

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
МОСКОВСКИЙ ФИЗИКО-ТЕХНИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ
(ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ)

Кафедра молекулярной и биологической физики

Лабораторная работа
ЯМР-РЕЛАКСАЦИЯ

Учебно-методическое пособие

Составители:

А.М. Перепухов
А.В. Максимычев
О.В. Кишенков
А.Ю. Куксин

МОСКВА
МФТИ
2015

УДК 535.33

Рецензент

Доктор физико-математических наук *С. И. Ткаченко*

ЯМР-релаксация : учебно-методическое пособие / сост.: А. М. Перепухов, А.В. Максимычев, О.В. Кишенков, А.Ю. Куксин – М.: МФТИ, 2015. – 28 с.

Учебно-методическое пособие знакомит студентов с методами исследования процессов ЯМР-релаксации. Кратко изложены научно-теоретические основы релаксационных процессов с упором на их физический смысл.

Предназначено для студентов 3–4 курсов факультетов молекулярной и химической физики и биологической и медицинской физики, изучающих курс «Физические методы исследований».

УДК 535.33

© Федеральное государственное автономное
образовательное учреждение
высшего профессионального образования
«Московский физико-технический институт
(государственный университет)», 2014
© А. М. Перепухов, А.В. Максимычев, О.В. Кишен-
ков, А. Ю. Куксин составление, 2014

СОДЕРЖАНИЕ

Введение	4
Теоретическая часть	5
Физические принципы ЯМР	5
Релаксация ядерной намагниченности.....	8
Механизмы ЯМР-релаксации	9
Импульсные последовательности	13
Спад свободной индукции после воздействия 90^0 -импульса.....	13
Импульсная последовательность КПМГ для регистрации времен T_2 ..	15
Импульсная последовательность насыщение–восстановление для регистрации времен T_1	17
Принципиальная схема релаксометра ЯМР	18
Экспериментальная часть	20
Ход выполнения работы.....	20
Краткая инструкция по пользованию релаксометром Bruker The Minispec	21
Настройка и калибровка прибора	22
Регистрация T_2	23
Регистрация T_1	24
Регистрация T_2^*	25
Регулировка температуры образца	25
Обработка экспериментальных данных.....	26
Контрольные вопросы	27
Литература.....	28
Дополнительная литература	28

Введение

Ядерный магнитный резонанс (ЯМР) как физическое явление представляет собой резонансное поглощение электромагнитной энергии макроскопической системой ядерных магнитных моментов, помещенных в постоянное магнитное поле. На явлении ЯМР основан целый ряд физических методов исследования структуры и свойств вещества, используемых в физике, химии, биологии, геологии, медицине и др. областях науки и техники.

Спектроскопия ЯМР высокого разрешения – один из основных методов физико-химического анализа, используемый для однозначной идентификации структуры молекул. Согласно правилам Международного союза теоретической и прикладной химии (IUPAC), ЯМР является одним из обязательных методов исследования, подтверждающих структуру нового химического соединения.

Магнитно-резонансная томография (МРТ), основу которой составляет явление ЯМР, используется для получения изображений внутреннего строения различных объектов, в том числе животных и человека. В медицине МРТ эффективно используется как безопасное средство диагностики.

Измерение скоростей релаксации ядерной намагниченности используется для исследования динамики различных молекулярных процессов, таких как химический обмен, самодиффузия и др. Среди областей практического применения ЯМР-релаксометрии можно выделить изучение пористых сред в нефтяной индустрии, анализ содержания твердых жиров и масличности семян, проверку контрастирующих агентов для МРТ, изучение физических и химических свойств полимеров (плотность и степень кристалличности, степень полимеризации, доля пластификаторов и добавок и др.).

Методы спектроскопии ЯМР высокого разрешения и МРТ требуют сложного и дорогостоящего оборудования, оснащённого сверхпроводящими магнитами. Отличительной особенностью ЯМР-релаксометрии является возможность измерения времен релаксации в относительно слабых и неоднородных магнитных полях, что позволяет использовать более простое оборудование. Сравнительно невысокие требования к величине и однородности постоянного магнитного поля позволяют реализовать методы ЯМР-релаксометрии не только в стационарных лабораторных установках, но и в формате мобильных датчиков.

Данная работа выполняется на ЯМР-релаксометре *Bruker minispec*. Целью работы является изучение механизмов релаксации ядерной намагниченности и освоение методов измерения времен продольной и поперечной релаксации протонов. Для измерения времен релаксации протонной на-

магниченности используется вода и водные растворы сульфатов (CuSO_4 , MnSO_4 , Na_2SO_4).

Теоретическая часть

Физические принципы ЯМР

Явление ЯМР заключается в резонансном поглощении электромагнитной энергии макроскопической системой ядерных магнитных моментов, помещенных в постоянное внешнее магнитное поле. Ядерные магнитные моменты связаны с наличием у протонов и нейтронов, образующих атомные ядра, собственных механических моментов – спинов. Магнитный момент μ ядра, обладающего механическим моментом I , выражается следующим соотношением: $m = \gamma \hbar I = g \beta_N I$, где $\hbar$ – постоянная Планка, γ – гиромагнитное отношение, g (g -фактор) – безразмерная величина, индивидуальная для каждого ядра, β_N – ядерный магнетон. Ядерный магнетон – универсальная константа, выражаемая (в системе СГС) следующим соотношением: $\beta_N = e\hbar/2cM_p$, где e – элементарный заряд, M_p – масса протона, а c – скорость света. Численное значение ядерного магнетона в системах СГС и СИ равно $\beta_N = 5,0508 \cdot 10^{-24}$ эрг/Гс = $5,0508 \cdot 10^{-27}$ Дж/Тл (1 Тл = 10^4 Гс).

Энергия E магнитного момента, находящегося в постоянном магнитном поле $\mathbf{B}_0$, выражается скалярным произведением:

$$E = -(\mu, \mathbf{B}_0) = -\mu B_0 \cos \theta = -g \beta_N B_0 m_z. \quad (1)$$

где θ – угол между направлениями векторов μ и $\mathbf{B}_0$, а m_z – проекция спина на ось z , совпадающую с направлением внешнего магнитного поля (рис. 1). Для ядра, обладающего спином I , возможно всего $2I+1$ значение проекции спина m_z от $-I$ до $+I$, т.е. $2I+1$ значение энергии магнитного момента.

Протон имеет спин $I = 1/2$, поэтому возможные значения проекции спина на ось квантования равны $m_z = \pm 1/2$. Из соотношения (1) следует, что в магнитном поле $\mathbf{B}_0$ два состояния, отличающиеся проекцией спина, имеют разную энергию – магнитное поле снимает вырождение уровней энергии по m . Это явление иллюстрирует рис. 1.

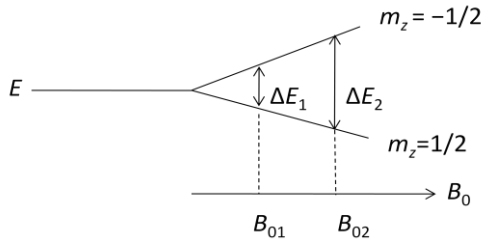


Рис. 1. Расщепление уровней энергии для ядра со спином $I = 1/2$ в постоянном магнитном поле B_0

Согласно (1), разность энергии ΔE для состояний $m_z = +1/2$ и $m_z = -1/2$ составляет:

$$\Delta E = g \beta_N B_0 \Delta m_z = g \beta_N B_0. \quad (1')$$

Таким образом, величина расщепления ΔE прямо пропорциональна напряженности приложенного поля B_0 .

При воздействии на ядро, помещённое в постоянное магнитное поле, переменным электромагнитным полем резонансной частоты, направление которого перпендикулярно направлению постоянного поля, возможен переход между состояниями с различной проекцией магнитного момента m_z на ось, параллельную постоянному магнитному полю B_0 . Из квантовомеханического рассмотрения законов сохранения следует правило отбора для магнитных дипольных переходов: $\Delta m_z = \pm 1$. Следовательно, резонансная частота поглощения электромагнитного поля ν_0 , при которой происходят переходы, определяется соотношением

$$\nu_0 = \Delta E/h = g \beta_N B_0/h = \gamma B_0/2\pi. \quad (2)$$

Очевидно, что явление ядерного магнитного резонанса можно наблюдать только на ядрах, обладающих ненулевым спином (^1H , ^2D , ^{19}F , ^{13}C и др.). Нулевым спином обладают ядра, в которых содержатся чётное число протонов и чётное число нейтронов (например, изотоп ^{12}C).

Уравнение Блоха и радиочастотные импульсы

В равновесном состоянии вектор суммарной намагниченности $\mathbf{M}$ ансамбля спинов, помещённых во внешнее постоянное магнитное поле, ориентируется параллельно направлению приложенного поля. Удобной моделью для описания поведения вектора суммарной намагниченности в магнитном поле является феноменологическая теория Блоха. Ниже приведено основное уравнение теории Блоха, описывающее динамику изменения вектора намагниченности под действием момента сил, возникающего во внешнем магнитном поле $\mathbf{B}(t)$:

$$\frac{d\mathbf{M}(t)}{dt} = \gamma \mathbf{M}(t) \times \mathbf{B}(t). \quad (3)$$

Рассмотрим поведение системы спинов при воздействии переменного поля. В начальный момент ядерная намагниченность ориентирована вдоль вектора поля $\mathbf{B}_0$ и имеет значение $\mathbf{M}_0$. Приложим к образцу радиочастотное поле $\mathbf{B}_1(t) = \mathbf{B}_{1m} \sin(\omega t)$, направленное перпендикулярно направлению постоянного магнитного поля $\mathbf{B}_0$. Таким образом, вектор намагниченности будет испытывать воздействие суммарного поля $\mathbf{B}(t) = \mathbf{B}_0 + \mathbf{B}_1(t)$.

Действие переменного поля удобно анализировать на основе уравнения Блоха, используя систему координат, вращающуюся с ларморовской частотой $\omega_0 = \gamma B_0$ вокруг направления z постоянного поля. В этой системе уравнение Блоха без учёта релаксации имеет вид

$$\frac{d\mathbf{M}(t)}{dt} = \gamma \mathbf{M}(t) \times \left(\mathbf{B}(t) - \frac{\omega_0}{\gamma} \right). \quad (4)$$

Под действием переменного магнитного поля резонансной частоты $\omega = \omega_0 = \gamma B_0$ вектор намагниченности во вращающейся системе координат совершает прецессию вокруг вектора поля $\mathbf{B}_1$ с угловой частотой $\omega_1 = \gamma B_1$. Если переменное магнитное поле будет действовать только в течение короткого времени τ_0 , то за это время вектор намагниченности повернётся на угол θ , определяемый из соотношения

$$\theta = \gamma B_1 \tau_0, \quad (5)$$

где θ – угол поворота в радианах, γ – гиромагнитное отношение (для ядер ^1H $\gamma = 26,75 \cdot 10^7 \text{ рад } \text{с}^{-1} \text{Тл}^{-1}$), а B_1 – амплитуда переменного магнитного поля.

Кратковременное воздействие переменного магнитного поля называют радиочастотным *импульсом*. Для поворота суммарной намагниченности на заданный угол (θ) настраивают амплитуду (B_1) и длительность (τ_0) импульса в соответствии с соотношением (5). Рис. 2 иллюстрирует поведение суммарной намагниченности во вращающейся системе координат при воздействии так называемого *$\pi/2$ -импульса*, поворачивающего суммарную намагниченность в плоскость, перпендикулярную направлению постоянного магнитного поля. Импульс, поворачивающий намагниченность на 180° , называют *π -импульсом*.

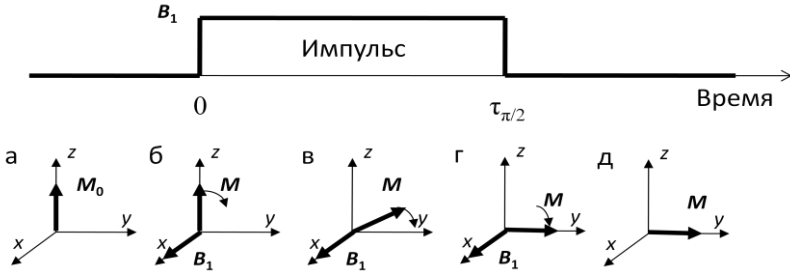


Рис. 2. Поведение суммарной намагниченности системы спинов под действием $\pi/2$ -импульса во вращающейся с ларморовой частотой системе координат: а – равновесное состояние до включения импульса, б – начало действия импульса, в – поворот намагниченности под действием переменного поля $\mathbf{B}_1$, г – окончание действия импульса – намагниченность в плоскости (x, y) , д – прецессия намагниченности вокруг оси z после выключения импульса

Релаксация ядерной намагниченности

Приведённое в предыдущем разделе уравнение Блоха (3) справедливо лишь для системы изолированных спинов, находящихся в одном и том же внешнем магнитном поле. В большинстве же реальных случаев рассматриваемые спины находятся в окружении других частиц, и на их магнитные моменты воздействуют не только внешнее постоянное ($\mathbf{B}_0$) и переменное ($\mathbf{B}_1$) поля, но и локальные поля, создаваемые магнитными диполями соседних частиц. Наличие таких локальных полей приводит к восстановлению суммарной намагниченности системы к исходному равновесному состоянию после прекращения действия переменного поля $\mathbf{B}_1$. Процесс восстановления суммарной намагниченности к исходному равновесному состоянию называют *релаксацией намагниченности*.

Уравнение Блоха с учётом процессов релаксации выглядит следующим образом:

$$\begin{aligned} \frac{dM_x}{dt} &= \gamma [M_y B_z - M_z B_y] - \frac{M_x}{T_2}, \\ \frac{dM_y}{dt} &= \gamma [M_z B_x - M_x B_z] - \frac{M_y}{T_2}, \\ \frac{dM_z}{dt} &= \gamma [M_x B_y - M_y B_x] - \frac{M_z - M_0}{T_1}, \end{aligned} \quad (6)$$

где T_1 – время продольной (спин-решеточной) релаксации, T_2 – время поперечной (спин-спиновой) релаксации. Параметры T_1 и T_2 характеризуют время восстановления продольной и поперечной компонент намагниченности соответственно. Отметим, что равновесные значения поперечных

компонент намагниченности равны нулю $M_x = M_y = 0$, тогда как продольная компонента $M_z = M_0$.

Релаксационные процессы обусловлены безызлучательными переходами ядер между различными состояниями. При взаимодействии с другими степенями свободы (которые в теории ЯМР-релаксации принято называть *решеткой*) ядерные спины обмениваются энергией с окружением, играющим роль термостата. Энергия системы спинов в магнитном поле определяется проекцией намагниченности на направление магнитного поля $E = -(\mathbf{M}, \mathbf{B}_0)$, поэтому изменение энергии системы спинов приводит к изменению продольной компоненты намагниченности. Процессы, связанные с потерей суммарной энергии системой ядерных спинов, определяют механизм т.н. продольной или спин-решеточной релаксации.

Другой тип безызлучательных переходов – взаимный обмен энергией между спинами внутри системы ядер. Данный процесс не приводит к изменению энергии системы спинов в целом, но сопровождается уменьшением поперечной компоненты намагниченности из-за потери когерентности прецессии отдельных спинов. Процессы такого рода лежат в основе механизмов т.н. поперечной или спин-спиновой релаксации.

Решение уравнения Блоха после окончания действия $\pi/2$ -импульса, поворачивающего вектор намагниченности в плоскость (x, y) , перпендикулярную направлению постоянного магнитного поля $\mathbf{B}_0$, выглядит следующим образом:

$$\mathbf{M}(t) = M_0 \begin{pmatrix} e^{-t/T_2} \\ e^{-t/T_2} \\ 1 + e^{-t/T_1} \end{pmatrix}. \quad (7)$$

Механизмы ЯМР-релаксации

При тепловом движении частиц, имеющих магнитные моменты, возникают локальные магнитные поля, изменяющиеся во времени случайным образом. В спектре случайных функций локального поля присутствуют также спектральные компоненты с частотой ЯМР. Их действие аналогично действию внешнего радиочастотного поля, т.е. переменное локальное поле может вызывать переходы между уровнями энергии спиновой системы. Влияние механизмов релаксации удобно рассматривать через флуктуирующие локальные магнитные поля. Изменяющееся случайным образом во времени поле $\mathbf{B}'(t)$ может быть описано с помощью корреляционной функции $K(\tau)$:

$$K_i(\tau) = \overline{B'_i(t)B'_i(t+\tau)}, \quad (8)$$

где B'_i – одна из компонент флуктуирующего поля (B'_x , B'_y или B'_z), а черта означает усреднение по всевозможным реализациям этого произведения по различным начальным моментам времени t (рис. 3). Значения случайной функции на больших интервалах времени не коррелированы (равновероятно могут принимать положительные и отрицательные значения), следовательно, $K(\infty) \rightarrow 0$.

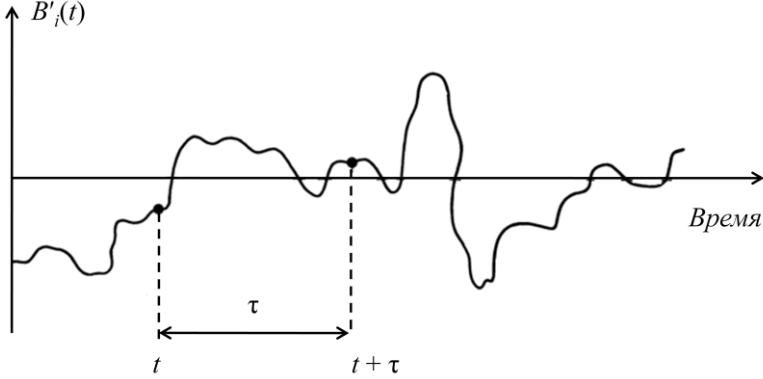


Рис. 3. Флуктуирующее локальное магнитное поле

Во многих практически важных случаях функция корреляции описывается экспоненциальной зависимостью:

$$K(\tau) = \overline{|B'(t)|^2} e^{-|\tau|/\tau_c}, \quad (9)$$

где τ_c – время корреляции, представляющее собой интервал, в течение которого случайная функция существенно изменяет своё значение. Спектральная плотность мощности случайного процесса определяется преобразованием Фурье функции корреляции:

$$J(\omega) = \int_{-\infty}^{\infty} K(\tau) e^{-i\omega\tau} d\tau. \quad (10)$$

Для экспоненциально затухающей функции спектральная плотность определяется следующим выражением:

$$J(\omega) = \frac{2\tau_c}{1+\omega^2\tau_c^2} \overline{|B'(t)|^2}. \quad (11)$$

Поперечные компоненты локального флуктуирующего поля, направленные вдоль осей x и y и осциллирующие с резонансной частотой ω_0 , приводят к спин-решеточной релаксации. Скорость продольной релакса-

ции, таким образом, определяется спектральной плотностью мощности локального поля на частоте резонанса:

$$\frac{1}{T_1} = \gamma^2 J(\omega_0) = \gamma^2 \overline{|B'(t)|^2} \frac{2\tau_c}{1 + \omega_0^2 \tau_c^2}. \quad (12)$$

Поперечная релаксация определяется:

а) компонентами локального поля, изменяющимися с частотами близкими к резонансной – аналогично спин-решоточной релаксации (спиновая подсистема отдает часть энергии термостату, а потом забирает обратно);

б) потерей когерентности прецессии («сбой фазы прецессии») магнитных моментов, образующих вектор намагниченности $\mathbf{M}$ из-за изменения частоты ЯМР в переменном поле $\mathbf{B}(t)$.

Выражение для скорости поперечной релаксации для системы не взаимодействующих друг с другом спинов определяется спектральной плотностью мощности локального поля на резонансной и нулевой частотах:

$$\frac{1}{T_2} = \frac{1}{2T_1} + \frac{1}{T_2'} = \gamma^2 \overline{|B'(t)|^2} \left(\frac{1}{2} J(\omega_0) + J(0) \right) = \gamma^2 \overline{|B'(t)|^2} \left(\frac{\tau_c}{1 + \omega_0^2 \tau_c^2} + \tau_c \right). \quad (13)$$

Выражения (12) и (13) получены для модели не взаимодействующих протонов в изотропном флуктуирующем локальном поле. Для более сложных систем необходимо проводить более сложные расчёты, однако, используя данные выражения, можно сделать важные выводы общего характера о различиях скоростей релаксации. На рис. 4 представлена зависимость времён релаксации протонной намагниченности T_1 и T_2 от времени корреляции τ_c на резонансной частоте 29 МГц.

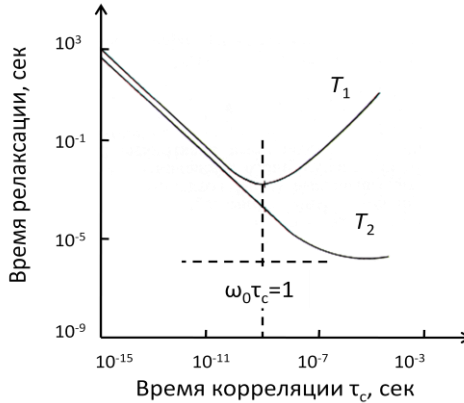


Рис. 4. Теоретические зависимости времён релаксации протонной намагниченности T_1 и T_2 на резонансной частоте 29 МГц

В случае малых времён корреляции ($\omega_0^2 \tau_c^2 \ll 1$) скорости продольной и поперечной релаксации практически равны. Малые времена корреляции характерны для молекул, обладающих высокой подвижностью в составе маловязких жидкостей и газов. При больших значениях времён корреляции ($\omega_0^2 \tau_c^2 \gg 1$) кривые для T_1 и T_2 расходятся и, когда молекулярные движения заторможены (вязкие жидкости и твёрдые тела), $T_1 \gg T_2$.

Время корреляции в жидкости по порядку величины совпадает с характерным временем переворота молекулы в результате вращательного броуновского движения и может быть оценено на основании модели, в которой молекула представляется сферой радиуса a , помещённой в жидкость с коэффициентом вязкости η :

$$\tau_c = \frac{4\pi\eta a^3}{3kT}. \quad (14)$$

Для воды при 20 °C $\eta = 0,001$ Па·с; полагая радиус молекулы равным $a = 0,15$ нм, получим оценку времени релаксации $\tau_c = 3,5 \cdot 10^{-12}$ с.

При описании конкретного механизма релаксации, исходя из природы флуктуирующих локальных полей, определяют средний квадрат амплитуды локального поля, а также учитывают взаимодействие ядер друг с другом.

Одним из универсальных видов взаимодействия ядер с окружением является прямое диполь-дипольное взаимодействие магнитных моментов. Флуктуирующее локальное магнитное поле вокруг каждого ядра создаётся магнитными моментами хаотически движущихся соседних ядер $B' \sim \mu/r^3$. В этом случае $\overline{B'(t)^2} = C\gamma^2 \hbar^2 r^{-6}$, где r – среднее расстояние между магнитными диполями, а C – численный коэффициент.

Ядра со спином больше $\frac{1}{2}$ обладают квадрупольным моментом и могут, таким образом, взаимодействовать с градиентами электрических полей, изменяющихся во времени. В этом случае скорости релаксации вводятся аналогично случаю диполь-дипольного взаимодействия, при условии замены $\gamma^2 \overline{B'(t)^2}$ на $Cq^2 Q^2 \hbar^{-2} r^{-6}$, где q – точечный заряд, сосредоточенный на расстоянии r от ядра, а Q – квадрупольный момент ядра. Величина Q характеризует отклонение распределения электрического заряда в атомном ядре от сферически симметричного.

Парамагнитные ионы в растворах, даже в очень малых концентрациях, оказывают сильное влияние на время релаксации, поскольку средние значения квадратов магнитных полей на ядрах пропорциональны квадрату электронного магнитного момента. Магнитные поля, создаваемые электронами, примерно в 10^3 раз больше полей, создаваемых ядрами вследствие различий магнетона Бора и ядерного магнетона. Молекулы воды, находящиеся рядом с парамагнитной частицей, образуют ее координацион-

ную сферу, скорость релаксации протонов в которой значительно увеличена. Диффузионные и обменные процессы между молекулами в координационной сфере и остальным объемом образца приводят к тому, что все протоны растворителя вовлечены во взаимодействие с неспаренными электронами парамагнитных частиц. Скорость релаксации для данного механизма можно описать следующим образом:

$$\frac{1}{T_i} = \frac{1-f}{T_{iv}} + \frac{f}{T_{im}}, \quad (15)$$

где $i = 1, 2$, T_{im} – время релаксации протонов в координационной сфере парамагнитной частицы, T_{iv} – время релаксации протонов вне координационной сферы, а f – доля времени, в течение которого протон находится в координационной оболочке. Если концентрация протонов в веществе равна $[H]$, концентрация парамагнитных центров $[N]$, а координационное число парамагнитного центра по отношению к протонам n (число протонов внутри координационной сферы), то с учётом того, что $1/T_{iv} \ll 1/T_{im}$, выражение для скорости релаксации преобразуется следующим образом:

$$\frac{1}{T_i} = \frac{[N]}{[H]} \frac{n}{T_{im}}, \quad (16)$$

Таким образом, скорость парамагнитной релаксации зависит от концентрации парамагнитных центров и от скорости релаксации протонов в гидратной оболочке парамагнитной частицы.

Скорости релаксации протонов в гидратной оболочке определяются процессами релаксации электронного спина парамагнитного иона, броуновским движением гидратного комплекса и временем нахождения протона в гидратной оболочке. Поскольку описанные выше процессы зависят от температуры и природы парамагнитного иона, то выбор определяющего процесса для каждого случая требует специального рассмотрения. Однако очевидно, что амплитуда флуктуирующего поля B' , возникающего из-за диполь-дипольного взаимодействия спина ядра и электронного спина зависит от свойств ядра и парамагнитной частицы: $\gamma^2 \overline{|B'(t)|^2} \sim \gamma^2 \gamma_s^2 \hbar^2 S(S+1) r^{-6}$, где γ_s – гиромангнитное отношение парамагнитного иона, а S – электронный спин парамагнитного иона.

Импульсные последовательности

Спад свободной индукции после воздействия 90° -импульса

Практически все современные методики использования ЯМР заключаются в изучении поведения намагниченности системы спинов после

воздействия на неё определенной последовательностью радиочастотных импульсов.

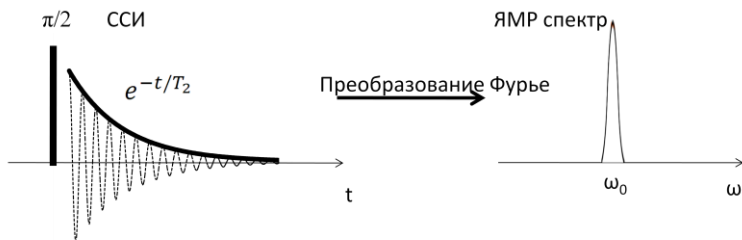
Простейшим примером является последовательность, состоящая из одного $\pi/2$ -импульса. После окончания действия радиочастотного импульса, в соответствии с соотношением (7), зависимость поперечной намагниченности от времени во вращающейся системе координат будет определяться соотношением $M_y = M_0 e^{-t/T_2}$. В лабораторной системе координат временная зависимость поперечной намагниченности будет иметь вид: $M_y' = M_0 e^{-t/T_2} \sin(\omega_0 t)$. Данную зависимость, регистрируемую после воздействия $\pi/2$ -импульса, называют сигналом *спада свободной индукции* (ССИ). Фурье преобразование зависимости $M_y'(t)$ позволяет получить частотный спектр ЯМР (рис. 5).

В условиях реального эксперимента постоянное магнитное поле не является идеально однородным в объеме образца. Неоднородность поля приводит к тому, что прецессия векторов намагниченности происходит с разными частотами в разных областях пространства. Поэтому со временем фазовая когерентность прецессии векторов намагниченности разных частей образца теряется, в результате чего поперечная компонента суммарной намагниченности образца уменьшается. Общая скорость уменьшения поперечной намагниченности $(1/T_2^*)$, фигурирующая в уравнении Блоха, в неоднородном магнитном поле определяется скоростью поперечной релаксации и потерей фазовой когерентности из-за неоднородности постоянного магнитного поля:

$$\frac{1}{T_2^*} = \frac{1}{T_2} + \frac{\gamma \Delta B}{2}, \quad (17)$$

где ΔB характеризует неоднородность магнитного поля.

Однородное поле



Неоднородное поле

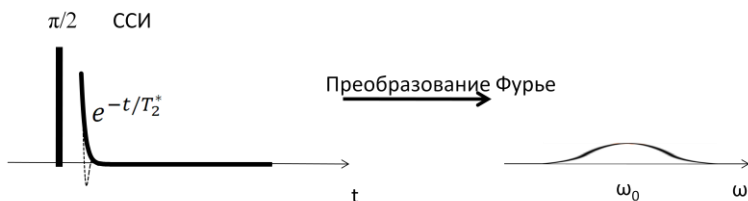


Рис. 5. Спад свободной индукции после воздействия $\pi/2$ -импульса в однородном и неоднородном магнитных полях

Таким образом, использование магнитов, создающих недостаточно однородное постоянное магнитное поле, приводит к невозможности регистрации спектров ЯМР из-за значительного уширения сигналов, поскольку ширина линии в спектре $\Delta\nu$ и величина T_2^* связаны «соотношением неопределенности» $\Delta\nu = T_2^*/\pi$.

Анализ спада свободной индукции после воздействия $\pi/2$ -импульса в неоднородном постоянном магнитном поле не позволяет определить значение скорости поперечной релаксации T_2 , поэтому для измерения времени поперечной релаксации используются специальные импульсные последовательности, основанные на явлении так называемого спинового эха Хартмана–Ханна.

Импульсная последовательность КПМГ для регистрации времен T_2

Для регистрации времён поперечной релаксации используется последовательность КПМГ (Карра, Перселла, Мейбума, Гилла, английская аббревиатура CPMG) (рис. 6).

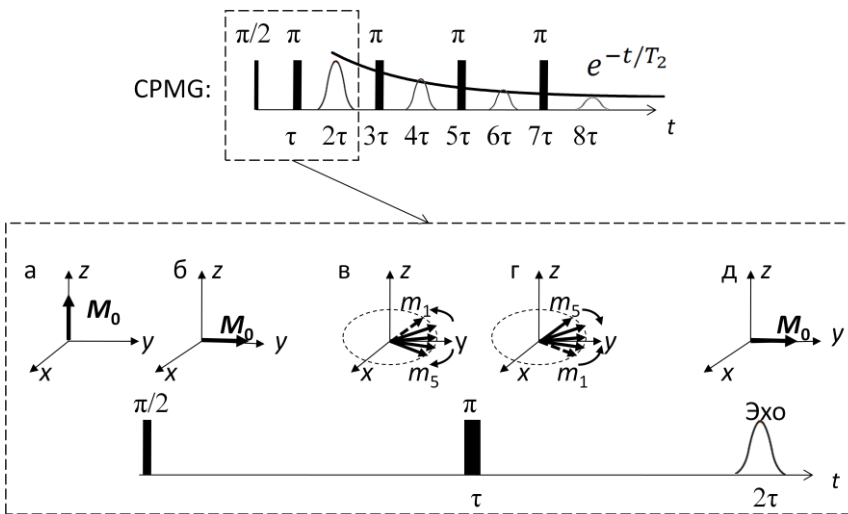


Рис. 6. Импульсная последовательность КПМГ, используемая для регистрации времён поперечной релаксации T_2

Импульсная последовательность КПМГ состоит из одного $\pi/2$ -импульса, поворачивающего намагниченность на угол $\pi/2$ вокруг оси x , и серии π -импульсов, поворачивающих намагниченность на угол π вокруг оси y , прикладываемых через определённые промежутки времени (рис. 6). Данная импульсная последовательность основана на наблюдении серии сигналов спинового эха Хартмана–Ханна. Рисунок 6 иллюстрирует возникновение сигнала эха. До воздействия первого $\pi/2$ -импульса, суммарная намагниченность M_0 системы ядер ориентирована параллельно оси z (рис. 6а). Первый $\pi/2$ -импульс поворачивает суммарную намагниченность в плоскость (x, y) , перпендикулярную направлению постоянного магнитного поля (рис. 6б). Напряжённость магнитного поля не может быть идеально однородной по всему образцу. Частоты прецессии ядер, находящихся в разных полях, будут отличаться друг от друга, в результате чего во вращающейся системе координат магнитные моменты некоторых ядер будут вращаться с частотой, определяемой разницей $\Delta\omega_i$ между частотами вращения системы координат и прецессии данных ядер. При этом магнитные моменты, для которых разница $\Delta\omega_i$ имеет разные знаки, будут вращаться в разных направлениях (рис. 6в). Если в некоторый момент времени τ к системе ядер приложить π -импульс вокруг оси y , то векторы магнитных моментов симметрично отразятся относительно оси y , сохранив при этом направление и скорость движения (рис. 6г). Таким образом, к моменту времени 2τ магнитные моменты всех ядер снова окажутся на оси y , в результате чего в приёмопередающей катушке, регистрирующей

суммарную намагниченность на оси y , возникнет сигнал эха (рис. 6д). В последовательности КПМГ наблюдают серию сигналов эха, прикладывая π -импульс через время τ , после каждого сигнала эха (рис. 6). В отсутствие процессов поперечной релаксации амплитуда сигналов эха оставалась бы неизменной, а при протекании поперечной релаксации их амплитуда постепенно уменьшается. Время поперечной релаксации T_2 определяют из зависимости значения амплитуды сигнала эха M от времени между импульсами τ и номера сигнала эха n :

$$M(2n\tau) = M_0 e^{-\frac{2n\tau}{T_2}}. \quad (18)$$

Время τ обычно выбирается так, чтобы $\tau \ll T_1$, восстановлением продольной компоненты намагниченности при этом можно пренебречь.

Импульсная последовательность насыщение–восстановление для регистрации времен T_1

Для регистрации времён продольной релаксации используется импульсная последовательность насыщение–восстановление (saturation–recovery), иллюстрацией которой служит рис. 7.

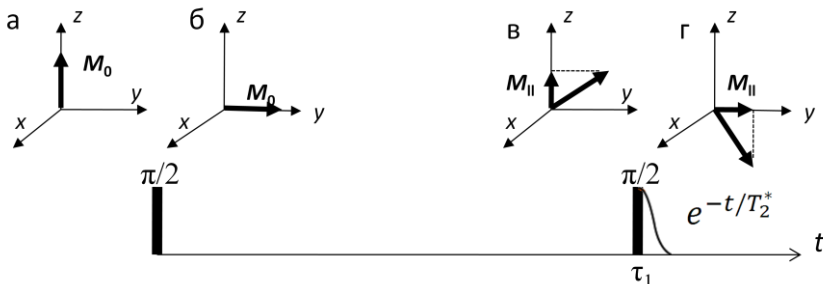


Рис. 7. Импульсная последовательность насыщение–восстановление, используемая для регистрации времён продольной релаксации T_1

Импульсная последовательность насыщение–восстановление состоит из двух радиочастотных $\pi/2$ -импульсов. До воздействия первого $\pi/2$ импульса, суммарная намагниченность M_0 системы ядер ориентирована параллельно оси z , направление которой совпадает с направлением постоянного магнитного поля B_0 (рис. 7а). Первый $\pi/2$ -импульс поворачивает суммарную намагниченность в плоскость (x, y) , перпендикулярную направлению постоянного магнитного поля. Во вращающейся вокруг оси z системе координат суммарная намагниченность после воздействия первого $\pi/2$ -импульса будет параллельна оси y (рис. 7б). В процессе восстановления продольной компоненты намагниченности к равновесному состоянию (продольной релаксации) к моменту времени τ_1 суммарная намагни-

ченность повернется на некоторый угол вокруг оси x (рис. 7в). Воздействуя в момент времени τ_1 вторым $\pi/2$ -импульсом, можно перевести продольную компоненту намагниченности $M_{||}$ в плоскость (x, y) , в которой она может быть измерена (рис. 7г). После восстановления равновесия (в течение времени около $5T_1$) данную последовательность повторяют с увеличенным значением интервала между импульсами τ_1 . Время продольной релаксации T_1 определяют по зависимости значения $M_{||}$ от времени между импульсами τ_1 в серии экспериментов с различными значениями τ_1 :

$$M_{||}(\tau_1) = M_0(1 - e^{-\frac{\tau_1}{T_1}}). \quad (19)$$

Принципиальная схема релаксометра ЯМР

Принципиальная схема релаксометра ЯМР приведена на рис. 8.

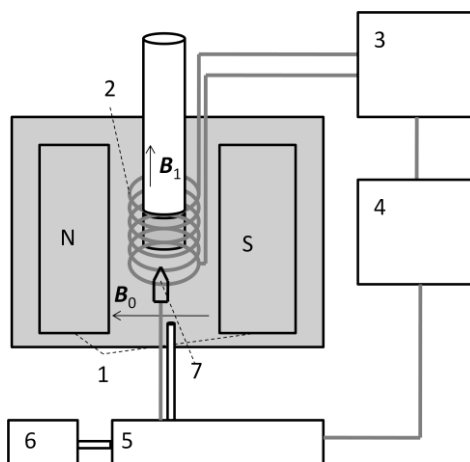


Рис. 8. Принципиальная схема ЯМР-релаксометра: 1 – постоянный магнит, 2 – приемопередающая катушка, 3 – генератор импульсов и приемник излучения, 4 – компьютер, 5 – система термостатирования образца, 6 – воздушный компрессор, 7 – термopара

Основной частью ЯМР-релаксометра является магнит (1 на рис. 8), создающий постоянное магнитное поле напряженностью B_0 . Величина напряженности постоянного магнитного поля релаксометра Bruker minires, используемого в лабораторной работе, составляет около 0,5 Тл ($5 \cdot 10^3$ Гс). Этой напряженности соответствует рабочая частота для протонов $\nu_0 = 20$ МГц.

Переменное магнитное поле, перпендикулярное постоянному магнитному полю, создается при помощи катушки индуктивности (2), вдоль оси которой располагается пробирка с исследуемым образцом. Для регистра-

ции сигнала ЯМР в ЯМР-релаксометре используется та же приемопередающая катушка (2), ЭДС индукции в которой возникает из-за изменения магнитного потока Φ при прецессии вектора намагниченности в плоскости (x,y), перпендикулярной направлению постоянного поля. Так, если катушка, состоящая из n витков площадью S каждый, ориентирована вдоль оси x лабораторной системы координат, то индуцированное в катушке напряжение выражается по закону Фарадея формулой (в единицах СИ):

$$V = -n \frac{d\Phi}{dt} = -n \frac{d(B_x S)}{dt} = -n S \mu_0 \frac{dM_x}{dt}. \quad (20)$$

Параллельно катушке индуктивности включен конденсатор, так что образованный ими радиочастотный контур настроен на резонансную ларморовскую частоту. Применение конденсатора настройки увеличивает наводимую в катушке разность потенциалов на множитель, равный добротности резонансного контура Q .

Для создания импульсов переменного поля катушка (2) соединяется с радиочастотным генератором, расположенным в блоке управляющей электроники (3). Слабый радиочастотный сигнал ЯМР предварительно усиливается и также поступает в блок управляющей электроники, где и производится его детектирование (демодуляция). При этом следует учитывать наличие переходных процессов в приемном контуре и усилителе после мощного радиочастотного импульса (по сравнению со слабым сигналом ЯМР). Поэтому у приемника существует т.н. «мертвое время» порядка 100 нс, необходимое для переключения в режим приема и усиления слабого сигнала намагниченности после периода генерации мощных импульсов.

Для нагрева, охлаждения, а также поддержания постоянной температуры образца, пробирка с образцом обдувается сухим воздухом. Температура и расход воздуха контролируются устройством (5). Воздух для нагрева поступает из компрессора (6). В устройстве контроля температуры (5) воздух нагревается и подаётся на пробирку с исследуемым образцом. Температура воздуха и скорость потока автоматически подбираются такими, чтобы температура образца соответствовала заданной. Температура вблизи образца измеряется при помощи датчика температуры – термопары (7).

Экспериментальная часть

Ход выполнения работы

1. Получите у преподавателя концентрированные растворы сульфатов (CuSO_4 , Na_2SO_4 , MnSO_4). Поставьте пробирки с концентрированными растворами в термостат при 40°C . Наполните четыре стандартные пробирки по 0,785 мл дистиллированной водой и три из них поместите в термостат.

2. Включите компьютер, подключенный к ЯМР-релаксometру, и выполните автоматическую калибровку прибора, используя стандартный калибровочный образец.

3. Настройте длительности 90° - и 180° -градусных импульсов (см. «Настройка и калибровка прибора»).

4. Поместите в прибор пробирку с водой, не помещённую ранее в термостат, и измерьте время поперечной релаксации (T_2), используя импульсную последовательность CPMG (см. «Регистрация T_2 »). Сохраните результат. Исследуйте влияние параметров эксперимента на результат измерения T_2 . Запишите текущее значение температуры.

5. Включите нагрев образца воздухом для термостатирования при 40° .

6. Исследуйте изменение времени T_2 в процессе термостатирования, проводя измерения каждую минуту в течение 40 минут. Постройте зависимость времени T_2 от времени и определите время установления равновесия, когда T_2 перестаёт меняться.

7. После установления равновесия проведите контрольное измерение T_2 и сохраните результат.

8. Получите спад свободной индукции, используя одноимпульсную последовательность. Определите значение времени T_2^* (см. «Регистрация T_2^* »). Сохраните результат.

9. Измерьте значение T_1 , используя импульсную последовательность Saturation-Recovery (см. «Регистрация T_1 »). Сохраните результат.

10. Не извлекая пробирку из резонансной полости, аккуратно добавьте в нее 5–10 мкл раствора сульфата меди (используйте пипетки Eppendorf). Рассчитайте концентрацию полученного раствора и запишите в лабораторный журнал. Измерьте T_2 , T_1 и T_2^* , сохраните результаты.

11. Для получения зависимости времен релаксации от концентрации соли аккуратно добавьте раствор соли в пробирку еще несколько раз и проведите аналогичные измерения, сохраните результаты.

12. Поместите в магнит пробирку с дистиллированной водой из термостата и определите скорость установления равновесия аналогично пункту 6. Однако теперь для установления равновесия будет достаточно 5–10 минут. Убедитесь, что время установления равновесия действительно существенно сократилось (сравни с п. 6).

13. Измерьте зависимости T_1 , T_2 и T_2^* от концентрации сульфатов марганца и натрия, аналогично пунктам 10–11.

Краткая инструкция по пользованию релаксометром Bruker The Minispec

Все измерения на релаксометре выполняются при помощи программы *Bruker the minispec*. Схема рабочего окна программы приведена на рис. 9.

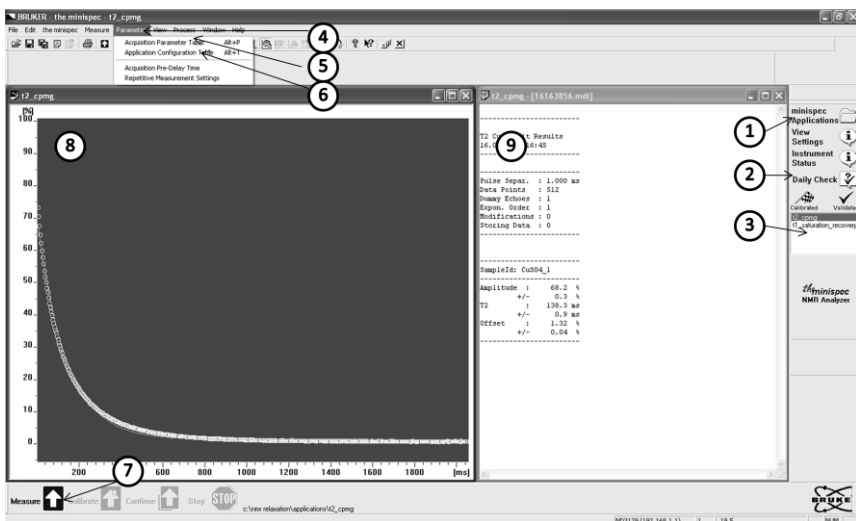


Рис. 9. Схема рабочего окна программы *Bruker the minispec*

Проведение любого измерения осуществляется при помощи так называемых *приложений* (*applications*) – файлов, задающих последовательность импульсов, режим работы датчиков и способ представления данных. Для загрузки приложения необходимо нажать кнопку *minispec Applications* в правой части окна программы (1 на рис. 9). Файлы приложений находятся в директории *C:\NMR Relaxation\Applications*. Можно загрузить несколько приложений и выбирать нужные в данный момент в списке загруженных приложений (3 на рис. 9).

Для настройки того или иного эксперимента используются два типа параметров – общие параметры прибора и параметры данного приложения. Для настройки общих настроечных параметров релаксометра используется кнопка *Application Parameter Table* (5) во вкладке *Parameter* (4) в верхней части окна программы. Можно изменять следующие параметры:

Scans – количество накоплений сигнала (повторений эксперимента);

Recycle Delay – время ожидания восстановления равновесной намагниченности между экспериментами в секундах;

Gain – усиление сигнала в дБ. В данной работе исследуются образцы с высоким содержанием протонов, поэтому для получения сигналов достаточно одного накопления и усиления в 66 дБ. Время ожидания восстановления равновесия обычно устанавливается порядка $5T_1$

Специальные параметры каждого приложения настраиваются в меню *Application Configuration Table* (6) во вкладке *Parameter* (4).

После настройки параметров эксперимента для запуска измерения необходимо нажать на кнопку *Measure* (7). После окончания данного измерения в левом окне программы (8) отобразится полученная экспериментальная зависимость, а в правом окне программы (9) отобразится численное значение измеряемого параметра и погрешность.

Для сохранения экспериментальной кривой необходимо нажать кнопку *Save Copy As* во вкладке *File* при активном левом окне программы. Данные могут быть сохранены в любом удобном формате *txt*, *sig* или *dps* – данные файлы представляют собой текстовые файлы, содержащие численные значения точек экспериментальной кривой, и могут быть открыты любым текстовым редактором.

Настройка и калибровка прибора

Для базовой калибровки прибора нажмите кнопку *DailyCheck* (2 на рис. 8) в правой части окна программы. В результате возникнет диалоговое окно *Insert the dailycheck sample*. Пробирка с калибровочным образцом находится в передней панели блока с магнитом, которая открывается при нажатии на крышку панели. Вставьте калибровочный образец в магнит до упора. И нажмите *Ok* в диалоговом окне. Дождитесь, пока будут настроены основные параметры прибора и появится сообщение «*Daily check complete. The minispec will be validated for 24 hours*».

Для настройки длительности 90° - и 180° -градусных импульсов загрузите приложение «*pulses.app*» и нажмите кнопку *Measure*. После нажатия на кнопку *Measure* будет измерена зависимость амплитуды намагниченности после воздействия импульсов различной длительности $M(\tau_0)$ от их

длительности τ_0 . Сохраните полученную зависимость. Определите и запишите в лабораторный журнал длительности 90° - и 180° -импульсов.

Значение длительности 90° -импульса (τ_{90}) определяется по максимуму в зависимости $M(\tau_0)$, а значение 180° -импульса (τ_{180}) определяется точкой пересечения зависимости $M(\tau_0)$ значения $M(\tau_{180})=0$.

Регистрация T_2

Для измерения времени поперечной релаксации T_2 используется приложение «t2_cpmg.app», задающее импульсную последовательность CPMG (рис. 6). В меню *Application Configuration Table* настраиваются следующие параметры:

$90^\circ - 180^\circ$ Pulse Separation (tau) – временной промежуток τ между воздействием 90° - и 180° -импульсов в последовательности CPMG в миллисекундах (рис. 6). Обычно устанавливается значение 1 мс;

Number of Data Points for Fitting – количество точек на релаксационной кривой (N). Обычно регистрируется 512 точек;

Number of not Fitted Echoes – количество «холостых» импульсов (N_E). Амплитуда сигнала эха регистрируется только после каждого $N_E + 1$ π -импульса.

Измерение времени поперечной релаксации занимает около минуты, поэтому обычно пробное измерение проводят со стандартными параметрами и настраивают последовательность импульсов, анализируя полученную экспериментальную кривую. При настройке импульсной последовательности CPMG выбирается оптимальное значение N_E , так, чтобы спад сигнала эха имел характерный экспоненциальный вид (рис. 10а). Начало спада будет соответствовать значению $t = t_1 = 2(N_E + 1)\tau$, а последняя точка значению $t = t_N = 2N(N_E + 1)\tau$. Если зависимость выглядит так, как показано на рис. 10б (видно только начало спада), то выбран слишком узкий диапазон значений t и необходимо увеличить значение N_E . Если зависимость выглядит так, как показано на рис. 10в, то выбран слишком широкий диапазон значений t и необходимо уменьшить значение N_E .

При низких значениях T_2 , при которых экспериментальная зависимость выглядит, как показано на рис 10в даже при $N_E=0$, допускается уменьшение значения τ .

Сохраните экспериментальную кривую спада сигнала эха, полученную с оптимальными настройками параметров импульсной последовательности и запишите в лабораторный журнал полученное для данного образца значение времени T_2 .

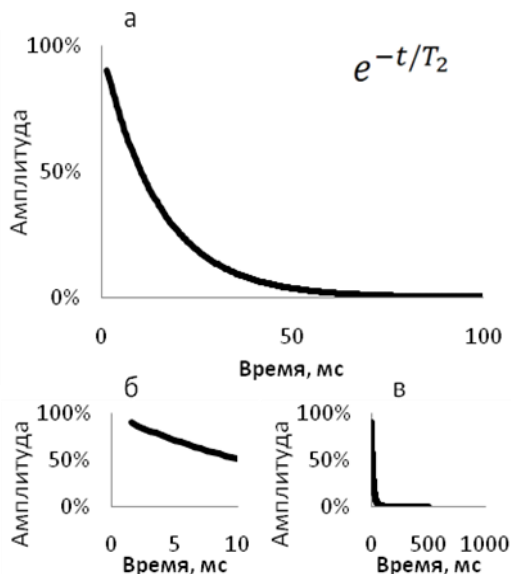


Рис. 10. Типичный вид экспериментальной зависимости, получаемый при использовании последовательности КПИМГ: а – оптимальная настройка параметров эксперимента; б – слишком узкий диапазон значений t ; в – слишком широкий диапазон значений t

Регистрация T_1

Для измерения времени продольной релаксации T_1 используется приложение «*t1_saturation_recovery.app*», задающее импульсную последовательность насыщение–восстановление (рис. 7). В меню *Application Configuration Table* настраиваются следующие параметры:

First Pulse Separation (ms) – минимальное значение промежутка времени между двумя 90° -импульсами *First* τ_1 ;

Final Pulse Separation (ms) – максимальное значение промежутка времени между двумя 90° -импульсами *Final* τ_1 ;

Number of Data Points for Fitting – количество точек на экспериментальной кривой (обычно около 50).

Типичный вид экспериментальной зависимости, получаемой при измерении времён продольной релаксации, приведён на рис. 11. Значение параметра *First* τ_1 обычно устанавливается порядка 5–10 мс, а значение *Final* τ_1 порядка $10 \cdot T_1$. Поскольку для жидкостей обычно $T_2 \approx T_1$ (см. рис. 4), для настройки параметров данной импульсной последова-

тельности можно использовать измеренное заранее значение времени поперечной релаксации, установив значение $Final\ \tau_1$ порядка $10 \cdot T_2$.



Рис. 11. Типичный вид экспериментальной зависимости продольной намагниченности от времени, получаемый при использовании импульсной последовательности насыщение–восстановление

Сохраните полученную экспериментальную кривую и запишите в лабораторный журнал полученное для данного образца значение времени T_1 .

Регистрация T_2^*

Для получения спада свободной индукции используется приложение «*fid.app*», регистрирующее суммарную намагниченность протонов образца после воздействия одного 90° -импульса (рис 5). Скорость спада свободной индукции определяется значением $1/T_2^*$ (17). В экспериментах проводимых на ЯМР-релаксометре, определяющий вклад в значение T_2^* дает неоднородность постоянного магнитного поля, поэтому для большинства образцов, изучаемых в данной работе, значения T_2^* будут практически одинаковы, и всегда будет выполняться соотношение $T_2^* \ll T_2$.

Сохраните полученную экспериментальную кривую и запишите в лабораторный журнал полученное для данного образца значение времени T_2^* .

Регулировка температуры образца

Схема подключения температурного блока приведена на рис. 8. Настройка температуры осуществляется при помощи специальной программы *BVT*. Окно программы приведено на рис. 12. В поле *Current Temperature* (1 на рис. 12) отображается текущее значение температуры образца в градусах кельвина – показания измерений термопары, установленной вблизи образца. Желаемая температура устанавливается в поле *Desired* (2 на рис. 12). В данной работе образец нагревается до температуры

313,2 К (40 °С). Нагрев образца осуществляется потоком горячего воздуха, скорость которого устанавливается в поле *Gas Flow* (3). Оптимальным значением скорости потока в данной работе является 670 л/ч. После установки скорости потока необходимо установить кнопку включения нагревателя *Heater* (4) в положение *On*. В случае нормальной работы нагревателя на индикаторе включения нагревателя (5) отобразится сообщение *Heater ON*.

Следует учитывать, что термопара измеряет значение температуры воздуха вблизи образца, температура же самого образца может отличаться, поэтому необходимо дополнительно дожидаться установления температуры образца после установления температуры воздуха вблизи образца. В данной работе индикатором установления равновесного значения температуры можно считать установление постоянного (не зависящего от времени) значения T_2 для исследуемого образца.

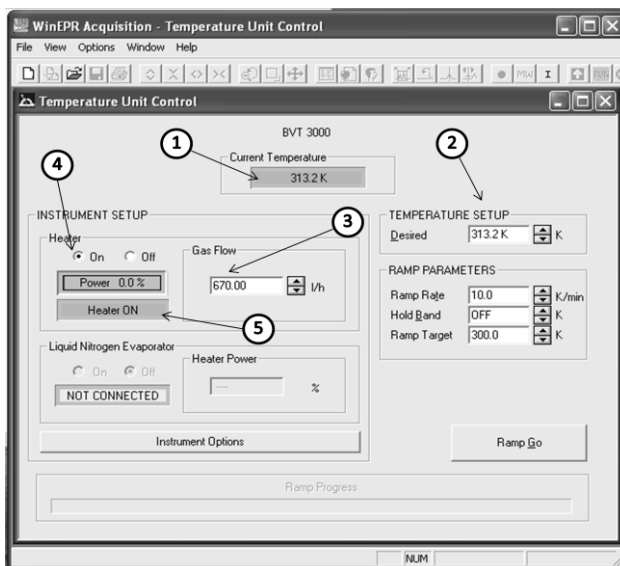


Рис. 12. Рабочее окно программы BVT, используемой для контроля температуры образца: 1 – текущая температура образца, 2 – желаемая температура образца, 3 – скорость потока газа, 4 – кнопка включения нагревателя, 5 – индикатор включения нагревателя

Обработка экспериментальных данных

1. Постройте зависимость амплитуды намагниченности от длительности радиочастотного импульса. Определите по графику длительности 90°-и 180°-импульсов.

2. Постройте график зависимости амплитуды сигнала эха от времени для образца, состоящего из воды, используя экспериментальные данные, полученные при измерении T_2 . Определите по графику значение времени T_2 воды.

3. Постройте график зависимости амплитуды намагниченности от времени для образца, состоящего из воды, используя экспериментальные данные, полученные при измерении T_1 . Определите по графику значение времени T_1 воды.

4. Постройте спад свободной индукции для образца, состоящего из воды, используя экспериментальные данные, полученные при измерении T_2^* . Определите по графику значение времени T_2^* воды.

5. Постройте на одном графике зависимости T_2 от времени для всех образцов воды в процессе термостатирования. Оцените время установления равновесного значения температуры для этих образцов.

6. Постройте зависимости скоростей продольной и поперечной релаксации ($1/T_1$, $1/T_2$ и $1/T_2^*$) от концентрации солей сульфатов. Объясните различия в зависимостях скоростей релаксации для различных сульфатов.

Контрольные вопросы

1. Какие процессы характеризуют времена продольной и поперечной релаксации? Почему в общем случае они отличаются друг от друга?

2. Почему времена продольной и поперечной релаксации для воды совпадают?

3. Почему в зависимости времени продольной релаксации от времени корреляции наблюдается минимум, а для времени поперечной релаксации минимума нет?

4. Какое время релаксации больше, T_1 или T_2 , почему?

5. Отличаются ли времена релаксации для ЯМР и ЭПР?

6. Какими процессами обусловлено характерное время спада сигнала свободной прецессии после окончания возбуждающего ее импульса?

7. Какова схема эксперимента для наблюдения спинного эха?

8. Опишите методы измерения времен ядерной магнитной релаксации T_1 и T_2 и времени T_2^* . Как изменяется намагниченность образца в процессе этих измерений?

9. Объясните отличие зависимостей времен продольной и поперечной релаксации от концентрации растворов сульфатов меди и натрия.

10. Нарисуйте схему ЯМР-релаксометра и объясните принцип его работы.

11. Можно ли наблюдать спектры ЯМР, используя ЯМР-релаксометр?

Литература

1. Франкевич Е.Л. Физические методы исследования: учеб. пособие. – М.: МФТИ, 1980.
2. Драго Р. Физические методы в химии. – М.: Мир, 1981. Т.1. С. 248–331.
3. А. Керрингтон., Э. Мак-Лечлан. Магнитный резонанс и его применение в химии. – М.: Мир, 1970.
4. Чижик В.И. Ядерная магнитная релаксация. – СПб.: Изд. Санкт-Петербургского университета, 2000.

Дополнительная литература

5. Дероум Э. Современные методы ЯМР для химических исследований. – М.: Мир, 1992.
6. Сликтер Ч. Основы теории магнитного резонанса. – М.: Мир, 1967.
7. Абрагам А. Ядерный магнетизм. – М.: ИЛ, 1963.