

BÖLÜM 36

NÜKLEER MANYETİK REZONANS

IR spektroskopisi, ışık salan elektrik alanının sebep olduğu geçişlerin en basit örneğini temsil ederken, NMR da osilasyon yapan manyetik alanın sebep olduğu geçişlerin en basit örneğidir. Madde-manyetik alan etkileşimlerinin kuvveti, elektrik alan etkileşimlerinden iki kat daha küçük olduğundan NMR, moleküler yapı ve özelliklerin çok daha hassas bir probudur. NMR spin Hamilton operatörleri ve dalga fonksiyonları, özellikle basittir ve çok daha az matematik kullanarak pek çok temel ilkeyi (artırma ve azaltma operatörlerini, enerji seviyelerini, geçiş olasılıklarını, vb.) açıklamamızda bize yol gösterir. İlkeler ve işlemler, elektronik, titreşim, dönme gibi spektroskopinin diğer alanlarına da uygulanır ancak, bu gibi durumlarda daha çok matematiksel işlem vardır.

Statik Bir Manyetik Alanda Çekirdek Spinleri

Statik bir manyetik alanda bir izole spin için enerjiye olan katkı aşağıda verilmiştir:

B_0

Burada γ , jiromanyetik oran adını alır. Manyetik alan yönündeki bir noktada z-ekseni seçilirse,

$$\tilde{H}_0 = -\tilde{m}_z B_0 = -\gamma \tilde{I}_z B_0 \quad \text{olur.}$$

Çekirdek spini olarak kabul edilirse (proton için) bu Hamilton enerji seviyeleriyle kolayca çalışabiliriz.

$$E_{\pm} = \pm \frac{1}{2} \gamma \hbar B_0 \equiv \pm \frac{1}{2} \hbar \omega_0$$

Burada $\omega_0 = \gamma B_0$, çekirdek Larmor frekansı (rad/s) olarak adlandırılır. Çekirdekler, kimyada asla izole edilemezler. Etrafı daima elektronlarla çevrilidir. H atomundan öğrendiğimiz kadarıyla çekirdeğe yakın elektronlar, dış kabuk elektronlarını, çekirdek tarafından üretilen çıplak elektrik alandan korur. Benzer şekilde elektronlar da, laboratuvar ortamında uygulanan çıplak elektrik alandan çekirdeği korur. Daha da özelleştirirsek, elektron hareketi, B_0 ' a zıt bir B' alanı oluşturur ve kuvvet bakımından σB_0 ' a (σ , bir sabit) eşittir. Böylece çekirdekteki etkin alan, $B = (1 - \sigma) B_0$ ile verilir.

σ , kimyasal olarak farklı çekirdek spinlerinin

her biri için farklıdır. Bu, meşhur *kimyasal kayma* kavramı olup NMR spektrumlarında kimyasal çevresi farklı bölgelere karşılık gelen çizgilerin ayrılmasını sağlar. Hamilton buna göre düzenlenirse

$$\hat{H}_0 = -\hat{m}_z B_0 (1 - \sigma) = -\gamma \hat{I}_z B_0 (1 - \sigma) \text{ olur.}$$

Böylece B_0 şiddetinde bir manyetik alan görmek yerine, bir moleküldeki bir proton, $(1 - \sigma)B_0$ şiddetindeki manyetik alanı ve ilgili

Hamiltoniyeni görecektir. Spin hâl enerjileri aşağıdaki gibi olacaktır:

$$E_{\pm} = \pm \frac{1}{2} \gamma \hbar B_0 (1 - \sigma) \equiv \pm \frac{1}{2} \hbar \omega_0 (1 - \sigma)$$

Bu, yukarıdaki şekilde gösterilmiştir. Hamiltoniyen'in işareti, α hâlin (B_0 'a paralel spin) enerjisi, β hâlin (B_0 'a antiparalel spin) enerjisinden küçük olacak şekilde seçilir.

Şimdi basit bir NMR deneyinde statik alana dik salınım yapan bir manyetik alana sahip bu sistemi inceleyelim. Kuralına uygun olarak, bu alanı x-ekseni boyunca alalım:

$$\hat{H}_1(t) = -\hat{\mathbf{m}} \cdot \mathbf{B}_1(t) = -\gamma \hat{\mathbf{I}} \cdot \mathbf{B}_1(t) = -\gamma \hat{I}_x B_x \cos(\omega t)$$

Salınan bir alanda spinin spektrumunu tanımlamak için Fermi'nin Altın Kuralı'nı kullanırız. Seçim kuralı:

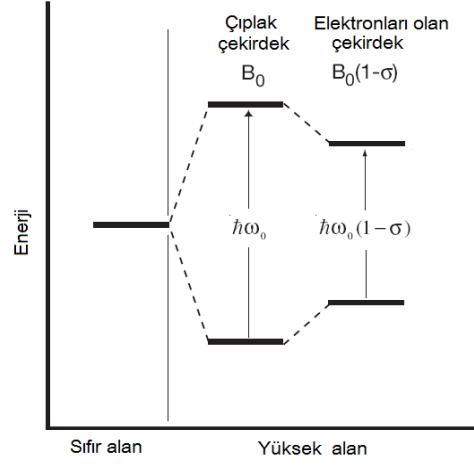
$$|V_{fi}|^2 = \left| \int \phi_f^* \hat{\mathbf{m}} \cdot \mathbf{B}_1 \phi_i d\tau \right|^2 = \left| \gamma B_x \cdot \int \phi_f^* \hat{I}_x \phi_i d\tau \right|^2$$

$\hat{I}_x$ ' in, açısal momentum için artırma ve azaltma operatörleri cinsinden yazılabildiğini hatırlayalım:

$$\hat{I}_x \propto (\hat{I}_+ + \hat{I}_-)$$

$$|V_{fi}|^2 \propto \left| \gamma B_x \cdot \int \phi_f^* (\hat{I}_+ + \hat{I}_-) \phi_i d\tau \right|^2$$

İntegralin, ilk ve son spin hâlleri, ± 1 açısal momentum kuantum (yani $\Delta M = \pm 1$) kadar farklıysa ancak sıfırdan farklı olduğu kolayca görülür. Çünkü operatör, $\hat{I}_x$ ' nin özdeğerini artırmalı veya azaltmalıdır. Böylece mümkün olan iki geçiş söz konusudur: $\alpha \rightarrow \beta$ ve $\beta \rightarrow \alpha$. Ayrıca Enerjinin Korunumu Kanunu, bu geçişlerin sadece fotonun enerjisi, iki hâl



arasındaki enerji farkına karşılık geldiğinde olabileceğini söyler. Sonuçta, perdelenmiş tekli spin spektrumunu hemen çizebiliriz:



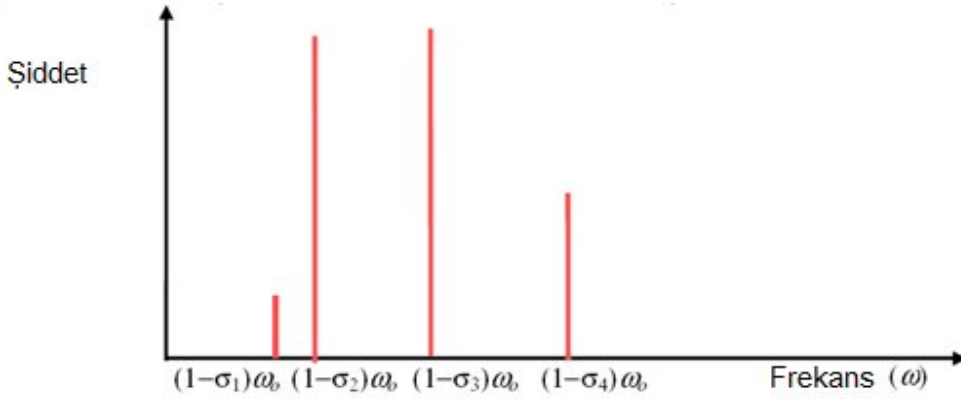
Belki de bu şok edici sonuç hiçbir şeydir: burada sadece bir geçiş vardır ve spektrumun, o geçişe ait frekansı içerdiğini tahmin edebiliriz. Ancak, bu sonuçla ilgili iki genel yargıya ulaşırız. Birincisi, osilasyon yapan bir alanı, statik alana paralel uygulamayı seçtiysek herhangi bir geçiş oluşturamayız. x -ekseninde osilasyon yapan alanı, artırma ve azaltma operatörlerine ayırdığımızdan sadece spin hâli değiştirdik. Alan z -ekseninde osilasyon yaparsa o zaman aşağıdaki ifade elde edilir:

$$|V_{fi}|^2 \propto \left| \gamma B_x \cdot \int \phi_f^* \hat{I}_z \phi_i d\tau \right|^2$$

Bu ifade, sadece önemsiz $\alpha \rightarrow \alpha$ ve $\beta \rightarrow \beta$ geçişleri için sıfırdan farklıdır. İkincisi, spin $\frac{1}{2}$ 'den büyükse (örneğin, $3/2$ 'lik spine sahip çekirdek) o zaman yukarıdaki seçim kuralı,

kesinlikle aynıdır. Böylece, $-\frac{3}{2} \leftrightarrow -\frac{1}{2}, -\frac{1}{2} \leftrightarrow +\frac{1}{2}$ ve $+\frac{1}{2} \leftrightarrow +\frac{3}{2}$ geçişleri izinli olup bütün bu geçişler, aynı frekansta gerçekleşir. Yani, $-\frac{3}{2} \leftrightarrow +\frac{1}{2}$ veya $-\frac{1}{2} \leftrightarrow +\frac{3}{2}$ gibi $3/2$ 'lik spin geçişleri tam olarak yasaklanmıştır.

Yukarıda belirttiğimiz gibi çevresine bağlı olarak farklı protonlar farklı şekilde perdelenir ve sonuç spektrumun görüntüsü aşağıdaki gibi görünür:



Yukarıdaki geçiş momenti, kimyasal çevreden bağımsızdır: Geçiş momenti, bir molekülün perdeleme veya diğer başka özelliğine bağlı değildir. Böylece NMR pikinin altındaki alan, tam olarak o frekansta geçiş yapan spin sayısı ile orantılıdır. Bu durum, her osilatörün şiddetinin osilatörün karakterine, başlangıç hâline, v.b. bağlı olduğu IR spektroskopisindekinin tersidir.

İki spin – J eşleşmesi

Artık iki izole spinle ilgilenmiyoruz. Bir dış alanda farklı kimyasal kaymaları ($\sigma_1 \neq \sigma_2$) olan iki eşleşmemiş spin için Hamiltonyeni aşağıdaki biçimde elde ederiz:

$$\hat{H}_0 = -\gamma \hat{I}_{1z} B_0 (1 - \sigma_1) - \gamma \hat{I}_{2z} B_0 (1 - \sigma_2)$$

Bu Hamiltonyen ayrılabilir olduğundan hemen enerjileri hesaplarız:

$$E_{\downarrow\downarrow} = E_{1\downarrow} + E_{2\downarrow} = +\frac{\omega_o}{2} [(1 - \sigma_1) + (1 - \sigma_2)]$$

$$E_{\downarrow\uparrow} = E_{1\downarrow} + E_{2\uparrow} = +\frac{\omega_o}{2} [(1 - \sigma_1) - (1 - \sigma_2)]$$

$$E_{\uparrow\downarrow} = E_{1\uparrow} + E_{2\downarrow} = -\frac{\omega_o}{2} [(1 - \sigma_1) - (1 - \sigma_2)]$$

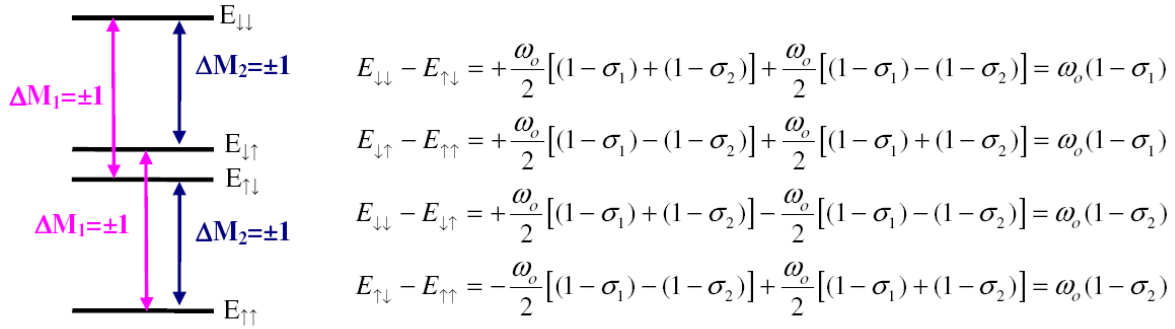
$$E_{\uparrow\uparrow} = E_{1\uparrow} + E_{2\uparrow} = -\frac{\omega_o}{2} [(1 - \sigma_1) + (1 - \sigma_2)]$$

Burada basitleştirme yapmak için $E_{\downarrow\uparrow} > E_{\uparrow\downarrow}$ olacak şekilde $\sigma_1 < \sigma_2$ olduğunu kabul ettik. Seçimlilik kuralı, tek spin için olan aynı formdadır, fakat I_x , spin 1 ve spin 2 için I_x toplamına ayrılır:

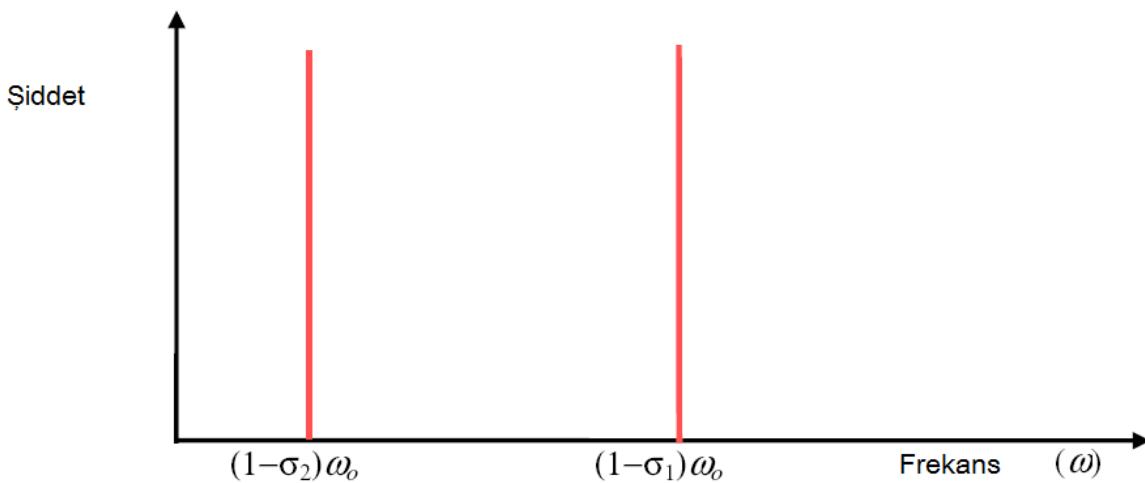
$$\begin{aligned} |V_{fi}|^2 &= \left| \gamma B_x \cdot \int \phi_f^* \hat{I}_x \phi_i d\tau \right|^2 = \left| \gamma B_x \cdot \int \phi_f^* (\hat{I}_{1x} + \hat{I}_{2x}) \phi_i d\tau \right|^2 \\ &\propto \left| \int \phi_f^* (\hat{I}_{1+} + \hat{I}_{1-} + \hat{I}_{2+} + \hat{I}_{2-}) \phi_i d\tau \right|^2 \end{aligned}$$

Kalan integral, sadece $\Delta M_1 = \pm 1$ veya $\Delta M_2 = \pm 1$ ise sıfırdan farklıdır. Çünkü operatörler, spin 1 veya spin 2' nin (her ikisini de değil) spin hâllerini artırmalı **veya** azaltmalıdır. Her iki spini değiştirmek isteseydik, spin 1'i artırırken spin 2' yi azaltan $\hat{I}_{1+}\hat{I}_{2-}$ gibi bir operatöre ihtiyaç duyardık. Bu çapraz terimlerin hiçbirine sahip olmadığımızdan, izin verilen bir geçişte sadece bir veya diğer spinin döndüğünü, ayrıca aynı anda herhangi iki spin geçişinin yasak olduğunu düşünelim.

Eşleşmemiş iki spin için bu sonuçları birleştirdiğimizde soldaki şekli elde ederiz. $\uparrow\downarrow \leftrightarrow \downarrow\downarrow$ ve $\downarrow\uparrow \leftrightarrow \uparrow\downarrow$ geçişlerinin, her iki spinin eş zamanlı olarak çevrilmesi gerektiğinden yasaklanmış geçişler olduğunu belirtelim. İzi verilen geçişler için enerjileri kolayca yazabiliriz:



Yukarıda tahmin edildiği gibi her biri izole geçişe karşılık gelen sadece iki geçiş enerjisi vardır:



Burada, her çizgiye karşılık gelen iki dejenere geçiş bulunduğunu belirtelim.

Şimdi, iki spini basit bir yolla birbiriyle eşleştirmeye çalışalım. Spinlerin $\mathcal{J}$ -eşleşmesini

biliyoruz: $\frac{J}{\hbar^2} \hat{I}_{1z} \hat{I}_{2z}$. Burada; J enerji biriminde olacak şekilde $\hbar$ faktörü yer alır. Böylece Hamiltonyenin aşağıdaki biçimde olduğu farzedilir:

$$\hat{H}_0 = -\gamma \hat{I}_{1z} B_0 (1 - \sigma_1) - \gamma \hat{I}_{2z} B_0 (1 - \sigma_2) + \frac{J}{\hbar^2} \hat{I}_{1z} \hat{I}_{2z}$$

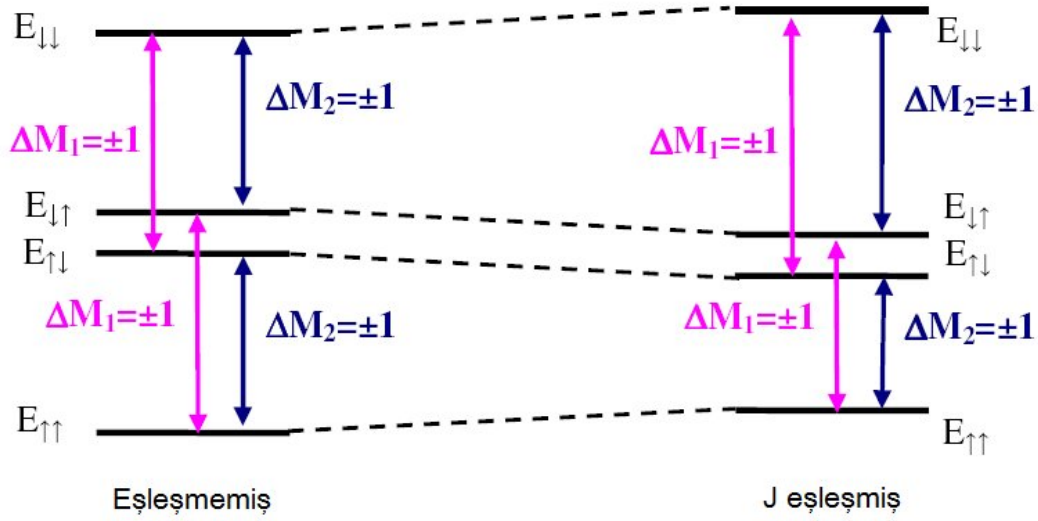
$\hat{I}_{1z}$ ve $\hat{I}_{2z}$ özdeğerleri bildiğimizden bu yeni Hamiltonyenin özdeğerlerini oldukça kolay hesaplayabiliriz. Örneğin; $\downarrow\downarrow$ hâli için:

$$\begin{aligned} \hat{H}_0 \phi_{\downarrow\downarrow} &= \left(-\gamma \hat{I}_{1z} B_0 (1 - \sigma_1) - \gamma \hat{I}_{2z} B_0 (1 - \sigma_2) + \frac{J}{\hbar^2} \hat{I}_{1z} \hat{I}_{2z} \right) \phi_{\downarrow\downarrow} \\ &= \left(E_{1\downarrow} + E_{2\downarrow} + \frac{J}{\hbar^2} \left(\frac{-\hbar}{2} \right) \left(\frac{-\hbar}{2} \right) \right) \phi_{\downarrow\downarrow} \\ &= \left(E_{1\downarrow} + E_{2\downarrow} + \frac{J}{4} \right) \phi_{\downarrow\downarrow} \end{aligned}$$

Diğer hâller için benzer matematiksel işlemler:

$$\begin{aligned} \hat{H}_0 \phi_{\uparrow\downarrow} &= \left(E_{1\uparrow} + E_{2\downarrow} + \frac{J}{\hbar^2} \left(\frac{\hbar}{2} \right) \left(\frac{-\hbar}{2} \right) \right) \phi_{\uparrow\downarrow} = \left(E_{1\uparrow} + E_{1\downarrow} - \frac{J}{4} \right) \phi_{\uparrow\downarrow} \\ \hat{H}_0 \phi_{\downarrow\uparrow} &= \left(E_{1\downarrow} + E_{2\uparrow} + \frac{J}{\hbar^2} \left(\frac{-\hbar}{2} \right) \left(\frac{\hbar}{2} \right) \right) \phi_{\downarrow\uparrow} = \left(E_{1\downarrow} + E_{2\uparrow} - \frac{J}{4} \right) \phi_{\downarrow\uparrow} \\ \hat{H}_0 \phi_{\uparrow\uparrow} &= \left(E_{1\uparrow} + E_{2\uparrow} + \frac{J}{\hbar^2} \left(\frac{\hbar}{2} \right) \left(\frac{\hbar}{2} \right) \right) \phi_{\uparrow\uparrow} = \left(E_{1\uparrow} + E_{1\downarrow} + \frac{J}{4} \right) \phi_{\uparrow\uparrow} \end{aligned}$$

Böylece eşleşme varlığında enerji diyagramları değişir:



Daha önce belirttiğimiz gibi spinleri paralel hâller enerjiyi yukarıya, spinleri antiparalel olan hâller ise enerjiyi aşağıya kaydırır ve görsel etki için kaymanın boyutunu abartırız. Hâller değişmedikçe seçimlilik kurallarının değişmediğini belirtelim. Eşleşmeye bağlı olarak sadece enerjiler farklıdır. İzin verilen geçişlerin enerjileri:

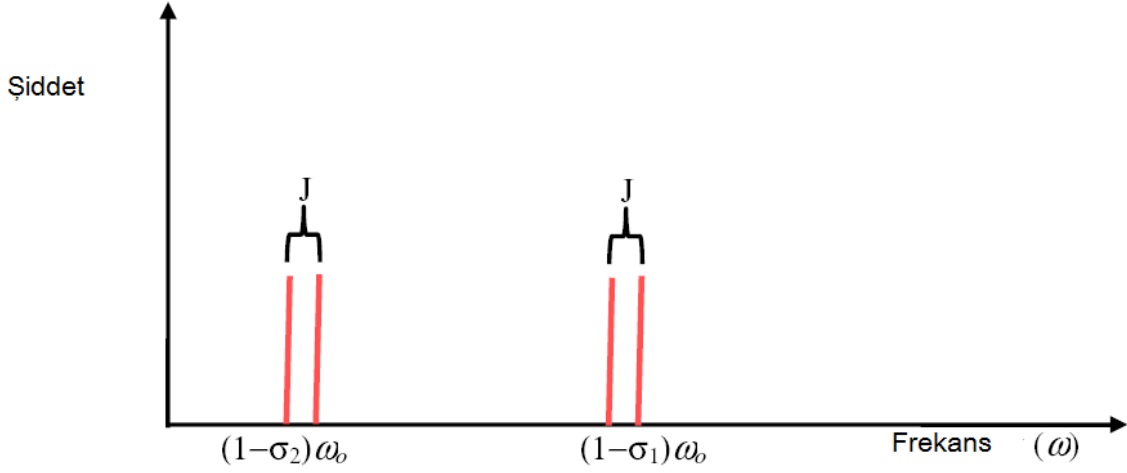
$$E_{\downarrow\downarrow} - E_{\uparrow\downarrow} = +\frac{\omega_o}{2} \left[(1 - \sigma_1) + (1 - \sigma_2) + \frac{J}{4} \right] - \frac{\omega_o}{2} \left[-(1 - \sigma_1) + (1 - \sigma_2) - \frac{J}{4} \right] = \omega_o(1 - \sigma_1) + \frac{J}{2}$$

$$E_{\downarrow\uparrow} - E_{\uparrow\uparrow} = +\frac{\omega_o}{2} \left[(1 - \sigma_1) - (1 - \sigma_2) - \frac{J}{4} \right] - \frac{\omega_o}{2} \left[-(1 - \sigma_1) - (1 - \sigma_2) + \frac{J}{4} \right] = \omega_o(1 - \sigma_1) - \frac{J}{2}$$

$$E_{\downarrow\downarrow} - E_{\downarrow\uparrow} = +\frac{\omega_o}{2} \left[(1 - \sigma_1) + (1 - \sigma_2) + \frac{J}{4} \right] - \frac{\omega_o}{2} \left[(1 - \sigma_1) - (1 - \sigma_2) - \frac{J}{4} \right] = \omega_o(1 - \sigma_2) + \frac{J}{2}$$

$$E_{\uparrow\downarrow} - E_{\uparrow\uparrow} = \frac{\omega_o}{2} \left[-(1 - \sigma_1) + (1 - \sigma_2) - \frac{J}{4} \right] - \frac{\omega_o}{2} \left[-(1 - \sigma_1) - (1 - \sigma_2) + \frac{J}{4} \right] = \omega_o(1 - \sigma_2) - \frac{J}{2}$$

Böylece, eşleşme yokken iki çift dejenere geçişe sahip iken eşleşme varlığında dört farklı geçişe sahibiz:



Burada; J 'nin farklı protonlar arasındaki σ kimyasal perdelemedeki farktan tipik olarak daha küçük olduğu fiziksel gerçeğini belirtelim. Böylece NMR piklerinin yarılmalarının, çekirdek spinleri arasındaki eşleşmeden kaynaklandığını görürüz. Bu eşleşme, elektron-1.çekirdek, delokalize elektronların üzerine itilmesi ve sırayla 2.çekirdek üzerine itilmesiyle gerçekleşir. Bu eşleşmeler rutin olarak Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisi (YFT) veya Hartree-Fock (HF) ile yapılırken, hangi protonun eşleştiği ve ne ölçüde bir eşleşme ön görülüyor sorularına cevap bulmak için ampirik kuralların kullanılması daha genel bir uygulamadır. Ayrıca şunu da belirtmeliyiz: J yarılmalarının büyüklüğü manyetik alan şiddetinden bağımsızdır. Sırası gelmişken Larmor frekansı da artan B_0 ile artar. Yeterince güçlü bir mıknatısla σ_1 'e yakın perdelenen pikler, σ_2 ile perdelenen piklerden oldukça uzak olacaktır.

Spin Dinamiği ve Pals NMR

NMR'ın en çekici yönlerinden biri, hangi özelliklerle ilgilenmeyi istiyorsak gerçekten onunla çalışabilmemizdir. Özellikle, bir dış manyetik alanda spin dinamiğinin profilini çıkarabiliriz. Bu bize, bir NMR spektrumu aldığımızda ne yapıyoruz sorusuna nitel bir cevap verir ayrıca modern pals NMR deneylerinin temeli olarak yol gösterir. İki spin hâlinin doğrusal kombinasyonu şeklinde yazılan keyfi seçilmiş bir başlangıç hâli düşünelim:

$$\psi(t) = c_\alpha(t)\psi_\alpha + c_\beta(t)\psi_\beta$$

Burada; hâl-zaman ilişkisinin, katsayıların zamana bağıllığından kaynaklandığını söyleyelim. Bunu, matris mekaniğinde aşağıdaki gibi yazabiliriz:

$$\vec{\psi}(t) = \begin{pmatrix} c_{\alpha}(t) \\ c_{\beta}(t) \end{pmatrix}$$

Ayrıca, zamana bağlı Schrödinger Denklemini de Matris Mekaniğinde yazabiliriz:

$$i\hbar \dot{\psi}(t) = \hat{H}\psi(t) \Rightarrow i\hbar \begin{pmatrix} \dot{c}_{\alpha}(t) \\ \dot{c}_{\beta}(t) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} H_{\alpha\alpha} & H_{\alpha\beta} \\ H_{\beta\alpha} & H_{\beta\beta} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_{\alpha}(t) \\ c_{\beta}(t) \end{pmatrix}$$

Şimdi statik bir alanda spin için Hamiltonyeni biliyoruz:

$$\hat{H} = -\omega_0 (1 - \sigma) \hat{I}_z \equiv -\tilde{\omega}_0 \hat{I}_z \Rightarrow \mathbf{H} = -\tilde{\omega}_0 \mathbf{I}_z = \begin{pmatrix} \frac{-\hbar\tilde{\omega}_0}{2} & 0 \\ 0 & \frac{\hbar\tilde{\omega}_0}{2} \end{pmatrix}$$

Böylece zamana bağlı Schrödinger Denklemini aşağıdaki şekilde yazılır:

$$i\hbar \begin{pmatrix} \dot{c}_{\alpha}(t) \\ \dot{c}_{\beta}(t) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \frac{-\hbar\tilde{\omega}_0}{2} & 0 \\ 0 & \frac{\hbar\tilde{\omega}_0}{2} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_{\alpha}(t) \\ c_{\beta}(t) \end{pmatrix}$$

Bu denklem, katsayılar bakımından bağımsız iki diferansiyel eşitliğe indirgenir:

$$i\hbar \dot{c}_{\alpha}(t) = \frac{-\hbar\tilde{\omega}_0}{2} c_{\alpha}(t) \quad i\hbar \dot{c}_{\beta}(t) = \frac{+\hbar\tilde{\omega}_0}{2} c_{\beta}(t)$$

Bu eşitlikler kolayca integrasyona tâbi tutularak aşağıdaki sonuçlar elde edilir:

$$c_{\alpha}(t) = e^{\frac{+i\tilde{\omega}_0 t}{2}} c_{\alpha}(0) \quad c_{\beta}(t) = e^{\frac{-i\tilde{\omega}_0 t}{2}} c_{\beta}(0)$$

Burada kolaylık olsun diye $c_{\alpha}(0), c_{\beta}(0)$ ilk değerlerin, gerçek olduğunu varsaydık. Böylece her katsayının büyüklüğü zamana göre sabittir; sadece her katsayı için faz faktörüne ihtiyacımız vardır. Ancak bu katsayılar, statik bir manyetik alanda keyfî seçilen bir spin hâlinin zamanla değişimini bütünüyle tanımlar.

Şimdi de zamana bağlı dalga fonksiyonunun katsayıları içim çözüm bulalım. Gelin bir sistemin bazı ilginç özelliklerini inceleyelim. Önce spinin z - bileşenini hesaplayalım:

$$\langle \hat{I}_z \rangle(t) = \begin{pmatrix} c_\alpha(t)^* & c_\beta(t)^* \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \frac{\hbar}{2} & 0 \\ 0 & -\frac{\hbar}{2} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_\alpha(t) \\ c_\beta(t) \end{pmatrix} = \frac{\hbar}{2} [|c_\alpha(t)|^2 - |c_\beta(t)|^2] = \frac{\hbar}{2} [|c_\alpha(0)|^2 - |c_\beta(0)|^2]$$

Böylece, **spinin z – bileşeni zamanla değişmez!** Bu biraz sürpriz oldu. x ve y bileşenleri için hesaplamaya devam edelim:

$$\begin{aligned} \langle \hat{I}_x \rangle(t) &= \begin{pmatrix} c_\alpha(t)^* & c_\beta(t)^* \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 & \frac{\hbar}{2} \\ \frac{\hbar}{2} & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_\alpha(t) \\ c_\beta(t) \end{pmatrix} = \frac{\hbar}{2} [c_\alpha(t)^* c_\beta(t) + c_\beta(t)^* c_\alpha(t)] \\ &= \frac{\hbar}{2} c_\alpha(0) c_\beta(0) [e^{-i\tilde{\omega}_0 t} + e^{+i\tilde{\omega}_0 t}] = \hbar c_\alpha(0) c_\beta(0) \cos \tilde{\omega}_0 t \\ \langle \hat{I}_y \rangle(t) &= \begin{pmatrix} c_\alpha(t)^* & c_\beta(t)^* \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 & \frac{-i\hbar}{2} \\ \frac{i\hbar}{2} & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_\alpha(t) \\ c_\beta(t) \end{pmatrix} = \frac{-i\hbar}{2} [c_\alpha(t)^* c_\beta(t) - c_\beta(t)^* c_\alpha(t)] \\ &= \frac{-i\hbar}{2} c_\alpha(0) c_\beta(0) [e^{-i\tilde{\omega}_0 t} - e^{+i\tilde{\omega}_0 t}] = -\hbar c_\alpha(0) c_\beta(0) \sin \tilde{\omega}_0 t \end{aligned}$$

Böylece x ve y bileşenler, perdelenmiş  Larmor frekansında zamana bağlı osilasyon yapar. Bu üç tahminî değeri kapsayan bir manyetizasyon vektörü tanımlamak uygun olur:

$$\vec{M}(t) \equiv \left(\langle \hat{I}_x \rangle(t) \quad \langle \hat{I}_y \rangle(t) \quad \langle \hat{I}_z \rangle(t) \right)$$

Manyetizasyonun, manyetik alanla ilgili bir işlem olduğu kolayca görülmektedir: dikey doğrultuda hareket, dairesel bir yol takip ederken manyetik alan eksenine üzerine izdüşüm sabittir. Bu, bir manyetik alanda klasik manyetik moment için beklediğimiz davranışın aynısıdır. Bu durumda manyetik alan, aşağıdaki ifadeye göre manyetik moment üzerine bir tork uygulayacaktır:

$$\frac{d\vec{M}(t)}{dt} = \vec{M}(t) \times \gamma \vec{B}^{\text{etk}}$$

Manyetik momentin, perdelenmiş manyetik moment ($\vec{B}^{etk}$) olduğunu belirtelim. Bu bize manyetizasyon bileşenleri için üç diferansiyel denklemi verir ki bunlar, **Bloch Denklemleri** olarak anılır:

$$\begin{aligned}\frac{dM_x(t)}{dt} &= \gamma [M_y(t) B_z^{etk} - M_z(t) B_y^{etk}] = \gamma M_y(t) B_z^{etk} \\ \frac{dM_y(t)}{dt} &= -\gamma [M_x(t) B_z^{etk} - M_z(t) B_x^{etk}] = -\gamma M_x(t) B_z^{etk} \\ \frac{dM_z(t)}{dt} &= \gamma [M_x(t) B_y^{etk} - M_y(t) B_x^{etk}] = 0\end{aligned}$$

Burada; manyetik alanın sadece z - bileşeninin sıfırdan farklı olduğunu belirtelim. Ayrıca, $\langle \hat{I}_x \rangle(t)$ ve $\langle \hat{I}_y \rangle(t)$ için kuantum mekaniksel tahminlerimizin yukarıdaki denklemde sırasıyla $M_x(t)$ ve $M_y(t)$ 'ye karşılık geldiğini yerine koyarak kolayca görebiliriz (dene ve gör). Böylece **ortalama spinin kuantum gelişimi, tamamen klasik hareket denklemlerini izler**. Bu sonuçla artık rahat edebiliriz. Çünkü mümkün olduğunda klasik özellikler cinsinden sonucu düşünmek çok daha kolaydır ve bize, NMR yorumlarında çok güzel yarı klasik bir yöntem sunar.

Oldukça şaşırtıcı bu sonuç, keyfi zamana bağımlı manyetik alanda ($B^{etk}(t)$) tekli spin gelişimi için doğru çıkmasıdır. Bunu doğrulamak için gelişigüzel bir $\hat{O}$ operatörü için ifade edilen Ehrenfest Teoremi'ni kullanmalıyız. Zaman bağımlı ortalama $\hat{O}$ değeri, aşağıdaki ifadeyi verir:

$$\frac{d}{dt} \langle \hat{O} \rangle(t) = \frac{i}{\hbar} \langle [\hat{H}, \hat{O}] \rangle(t)$$

Bunun kısaltılmış biçimini, Problemler'den birinde doğrulamıştık. Keyfi bir manyetik alanda ($B^{etk}(t)$), $\hat{I}_x$, $\hat{I}_y$, $\hat{I}_z$ gibi üç operatöre Ehrenfest Teoremi'nin uygulanması, $\vec{M}(t)$ için yazılan klasik denklemdeki tamamen aynısı olan hareket denklemlerini verir. Böylece, bir manyetik alanda spin dinamiğini tanımlamak için klasik olgunun kesin doğru olduğu ispatlanabilir.

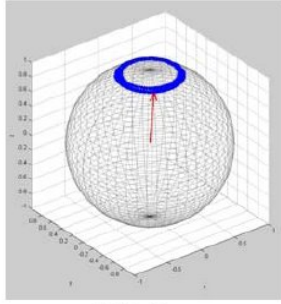
Bu bize ne kazandırır? Elimizdeki bu sonucu kullanarak sevdiğimiz, zaman bağımlı manyetik alan için doğru diferansiyel denklemleri türetmemiz oldukça kolaydır:

$$\vec{B}^{etk}(t) = -B_z^{etk} - B_x \cos(\omega t)$$

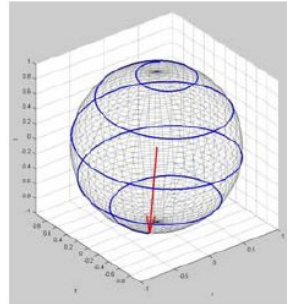
Bu, NMR deneyinde uyguladığımız manyetik alandır ve deneyin nasıl gittiğini anlamamıza yardım edecek dinamiği gözümüzün önüne serebilir. Bu manyetik alanda ilgili Bloch Denklemleriyle çalışmak nispeten basittir. Bunlar:

$$\begin{aligned} \frac{dM_x(t)}{dt} &= \gamma M_y(t) B_z^{etk} \\ \frac{dM_y(t)}{dt} &= -\gamma [M_x(t) B_z^{etk} + M_z(t) B_x \cos(\omega t)] \\ \frac{dM_z(t)}{dt} &= -\gamma M_y(t) B_x \cos(\omega t) \end{aligned}$$

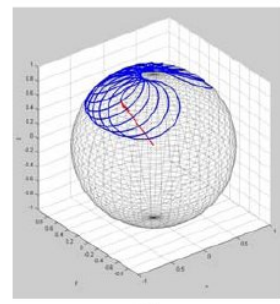
Bu denklemler, zamanın bir fonksiyonu olarak manyetizasyon elde etmede analitik olarak gerçekten çözümlenebilir. Bu denklemlerden aşağıdaki görüntüyü elde ederiz:



$\omega \gg \omega_0$



$\omega = \omega_0$



$\omega \ll \omega_0$

Burada, osilasyon yapan manyetik alan bileşeninin farklı frekans seçimleri için zamanın bir fonksiyonu olarak manyetizasyon grafiğe geçirilmiştir. Alan çok çabuk osilasyon yaparsa (ilk durum) manyetizasyon sadece ortalama alanda gerçekleşir ve ilginç hiçbir şey olmaz. Burada ortalama alan hakkında devinim bilgisi ediniyoruz. Osilasyon yapan alan çok yavaşsa manyetizasyon, anlık alan etrafında osilasyon yapar ve manyetizasyonun bir çeşit Hulahup hareketini elde ederiz. Ancak sadece doğru frekansa (ortada) çarptığımızda, “yukarı” “aşağı” çevrilebilen bir manyetizasyon elde ederiz. Böylece NMR’da absorpsiyon durumu, sistemin manyetizasyonundaki çevrilme ile ilgilidir.

Sürekli bir alan varken rezonanstaki spin, zamanın fonksiyonu olarak “yukarı” “aşağı” ve tekrar “yukarı” ve tekrar “aşağı” ... dönecektir. Bu NMR spektrumunda gördüğümüz osilasyondur. Ancak, zamanın bir fonksiyonu şeklinde açılıp kapanan, osilasyon yapan bir alana dönmek mümkündür. Böylece örneğin; alanı tam π/ω_0 üzerinde tutarsak sistem sadece bir defa dönmeye vakit bulacaktır. Bütün yukarı olan spinler aşağı, sonrasında yukarı... devam ederek çevrilecektir. Bu tür pals manyetik alan, açıkça ortaya konan sebeplerden dolayı inversiyon pals olarak adlandırılır. Sırası gelmişken, alanı tam $\pi/2\omega_0$ üzerinde tutarsak bütün manyetizasyonu x - y düzleminde sağlarız. Bu, $\pi/2$ pals olarak adlandırılır. Ayrıca bu palsların, sadece, belirli protonların Larmor frekansı ile rezonansa olunursa çalıştığını belirtelim. Yukarıdaki şekilden açıkça görüldüğü gibi rezonansa gelinmezse spinlerin çevrilmesi de gerçekleşmez. Böylece, karmaşık bir molekülde (protein gibi) farklı eşleşmeleri izole etmek için kullanılan değişik frekanslarda uygulanan inversiyon palsların ve $\pi/2$ palsların oldukça karmaşık bir şekilde sıralandığını tasavvur edebiliriz. Sonuç olarak, bütün ileri teknoloji NMR deneylerinin, molekülden maksimum bilgiyi sağlamak için zaman-çözümlemeli olması hiç te şaşırtıcı olmamalıdır.