

ΣΥΜΠΛΗΡΩΜΑ ΘΕΩΡΙΑΣ ΚΕΦΑΛΑΙΟΥ 15

2. Μεταβάσεις συντονισμού στις ραδιοσυχνότητες: Πυρηνικός μαγνητικός συντονισμός (NMR)

Μεταβάσεις συντονισμού μπορούμε, βεβαίως, να έχουμε και σε περιοχές συχνοτήτων πολύ κάτω του ορατού φωτός, υπό τον όρο ότι υπάρχουν αντίστοιχα κοντινές στάθμες. Τέτοιες στάθμες δημιουργούνται πολύ εύκολα με την τοποθέτηση του δείγματός μας σε ένα στατικό μαγνητικό πεδίο –έστω κατά τον άξονα z – οπότε προκύπτουν οι γνωστές *στάθμες Zeeman* είτε των ηλεκτρονίων είτε του ίδιου του πυρήνα, ο οποίος φέρει, βεβαίως, και αυτός στροφορμή (το πυρηνικό σπιν) που μπορεί να συζευχθεί με το εξωτερικό μαγνητικό πεδίο και να δώσει αντίστοιχα ενεργειακά επίπεδα. Μάλιστα –λόγω της πολύ μικρότερης μαγνητικής ροπής του πυρήνα έναντι των ηλεκτρονίων– τα πυρηνικά επίπεδα Zeeman απέχουν πολύ λιγότερο μεταξύ τους (έναντι των ατομικών) και έτσι οι μεταβάσεις μεταξύ αυτών μπορούν να προκληθούν με ΗΜ πεδία στην περιοχή των ραδιοφωνικών συχνοτήτων, τα οποία παράγονται πολύ εύκολα και είναι ιδιαίτερα ευπροσάρμοστα σε πειραματικούς χειρισμούς. Εν όψει των παραπάνω, κάντε τα εξής:

- α) Αν $\mu = \gamma s$ είναι η μαγνητική ροπή ενός πυρήνα με σπιν s και γυρομαγνητικό λόγο γ –συνήθως $\gamma > 0$ – χρησιμοποιήστε τον νόμο της χρονικής μεταβολής των μέσων τιμών (Συμπλήρωμα 3 Κεφαλαίου 4) για να δείξετε ότι κατά την τοποθέτηση του δείγματος σε ένα στατικό μαγνητικό πεδίο εντάσεως \mathbf{B}_0 , τα πυρηνικά σπιν μεταβάλλονται σύμφωνα με την εξίσωση

$$\frac{d\langle s \rangle}{dt} = \gamma \langle s \rangle \times \mathbf{B}_0,$$

από την οποία έπεται αμέσως –δείξτε το όμως– ότι το διάνυσμα $\langle s \rangle$ του μέσου σπιν εκτελεί *μεταπτωτική κίνηση* γύρω από το σταθερό διάνυσμα \mathbf{B}_0 με συχνότητα $\omega_0 = \gamma B_0$. Αν (όπως συνήθως για πυρήνες) είναι $\gamma > 0$ η περιστροφή θα γίνεται αντίθετα με την ωρολογιακή φορά, και αν $\gamma < 0$ σύμφωνα με αυτήν. Δείξτε επίσης ότι, υπό την παρουσία του πεδίου \mathbf{B}_0 –και έστω για απλότητα ότι $\mathbf{B}_0 = B_0 \hat{z}$ – ένας πυρήνας με $s = 1/2$ αποκτά δύο *στάθμες Zeeman* με ενέργειες $E_1 = -\hbar\omega_0/2$ και $E_2 = \hbar\omega_0/2$ και αντίστοιχη συχνότητα Bohr $\omega = (E_2 - E_1)/\hbar = \omega_0$. Είναι τυχαίο ότι αυτή η συχνότητα συμπίπτει με τη συχνότητα της μεταπτωτικής κίνησης του πυρηνικού σπιν;

- β) Αν τώρα το παραπάνω δείγμα (υπό την παρουσία του στατικού μαγνητικού πεδίου $\mathbf{B}_0 = B_0 \hat{z}$) εκτεθεί και σε ένα *εγκάρσιο* χρονομεταβαλλόμενο μαγνητικό πεδίο $\mathbf{B}(t) = B(t)\hat{n}$ ($\hat{n} \perp \hat{z}$) με συχνότητα ω που τείνει στην ω_0 , τότε είναι εύλογο να αναμένονται ισχυρές μεταβάσεις συντονισμού μεταξύ των δύο παραπάνω σταθμών. Μάλιστα –για λόγους που καλείστε να εξηγήσετε– ο

συντονισμός αυτός θα είναι *πλήρης* αν το εγκάρσιο μαγνητικό πεδίο στρέφεται στο επίπεδο $x-y$ με συχνότητα $\omega = \omega_0$ και με την ίδια φορά όπως το στρεφόμενο διάνυσμα του μέσου σπιν στο προηγούμενο ερώτημα. Δηλαδή αντίθετα με την ωρολογιακή φορά αν $\gamma > 0$. Δείξτε ότι ένα τέτοιο στρεφόμενο μαγνητικό πεδίο (με τυχόν ω κατ' αρχάς) γράφεται ως

$$\mathbf{B}(t) = \hat{x}B \cos \omega t - \hat{y}B \sin \omega t$$

και η δράση του πάνω στον πυρήνα θα περιγράφεται με την προσθήκη στην αρχική χαμιλτονιανή

$$H_0 = -\boldsymbol{\mu} \cdot \mathbf{B}_0 = \begin{pmatrix} -\hbar\omega_0/2 & 0 \\ 0 & \hbar\omega_0/2 \end{pmatrix}$$

του νέου όρου

$$V(t) = -\boldsymbol{\mu} \cdot \mathbf{B}(t) = -\frac{\gamma B \hbar}{2} \begin{pmatrix} 0 & e^{i\omega t} \\ e^{-i\omega t} & 0 \end{pmatrix}$$

οπότε η ολική χαμιλτονιανή του πυρήνα θα έχει τη μορφή του προηγούμενου προβλήματος

$$H(t) = H_0 + V(t) = \begin{pmatrix} E_1 & U e^{i\omega t} \\ U e^{-i\omega t} & E_2 \end{pmatrix}$$

με

$$E_1 = -\frac{\hbar\omega_0}{2}, \quad E_2 = \frac{\hbar\omega_0}{2}, \quad U = -\frac{\gamma B \hbar}{2}.$$

Γράψτε την πιθανότητα μετάβασης $P_{1 \rightarrow 2}(t)$ και αναλύστε, όσο καλύτερα μπορείτε, την εξάρτησή της από τις παραμέτρους ω , ω_0 , B και B_0 του προβλήματος. Ποιες νομίζετε ότι μπορεί να είναι οι εφαρμογές αυτού του συντονισμού;

- γ) Γιατί στην παραπάνω περιγραφή του πυρηνικού συντονισμού δεν συζητήσαμε καν το ενδεχόμενο να εφαρμόσουμε τον κανόνα του Fermi;

Άσκηση

- α) Σύμφωνα με τον νόμο της χρονικής μεταβολής των μέσων τιμών, για $H = H_0 = -\boldsymbol{\mu} \cdot \mathbf{B} = -\gamma s \cdot \mathbf{B}$ και για μια τυχούσα συνιστώσα s_i του πυρηνικού σπιν, θα είναι

$$i\hbar \frac{d\langle s_i \rangle}{dt} = \langle [s_i, H] \rangle = \langle [s_i, -\gamma s_j B_j] \rangle \quad (1)$$

όπου υιοθετήσαμε τη γνωστή *σύμβαση άθροισης του Einstein* να μην γράφεται ρητά το σύμβολο \sum της άθροισης και να εννοείται ότι οι επαναλαμβανόμενοι δείκτες σε ένα *γινόμενο* αθροίζονται. Είναι, δηλαδή, στην περίπτωση μας,

$$s_j B_j \equiv \sum_{j=1}^3 s_j B_j \equiv \mathbf{s} \cdot \mathbf{B}.$$

Επιπλέον, θα χρησιμοποιήσουμε εδώ –για μύηση του αναγνώστη σε ένα σύμβολο που θα συναντήσει σε αρκετά βιβλία– και το σύμβολο ϵ_{ijk} του πλήρως αντισυμμετρικού τανυστή

$$\epsilon_{ijk} = \begin{cases} 1 & \text{αν } ijk \text{ άρτια μετάθεση των } 1, 2, 3 \\ -1 & \text{αν } ijk \text{ περιττή μετάθεση των } 1, 2, 3 \\ 0 & \text{αν δύο ή περισσότεροι δείκτες είναι ίδιοι} \end{cases} \quad (2)$$

που είναι πολύ χρήσιμο διότι: α) Οι συνιστώσες του τυχόντος εξωτερικού γινομένου $\mathbf{C} = \mathbf{A} \times \mathbf{B}$ γράφονται ως

$$C_i \equiv (\mathbf{A} \times \mathbf{B})_i = \epsilon_{ijk} A_j B_k \quad (3)$$

και: β) Οι μεταθετικές σχέσεις των συνιστωσών της στροφορμής $[\ell_x, \ell_y] = i\hbar \ell_z +$ κυκλικές μεταθέσεις, γράφονται σε συμπαγή μορφή ως

$$[\ell_i, \ell_j] = i\hbar \epsilon_{ijk} \ell_k \quad (4)$$

όπου, βέβαια, παντού στα παραπάνω έχει εφαρμοστεί η σύμβαση άθροισης Einstein. Αφού βεβαιωθείτε, βάσει του ορισμού (2), ότι οι (3) και (4) είναι σωστές, η συνέχεια της απόδειξης θα σας φανεί πολύ απλή. Ο μεταθέτης του δεύτερου μέλους της (1) γράφεται ως

$$\begin{aligned} [s_i, H] &= -\gamma [s_i, s_j] B_j = -\gamma (i\hbar \epsilon_{ijk} s_k) B_j \\ &= -i\hbar \gamma (\epsilon_{ijk} s_k B_j) \equiv -i\hbar \gamma (\epsilon_{ijk} B_j s_k) \\ &= -i\hbar \gamma (\mathbf{B} \times \mathbf{s})_i \equiv i\hbar \gamma (\mathbf{s} \times \mathbf{B})_i, \end{aligned}$$

οπότε η (1) θα δώσει

$$\begin{aligned} i\hbar \frac{d\langle s_i \rangle}{dt} &= i\hbar \gamma \langle (\mathbf{s} \times \mathbf{B})_i \rangle = i\hbar \gamma \langle (\mathbf{s} \times \mathbf{B})_i \rangle \\ \Rightarrow \frac{d\langle s_i \rangle}{dt} &= \gamma \langle (\mathbf{s} \times \mathbf{B})_i \rangle \end{aligned}$$

ή, σε διανυσματική γραφή,

$$\frac{d\langle \mathbf{s} \rangle}{dt} = \gamma \langle \mathbf{s} \rangle \times \mathbf{B}_0, \quad (5)$$

που είναι η ζητούμενη σχέση, στην οποία επαναφέραμε και τον δείκτη «0» στο μαγνητικό πεδίο που τον είχαμε αφαιρέσει στα προηγούμενα για λόγους συμβολιστικής απλότητας.

Θα δείξουμε τώρα ότι από μια σχέση της μορφής

$$\frac{d\mathbf{r}}{dt} = \boldsymbol{\omega} \times \mathbf{r} \quad (6)$$

—όπως η (5)— έπεται αμέσως ότι το διάνυσμα \mathbf{r} περιστρέφεται σε έναν κώνο σταθερής γωνίας γύρω από το διάνυσμα $\boldsymbol{\omega}$ με γωνιακή ταχύτητα $\omega = |\boldsymbol{\omega}|$.

Απόδειξη: Θα αποδείξουμε κατ' αρχάς ότι τόσο το μέτρο του διανύσματος \mathbf{r} — $r = (\mathbf{r} \cdot \mathbf{r})^{1/2}$ — όσο και η γωνία του με το διάνυσμα $\boldsymbol{\omega}$ —που καθορίζεται από το εσωτερικό τους γινόμενο $\mathbf{r} \cdot \boldsymbol{\omega}$ — διατηρούνται σταθερά με τον χρόνο. Θα είναι

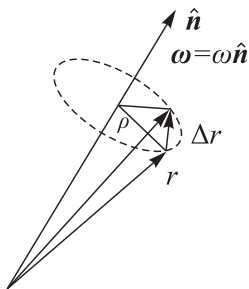
$$\frac{d}{dt} \mathbf{r} \cdot \mathbf{r} = \frac{d\mathbf{r}}{dt} \cdot \mathbf{r} + \mathbf{r} \cdot \frac{d\mathbf{r}}{dt} = (\boldsymbol{\omega} \times \mathbf{r}) \cdot \mathbf{r} + \mathbf{r} \cdot (\boldsymbol{\omega} \times \mathbf{r}) = 0$$

$$\frac{d}{dt} (\boldsymbol{\omega} \cdot \mathbf{r}) = \underbrace{\frac{d\boldsymbol{\omega}}{dt} \cdot \mathbf{r}}_0 + \boldsymbol{\omega} \cdot \frac{d\mathbf{r}}{dt} = \boldsymbol{\omega} \cdot (\boldsymbol{\omega} \times \mathbf{r}) = 0,$$

όπου χρησιμοποιήσαμε, βεβαίως, τη γνωστή ιδιότητα του εξωτερικού γινομένου να είναι κάθετο σε καθένα από τα διανύσματά του. Δηλαδή εδώ

$$\boldsymbol{\omega} \times \mathbf{r} \perp \mathbf{r} \Rightarrow (\boldsymbol{\omega} \times \mathbf{r}) \cdot \mathbf{r} = 0, \quad \boldsymbol{\omega} \times \mathbf{r} \perp \boldsymbol{\omega} \Rightarrow (\boldsymbol{\omega} \times \mathbf{r}) \cdot \boldsymbol{\omega} = 0.$$

Ο συμβολισμός που υιοθετήσαμε στην (6) δεν είναι, βέβαια, τυχαίος. Αντιστοιχεί στην περίπτωση —πασίγνωστη από την κλασική μηχανική— της περιστροφής ενός στερεού σώματος γύρω από έναν σταθερό άξονα με κατεύθυνση $\hat{\mathbf{n}}$, με γωνιακή ταχύτητα ω —οπότε $\boldsymbol{\omega} = \omega \hat{\mathbf{n}}$ — και όπου \mathbf{r} το διάνυσμα θέσης ενός τυχόντος σημείου του σώματος. Ας τονίσουμε όμως ταυτόχρονα ότι εδώ αντιμετωπίζουμε την (6) ως μια *μαθηματική εξίσωση* (με συνέπειες μόνο εκείνες που εξάγονται μαθηματικά) και χρησιμοποιούμε τον συμβολισμό της μηχανικής μόνο για να μας υπενθυμίσει ένα πολύ γνωστό πρότυπο. Απομένει να αποδείξουμε τον ισχυρισμό ότι η γωνιακή ταχύτητα περιστροφής του διανύσματος \mathbf{r} είναι πράγματι $\omega = |\boldsymbol{\omega}|$. Το οποίο γίνεται πολύ εύκολα με βάση το Σχήμα 1 στο οποίο παρατίθενται και οι σχετικές πράξεις.



$$\begin{aligned} \frac{\Delta \mathbf{r}}{\Delta t} &= \boldsymbol{\omega} \times \mathbf{r} \Rightarrow \Delta r = |\boldsymbol{\omega} \times \mathbf{r}| \cdot \Delta t \\ &= \omega r \sin \theta \Delta t = \omega \rho \Delta t \\ \Rightarrow v &= \frac{\Delta r}{\Delta t} = \omega \cdot \rho \\ \Rightarrow \omega &= \text{γωνιακή ταχύτητα} \end{aligned}$$

ΣΧΗΜΑ 1: Η σχέση $dr/dt = \boldsymbol{\omega} \times \mathbf{r}$ συνεπάγεται ότι το διάνυσμα \mathbf{r} περιστρέφεται με σταθερή γωνιακή ταχύτητα $\omega = |\boldsymbol{\omega}|$ σε έναν κώνο σταθερής γωνίας γύρω από το σταθερό διάνυσμα $\boldsymbol{\omega}$.

Σημειώστε ακόμα ότι για τη δοθείσα μορφή της σχέσης (6) –δηλαδή $d\mathbf{r}/dt = \boldsymbol{\omega} \times \mathbf{r}$ – η περιστροφή του διανύσματος \mathbf{r} ως προς το $\boldsymbol{\omega}$ γίνεται κατά την ορθή ωρολογιακή φορά, ενώ αν η σχέση έχει δοθεί ως

$$\frac{d\mathbf{r}}{dt} = \mathbf{r} \times \boldsymbol{\omega} = -\boldsymbol{\omega} \times \mathbf{r} = (-\boldsymbol{\omega}) \times \mathbf{r},$$

αυτό συνεπάγεται ότι η περιστροφή γίνεται κατά την ορθή ωρολογιακή φορά ως προς το διάνυσμα $-\boldsymbol{\omega}$, δηλαδή κατά την αντίστροφη ωρολογιακή φορά ως προς το $\boldsymbol{\omega}$. Επιστρέφοντας στη σχέση (5) και γράφοντάς την ως

$$\begin{aligned} \frac{d\langle s \rangle}{dt} &= \langle s \rangle \times (\gamma \mathbf{B}_0) \equiv (-\gamma \mathbf{B}_0) \times \langle s \rangle \\ \Rightarrow \quad \langle s \rangle &\rightarrow \mathbf{r}, \quad -\gamma \mathbf{B}_0 \rightarrow \boldsymbol{\omega} \end{aligned}$$

συμπεραίνουμε αμέσως ότι: το μέσο διάνυσμα $\langle s \rangle$ του σπιν περιστρέφεται κατά την αντίστροφη ωρολογιακή φορά, γύρω από το διάνυσμα \mathbf{B}_0 του μαγνητικού πεδίου (αν $\gamma > 0$) και με σταθερή γωνιακή ταχύτητα ίση με

$$\omega = \gamma |\mathbf{B}_0| = \gamma B_0.$$

Ως προς τις ενεργειακές στάθμες του πυρήνα μέσα στο μαγνητικό πεδίο \mathbf{B}_0 –με $\boldsymbol{\mu} = \gamma s$, $\gamma > 0$, $s = 1/2$, $\mathbf{B}_0 = B_0 \hat{z}$ – θα είναι

$$H = -\boldsymbol{\mu} \cdot \mathbf{B}_0 = -\gamma s \cdot \mathbf{B}_0 = -\gamma B_0 s_z = -\gamma B_0 \left(\pm \frac{\hbar}{2} \right) = \mp \hbar \omega_0 / 2$$

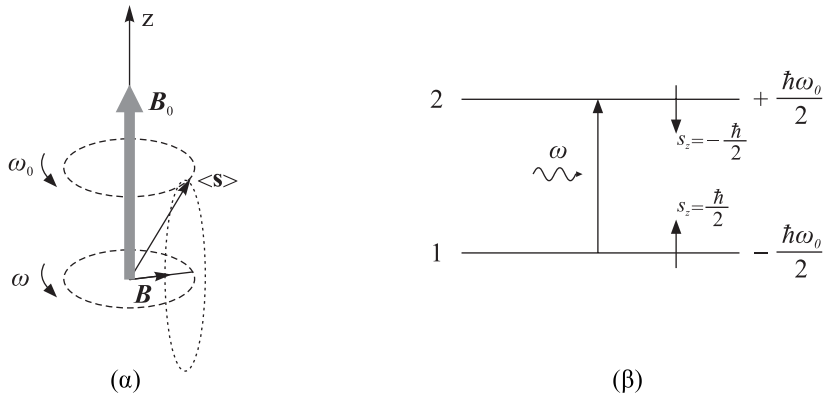
$$\Rightarrow E_1 = -\hbar \omega_0 / 2 \text{ (για σπιν πάνω) και } E_2 = \hbar \omega_0 / 2 \text{ (για σπιν κάτω)}$$

με αντίστοιχη συχνότητα Bohr, ω_B ,

$$\omega_B = \frac{E_2 - E_1}{\hbar} = \frac{(\hbar \omega_0 / 2) - (-\hbar \omega_0 / 2)}{\hbar} = \omega_0,$$

που ισούται με τη συχνότητα, ω_0 της μεταπτωτικής κίνησης του σπιν, όπως έχει καθιερωθεί να ονομάζεται η κίνηση που περιγράψαμε πριν. Η ισότητα αυτή δεν είναι, βεβαίως, τυχαία. Εκφράζει το αναμενόμενο γεγονός ότι η συχνότητα του φωτονίου που εκπέμπεται κατά τη μετάβαση από την πάνω στην κάτω στάθμη Zeeman θα πρέπει να συμπίπτει με τη συχνότητα της κλασικής ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας που εκπέμπει ο πυρήνας ως *περιστρεφόμενο* –με συχνότητα ω_0 – *μαγνητικό δίπολο* γύρω από την κατεύθυνση του μαγνητικού πεδίου. (Σημειώστε ότι επειδή τα διανύσματα $\boldsymbol{\mu}$ και s είναι παράλληλα, θα εκτελούν την ίδια ακριβώς μεταπτωτική κίνηση στον χώρο.)

- β) Αν τώρα –όπως είπαμε στο κείμενο– στο στατικό μαγνητικό πεδίο $\mathbf{B}_0 = B_0 \hat{z}$, προστεθεί και ένα εγκάρσιο χρονομεταβαλλόμενο πεδίο $\mathbf{B}(t) \perp \hat{z}$ και ειδικότερα ένα στρεφόμενο μαγνητικό πεδίο με συχνότητα περιστροφής ω , τότε το τι θα συμβεί περιγράφεται πλήρως στο Σχήμα 2 τόσο σε επίπεδο ημικλασικής εικόνας (Σχ. 2α) όσο και καθαρά κβαντομηχανικά (Σχ. 2β). Και οι δύο εικόνες είναι πολύ



ΣΧΗΜΑ 2: Το φαινόμενο NMR σε ημικλασική και σε καθαρά κβαντική περιγραφή.

α) *Η ημικλασική εικόνα.* Υπό την ταυτόχρονη παρουσία ενός στρεφόμενου εγκάρσιου μαγνητικού πεδίου \mathbf{B} το διάνυσμα $\langle s \rangle$ του μέσου σπιν θα «καλείται» επίσης να περιστραφεί και γύρω από το \mathbf{B} , ιδίως αν το τελευταίο περιστρέφεται με γωνιακή ταχύτητα ω_0 , οπότε βρίσκεται διαρκώς δίπλα στο διάνυσμα $\langle s \rangle$. Κάτω από ένα τέτοιο συνεχές «φλερτάρισμα», το σπιν «ενδίδει» και αρχίζει να περιστρέφεται γύρω από το μαγνητικό πεδίο \mathbf{B} , οπότε αλλάζει και η κατάσταση προσανατολισμού του ως προς το σταθερό μαγνητικό πεδίο \mathbf{B}_0 . Από σπιν «πάνω» μεταπίπτει στην κατάσταση σπιν «κάτω».

β) *Η καθαρά κβαντική εικόνα:* Εδώ το εγκάρσιο χρονομεταβαλλόμενο (με συχνότητα ω) μαγνητικό πεδίο \mathbf{B} αντιστοιχεί στην πρόσπτωση ενός φωτονίου –συχνότητας ω και ενέργειας $\hbar\omega$ – το οποίο (αν $\omega = \omega_0$) θα προκαλέσει μια μετάβαση συντονισμού μεταξύ των δύο επιπέδων Zeeman του πυρήνα που δημιουργούνται από το σταθερό μαγνητικό πεδίο \mathbf{B}_0 .

χρήσιμες και προσφέρουν μια αλληλοσυμπληρούμενη περιγραφή του φαινομένου NMR.

Σύμφωνα με τη διανυσματική εικόνα, για να υπάρξει συντονισμός το εγκάρσιο μαγνητικό πεδίο \mathbf{B} θα πρέπει να περιστρέφεται γύρω από το \mathbf{B}_0 , όπως και το διάνυσμα $\langle s \rangle$ του μέσου σπιν, δηλαδή αντίθετα προς τη φορά των δεικτών του ρολογιού. Θα είναι επομένως (εξηγήστε)

$$\mathbf{B}(t) = \hat{x}B \cos \omega t - \hat{y}B \sin \omega t,$$

οπότε ο νέος όρος που θα προστεθεί στην αρχική χαμιλτονιανή

$$H_0 = -\boldsymbol{\mu} \cdot \mathbf{B}_0 = -\gamma B_0 s_z = \begin{pmatrix} -\hbar\omega_0/2 & 0 \\ 0 & \hbar\omega_0/2 \end{pmatrix}$$

θα είναι ο

$$\begin{aligned}
V(t) &= -\boldsymbol{\mu} \cdot \mathbf{B}(t) = -\gamma \mathbf{s} \cdot \mathbf{B} = -\gamma B(s_x \cos \omega t - s_y \sin \omega t) \\
&= -\frac{\gamma B \hbar}{2} (\sigma_x \cos \omega t - \sigma_y \sin \omega t) \\
&= -U \left(\begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \cos \omega t - \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix} \sin \omega t \right) \\
&= -U \begin{pmatrix} 0 & \cos \omega t + i \sin \omega t \\ \cos \omega t - i \sin \omega t & 0 \end{pmatrix} = -U \begin{pmatrix} 0 & e^{i\omega t} \\ e^{-i\omega t} & 0 \end{pmatrix},
\end{aligned}$$

όπου U η ποσότητα

$$U = \frac{\gamma B \hbar}{2}.$$

Έτσι, για την ολική χαμιλτονιανή $H = H_0 + V$, θα έχουμε

$$H = \begin{pmatrix} -\hbar\omega_0/2 & -Ue^{i\omega t} \\ -Ue^{-i\omega t} & \hbar\omega_0/2 \end{pmatrix},$$

που έχει ακριβώς τη μορφή της χαμιλτονιανής του προηγούμενου συμπληρώματος

$$H = \begin{pmatrix} E_1 & Ue^{i\omega t} \\ Ue^{-i\omega t} & E_2 \end{pmatrix},$$

με $E_1 = -\hbar\omega_0/2$, $E_2 = \hbar\omega_0/2$ και με το $-U$ στη θέση του U .

Επομένως, εφαρμόζοντας τις προηγούμενες λύσεις, θα έχουμε για την πιθανότητα της μετάβασης $1 \rightarrow 2$ το αποτέλεσμα

$$P_{1 \rightarrow 2}(t) = \frac{\Omega^2}{\omega_R^2} \sin^2 \omega_R t,$$

όπου

$$\Omega = \frac{U}{\hbar} = \frac{\gamma B}{2}, \quad \omega_R = \sqrt{\left(\frac{\omega - \omega_0}{2}\right)^2 + \Omega^2}, \quad \omega_0 = \gamma B_0$$

και με γραφικές παραστάσεις όπως στο σχετικό σχήμα του προηγούμενου συμπληρώματος. Εντελώς ανάλογα είναι και τα φυσικά συμπεράσματα. Όταν η συχνότητα ω του εγκάρσιου μαγνητικού πεδίου $\mathbf{B}(t)$ συμπέσει με την ιδιοσυχνότητα ω_0 της μεταπτωτικής κίνησης του πυρηνικού σπιν γύρω από το σταθερό μαγνητικό πεδίο \mathbf{B}_0 , τότε το πλάτος της πιθανότητας μετάβασης $P_{1 \rightarrow 2}(t)$ γίνεται μέγιστο. Δημιουργείται δηλαδή *συντονισμός* που εκδηλώνεται πολύ καθαρά ως μια απότομη αλλαγή στην ισχύ του σήματος στο τροφοδοτικό του πηνίου που δημιουργεί το μαγνητικό πεδίο $\mathbf{B}(t)$. Σημειώστε επ' ευκαιρία ότι για να δημιουργηθεί ένα στρεφόμενο μαγνητικό πεδίο στο επίπεδο $x-y$ χρειάζονται δύο τέτοια πηνία κάθετα μεταξύ τους και με διαφορά φάσης $\pi/2$. Ο συντονισμός

επιτυγχάνεται όμως και με το ένα πηνίο διότι το μαγνητικό πεδίο που δημιουργείται τότε –που είναι σταθερής διεύθυνσης– μπορεί πάντα να γραφεί ως *επαλληλία δύο αντίθετα στρεφόμενων μαγνητικών πεδίων* εκ των οποίων συντονίζεται με τη μεταπτωτική κίνηση του σπιν μόνο το ένα και επομένως μόνο αυτό μπορεί να προκαλέσει μεταβάσεις συντονισμού ενώ το άλλο αδυνατεί να συντονιστεί, οπότε η επίδρασή του είναι αμελητέα και μπορεί άνετα να αγνοηθεί. Η λύση του ενός πηνίου είναι εκείνη που προτιμάται στην πράξη.

Η προφανής εφαρμογή των παραπάνω είναι βεβαίως ο προσδιορισμός των ιδιοσυχνοτήτων συντονισμού ω_0 διαφόρων πυρήνων για ένα δεδομένο μαγνητικό πεδίο B_0 . Ο προσδιορισμός γίνεται πολύ απλά, μεταβάλλοντας τη συχνότητα ω του ρεύματος του πηνίου μέχρι την τιμή που παρατηρείται μια απότομη μεταβολή στην ισχύ που το τροφοδοτεί. Η τιμή αυτού του ω είναι η ζητούμενη ιδιοσυχνότητα. Με γνωστό το ω_0 και το B_0 , η σχέση $\omega_0 = \gamma B_0$ μας δίνει την τιμή του γυρομαγνητικού λόγου του πυρήνα που είναι ένα σημαντικό πειραματικό δεδομένο το οποίο περιέχει πολύτιμη πληροφορία για τη δομή του πυρήνα και ειδικότερα τους σχετικούς προσανατολισμούς των σπιν των νουκλεονίων του. Έτσι, ο πυρηνικός μαγνητικός συντονισμός –το NMR– έχει εξελιχθεί σε μία από τις αποτελεσματικότερες τεχνικές πειραματικής μελέτης του πυρήνα.

Ακόμα πιο σημαντικές είναι οι εφαρμογές του NMR στη χημεία και ειδικότερα στην οργανική ή τη βιολογική χημεία. Η βασική ιδέα είναι πολύ απλή. Ας πούμε ότι επιλέγουμε το πρωτόνιο ως τον «συντονιζόμενο» πυρήνα. Δουλεύουμε δηλαδή σε εκείνη την περιοχή συχνοτήτων ω στην οποία βρίσκεται η συχνότητα NMR του πρωτονίου και η οποία κείται αρκετά ψηλότερα από τις αντίστοιχες συχνότητες NMR βαρύτερων πυρήνων –π.χ., του οξυγόνου– λόγω της γνωστής αντίστροφης εξάρτησης της μαγνητικής ροπής από τη μάζα του σωματιδίου-φορέα. Όμως –και εδώ είναι το κείμενο σημείο– το κάθε πρωτόνιο μιας πολύπλοκης, ας πούμε οργανικής, ένωσης συντονίζεται σε μια ελαφρώς διαφορετική ιδιοσυχνότητα από κάποιο άλλο, διότι εκτός από το εξωτερικό μαγνητικό πεδίο B_0 εκτίθεται και στην επίδραση ενός *τοπικού μαγνητικού πεδίου* που οφείλεται στα περιφερόμενα ηλεκτρόνια και στα ηλεκτρονιακά σπιν του ατόμου στο οποίο ανήκει ο συγκεκριμένος πυρήνας υδρογόνου, δηλαδή το συγκεκριμένο πρωτόνιο. Αυτή η αλλαγή του B_0 σε $B'_0 = B_0 + B_{\text{local}}$ μεταβάλλει τη συχνότητα συντονισμού από $\omega_0 = \gamma B_0$ σε $\omega'_0 = \gamma B'_0$ και η μεταβολή αυτή

$$\Delta\omega_0 = \omega'_0 - \omega_0$$

είναι γνωστή ως *χημική μετατόπιση* για προφανείς λόγους: καθορίζεται από το εκάστοτε ηλεκτρονιακό περιβάλλον του πρωτονίου, δηλαδή από το εκάστοτε χημικό του περιβάλλον. Αν δηλαδή ανήκει στο ένα ή στο άλλο μόριο ή λειτουργική ομάδα ενός μεγαλύτερου μορίου. Κατόπιν όλων αυτών η ιδέα της εφαρμογής του NMR στη χημεία είναι ιδιαίτερα απλή. Αν γνωρίζουμε –από προηγούμενες σχετικές μετρήσεις– τις συχνότητες συντονισμού του πρωτονίου ως στοιχείου μιας μεγάλης ποικιλίας απλών χημικών ενώσεων ή λειτουργικών ομάδων μεγαλύτερων μοριακών συγκροτημάτων, τότε όταν διαπιστώνεται η ύπαρξη –στο φάσμα NMR μιας ουσίας– κάποιων από αυτές τις συχνότητες, υποχρεούμαστε να συμπεράνουμε και την ύπαρξη των αντίστοιχων απλών ενώσεων ή λειτουργικών ομάδων στο εξεταζόμενο δείγμα. Ακόμα πιο ενδιαφέρουσα –αλλά πιο περίπλοκη για να μπορέσουμε να την αναλύσουμε εδώ– είναι

η εφαρμογή του NMR στην ιατρική. Η γνωστή *μαγνητική τομογραφία*. Η βασική έννοια εδώ είναι εκείνη της τομογραφίας. Τοποθετούμε το «δείγμα» –τον εξεταζόμενο άνθρωπο στην περίπτωση μας– σε ένα χωρικά μεταβαλλόμενο μαγνητικό πεδίο (συνήθως σε ένα πεδίο με *σταθερή βαθμίδα*) ώστε οι συχνότητες συντονισμού των πρωτονίων να είναι διαφορετικές από τομή σε τομή του εξεταζόμενου ιστού και να πάρουμε έτσι μια πλήρη χωρική εικόνα του τι συμβαίνει με το χημικό και φυσικό περιβάλλον των πρωτονίων, και ιδίως των πρωτονίων του νερού που είναι και το κύριο συστατικό του ιστού. Το ενδιαφέρον από ιατρικής πλευράς είναι ότι η συμπεριφορά των περιστρεφόμενων πυρηνικών σπιν επηρεάζεται όχι μόνο από το άμεσο ηλεκτρονιακό τους περιβάλλον, αλλά και από τις αλληλεπιδράσεις τους με τα περιστρεφόμενα σπιν των γειτονικών πυρήνων. Και οι αλληλεπιδράσεις αυτές επηρεάζονται άμεσα από την κατάσταση του ιστού στη συγκεκριμένη τομή. Έτσι, μια μαγνητική τομογραφία –κατάλληλα εικονοποιημένη– μπορεί να αποκαλύψει (και να *εντοπίσει*) ακόμα και απειροελάχιστες ιστολογικές αλλοιώσεις για περαιτέρω ιατρική αξιολόγηση.

- γ) Οι μεταβάσεις NMR προσφέρονται όμως και ως μια εξαιρετική ευκαιρία για να διερευνηθούν ποσοτικά οι προϋποθέσεις ισχύος του κανόνα του Fermi. Το γεγονός βέβαια ότι αυτό το ενδεχόμενο δεν συζητιέται καν στη βιβλιογραφία –κακώς κατά τη γνώμη μου, διότι αποτελεί ένα εξαιρετικό σχετικό παράδειγμα– σημαίνει ότι η ανισότητα $|U_{\hbar}| < \Delta E$ (που απαιτείται για να ισχύει ο κανόνας του Fermi) όχι μόνο δεν ικανοποιείται εδώ, αλλά ότι βρισκόμαστε και στο ακριβώς αντίθετο άκρο: Είναι δηλαδή $|U_{\hbar}| \gg \Delta E$ και επομένως θα ισχύει το «καθεστώς των ταλαντώσεων Rabi», όπως το εφαρμόσαμε προηγουμένως. Είναι σημαντικό να καταλάβουμε ποιοτικά γιατί συμβαίνει αυτό. Ο καθοριστικός παράγοντας είναι η πολύ μικρή τιμή του ΔE , άμεση συνέπεια της μικρής ενεργειακής διαφοράς των σταθμών Zeeman –της τάξεως του 10^{-6} eV όπως θα δούμε σε λίγο– και του κυβικού νόμου των αυθόρμητων αποδιεγέρσεων λόγω του οποίου το φυσικό πλάτος ΔE της πάνω στάθμης Zeeman μειώνεται έναντι εκείνου μιας τυπικής ατομικής στάθμης κατά έναν παράγοντα $(10^6)^3 = 10^{18}$. Θα είναι δηλαδή

$$(\Delta E)_{\text{Zeeman}} \simeq (\Delta E)_{\text{at}} \times 10^{-18} \simeq 10^{-8} \text{ eV} \times 10^{-18} \simeq 10^{-26} \text{ eV},$$

απ' όπου εύλογα συμπεραίνει κανείς ότι πρόκειται πλέον για μια τόσο στενή γραμμή, ώστε το εξωτερικό πεδίο θα πρέπει να είναι φανταστικά ασθενές για να είναι δυνατόν να ισχύσει η συνθήκη εφαρμογής του κανόνα του Fermi $|U_{\hbar}| < \Delta E$. Στην πραγματικότητα τα πράγματα είναι ακόμα χειρότερα για τον κανόνα του Fermi. Διότι το παραπάνω «πλάτος γραμμής» ΔE δεν είναι 10^{-26} eV, αλλά 10^{-36} eV! Και ο λόγος αξίζει να αναφερθεί, γιατί έχει μια γενικότερη σημασία. Οι μεταβάσεις μεταξύ των επιπέδων Zeeman της ίδιας αρχικής στάθμης δεν μπορούν να λάβουν χώρα με τον ηλεκτροδιπολικό μηχανισμό διότι –π.χ., για τις ομάδες σταθμών Zeeman ενός ατόμου– αυτό θα παραβίαζε τον κανόνα επιλογής $\Delta \ell = 1$. Ενώ είναι επίσης προφανές ότι μπορούν να συμβούν μέσω της αλληλεπίδρασης του μαγνητικού πεδίου του ΗΜ κύματος με τη μαγνητική ροπή του συστήματος (ατόμου ή πυρήνα) απ' όπου και η ονομασία τους ως *μαγνητοδιπολικές μεταβάσεις*. Όσο για τις αυθόρμητες μεταβάσεις –οι οποίες και καθορίζουν τα πλάτη ΔE των σχετικών γραμμών– αυτές διέπονται από τον ίδιο ακριβώς νόμο όπως και οι αντίστοιχες ηλεκτροδιπολικές μεταβάσεις με την

εύλογη αντικατάσταση του στοιχείου μήτρας $d_{\bar{n}}$ με το αντίστοιχό του, $\mu_{\bar{n}}$, για τη μαγνητική ροπή μ . Έτσι, η σχετική πιθανότητα ηλεκτροδιπολικών και μαγνητοδιπολικών μεταβάσεων θα καθορίζεται από το σχετικό μέγεθος των ηλεκτροδιπολικών και μαγνητοδιπολικών ροπών, που είναι χονδρικά

$$d \simeq ea_0 \simeq 1 \text{ A.U.}, \quad \mu_{\text{ατόμου}} \simeq \mu_B = \frac{e\hbar}{2m_e c} \simeq c^{-1} = \alpha = \frac{1}{137} \text{ A.U.},$$

ενώ για τον πυρήνα θα έχουμε

$$\mu_{\text{πυρήνα}} \simeq \mu_N = \frac{e\hbar}{2m_p c} \simeq 10^{-3} \mu_{\text{ατόμου}} \simeq 10^{-5} \text{ A.U.} \simeq 10^{-5} d.$$

Οι πυρηνικές μαγνητικές ροπές είναι λοιπόν κατά πέντε τάξεις μεγέθους μικρότερες από τις ατομικές ηλεκτρικές διπολικές ροπές και επομένως –λόγω της τετραγωνικής εξάρτησης του Γ_{sp} από το d ή το μ – ο σχετικός ρυθμός μετάβασης μεταξύ πυρηνικών σταθμών Zeeman θα μειωθεί περαιτέρω κατά έναν παράγοντα της τάξεως του 10^{10} ! Τα πλάτη γραμμής ΔE των διεγερμένων πυρηνικών σταθμών Zeeman θα είναι λοιπόν μειωμένα έναντι των αντίστοιχων ατομικών κατά έναν παράγοντα $(10^6)^3$ –λόγω μειωμένης κατά ένα εκατομμύριο φορές ενεργειακής διαφοράς μεταξύ των σταθμών– και κατά ένα παράγοντα $(10^5)^2$, λόγω μείωσης κατά 10^5 των ροπών που είναι υπεύθυνες για τη μετάβαση (πυρηνικές μαγνητικές ροπές έναντι ατομικών ηλεκτροδιπολικών ροπών). Έτσι, θα είναι τελικά

$$(\Delta E)_{\text{Zeeman πυρήνα}} \simeq (\Delta E)_{\text{ατ}} \times 10^{-18} \times 10^{-10} \simeq 10^{-8} \text{ eV} \times 10^{-28} \simeq 10^{-36} \text{ eV},$$

απ' όπου είναι πια τελείως φανερό ότι οι σχετικές «γραμμές» είναι κυριολεκτικά γραμμές, με πλάτος που μπορεί άνετα να θεωρηθεί μηδενικό.

Για τον αναγνώστη που θα επιθυμούσε παρ' όλα αυτά να συγκρίνει το παραπάνω ΔE με το στοιχείο μήτρας^(*)

$$|U_{\bar{n}}| = U = \frac{\gamma B \hbar}{2} \simeq \mu_N \cdot B$$

σημειώνουμε ότι το B είναι γύρω στις 10^3 έως 10^4 φορές μικρότερο του B_0 , που είναι με τη σειρά του της τάξεως του 10^5 gauss. Έτσι, με

$$\mu_N \simeq \mu_B / 1000 \simeq (10^{-8} \text{ eV/gauss}) / 1000 \simeq 10^{-11} \text{ eV/gauss}$$

και $B \simeq B_0 / 10^3 \simeq 10^2$ gauss, το στοιχείο μήτρας $|U_{\bar{n}}| = U$ θα είναι

$$U \simeq (10^{-11} \text{ eV/gauss}) \times 10^2 \text{ gauss} \simeq 10^{-9} \text{ eV},$$

(*) Θεωρούμε προφανές, βεβαίως, ότι όταν ένας τελεστής έχει ήδη γραφεί υπό μορφή μήτρας, τα στοιχεία μήτρας του θα είναι εκείνα που αναγράφονται στις σχετικές θέσεις της αντίστοιχης μήτρας. Παραδείγματος χάριν, εδώ όπου ο τελεστής αλληλεπίδρασης με το εγκάρσιο μαγνητικό πεδίο $\mathbf{B}(t)$ έχει ήδη γραφεί ως $V(t) = \begin{pmatrix} -\hbar\omega_0/2 & -Ue^{i\omega t} \\ -Ue^{i\omega t} & \hbar\omega_0/2 \end{pmatrix}$ –και οι καταστάσεις «α» και «β» της μετάβασης έχουν δηλωθεί τώρα ως 1 και 2– είναι φανερό ότι θα είναι

$$|U_{\bar{n}}| = |V_{12}| = |V_{21}| = |-Ue^{\pm i\omega t}| = U.$$

δηλαδή κατά *είκοσι επτά μεγέθους* (!) μικρότερο από το ΔE ! Και ένα ερώτημα για σας: Γιατί το B πρέπει να επιλεγεί μικρότερο –και μάλιστα *αρκετά μικρότερο*– από το B_0 ; Τι σχέση έχει αυτό με τη *διακριτική ικανότητα* της συσκευής NMR; Δηλαδή την ακρίβεια με την οποία μπορεί να προσδιορίσει τις συχνότητες συντονισμού διαφόρων πυρήνων;