

2. Osnove NMR

Prvi poskus, v katerem je uspelo detektirati jedrsko magnetno resonanco je bil izveden leta 1946. Od takrat pa do danes se je jedrska magnetna resonanca s kratico NMR (Nuclear Magnetic Resonance) uspela uveljaviti na številnih področjih raziskav. NMR je predvsem močna kot nedestruktivna metoda analize snovi, tako v kemiji za določanje kemijske sestave, v fiziki za študij zgradbe in gibanj v snovi, kot tudi v biofiziki in v medicini za spremljanje metaboličnih procesov in analizo tkiv. V zadnjih dvajsetih letih je NMR doživela ponoven razcvet predvsem po zaslugi razvoja večdimenzionalne NMR, kjer zelo pomembno mesto zaseda slikanje z NMR, ki je tudi področje tega magistrskega dela.

2.1 Energijski nivoji in RF absorbcija

Večina jeder ima vrtilno količino in zato tudi dipolni magnetni moment. Tako ima jedro z vrtilno količino $\vec{I} = \hbar \vec{I}$ magnetni moment

$$\vec{\mu} = \gamma \vec{I} = \gamma \hbar \vec{I} \quad ; \quad (2.1)$$

tu je γ giromagnetno razmerje - konstanta za posamezno vrsto jeder. Ker imajo jedra dipolni magnetni moment interagirajo z magnetnim poljem. To interakcijo lahko opišemo s Hamiltonovim operatorjem

$$\hat{\mathcal{H}} = -\vec{B} \hat{\vec{\mu}} \quad . \quad (2.2)$$

V primeru statičnega magnetnega polja $\vec{B}_0$, s smerjo osi z , preide ta operator v obliko

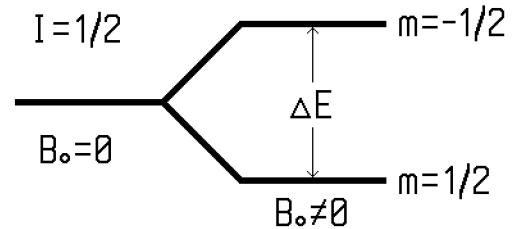
$$\hat{\mathcal{H}} = -\gamma \hbar B_0 \hat{I}_z \quad . \quad (2.3)$$

Za jedra s spinom I so lastne vrednosti tega operatorja enake

$$E_m = -\gamma \hbar B_0 m \quad ; \quad m = -I, -I+1, \dots, I \quad , \quad (2.4)$$

lastne funkcije $|m\rangle$ pa imajo dobro določeno projekcijo vrtilne količine na smer magnetnega polja $\vec{B}_0$.

Osnovno stanje jedra s spinom I , ki je izven magnetnega polja $2I+1$ krat degenerirano, se v magnetnem polju razcepi na $2I+1$ energijskih nivojev. Temu razcepu pravimo Zeemanov razcep.



Slika 2.1: Zeemanov razcep ($I = 1/2$).

Energijski nivoji so med seboj enako razmaknjeni, energijska razlika med dvema sosednjima nivojema pa je enaka

$$\Delta E = \gamma \hbar B_0 \quad . \quad (2.5)$$

Pričakujemo, da je mogoče zaznati prisotnost teh energijskih nivojev z nekakšno spektralno absorbcijo. Potrebujemo interakcijo, ki lahko povzroči prehode med Zeemanovimi nivoji. Zaradi ohranitve energije potrebujemo časovno odvisno interakcijo frekvence ω_0 , ki je določena z enačbo

$$\Delta E = \hbar \omega_0 \quad ; \quad \omega_0 = \gamma B_0 \quad . \quad (2.6)$$

Najpogosteje to interakcijo izvedemo z vrtečim se magnetnim poljem $\vec{B}_1$, ki se vrti s frekvenco ω_0 in je pravokotno na statično magnetno polje $\vec{B}_0$ (Slichter, [1]).

Pri NMR poskusih uporabljamo zelo močna magnetna polja ($B_0 \approx 1 \text{ T}$). Ker so magnetni momenti jeder velikosti jedrskega magnetona ($\mu_j = e\hbar/2m_p \approx 5 \cdot 10^{-27} \text{ Am}^2$), so frekvence resonančnih absorbcij v območju frekvenc radijskih - RF valov (100 MHz za protone v polju 2.35 T). Za dobro izvedbo NMR poskusov potrebujemo čim večjo absorbirano moč. Ker je ta približno sorazmerna kvadratu magnetnega polja B_0 in obratno sorazmerna temperaturi (Hoult, Richards, [2]), je razumljivo, da je uporaba izredno močnega statičnega magnetnega polja nepogrešljiva. Močnejšo absorbcijo energije pa dobimo tudi, če vzorec močno ohladimo.

2.2 Jedrska precesija in relaksacija

Tako kot kvantnomehanska slika (Slichter, [1]), nam da pravilno sliko dogajanja tudi klasična slika v kateri opisujemo povprečno jedro v sistemu. V magnetnem polju $\vec{B}$ deluje na jedro z magnetnim momentom $\vec{\mu}$ navor $\vec{\mu} \times \vec{B}$ posledica katerega je sprememba vrtilne količine jedra

$$\frac{d\vec{\Gamma}}{dt} = \vec{\mu} \times \vec{B} \quad . \quad (2.7)$$

V zgornji enačbi lahko z upoštevanjem enačbe (2.1) nadomestimo vrtilno količino jedra $\vec{\Gamma}$ z njegovim magnetnim momentom $\vec{\mu}$ in dobimo

$$\frac{d\vec{\mu}}{dt} = \gamma \vec{\mu} \times \vec{B} \quad . \quad (2.8)$$

To enačbo lahko pomnožimo s številom opazovanih jeder na enoto prostornine n in tako v enačbi (2.8) nadomestimo povprečni magnetni moment jedra $\vec{\mu}$ z jedrsko magnetizacijo $\vec{M} = n \vec{\mu}$

$$\frac{d\vec{M}}{dt} = \gamma \vec{M} \times \vec{B} \quad . \quad (2.9)$$

Ta enačba opisuje časovno spreminjanje jedrske magnetizacije pod vplivom magnetnega polja. Njene rešitve bomo najlažje poiskali, če jo zapišemo v vrtečem se koordinatnem sistemu. Koordinatne osi vrtečega se sistema bomo označevali z x', y', z' , bazne vektorje pa z $\vec{i}', \vec{j}', \vec{k}'$. V tem sistemu se odvod $d\vec{M}/dt$ zapiše kot

$$\begin{aligned} \vec{M} &= M_{x'} \vec{i}' + M_{y'} \vec{j}' + M_{z'} \vec{k}' \\ \frac{d\vec{M}}{dt} &= \frac{dM_{x'}}{dt} \vec{i}' + \frac{dM_{y'}}{dt} \vec{j}' + \frac{dM_{z'}}{dt} \vec{k}' + M_{x'} \frac{d\vec{i}'}{dt} + M_{y'} \frac{d\vec{j}'}{dt} + M_{z'} \frac{d\vec{k}'}{dt} \quad . \end{aligned} \quad (2.10)$$

Časovne odvode enotnih vektorjev $\vec{i}', \vec{j}', \vec{k}'$, ki se glede na laboratorijski koordinatni sistem vrtijo s frekvenco $\vec{\omega}_r$, lahko zapišemo kot

$$\frac{d\vec{i}'}{dt} = \vec{\omega}_r \times \vec{i}' \quad ; \quad \frac{d\vec{j}'}{dt} = \vec{\omega}_r \times \vec{j}' \quad ; \quad \frac{d\vec{k}'}{dt} = \vec{\omega}_r \times \vec{k}' \quad . \quad (2.11)$$

Od tod dobimo zvezo, ki povezuje odvod magnetizacije po času $d\vec{M}/dt$ z odvodom magnetizacije po času glede na vrteč se koordinatni sistem $\delta\vec{M}/\delta t$

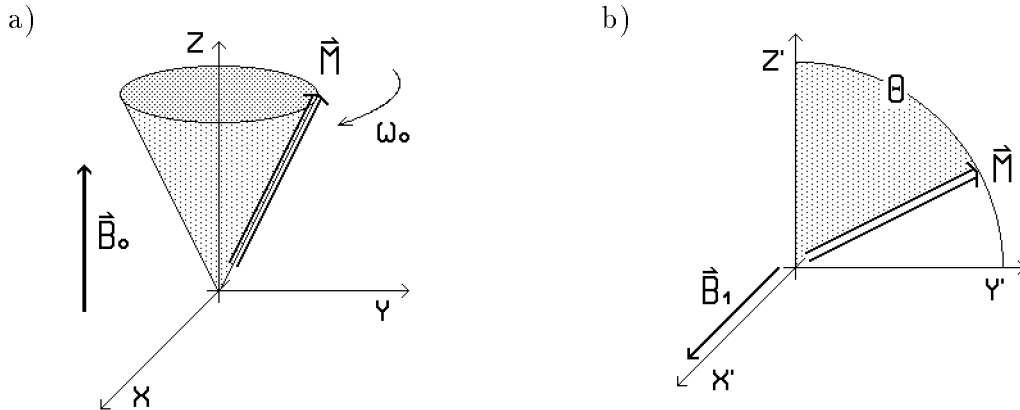
$$\frac{d\vec{M}}{dt} = \frac{\delta\vec{M}}{\delta t} + \vec{\omega}_r \times \vec{M} \quad . \quad (2.12)$$

V vrtečem se koordinatnem sistemu preide enačba (2.9) v naslednjo obliko

$$\frac{\delta\vec{M}}{\delta t} = \gamma \vec{M} \times \vec{B}_{ef} \quad ; \quad \vec{B}_{ef} = \vec{B} + \frac{\vec{\omega}_r}{\gamma} \quad . \quad (2.13)$$

Zgornja enačba ima enako obliko kot enačba (2.9), le zaradi vrtenja koordinatnega sistema moramo namesto pravega magnetnega polja $\vec{B}$ uporabiti efektivno magnetno polje $\vec{B}_{ef}$.

Za začetek si oglejmo primer, ko imamo vzorec v statičnem magnetnem polju $\vec{B} = (0, 0, B_0)$. Če vrtimo koordinatni sistem s frekvenco $\vec{\omega}_r = (0, 0, -\omega_0)$ dosežemo, da v vrtečem se koordinatnem sistemu postane efektivno magnetno polje enako nič. Takrat preide enačba (2.13) v obliko $\delta\vec{M}/\delta t = 0$. To pa pomeni, da v tem koordinatnem sistemu magnetizacija miruje. To mirovanje v mirujočem - laboratorijskem koordinatnem sistemu vidimo kot precesijo s frekvenco $\omega_0 = \gamma B_0$ okrog osi, v smeri statičnega magnetnega polja $\vec{B}_0$ (slika 2.2.a). Frekvenco jedrske precesije ω_0 imenujemo tudi Larmorjeva frekvenca. Opazimo lahko tudi, da je Larmorjeva frekvenca enaka frekvenci harmonske motnje, določene z enačbo (2.6). Zakaj je temu tako, si bomo ogledali v naslednjem primeru.



Slika 2.2: Jedrska precesija (a) in sukanje magnetizacije pri RF pulzu (b).

Statičnemu magnetnemu polju B_0 dodajmo še vrteče se magnetno polje B_1 . To polje naj ima v koordinatnem sistemu, ki se vrti z Larmorjevo frekvenco, smer osi x' . Tedaj je $\vec{B}_{ef} = (B_1, 0, 0)$. Tako, kot enačba (2.9) opisuje precesijo s frekvenco γB_0 , okrog $\vec{B}_0$, v

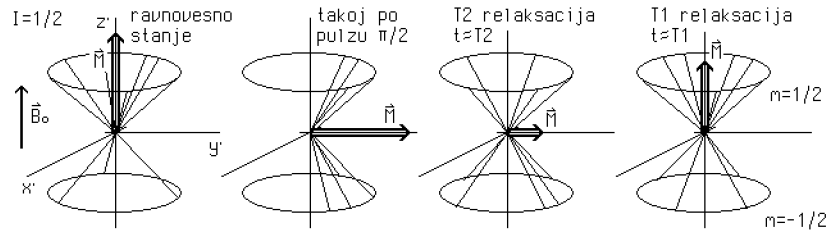
laboratorijskem sistemu, opisuje sedaj enačba (2.13) precesijo s frekvenco γB_1 , okrog $\vec{B}_1$ v vrtečem se sistemu. Če je magnetno polje B_1 vklopljeno čas t_p , potem se v tem času magnetizacija zasuče okrog osi x' za kot (slika 2.2.b)

$$\theta = \gamma B_1 t_p \quad (2.14)$$

S spreminjanjem časa t_p - trajanjem RF pulza, lahko zasučemo magnetizacijo za poljuben kot θ . Enačba (2.14) je osnova tako imenovane pulzne NMR.

V splošnem primeru, frekvenca vrtenja polja B_1 ni v resonanci s frekvenco jedrske precesije ω_0 . Tedaj se v koordinatnem sistemu, ki se vrti skupaj z B_1 , s frekvenco $\vec{\omega}_r = (0, 0, -\omega_r)$, vrti magnetizacija s frekvenco γB_{ef} okrog osi s smerjo $\vec{B}_{ef} = (B_1, 0, (\omega_0 - \omega_r)/\gamma)$. Od tod vidimo, da lahko s pulzom zasučemo magnetizacijo za poljubno velik kot θ le v primeru, ko velja $\gamma B_1 \gg |\omega_0 - \omega_r|$. V nasprotnem primeru, ko je ω_r predaletč od resonančne frekvence ω_0 , ima $\vec{B}_{ef}$ smer približno $\pm z'$ osi in zato takrat s pulzom ne moremo zasukati magnetizacije za poljubno velik kot θ .

Enačba (2.9) povsem dobro opisuje spreminjanje jedrske magnetizacije v sistemu izoliranih jeder. Taka jedra ne interagirajo med seboj, ravno tako pa tudi ne z mrežo. Do opisa realnejše slike dogajanja moramo to enačbo še dopolniti z opisom procesa relaksacije.



Slika 2.3: Proces vzpostavljanja ravnovesnega stanja magnetizacije po RF pulzu $\pi/2$. Najprej poteče T_2 relaksacija, potem pa še T_1 relaksacija.

Po vstavitvi vzorca v magnetno polje, kakor tudi po RF pulzu $\pi/2$, se začne zaradi interakcij jeder z mrežo, vzpostavljati ravnovesno stanje. Povprečna orientacija jeder narašča v smeri magnetnega polja zaradi prenosa energije od sistema jeder k mreži (slika 2.3). V ravnovesnem stanju je zasedenost nivojev z nižjo energijo večja od zasedenosti nivojev z višjo energijo, vzorec pa ima takrat jedrsko magnetizacijo v smeri magnetnega polja $M_z = M_0$. Ob privzetku, da je proces magnetenja vzorca eksponentna funkcija časa, lahko enačbo longitudinalne ali relaksacije spin-mreža zapišemo v obliki

$$\frac{dM_z}{dt} = \frac{M_0 - M_z}{T_1} \quad ; \quad (2.15)$$

tu je T_1 čas relaksacije spin-mreža. Če ima magnetizacija v statičnem magnetnem polju B_0 transversalno komponento M_{xy} različno od nič, potem bo ta začela padati proti ravnovesni vrednosti $M_{xy} = 0$. Privzeli bomo, da je M_{xy} eksponentno padajoča funkcija časa. Tako lahko enačbo transversalne ali relaksacije spin-spin zapišemo v obliki

$$\frac{dM_{xy}}{dt} = -\frac{M_{xy}}{T_2} \quad ; \quad (2.16)$$

tu je T_2 relaksacijski čas spin-spin. Spin-spin relaksacija je posledica med jedrskih interakcij zaradi katerih se začne izgubljati fazna enotnost precesije jeder - orientacije jeder se razlezejo po ravnini xy (slika 2.3). Relaksacijski čas T_2 je vedno krajši ali enak T_1 .

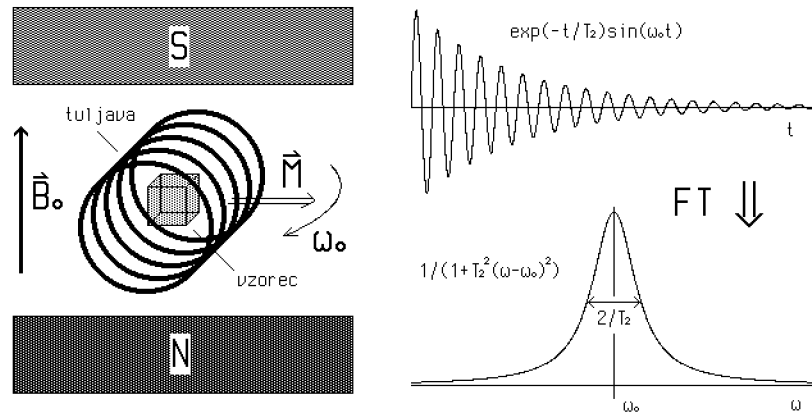
Enačbi relaksacije (2.15) in (2.16) pravilno opisujeta spreminjanje magnetizacije samo v primeru statičnega magnetnega polja B_0 . Spreminjanje magnetizacije pod vplivom poljubnega magnetnega polja $\vec{B}(t)$ opišemo s kombinacijo enačbe gibanja (2.9) z enačbama relaksacije (2.15) in (2.16)

$$\begin{aligned}\frac{dM_x}{dt} &= \gamma (\vec{M} \times \vec{B})_x - \frac{M_x}{T_2} \\ \frac{dM_y}{dt} &= \gamma (\vec{M} \times \vec{B})_y - \frac{M_y}{T_2} \\ \frac{dM_z}{dt} &= \gamma (\vec{M} \times \vec{B})_z + \frac{M_0 - M_z}{T_1} .\end{aligned}\quad (2.17)$$

Te enačbe se imenujejo Blochove enačbe. Nepogrešljive so pri opisu spreminjanja magnetizacije pod vplivom RF magnetnega polja in vzpostavljanja ravnovesnega stanja.

2.3 Pulzni eksperiment NMR in spekter NMR tekočin

Preprost potek pulznega poskusa izgleda takole: v tuljavo, katere os je pravokotna na $\vec{B}_0$ vstavimo vzorec. Na tuljavo potem vodimo kratkotrajen in močan napetostni pulz, nihajoč s frekvenco ω_0 . Trajanje pulza t_p izberemo tako, da se magnetizacija jeder zasuče za kot $\theta = \pi/2$. Magnetizacija po pulzu precesira okrog $\vec{B}_0$ s frekvenco ω_0 . To precesijo imenujemo prosta precesija, saj poteka v odsotnosti vrtečega se polja B_1 . Vrtenje magnetizacije $\vec{M}_{xy}$ povzroči spreminjanje magnetnega pretoka skozi tuljavo in v njej se inducira napetost - izmerimo signal proste precesije. Ta signal je vsota signalov proste precesije vseh jeder, ki jih je pulz vzbudil v precesijo. Porazdelitev njihovih precesijskih frekvenc - spekter NMR pa lahko izračunamo s Fourierovo transformacijo iz izmerjenega signala proste precesije (slika 2.4).



Slika 2.4: Pulzni eksperiment NMR (levo), signal proste precesije (desno zgoraj) in pripadajoč spekter NMR (desno spodaj).

Vsak pulzni NMR eksperiment je osnovan na izvajanju pulznega zaporedja za katerega skrbi računalnik. Računalnik določa fazo in trajanje pulzov, nadzira analogno-digitalno pretvorbo signala pri zajemu signala NMR¹, omogoča shranjevanje signala in njegovo obdelavo - to je računanje spektrov NMR.

Vsa jedra nikoli ne precesirajo z isto frekvenco ampak pokrivajo neko širše frekvenčno področje. Razlog temu so interakcije jeder med seboj in z okolico: dipolarna interakcija, skalarna interakcija, kemijski premik, kvadrupolarna interakcija, ...

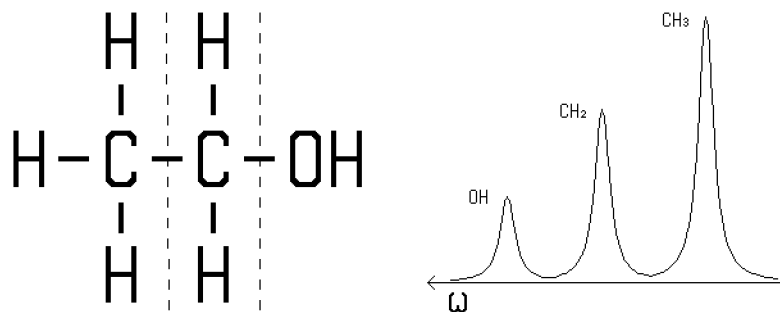
V tekočinah je zaradi hitrega molekularnega gibanja dipolarna interakcija močno izpovprečena. Relaksacijski časi T_2 so zato dolgi od več 10 ms v tkivih pa do 2 s v čisti vodi, spektralne črte pa so zelo ozke. Široke so manj kot 10 Hz . Skalarna interakcija je zelo šibka. Povzroča namreč razcep črte na več črt, ki so med seboj premaknjene v velikostnem redu 1 Hz . Tudi kvadrupolne interakcije ni, če se omejimo le na vodikova jedra. Daleč najbolj opazna od vseh interakcij v tekočinah je kemijski premik.

V molekuli je vsako jedro obdano z elektroni. Ko vstavimo vzorec v magnetno polje, se v molekulah inducirajo tokovi, ki so posledica spremenjenega gibanja elektronov. Ti tokovi ustvarjajo lokalna magnetna polja - elektronsko senčenje, zaradi katerega polje na mestu jedra ni več enako B_0 ampak je

$$B = (1 - \sigma) B_0 \quad ; \quad (2.18)$$

kjer je σ kemijski premik. Gostota elektronskega oblaka je v molekuli neenakomerna. Zato je σ za jedra na kemično neekvivalentnih mestih molekule različen. Spekter NMR takih molekul se zato sestoji iz več črt, ki so nastale zaradi premikov precesijskih frekvenc jeder $\delta\omega = \gamma \sigma B_0$. Ta premik je odraz kemičnega okolja jedra, zato mu pravimo kemični premik. Tipično je $\sigma \approx 10^{-5}$, tako da je premik spektralnih črt velikostnega reda 1 kHz .

V primeru vodikovega spektra etilnega alkohola $\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{OH}$ imamo tri molekularne skupine: CH_3 s tremi vodiki, CH_2 z dvema vodikoma in OH z enim vodikom. Spekter etilnega alkohola ima zato tri črte z relativnimi intenzitetami 3 : 2 : 1 (slika 2.5). Oblika in premik spektralne črte sta nekakšen 'prstni odtis' določene molekularne skupine.



Slika 2.5: ^1H spekter etilnega alkohola.

¹Moderne aparature za pulzni NMR omogočajo kvadraturno detekcijo signala NMR - omogočajo hkratno detekcijo dveh paroma pravokotnih komponent magnetizacije v vrtečem se koordinatnem sistemu.

2.4 Spinski odmev

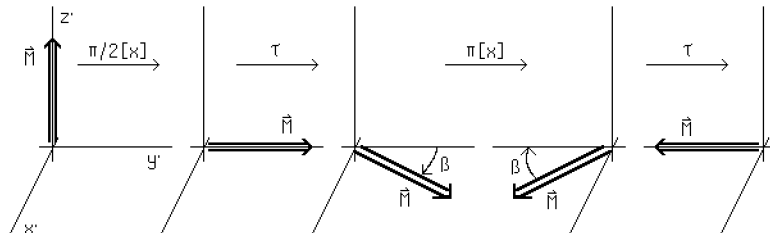
Denimo, da opazujemo vzorec, katerega spekter NMR ima eno samo ozko spektralno črto (na primer vodikov spekter vode). S pulzom dolžine $\pi/2$, katerega polje B_1 ima smer osi x' - pulzom $\pi/2[x]$ bomo zasukali magnetizacijo v smer y' osi. Če ta vzorec leži v popolnoma homogenem magnetnem polju B_0 , potem bo magnetizacija $\vec{M}_{x'y'}$ v vseh delih vzorca tudi po času t ostala usmerjena vzdolž osi y' , njena velikost pa bo zaradi relaksacije spin-spin za faktor $\exp(-t/T_2)$ manjša od začetne velikosti.

V praksi nimamo nikoli opravka s povsem homogenim magnetnim poljem B_0 ampak imamo vedno krajevne odmike δB_0 od srednje vrednosti polja v celém vzorcu $\langle B_0 \rangle$. Ker je polje B_0 statično, so tudi ti odmiki statični. Zaradi njih se magnetizacija v različnih delih vzorca suče z različnimi hitrostmi $\gamma \delta B_0$, okoli osi z koordinatnega sistema, vrtečega s frekvenco $\omega_r = \gamma \langle B_0 \rangle$. Signal proste precesije ne upada samo zaradi relaksacije spin-spin ampak tudi zaradi razorientacije magnetizacije $\vec{M}_{x'y'}$ v vzorcu. Posledica tega je, da signal proste precesije ne upada s časom T_2 ampak s krajšim časom T_2^* . Če je $\langle \delta B_0^2 \rangle$ kvadrat efektivnega odmika polja B_0 od srednje vrednosti $\langle B_0 \rangle$, potem se čas T_2^* izraža s T_2 po naslednji zvezi

$$\frac{1}{T_2^*} = \frac{1}{T_2} + \gamma \sqrt{\langle \delta B_0^2 \rangle} \quad (2.19)$$

V primeru, ko je T_2 dolg, bi morali imeti zelo homogeno polje B_0 , da bi bil $T_2 = T_2^*$ in s tem tudi širina izmerjene spektralne črte merilo za T_2 (slika 2.4). V tekočinah, kjer je T_2 velikostnega reda 1 s, bi za to potrebovali magnetno polje z nehomogenostjo manjšo od $10^{-8} B_0$. Tako izredno homogeno polje je eksperimentalno nedosegljivo, zato moramo najti drug način za merjenje zelo dolgih časov T_2 . Rešitev tega problema bomo našli v tako imenovanem spinskem odmevu.

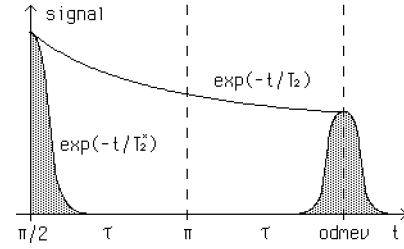
Oglejmo si, kaj se zgodi, če v času τ po pulzu $\pi/2[x]$ izvedemo pulz $\pi[x]$. Vedno lahko izberemo dovolj majhen del vzorca, v katerem je polje B_0 tako homogeno, da je $T_2 = T_2^*$. Opazujmo sedaj tak del vzorca. V njem naj bo polje B_0 za δB_0 odmaknjeno od $\langle B_0 \rangle$. V času τ se bo v njem magnetizacija za kot $\beta = \gamma \delta B_0 \tau$ odmaknila od osi y' . Pulz $\pi[x]$ bo zasukal magnetizacijo okoli osi x' za kot π tako, da bo po pulzu magnetizacija še vedno ležala v ravnini $x'y'$, vendar bo sedaj oklepala z osjo y' kot $\pi - \beta$. Predpostavljamo, da se polje B_0 tudi po pulzu $\pi[x]$ ne bo nič spremenilo in da lahko zanemarimo premik jeder zaradi difuzije. Zato se bo magnetizacija v času τ po pulzu $\pi[x]$ zopet zavrtela za kot β okoli osi z' tako, da bo z osjo y' sedaj oklepala kot $\pi - \beta + \beta = \pi$ (slika 2.6). Rezultat neodvisen od β bi dobili tudi, če bi namesto pulza $\pi[\pm x]$ uporabili pulz $\pi[\pm y]$.



Slika 2.6: Razorientacija in ponovno združenje magnetizacije.

Zanimivo je to, da je ta rezultat neodvisen od kota β in zato tudi od nehomogenosti polja B_0 . To pa pomeni, da bo v času τ po pulzu $\pi[x]$ magnetizacija v vseh delih vzorca usmerjena vzdolž osi $-y'$. Pulz $\pi[x]$ je zopet zbral - refokusiral magnetizacijo.

Signal proste precesije, ki po pulzu $\pi/2[x]$ začne padati kot funkcija $\exp(-t/T_2^*)$, se po času 2τ zaradi refokusacijskega pulza $\pi[x]$ spet močno dvigne, kot nekakšen odmev začetnega signala (slika 2.7). Temu pojavu zato pravimo spinski odmev. Višina odmeva je za $\exp(-2\tau/T_2)$ nižja od signala, ki sledi pulzu $\pi/2[x]$. Na ta način lahko merimo relaksacijski čas T_2 tudi v primeru, ko je $T_2 \gg T_2^*$.



Slika 2.7: Spinski odmev.

2.5 Vpliv difuzije

Višina spinskega odmeva v splošnem ni zmanjšana samo zaradi T_2 relaksacije, ampak tudi zaradi vpliva difuzije. Oglejmo si kako.

Enačbo samodifuzije jeder

$$\frac{\partial n}{\partial t} = D \nabla^2 n \quad , \quad (2.20)$$

kjer je n gostota opazovanih jeder na enoto prostornine in D difuzijska konstanta, množimo s povprečnim magnetnim momentom v ravnini xy izraženim s kompleksnim številom $\tilde{\mu} = \mu_x + i\mu_y$ in dobimo

$$\frac{\partial \tilde{M}}{\partial t} = D \nabla^2 \tilde{M} \quad . \quad (2.21)$$

Tu smo upoštevali, da velja $\tilde{M} = n\tilde{\mu}$. Po drugi strani pa se $\tilde{M}$ spreminja s časom zaradi precesije v magnetnem polju in zaradi T_2 relaksacije; torej

$$\frac{\partial \tilde{M}}{\partial t} = -(1/T_2 + i\gamma B_z)\tilde{M} \quad . \quad (2.22)$$

Predpostavili bomo, da je B_z naslednje oblike

$$B_z(\vec{r}, t) = B_0 + \vec{G}(t)\vec{r} \quad ; \quad (2.23)$$

tu je $\vec{G}(t)$ gradient magnetnega polja B_z ; $\vec{G}$ je krajevno neodvisen - konstanten, dopustili pa bomo, da je $\vec{G}$ lahko časovno odvisen.

Difuzijo, precesijo in relaksacijo opisuje kombinacija - vsota enačb (2.21) in (2.22). Zaradi enostavnosti nadaljnjih izpeljav se bomo osredotočili le na opis difuzije. Uvedli bomo funkcijo ψ definirano kot

$$\tilde{M} = M_x + iM_y = \psi \exp[-(1/T_2 + i\omega_0)t] \quad . \quad (2.24)$$

Z uvedbo funkcije ψ se 'vsota' enačb (2.21) in (2.22) sedaj zapiše kot

$$\frac{\partial \psi}{\partial t} = -i\gamma(\vec{r}\vec{G})\psi + D \nabla^2 \psi \quad . \quad (2.25)$$

Enačbo (2.25) rešimo najprej le za primer, ko ni difuzijskega člena ($D = 0$). Rešitev je v tem primeru oblike

$$\begin{aligned} \psi(\vec{r}, t) &= A \exp[-i\gamma\vec{r}\vec{F}(t)] \quad , \text{ kjer je} \\ \vec{F}(t) &= \int_0^t \vec{G}(t') dt' \quad . \end{aligned} \quad (2.26)$$

Ta rešitev velja vse do pulza π ; torej od časa $t = 0$ pa do $t = \tau$. Pulz π spremeni predznak fazi precesije jeder, zato moramo v enačbi (2.26) za čase $t > \tau$ namesto $\vec{F}(t)$ uporabiti $\vec{F}(t) - 2\vec{F}(\tau)$. Splošno rešitev lahko tako zapišemo kot

$$\begin{aligned} \psi(\vec{r}, t) &= A \exp[-i\gamma\vec{r}\{\vec{F}(t) + (\xi(t) - 1)\vec{F}(\tau)\}] \quad , \text{ kjer je} \\ \xi(t) &= \begin{cases} 1 & ; \quad 0 < t < \tau \\ -1 & ; \quad \tau < t \end{cases} \end{aligned} \quad (2.27)$$

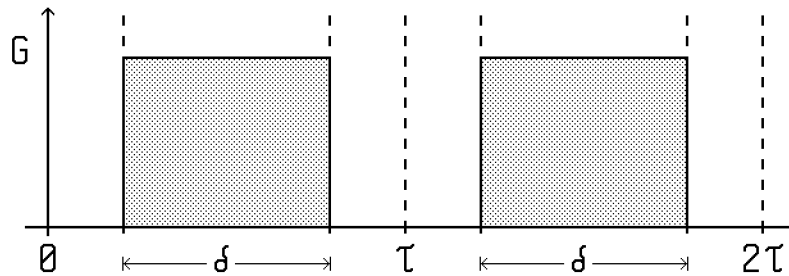
To rešitev sedaj uporabimo kot nastavek za reševanje celotne enačbe (2.25), torej tudi difuzijskega člena. Dopustili bomo, da je v enačbi (2.27) sedaj lahko A časovno odvisen. Tako dobimo sledečo difuzijsko enačbo za A

$$\frac{dA}{dt} = -\gamma^2 D [\vec{F}(t) + (\xi(t) - 1)\vec{F}(\tau)]^2 A \quad (2.28)$$

katere rešitev za A ob času τ' je (Stejskal, Tanner, [3])

$$\ln \left(\frac{A(\tau')}{A(0)} \right) = -\gamma^2 D \left(\int_0^{\tau'} F^2(t) dt - 4\vec{F}(\tau) \int_{\tau}^{\tau'} \vec{F}(t) dt + 4F^2(\tau)(\tau' - \tau) \right) \quad (2.29)$$

V primeru enostavnega zaporedja dveh glede na pulz π simetričnih gradientnih pulzov enake ploščine (slika 2.8)



Slika 2.8: Pulzno zaporedje za spinski odmev z dodanima dvema glede na pulz π simetričnima gradientoma.

dobimo

$$A(2\tau) = A(0) \exp[-\gamma^2 D \delta^2 (\tau - \delta/3) G^2] \quad . \quad (2.30)$$

Difuzija očitno vpliva na zmanjšanje signala v spinskem odmevu. V primeru konstantnih in ves čas prisotnih gradientov $\delta = \tau$ je spinski odmev tako zmanjšan za faktor (enačba (2.30))

$$Signal(2\tau) = Signal(0) \exp(-2\tau/T_2) \exp[-2\gamma^2 D \tau^3 G^2 / 3] \quad (2.31)$$

Zmanjšanje signala zaradi difuzije je eksponentno odvisno od difuzijske konstante, kvadrata gradienta magnetnega polja in tretje potence časa spinskega odmeva. Ker so gradienti magnetnega polja v snovi ves čas prisotni, je tudi vedno prisotno zmanjšanje signala zaradi difuzije. Po drugi strani pa uporaba umetno ustvarjenih gradientov znane jakosti in trajanja omogoča posredno merjenje difuzijske konstante preko merjenja višine spinskega odmeva. Tovrstna tehnika merjenja difuzijske konstante ima pred ostalimi tehnikami to veliko prednost, da poleg velike natančnosti tudi nič ne zmoti samega procesa difuzije.