

**POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA**



**URZĄD
PATENTOWY
PRL**

OPIS PATENTOWY

63168

Patent dodatkowy
do patentu

Zgłoszono: 18.VII.1969 (P 134 921)

Pierwszeństwo:

Opublikowano: 23.X.1971

Kl. 42 1, 3/09

MKP G 01 n, 27/78

UKD

Współtwórcy wynalazku: Zdzisław Pająk, Kazimierz Jurga, Jan Jurga

Właściciel patentu: Uniwersytet im. Adama Mickiewicza, Poznań (Polska)

Sposób pomiaru rozkładu czasów magnetycznej relaksacji jądrowej i urządzenie do stosowania tego sposobu

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób pomiaru rozkładu czasów magnetycznej relaksacji jądrowej spin — siatka oddzielnych grup jąder, chemicznie przesuniętych w jądrowym rezonansie paramagnetycznym i urządzenie do stosowania tego sposobu.

Znanych jest szereg sposobów pomiaru rozkładu czasów relaksacji jąder w nierównoważnych położeniach, wykorzystujących spektrometry jądrowego rezonansu magnetycznego o małej i dużej zdolności rozdzielczej, które opierają się w zasadzie na efekcie nasycenia, względnie na szybkich przejściach adiabatycznych przez linię jądrowego rezonansu a ponadto są również znane metody impulsowe polegające na wykorzystaniu echa spinowego. Dane dotyczące znanych sposobów, pozwalają stwierdzić, że pomiarów czasów relaksacji dokonuje się na podstawie obserwacji odrastania wektora magnetyzacji po uzyskaniu nasycenia, na ekranie lampy oscyloskopu spektrometru.

Podobnie postępuje się w przypadkach, w których stosuje się pole wysokiej częstotliwości o dwóch poziomach natężenia. Silnym polem wysokiej częstotliwości dokonuje się nasycenia, a w słabym polu obserwuje się odrastanie wektora magnetyzacji. W wymienionych sposobach, działanie silnego pola wysokiej częstotliwości prowadzi do poszerzenia linii rezonansu jądrowego a nawet struktury linii, co w znacznym stopniu ogranicza możliwość stosowania tych sposobów, jedynie dla

2

przypadku pomiaru czasów grup znacznie oddległych od siebie.

Bardziej złożonymi sposobami są takie, w których stosuje się spektrometry jądrowego rezonansu magnetycznego o dużej zdolności rozdzielczej, przeznaczone do pomiarów czasów relaksacji spin-siatka i spin-spin. W zakresie pomiaru czasów relaksacji spin-siatka zastosowano pole wysokiej częstotliwości o dwóch poziomach natężenia. Silnym polem wysokiej częstotliwości powoduje się inwersję wektora magnetyzacji i pierwsze szybkie przejścia adiabatyczne przez linię rezonansu. Następne przejścia odbywają się periodycznie w słabym polu wysokiej częstotliwości, zaś cała operacja odbywa się wielokrotnie i otrzymane sygnały zostają uśredniane względem czasu, przy czym stosuje się w tym celu układy pamięci elektrycznej i generatorów impulsów.

Ostatni sposób pozwala na osiąganie wyników dokładnych i znajduje zastosowanie do pomiarów czasów relaksacji jąder o małym stężeniu. Tym niemniej sam sposób jest bardzo trudny w realizacji, wymaga skomplikowanej i kosztownej aparatury i złożonej techniki pomiarowej.

Celem wynalazku jest sposób pomiaru czasów magnetycznej relaksacji spin-siatka oddzielnych grup jąder chemicznie przesuniętych w jądrowym rezonansie magnetycznym, który eliminuje dotychczas stosowane sposoby, ograniczające się tylko do badania przesunięcia między poszczególnymi grupa-

mi jąder badanego związku, względnie pozwalające mierzyć czasy relaksacji grup jąder znacznie od siebie oddalonych, i to z małą dokładnością przy pomocy metod pośrednich, lub też sposoby o bardzo złożonej technice pomiarowej. Ponadto celem wynalazku jest urządzenie do stosowania sposobu, które wykorzystuje typowy spektrometr o dużej zdolności rozdzielczej, uzupełniony prostym układem elektronicznym, pozwalając mierzyć czasy relaksacji prostą techniką pomiarową.

Istota rozwiązania sposobu według wynalazku, polega na tym, że przeprowadza się w określonym odstępie czasu, oznaczonym symbolem τ , tylko dwa przejścia przez jądrowy rezonans magnetyczny, przy czym badaną próbkę umieszcza się w dwupolowym polu wysokiej częstotliwości tak, że poziom słabego pola występuje w sposób ciągły, w czasie całego okresu modulacji stałego pola magnetycznego, natomiast na czas pierwszego półokresu modulacji, przykładają się silne pole wysokiej częstotliwości. Pod wpływem działania silnego pola na badaną próbkę, następuje inwersja wektora magnetyzacji i pierwsze przejście przez linię jądrowego rezonansu, tak zwane szybkie przejście adiabatyczne. Drugie przejście przez linię rezonansową następuje w drugim półokresie modulacji i jest tak zwanym wolnym przejściem adiabatycznym. Sposób pomiaru czasu relaksacji, polega na dobraniu wielkości czasu τ między pierwszym i drugim przejściem przez rezonans. Obserwowanie na ekranie lampy oscyloskopu w czasie drugiego półokresu modulacji, sygnału jądrowego rezonansu, przechodzącego od badanej grupy jąder, pozwala na dokonanie pomiaru wartości tego czasu, przy spełnieniu warunku zaniku sygnału rezonansu, co uzyskuje się dla tak dobranej wartości czasu τ między pierwszym i drugim przejściem przez rezonans, gdy spełniona jest zależność określona wzorem:

$$\tau = T_1 \cdot \ln 2$$

przy czym T_1 oznaczają mierzony czas relaksacji spin-siatki badanej grupy jąder. Natomiast pojawienie się sygnału rezonansu w czasie drugiego półokresu modulacji oznacza, że dobrany czas τ jest różny od iloczynu czasu relaksacji T_1 i logarytmu naturalnego z dwóch.

Według wynalazku próbkę umieszcza się w cewce głowicy spektrometru znajdującej się w szczelinie magnesu lub elektromagnesu. Po znalezieniu w sposób znany, sygnału jądrowego rezonansu dla badanej grupy jąder, przystępuje się do pomiaru wartości czasu relaksacji, przy pomocy spektrometru uzupełnionego dodatkowo układem elektronicznym, przy czym dobranie wartości czasu τ między przejściami przez rezonans dokonuje się metodą kolejnych prób. Urządzenie do stosowania sposobu według wynalazku, stanowi typowy spektrometr uzupełniony układem elektronicznym.

Z generatorem wysokiej częstotliwości jest połączony dodatkowy wzmacniacz mocy pola wysokiej częstotliwości, z którego wykonane jest połączenie spektrometru na głowicę poprzez układ o charakterystyce pojemnościowej lub indukcyjnej. Wzmacniacz mocy pola wysokiej częstotliwości połączony jest również z generatorem kształtu fali

w ten sposób, że podawane z generatora impulsy napięcia o kształcie prostokątnym i ujemnej polaryzacji, wystawiają wzmacniacz do pracy, tylko w pierwszym półokresie modulacji stałego pola magnetycznego. Poza tym z generatora kształtu fali są wykonane połączenia na przedwzmacniacz i odbiornik, tak by podawane impulsy również prostokątne i o polaryzacji ujemnej, spowodowały wystawienie pracy tychże układów tylko w drugim półokresie modulacji pola.

Oprócz tego z generatorem kształtu fali są połączone cewki modulacji pola magnetycznego i podstawa czasu oscyloskopu katodowego, na które przykładane są impulsy o kształcie trójkątnym. Wszystkie impulsy wykorzystane z generatora kształtu fali są spójne.

Sposób pomiaru jak i urządzenie do stosowania sposobu według wynalazku, charakteryzują się szeregiem cennych do tej pory niespotykanych zalet. Rozwiązanie stwarza możliwość wykonania pomiarów czasów relaksacji magnetycznej jąder chemicznie przesuniętych dowolnego związku, przez wykorzystanie typowego spektrometru o dużej zdolności rozdzielczej, przeznaczonego do analizy widm jądrowego rezonansu magnetycznego, uzupełnionego dodatkowo układem elektronicznym, zbudowanym ze znanych z innych zastosowań, prostych elementów elektrycznych. Sam sposób pomiaru, gwarantujący dokładność otrzymywanych wyników, opiera się na bardzo prostej technice pomiarowej.

Przedmiot wynalazku uwidocznił się w przykładowym wykonaniu na rysunku, na którym fig. 1 przedstawia przebiegi: A — natężenia H modulowanego pola magnetycznego funkcji czasu t , B — impulsu napięcia U funkcji czasu t , sterującego pracą przedwzmacniacza i odbiornika; C — impulsu napięcia U funkcji czasu t , sterującego pracą wzmacniacza mocy pola wysokiej częstotliwości a fig. 2 — przedstawia schemat blokowy niektórych elementów typowego spektrometru uzupełnionego dodatkowym układem elektronicznym.

Sposób pomiarów jak i budowa i działanie urządzenia do stosowania sposobu według wynalazku w odniesieniu do przykładowego rozwiązania, najkorzystniej będzie przedstawić łącznie. Po umieszczeniu w głowicy 1 spektrometru, która znajduje się w szczelinie magnesu 2 próbki z badanym związkiem (substancją), dokonuje się znanych operacji przygotowawczych w celu znalezienia warunków dla osiągnięcia jądrowego rezonansu magnetycznego. Następnie załącza się dodatkowy układ elektroniczny, który pozwala na dokonanie pomiaru czasu relaksacji dla wybranej grupy jąder badanej substancji, w ten sposób, że do głowicy 1 spektrometru, zasilanej z generatora 3 wysokiej częstotliwości o niskim poziomie natężenia, przykładają się silne pole wysokiej częstotliwości uzyskane z wzmacniacza mocy 4, poprzez pośredniczący układ 5 o charakterystyce pojemnościowej, w czasie pierwszego półokresu modulacji. Taki stan wywołuje inwersję sektora magnetyzacji i pierwsze przejście przez linię jądrowego rezonansu w punkcie t_1 .

W tym czasie impulsy z generatora 6 kształtu

faliysterowują wzmacniacz mocy 4 cewki 7 modulacji pola i układ 8 podstawy czasu oscyloskopu, oraz zablokowują przedwzmacniacz 9 i odbiornik 10. W czasie drugiego półokresu modulacji natężenia pola magnetycznego o przebiegu A, następuje zablokowanie impulsem c wzmacniacza mocy 4 i zdjęcie silnego pola z głowicy 1 spektrometru oraz odblokowanie impulsem B przedwzmacniacza 9 i odbiornika 10. W tym półokresie następuje drugie przejście przez rezonans w punkcie t_2 . Zmieniając na generatorze 6 kształtu fali czas τ między pierwszym i drugim przejściem przez rezonans, doprowadza się do zaniku sygnału rezonansu w drugim półokresie modulacji, co obserwuje się na ekranie lampy oscyloskopu i co oznacza, że dobrany czas τ , spełnia zależność opisaną wzorem, że $\tau = T_1 \ln 2$, a więc szukany czas relaksacji T_1 badanej grupy jąder chemicznie przesuniętych jest proporcjonalny do ustalonej wartości czasu τ między pierwszym i drugim przejściem przez rezonans i odwrotnie proporcjonalny do wartości logarytmu naturalnego z dwóch.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób pomiaru rozkładu czasów magnetycznej relaksacji jądrowej spin-siatka oddzielnych grup jąder chemicznie przesuniętych, polegający na tym, że w głowicy spektrometru znajdującej się

w szczelinie magnesu lub elektromagnesu, umieszcza się badaną próbkę, którą poddaje się działaniu pola magnetycznego o dwóch poziomach natężenia a następnie dokonuje się na spektrometrze znalezienia sygnału jądrowego rezonansu dla grupy jąder badanej próbki, **znamienny tym**, że w określonym odstępie czasu (τ) przeprowadza się tylko dwa przejścia przez jądrowy rezonans magnetyczny w dwóch punktach czasowych (t_1 i t_2), przy czym w czasie całego okresu modulacji stałego pola magnetycznego, występuje poziom słabego pola wysokiej częstotliwości, natomiast na czas pierwszego półokresu modulacji przykładają się silne pole wysokiej częstotliwości, a drogą kolejnych prób ustala się wartość odstępu czasu (τ) tak aby spełniona została zależność opisaną wzorem $\tau = T_1 \ln 2$ gdzie T_1 — szukany czas relaksacji.

2. Urządzenie do stosowania sposobu według zastrz. 1, wykorzystujące spektrometr jądrowego rezonansu magnetycznego o dużej zdolności rozdzielczej, **znamiennie tym**, że z generatorem wysokiej częstotliwości spektrometru połączony jest wzmacniacz mocy (4) pola wysokiej częstotliwości, do którego poprzez pojemnościowy lub indukcyjny układ (5) jest dołączona głowica spektrometru, przy czym wzmacniacz mocy (4), przedwzmacniacz, odbiornik, cewki modulujące jak i układ podstawy czasu oscyloskopu są połączone z generatorem kształtu fali i sterowane impulsami spójnymi.

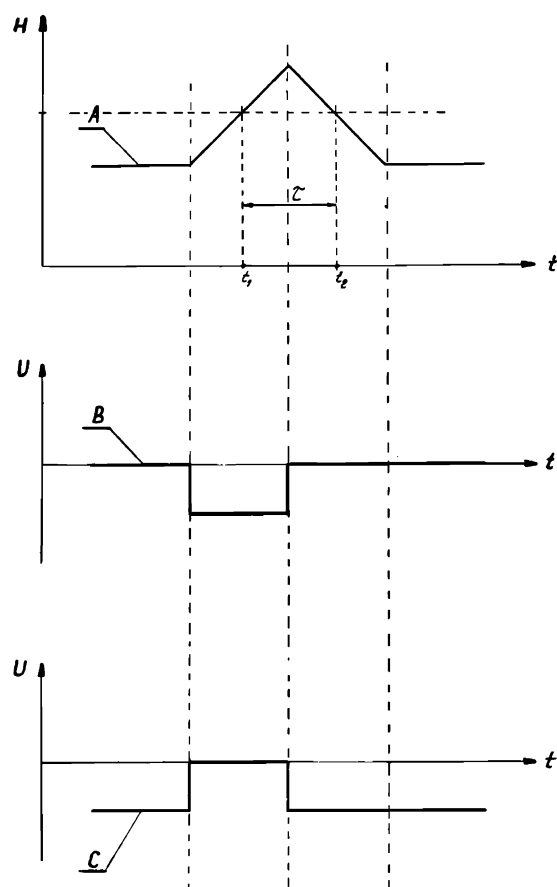


Fig. 1

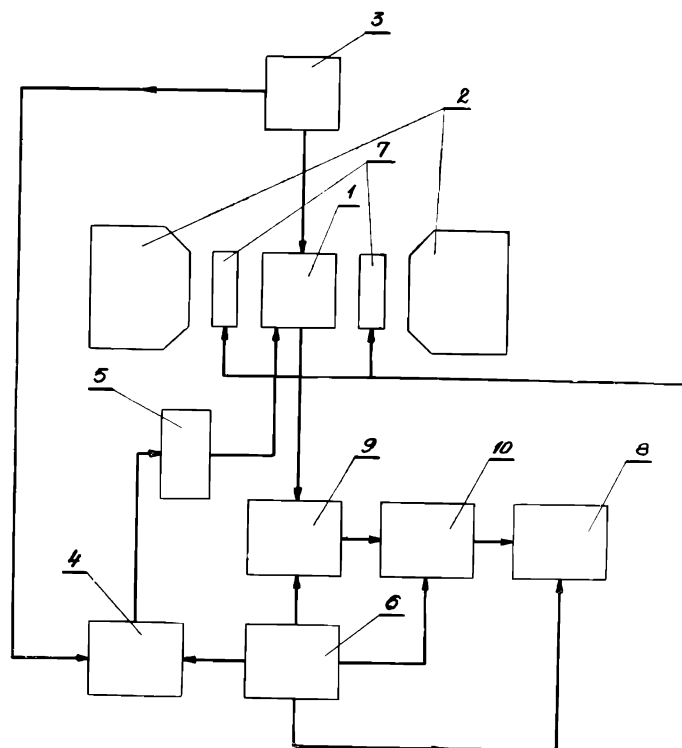


Fig. 2