznego fluoru (F^{19}) w Hz,

$B_F = B_H^2 + d \cdot (B_H^1 - B_H^2) / \Delta l$ - wartość rezonansowej indukcji magnetycznej fluoru w środku linii (w mT),

d - odległość na osi poziomej wykresu od środka linii wodoru B_H^2 do środka linii fluoru (w mm),

Δl - odległość między środkami dwóch linii wodoru B_H^1 i B_H^2 (w mm) ([rys. ##1](#)).

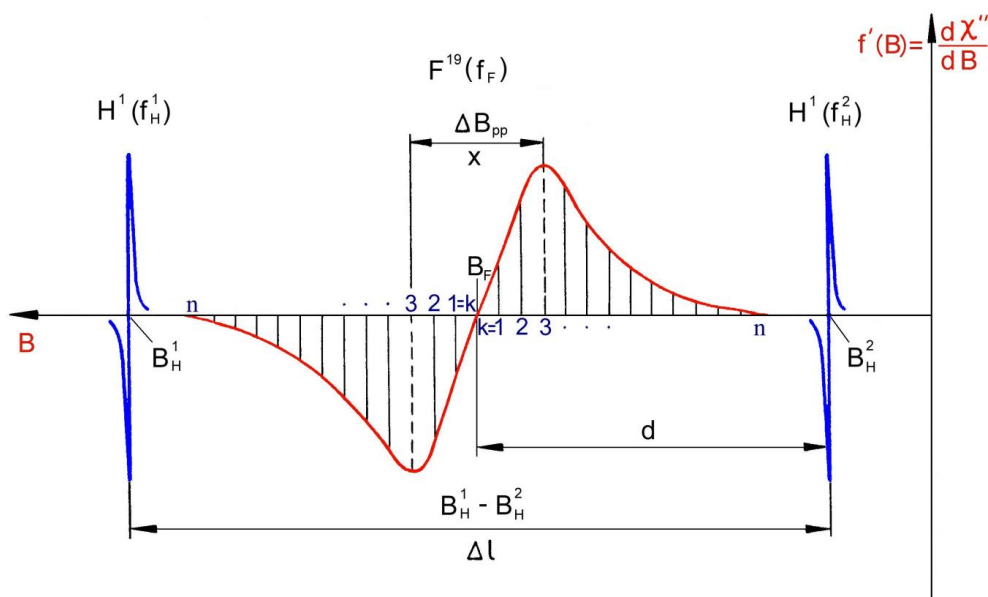
Wartości indukcji magnetycznej środka linii jądrowego rezonansu wodoru B_H^1 i B_H^2 wyznacza się ze wzoru:

$$B_H = \frac{hf_H}{2\mu_H}$$

##2

$\mu_H = 1,410579 \times 10^{-29} \text{ J/mT}$,

f_H jest częstotliwością jądrowego rezonansu wodoru w Hz.



Rys. ##1 x001 Przykład zarejestrowanych linii rezonansowych NMR fluoru (F^{19}) i wodoru (H^1); na wykresie powinny być zanotowane częstotliwości, przy których była wykreślana każda linia rezonansowa fluoru i wodoru (f_H^1, f_H^2, f_F).

Szerokość linii rezonansowej fluoru

Szerokość od wierzchołka do wierzchołka linii rezonansowej fluoru jest dana wzorem:

$$\Delta B_{pp} = ((B_H^1 - B_H^2) / \Delta l) \cdot x$$

##1

x - szerokość od wierzchołka do wierzchołka linii jądrowego rezonansu fluoru (w mm),

Δl - odległość między środkami dwóch linii wodoru B_H^1 i B_H^2 (w mm),

B_H^1 i B_H^2 - wartości indukcji magnetycznej środka linii jądrowego rezonansu wodoru ([patrz podrozdział](#)).

Informacje dodatkowe. Teflon (politetrafluoroetylen) składa się z dwóch faz: krystalicznej, którą reprezentuje szeroka linia F^{19} o szerokości około $\Delta B_{pp}^C \cong 1,0 \text{ mT}$ w niskich temperaturach i amorficznej, którą reprezentuje wąska linia F^{19} o szerokości $\Delta B_{pp}^A \cong 0,23 \text{ mT}$ w temperaturach powyżej pokojowej. Obie te linie przekrywają się w

zakresie temperatur 180 ÷ 293 K. W temperaturze 293 K w teflonie występuje przejście fazowe pierwszego rodzaju, charakteryzujące się nagłym zwężeniem szerokiej linii fazy krystalicznej. Faza ta w teflonie może występować w ilości 30 ÷ 70 % [Wilson (1957)].

Kształt linii rezonansowej NMR fluoru

Drugi moment linii rezonansowej NMR można obliczyć ze wzoru [Hellwig (1993), Kaczmarek (1982)]:

$$\langle \Delta B^2 \rangle = \frac{\int_{-\infty}^{+\infty} f'(B)(B - B_0)^3 dB}{\int_{-\infty}^{+\infty} f'(B)(B - B_0) dB} = \frac{1}{3} \left((B_H^1 - B_H^2) / \Delta l \right)^2 (\Delta z)^2 \frac{\sum_{k=1}^n k^3 f'(B)}{\sum_{k=1}^n k f'(B)} \quad \text{##1}$$

B_0 - wartość indukcji pola magnetycznego w centrum linii rezonansowej NMR fluoru,

$f'(B) = d\chi''/dB$ - pierwsza pochodna absorpcji NMR fluoru (w mm),

n - ilość przedziałów na jakie dzielone jest pole pod krzywą linii rezonansowej fluoru ([rys. ##1](#)),

Δz (= 4 mm) - szerokość każdego k -tego przedziału ($k = 1, 2, 3, \dots, n$).

W celu obliczenia $\langle \Delta B^2 \rangle$ należy podzielić poziomą skalę na n przedziałów o szerokości Δz , zaczynając od środka linii i wyznaczyć sumy, jako średnie z prawej (indeks P) i lewej (indeks L) połówki linii rezonansowej fluoru:

$$\bar{S}_1 = \left(\sum_{k=1}^n k f'_P(B) + \sum_{k=1}^n k f'_L(B) \right) / 2 \quad \text{##2}$$

$$\bar{S}_3 = \left(\sum_{k=1}^n k^3 f'_P(B) + \sum_{k=1}^n k^3 f'_L(B) \right) / 2 \quad \text{##3}$$

Ostatecznie można wyznaczyć drugi moment linii fluoru ze wzoru:

$$\langle \Delta B^2 \rangle = \frac{1}{3} \left((B_H^1 - B_H^2) / \Delta l \right)^2 (\Delta z)^2 \frac{\bar{S}_3}{\bar{S}_1} \quad \text{##4}$$

Kształt linii określa wartość ilorazu $A = \langle \Delta B^2 \rangle / (\Delta B_{pp})^2$ [Stankowski (1972)]:

$A = 0,25$ - kształt linii Gaussa, $A = \infty$ - kształt linii Lorentza, $0,25 < A < \infty$ - kształt linii mieszany

ΔB_{pp} (mT) - doświadczalnie wyznaczona w tym ćwiczeniu szerokość linii rezonansowej fluoru z [równania ##1](#).

Czas relaksacji spin-spin (T_2) fluoru

W ogólności na szerokość połówkową linii wpływają czasy relaksacji spin-sieć (T_1) i spin-spin (T_2) zgodnie z

zależnością $\Delta f_{1/2} \cong \frac{1}{T_1} + \frac{1}{T_2}$ [Oleś (1983)], jednak w badanym zakresie temperatur czas relaksacji spin-sieć jest

kilka rzędów wielkości większy niż czas relaksacji spin-spin ($T_1 \gg T_2$) i w związku z tym szerokość połówkową linii

określa czas relaksacji spin-spin zgodnie z zależnością $\Delta f_{1/2} \cong \frac{1}{T_2}$. Stąd można wyznaczyć czas relaksacji spin-spin:

$$T_2 \cong \frac{1}{\Delta f_{1/2}} = \frac{\Delta l}{r \cdot x(f_H^1 - f_H^2)} \quad \text{##1}$$

W tym celu należy obliczyć szerokość połówkową linii rezonansowej fluoru $\Delta f_{1/2} = r \cdot \Delta f_{pp} = r \cdot x(f_H^1 - f_H^2)/\Delta l$ w jednostkach częstości (Hz), gdzie czynnik $r = (2\ln 2)^{1/2} = 1,18$ w przypadku linii o kształcie Gaussa, natomiast $r = \sqrt{3} = 1,73$ w przypadku linii o kształcie Lorentza [Stankowski (1972)]. Wielkość Δf_{pp} jest szerokością od wierzchołka do wierzchołka linii rezonansowej fluoru (w Hz).

Metoda różniczkowa oceny niepewności wyznaczonych wartości

Poszczególne niepewności bezwzględne wynoszą:

$\Delta f_F = \Delta f_H = 1000 \text{ Hz}$ - dokładność pomiaru częstości, $\Delta(\Delta l) = \Delta d = \Delta x = 1,0 \text{ mm}$ - dokładność odczytu z wykresu linii rezonansowej (Rys. ##1).

Niepewność jądrowego momentu magnetycznego fluoru

W celu obliczenia niepewności metodą różniczkową należy przekształcić wzór wyjściowy do postaci zawierającej podstawowe mierzone zmienne:

$$\mu_F = \frac{hf_F}{2B_F} = \frac{f_F \mu_H}{\left(f_H^2 + \frac{d(f_H^1 - f_H^2)}{\Delta l}\right)} \quad \text{##1}$$

Następnie należy obliczać pochodne cząstkowe po każdej zmiennej przyjmując pozostałe zmienne jako stałe [Szydłowski (1981)]. Bezwzględna wartość takiej pochodnej pomnożona przez niepewność bezwzględną danej mierzonej zmiennej stanowi jej wkład do niepewności maksymalnej bezwzględnej wielkości zależnej od tych zmiennych, w tym przypadku jądrowego momentu magnetycznego fluoru. Bezwzględną maksymalną niepewność jądrowego momentu magnetycznego fluoru przedstawia suma wkładów od wszystkich zmiennych:

$$\begin{aligned} \Delta \mu_F = & \left| \frac{\mu_H}{f_H^2 + \frac{d(f_H^1 - f_H^2)}{\Delta l}} \right| \Delta f_F + \left| -\frac{f_F \mu_H d / \Delta l}{\left(f_H^2 + \frac{d(f_H^1 - f_H^2)}{\Delta l}\right)^2} \right| \Delta f_H^1 + \left| -\frac{f_F \mu_H (1 - d / \Delta l)}{\left(f_H^2 + \frac{d(f_H^1 - f_H^2)}{\Delta l}\right)^2} \right| \Delta f_H^2 \\ & + \left| -\frac{f_F \mu_H (f_H^1 - f_H^2) / \Delta l}{\left(f_H^2 + \frac{d(f_H^1 - f_H^2)}{\Delta l}\right)^2} \right| \Delta d + \left| -\frac{f_F \mu_H d (f_H^1 - f_H^2) / (\Delta l)^2}{\left(f_H^2 + \frac{d(f_H^1 - f_H^2)}{\Delta l}\right)^2} \right| \Delta(\Delta l) \end{aligned} \quad \text{##2}$$

Podobnie należy postępować w przypadku obliczania maksymalnych bezwzględnych niepewności szerokości linii rezonansowej NMR i czasu relaksacji spin-spin fluoru.

Niepewność szerokości od wierzchołka do wierzchołka linii jądrowego rezonansu fluoru

$$\Delta B_{pp} = k \cdot x = \frac{h(f_H^1 - f_H^2)x}{2\mu_H \Delta l} \quad \text{##3}$$

Bezwzględną maksymalną niepewność szerokości linii rezonansowej wyznacza się ze wzoru:

$$\Delta(\Delta B_{pp}) = \left| \frac{hx}{2\mu_H \Delta l} \right| \Delta f_H^1 + \left| -\frac{hx}{2\mu_H \Delta l} \right| \Delta f_H^2 + \left| \frac{h(f_H^1 - f_H^2)}{2\mu_H \Delta l} \right| \Delta x + \left| \frac{h(f_H^1 - f_H^2)x}{2\mu_H (\Delta l)^2} \right| \Delta(\Delta l) \quad \text{##4}$$

Niepewność czasu relaksacji spin-spin fluoru

$$T_2 = \frac{\Delta l}{r \cdot x(f_H^1 - f_H^2)} \quad \text{##5}$$

Bezwzględną maksymalną niepewność czasu relaksacji spin-spin przedstawia wzór:

$$\Delta T_2 = \left| -\frac{\Delta l}{r \cdot x(f_H^1 - f_H^2)^2} \right| \Delta f_H^1 + \left| \frac{\Delta l}{r \cdot x(f_H^1 - f_H^2)^2} \right| \Delta f_H^2 + \left| -\frac{\Delta l}{r \cdot x^2(f_H^1 - f_H^2)} \right| \Delta x \\ + \left| -\frac{1}{r \cdot x(f_H^1 - f_H^2)} \right| \Delta(\Delta l)$$

##6