

МОСКОВСКИЙ ФИЗИКО-ТЕХНИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ (НАЦИОНАЛЬНЫЙ
ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ)

Физтех-школа биологической и медицинской физики

Лабораторная работа по физическим методам
исследований
ЯМР-релаксация

Выполнили студенты группы Б06-103:
Попеску Полина
Фитэль Алена

Долгопрудный, 2024

Содержание

1	Введение	3
2	Теоретическая справка	3
2.1	Физические принципы ЯМР	3
2.2	Уравнение Блоха и радиочастотные импульсы	3
2.3	Релаксация ядерной намагниченности	4
2.4	Механизмы ЯМР-релаксации	4
2.5	Импульсные последовательности. Последовательность КПМГ для регистрации времени T_2 и последовательность насыщение–восстановление для регистрации времен T_1	5
3	Экспериментальная установка	7
4	Ход работы и обработка результатов	8
4.1	Определение длительности $\pi/2$ и π импульсов	8
4.2	Оценка скорости релаксации воды	8
4.2.1	Оценка времени поперечной релаксации воды T_2	8
4.2.2	Оценка времени продольной релаксации воды T_1	9
4.2.3	Оценка времени спада свободной индукции воды T_2^*	10
4.2.4	Оценка неоднородности постоянного магнитного поля B_0	11
4.3	Оценка скорости релаксации в растворах $MnSO_4$ и Na_2SO_4 различной концентрации	12
5	Выводы	14

1 Введение

Цели работы:

- Изучить механизмы релаксации ядерной намагниченности.
- Получить времена продольной и поперечной релаксации протонов на примере солей $MnSO_4$ и Na_2SO_4 .

2 Теоретическая справка

2.1 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 спинов.

$$E = -(\mu, B_0) = \mu B_0 \cos(\theta) = g\beta \cdot N B_0 m_z$$

где θ – угол между направлениями векторов μ и B_0 , а m_z – проекция спина на ось z, совпадающую с направлением B_0 , $\beta N = 5.0508 \cdot 10^{27}$ Дж/Тл – ядерный магнетон, g – так называемый фактор Ланде, представляющий из себя безразмерную величину (индивидуален для каждого вещества). Протон имеет спин $I = 1/2$, поэтому возможные значения проекции спина на ось квантования равны $m_z = +1/2, -1/2$. Из (1) следует, что в магнитном поле B_0 происходит расщепление на два состояния, имеющие разную энергию. Между этими уровнями возможны переходы при поглощении кванта электромагнитной энергии определенной частоты – это и есть суть ЯМР.

2.2 Уравнение Блоха и радиочастотные импульсы

В равновесном состоянии суммарная намагниченность M ансамбля спинов, помещенных 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.

$$\frac{dM(t)}{dt} = \gamma M(t) \cdot B(t),$$

где $\gamma = \frac{2\pi g\beta N}{h}$

При воздействии радиочастотного поля $B_1(t) = B_{1m} \sin \omega t$, направленного перпендикулярно направлению постоянного магнитного поля B_0 , на систему спинов намагниченность последней будет находиться под воздействием поля $B(t) = B_1(t) + B_0$. Действие переменного поля удобно анализировать на основе уравнения Блоха, используя систему координат, вращающуюся с Ларморовой частотой $\omega_0 = \gamma B_0$ вокруг направления z постоянного поля. В этой системе уравнение (2) без учета релаксации имеет вид:

$$\frac{dM(t)}{dt} = \gamma M(t) \cdot (B(t) - \frac{\omega_0}{\gamma})$$

Под действием переменного электромагнитного поля с резонансной частотой $\omega_0 = \gamma B$ вектор намагниченности во вращающейся СК совершает прецессию вокруг вектора B_1 поля с угловой частотой $\omega_1 = \gamma B_1$. Если переменное магнитное поле действует в течение короткого времени τ_0 , то вектор намагниченности повернется на угол:

$$\theta = \gamma B_1 \tau_0$$

где θ – угол поворота в радианах, γ – гиромагнитное отношение.

Для поворота суммарной намагниченности на заданный угол настраивают амплитуду B_1 и длительность τ_0 в соответствии с (4). При этом для угла 90 импульс называется $\pi/2$ -импульсом, а для угла 180 называется π -импульсом.

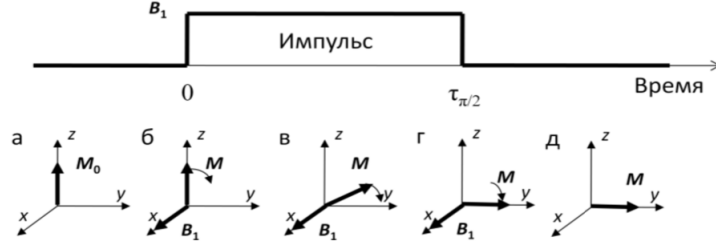


Рис. 1: Поведение суммарной намагниченности под действием $\pi/2$ -импульса (вращающаяся СК). А. до включения. Б. начало действия импульса. В. поворот намагниченности. Г. окончание действия импульса. Д. прецессия намагниченности вокруг оси z после выключения импульса

2.3 Релаксация ядерной намагниченности

Релаксация намагниченности - это процесс восстановления суммарной намагниченности к исходному равновесному состоянию. Уравнение Блоха с учетом процессов релаксации:

$$\frac{dM_z(t)}{dt} = \gamma[M_y B_z - M_z B_y] - \frac{M_z}{T_2}$$

$$\frac{dM_y(t)}{dt} = \gamma[M_z B_x - M_x B_z] - \frac{M_y}{T_2}$$

$$\frac{dM_x(t)}{dt} = \gamma[M_x B_y - M_y B_x] - \frac{M_x - M_0}{T_1}$$

Решение уравнения Блоха после окончания действия $\pi/2$ -импульса выглядит следующим образом:

$$M(t) = M_0 \begin{pmatrix} 0 \\ e^{-\frac{t}{T_2}} \\ 1 - e^{-\frac{t}{T_1}} \end{pmatrix}$$

2.4 Механизмы ЯМР-релаксации

При тепловом движении частиц, имеющих магнитные моменты, возникают локальные магнитные поля, изменяющиеся во времени случайным образом. В спектре их случайных функций поля есть компоненты с частотой ЯМР. Их действие аналогично действию внешнего радиочастотного поля, т.е. переменное локальное поле может вызывать переходы между уровнями энергии спиновой системы. Изменяющееся случайным образом поле $B(t)$ можно описать с помощью корреляционной функции $K(\tau)$:

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

где B_i - одна из компонент флуктуирующего поля, а черта означает усреднение по всевозможным реализациям этого произведения по различным начальным моментам времени t . Значения случайной функции на больших интервалах времени не коррелированы, следовательно, K при стремлении аргумента к бесконечности стремится к 0.

Поперечная релаксация определяется: 1. Компонентами локального поля, изменяющимися с частотами близкими к резонансной - аналогично спин-решеточной релаксации (спиновая подсистема отдает часть энергии термостату, потом берет обратно) 2. Потерей когерентности прецессии («сбой фазы прецессии») магнитных моментов, образующих вектор намагниченности M из-за изменения частоты ЯМР в переменном поле $B(t)$.

Выражение для скорости поперечной релаксации для системы невзаимодействующих друг с другом спинов в модели невзаимодействующих протонов в изотропном флуктуирующем локальном поле имеет вид:

$$\frac{1}{T_2} = \frac{1}{2T_1} + \frac{1}{T'_2} = \gamma^2 \overline{|B'(t)|^2} \left(\frac{1}{2} J(w_0) + \frac{1}{2} J(0) \right) = \gamma^2 \overline{|B'(t)|^2} \left(\frac{\tau_c}{1 + w_0^2 \tau_c^2} + \tau_c \right)$$

Во многих практически важных случаях K имеет вид:

$$K(\tau) = \overline{|B'(t)|^2} \exp \frac{|\tau|}{\tau_C}$$

Спектральная плотность определяется как Фурье-преобразование функции корреляции:

$$J(w) = \int_{-\infty}^{+\infty} K(\tau) \exp^{-iwt} d\tau$$

Для нашей экспоненциальной функции:

$$J(w) = \frac{2\tau_C}{1 + w^2\tau_C^2} \overline{|B'(t)|^2}$$

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 релаксации определяется J на частоте резонанса:

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

2.5 Импульсные последовательности. Последовательность КПМГ для регистрации времени T_2 и последовательность насыщение–восстановление для регистрации времен T_1

Практически все современные методики использования ЯМР заключаются в изучении поведения намагниченности системы спинов после воздействия на нее определенной последовательности радиочастотных импульсов. Простейшим примером является последовательность, состоящая из одного $\pi/2$ -импульса. После окончания действия радиочастотного импульса зависимость поперечной намагниченности от времени во вращающейся системе координат будет определяться соотношением $M_y = M_0 \exp^{-\frac{t}{T_2}}$. В ЛСО временная зависимость поперечной намагниченности будет иметь вид $M'_y = M_0 \exp^{-\frac{t}{T_2}} \sin \omega_0 t$.

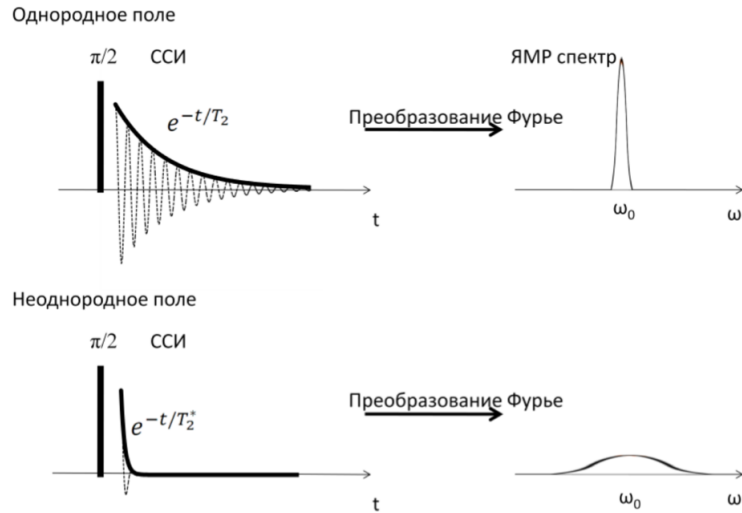


Рис. 2: Спад свободной индукции после воздействия $\pi/2$ -импульса в однородном и неоднородном магнитных полях

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. 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 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:

$$\frac{1}{T_2^*} = \frac{1}{T_2} + \frac{\gamma \Delta B}{2}$$

где ΔB характеризует неоднородность МП. Итак, если магнитное поле неоднородно, то регистрировать спектры ЯМР становится невозможно из-за значительного уширения сигналов. Анализ спада свободной индукции после воздействия $\pi/2$ -импульса в таком поле не даст определить значение T_2 . Для обхода этой проблемы используются специальные импульсные последовательности, основанные на явлении спинового эха Хартмана-Ханна.

- Для регистрации времен поперечной релаксации используется последовательность КПМГ. 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 определенные промежутки времени (рис. 3). Данная импульсная последовательность основана на наблюдении серии сигналов спинового эха Хартмана-Ханна. 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 :

$$M(2n\tau) = M_0 \exp \frac{-2n\tau}{T_2}$$

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

- Для регистрации времен продольной релаксации используется импульсная последовательность насыщение-восстановление. Эта последовательность 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. а). 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. г). 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 :

$$M_{||}(\tau_1) = M_0(1 - \exp \frac{\tau_1}{T_1})$$

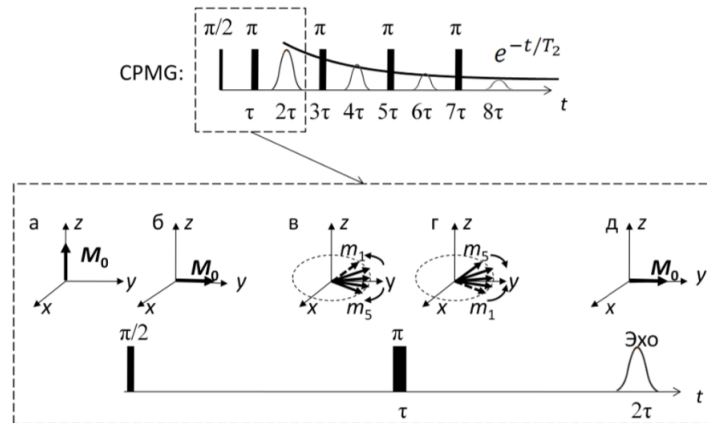


Рис. 3: Импульсная последовательность КПМГ, используемая для регистрации времён поперечной релаксации T_2

3 Экспериментальная установка

Используемые приборы и материалы:

- ЯМР-релаксометр Bruker Minispec.
- Исследуемые вещества: H_2O ; MnSO_4 , $C_{\text{соли}} = 0.25\text{M}$; Na_2SO_4 , $C_{\text{соли}} = 0.25\text{M}$.

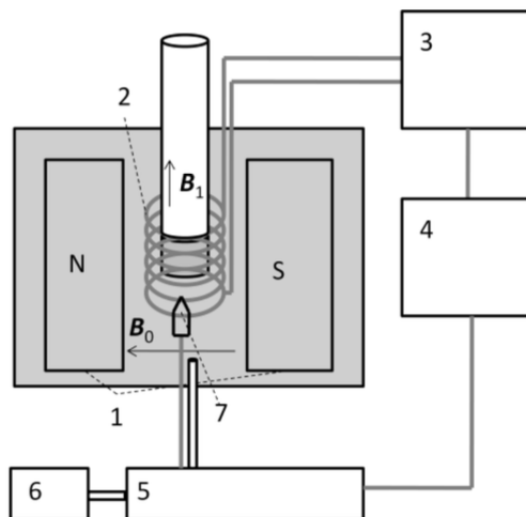


Рис. 4: Принципиальная схема ЯМР-релаксометра: 1 – постоянный магнит, 2 – приемо-передающая катушка, 3 – генератор импульсов и приемник излучения, 4 – компьютер, 5 – система термостатирования образца, 6 – воздушный компрессор, 7 – термопара

Основной частью ЯМР-релаксометра является магнит (1 на рис. 4), создающий постоянное магнитное поле напряженностью B_0 . Величина напряженности постоянного МП релаксометра Bruker minispec, используемого в этой работе, составляет около 0.5 Тл ($5 \cdot 10^3$ Гс). Этой напряженности соответствует рабочая частота для протонов $B_0 = 20$ МГц. Переменное магнитное поле, перпендикулярное постоянному магнитному полю, создается при помощи катушки индуктивности, вдоль оси которой располагается пробирка с исследуемым образцом. Параллельно катушке включен конденсатор так, что образованный радиочастотный контур настроен на резонансную ларморовскую частоту. Для создания импульсов переменного поля катушка 2 соединяется с радиочастотным генератором, расположенным в 3. Слабый сигнал ЯМР предварительно усиливается, затем поступает в блок управляющей электроники, где и производится его детектирование. При этом следует учитывать наличие переходных процессов в приемном контуре и усилителе, из-за которых 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.

4 Ход работы и обработка результатов

4.1 Определение длительности $\pi/2$ и π импульсов

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

- Для проведения данного эксперимента использовалась программа pulses10MHz программного обеспечения ЯМР-релаксометра, которая измеряет амплитуду сигнала FID $\sim M_x$ в зависимости от времени.
- Согласно теории, угол поворота вектора намагниченности от равновесного положения (параллельного z) $\theta = \gamma B_1 \tau_\theta$, где $B_1 \sin(\omega t)$ - вращающееся в плоскости ху переменное магнитное поле, τ_θ - длительность импульса. Проекция вектора намагниченности, повернутого на угол θ относительно z: $M_x \sim \sin(\theta) \sim \sin(\gamma B_1 \tau_\theta)$. Значит, экспериментальные данные должны описываться синусоидальной зависимостью.

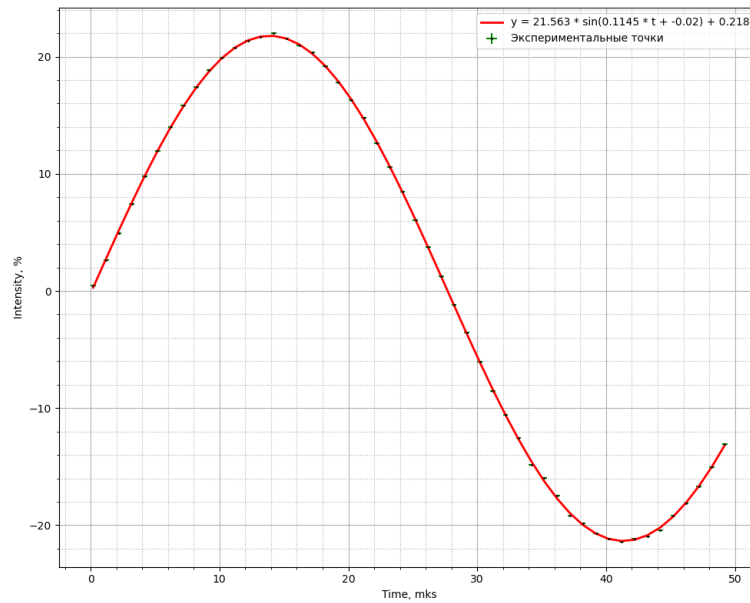


Рис. 5: Зависимость амплитуды намагниченности M_x от длительности сигнала

- Полученные данные (Рисунок 5) с хорошей точностью описываются функцией $y = A \cdot \sin(\omega \cdot t + \phi)$. Отсюда можно найти длительности $\pi/2$ и π импульсов: когда $(\omega \cdot t + \phi) = \pi/2$, проекция вектора намагниченности на ось x максимальна, а $(\omega \cdot t + \phi) = \pi$, она равна нулю.
- После построения графика и аппроксимации данных синусоидой, получаем:

$$\tau_{90} = (13.4 \pm 1.4) \text{ мкс}, \quad \tau_{180} = (27.6 \pm 2.8) \text{ мкс}$$

4.2 Оценка скорости релаксации воды

4.2.1 Оценка времени поперечной релаксации воды T_2

Задание: 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.

- Для нахождения времени поперечной релаксации T_2 используется последовательность импульсов КПМГ. В данном эксперименте для задания такой импульсной последовательности использовалось приложение t2_cpmg.app.
- Из теоретического введения известно, что амплитуда сигнала эха для КПМГ зависит от времени (т.е. от номера сигнала и временем между импульсами) как $M(t) \sim e^{-t/T_2}$.
- Для получения значения T_2 построим полученную зависимость (Рисунок 6) в логарифмических координатах (Рисунок 7). Тогда из угла наклона прямой, проведенной по точкам до изгиба кривой получаем $T_2(H_2O) = (2396 \pm 4) \text{ мс}$.

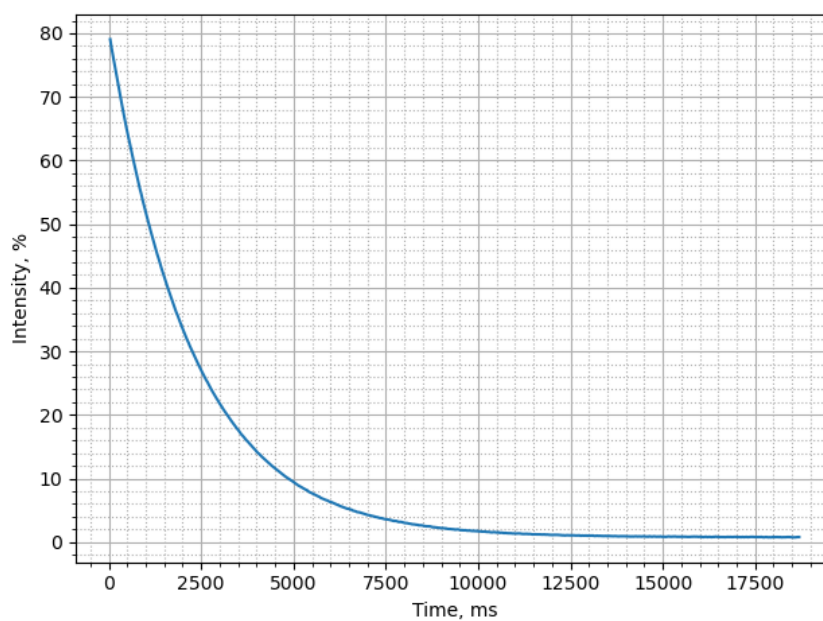


Рис. 6: Экспериментальная зависимость амплитуды сигнала эха импульсной последовательности КПМГ для воды

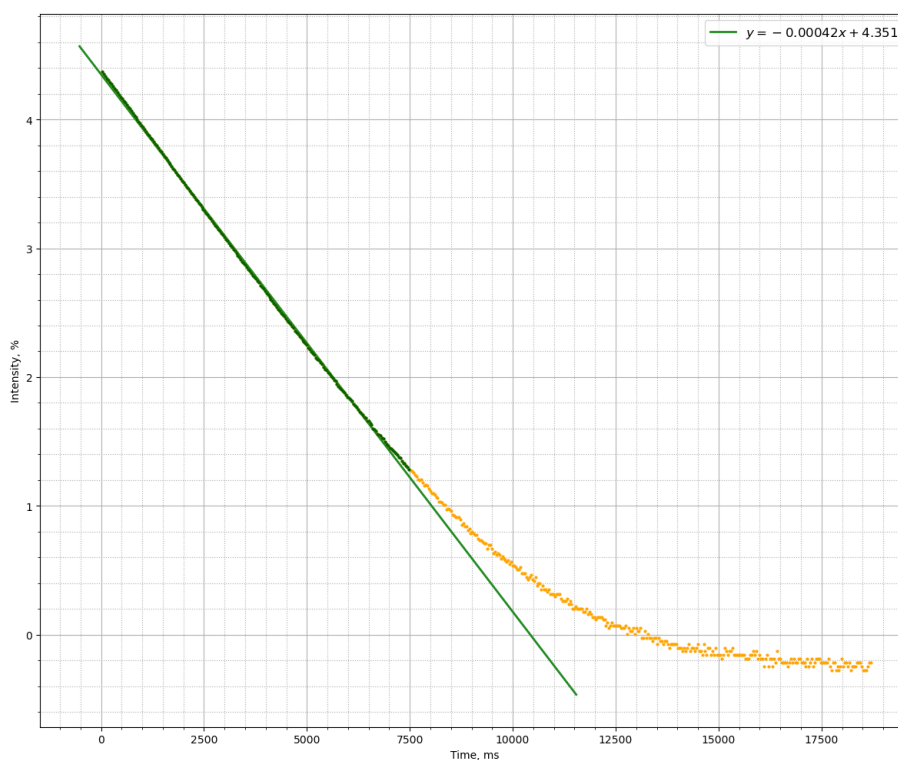


Рис. 7: Зависимость амплитуды сигнала эха импульсной последовательности КПМГ для воды в логарифмических координатах

4.2.2 Оценка времени продольной релаксации воды T_1

Задание: 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

- Для нахождения времени продольной релаксации T_1 используется последовательность импульсов 'насыщение-восстановление', реализуемая в данном эксперименте с помощью программы «t1_saturation_recovery.app».

- Из теоретического введения известно, что амплитуда сигнала эха для 'насыщение-восстановления' зависит от времени как $M(t) \sim 1 - e^{-t/T_1}$

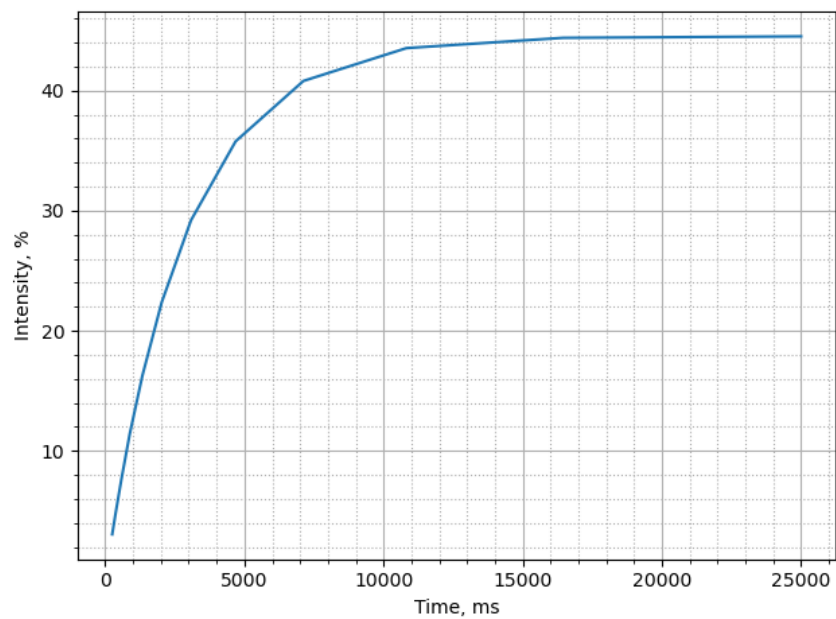


Рис. 8: Экспериментальная зависимость амплитуды сигнала импульсной последовательности 'насыщение-восстановление' для воды

- Для получения значения T_1 сделаем аппроксимацию полученных данных (Рисунок 8) нашей теоретической зависимостью (Рисунок 9), в результате получаем: $T_1 = (2940 \pm 35)ms$.

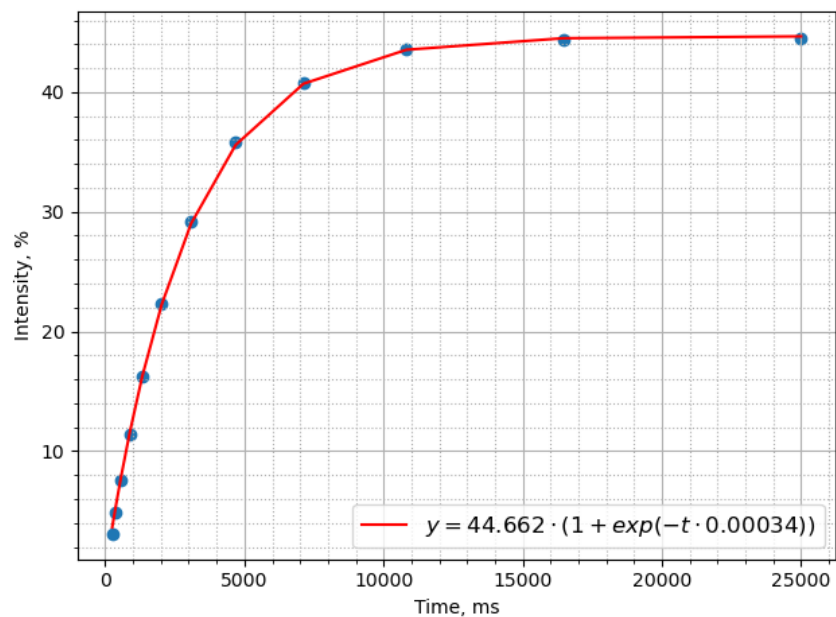


Рис. 9: Аппроксимация зависимости амплитуды сигнала импульсной последовательности 'насыщение-восстановление' для воды

4.2.3 Оценка времени спада свободной индукции воды T_2^*

Задание: 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.

- Спад свободной индукции - это временная зависимость поперечной компоненты намагниченности после воздействия одиночного $\pi/2$ импульса.
- Из решения уравнения Блоха в лабораторной системе отсчета $M_y \sim e^{-t/T_2^*} \sin(w_0 t)$, где w_0 - ларморовская частота $w_0 = \gamma B_0$.

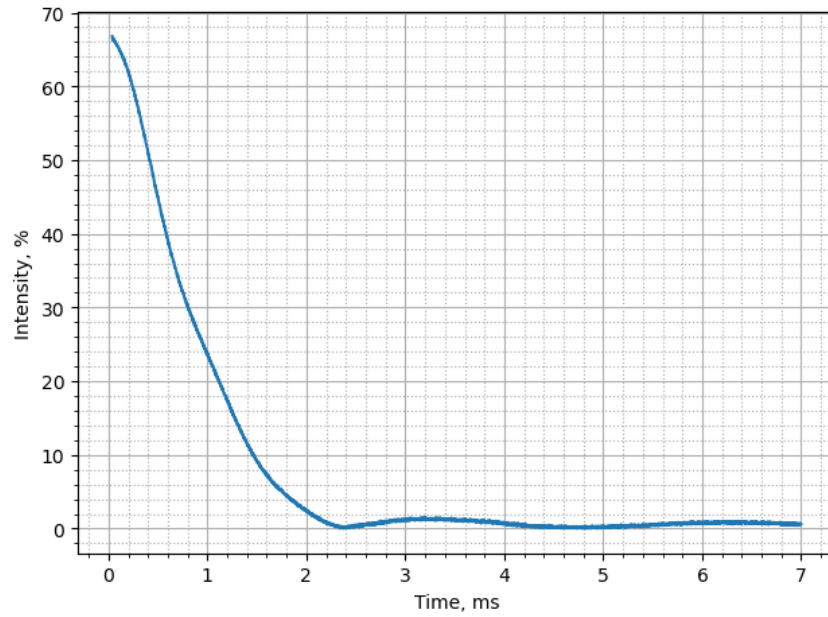


Рис. 10: Экспериментальная зависимость спада свободной индукции воды после действия $\pi/2$ импульса

- Для получения значения T_2^* построим полученную зависимость (Рисунок 10) в логарифмических координатах (Рисунок 11). Тогда из угла наклона прямой, проведенной по точкам до изгиба кривой получаем $T_2^*(H_2O) = (0.7782 \pm 0.0010)$ мс.

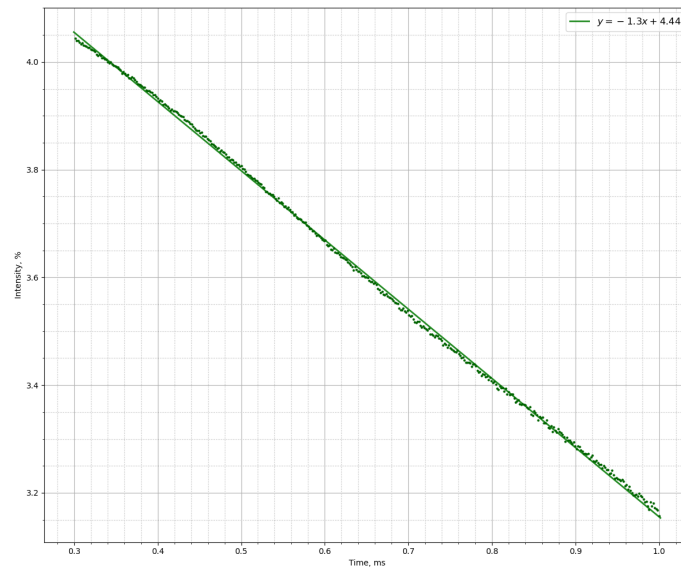


Рис. 11: Аппроксимация зависимости спада свободной индукции воды после действия $\pi/2$ импульса в логарифмических координатах

4.2.4 Оценка неоднородности постоянного магнитного поля B_0

- Полная скорость уменьшения поперечной намагниченности состоит из скорости поперечной релаксации и потерей фазовой когерентности из-за неоднородности постоянного магнитного поля (ΔB_0 - неоднородность

постоянного магнитного поля)

$$\frac{1}{T_2^*} = \frac{1}{T_2} + \frac{\gamma \Delta B_0}{2}$$

$$\Delta B_0 = \frac{2}{\gamma} \left(\frac{1}{T_2^*} - \frac{1}{T_2} \right), \quad \sigma \Delta B_0 = \frac{2}{\gamma} \sqrt{\left(\frac{\sigma T_2^*}{T_2^*} \right)^2 + \left(\frac{\sigma T_2}{T_2^*} \right)^2}$$

- В воде присутствуют атомы Н и О, при этом ЯМР может наблюдаться на H^+ (т.к. у O^{2-} полная внешняя 2р оболочка, суммарный спин 0, т.е. это диамагнитный атом). Гиромагнитное соотношение для протона ($g=5.585$) $\gamma = g \cdot \gamma_0 = 42.58 \text{ МГц/Тл}$

$$\Delta B_0 = (60.34 \pm 0.10) \text{ мкТл}$$

- Из сведений об экспериментальной установке $B_0 \approx 0.5 \text{ Тл}$. Значит, $\Delta B_0 \ll B_0$, то есть магнитное поле действительно постоянное.

4.3 Оценка скорости релаксации в растворах $MnSO_4$ и Na_2SO_4 различной концентрации

Задание: 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.

- Приготовим растворы солей в воде объемом $V_{\text{воды}} = (33.0 \pm 0.5) \text{ мл}$. Добавим по $V = (10.0 \pm 0.5) \text{ мл}$ растворов $MnSO_4$ ($C_{\text{соли}} = 0.25 \text{ М}$) и Na_2SO_4 ($C_{\text{соли}} = 0.25 \text{ М}$) в пробирку с водой. Концентрация соли C в растворах считаем по формуле:

$$C = \frac{C_{\text{соли}} V_{\text{соли}}}{V_{\text{соли}} + V_{\text{воды}}}$$

- На [Рисунок 12](#), [Рисунок 13](#) показаны результаты снятия релаксационных кривых для солей различных концентраций. Для образца $MnSO_4$, 40 мкл не была получена зависимость амплитуды сигнала эха импульсной последовательности КМППГ для определения T_2 .

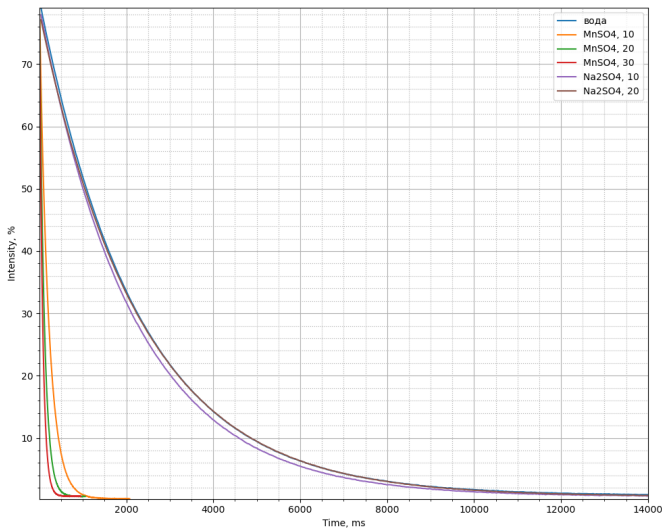


Рис. 12: Экспериментальная зависимость амплитуды сигнала эха импульсной последовательности КМППГ для определения T_2

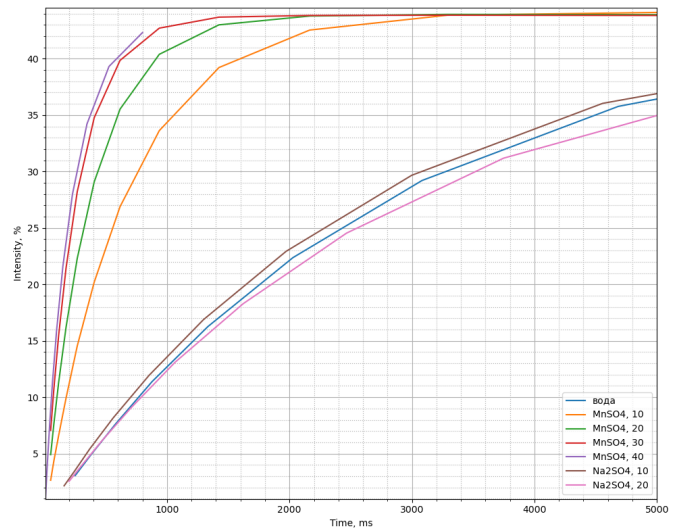


Рис. 13: Экспериментальная зависимость амплитуды сигнала эха импульсной последовательности saturation-recovery для определения T_1

- Проведем расчеты значений скоростей релаксации исследуемых растворов аналогично тем, что мы провели для воды ([Таблица 1](#)).
- Используя данные [Таблицы 1](#), построим зависимости скоростей продольной и поперечной релаксации ($1/T_1$, $1/T_2$ и $1/T_2^*$) от концентрации солей сульфатов ([Рисунок 14](#), [Рисунок 15](#)).

Таблица 1: Сводная таблица результатов измерений времен релаксации для растворов солей различных концентраций

	вода 33 мл	раствор $MnSO_4$ (0.25M)					раствор Na_2SO_4 (0.25M)	
$V_{соли}$, мкл	0	10	20	30	40	10	20	
$C(соли)$, мкМ	0	76	151	227	303	76	151	
σC , мкМ	0	8	8	8	8	8	8	
T_2 , ms	2396	214.11	117.0	77.16	-	2279	2408	
σT_2 , ms	4	0.18	0.2	0.14	-	4	3	
T_1 , ms	2941	668	380	262	218	2695	2976	
σT_1 , ms	34	8	3	2	3	20	18	
$1/T_2 \cdot 10^6 ms^{-1}$	417.4	4670	8547	12960	-	438.8	415.3	
$\sigma(1/T_2) \cdot 10^6 ms^{-1}$	0.7	4	15	20	-	0.8	0.5	
$1/T_1 \cdot 10^4 ms^{-1}$	3.4	14.97	26.32	38.17	45.87	3.71	3.36	
$\sigma(1/T_1) \cdot 10^4 ms^{-1}$	0.04	0.18	0.21	0.29	0.63	0.03	0.02	

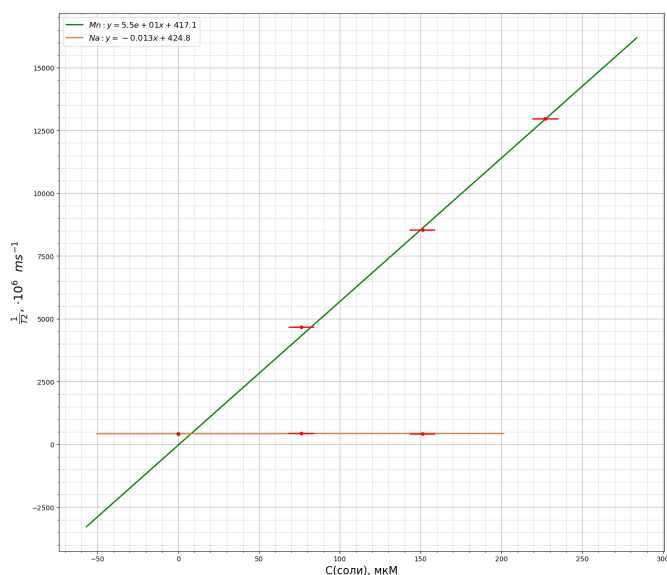


Рис. 14: Экспериментальная зависимость амплитуды сигнала эха импульсной последовательности КППП для определения T_2

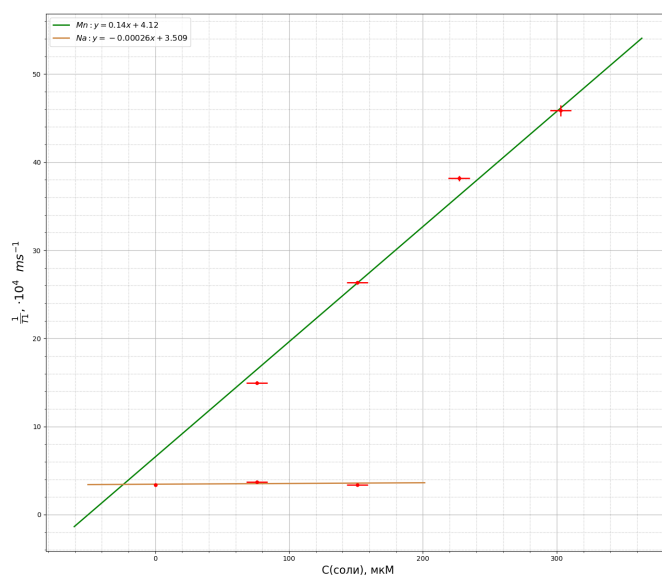


Рис. 15: Экспериментальная зависимость амплитуды сигнала эха импульсной последовательности saturation-recovery для определения T_1

- Из графиков [Рисунка 14](#), [Рисунка 15](#) видно, что для $MnSO_4$ с увеличением концентрации соли скорость релаксации линейно увеличивается, в отличие от Na_2SO_4 . Данный эффект объясняется тем, что Mn^{2+} - парамагнитный ион (имеет неспаренные электроны на внешней электронной оболочке, т.е. обладает ненулевым магнитным моментом в отсутствии внешнего магнитного поля (см.рис. [16-17](#)).

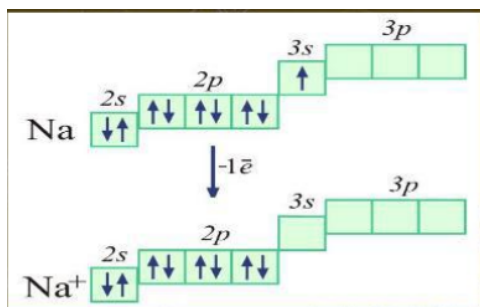


Рис. 16: Электронное строение диамагнитного катиона Na^+

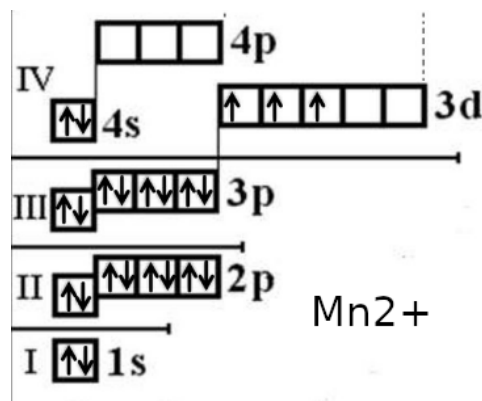


Рис. 17: Электронное строение парамагнитного катиона Mn^{2+}

- Согласно теории, скорость релаксации протонов в растворе с парамагнитными ионами растёт пропорционально концентрации этих ионов: $\frac{1}{T_i} \sim [N], i = 1, 2$. Это объясняется формированием вокруг парамагнитных ионов координационной сферы из воды, скорость релаксации протонов в которой увеличена. Остальные протоны оказываются так же вовлечены во взаимодействие с неспаренными электронами парамагнитных частиц за счет диффузии и обменных процессов между молекулами.
- Таким образом, на [Рисунках 14](#), [Рисунках 15](#) мы видим линейный рост скорости для парамагнитного иона и отсутствие такого эффекта для диамагнитного иона, что хорошо объясняется теорией.

5 Выводы

1. Были определены длительности 90° и 180° импульсов: $\tau_{90} = (13.4 \pm 1.4) \text{ мкс}$, $\tau_{180} = (27.6 \pm 2.8) \text{ мкс}$.
2. Для воды было определено время $T_2(H_2O) = (2396 \pm 4) \text{ мс}$, $T_1(H_2O) = (2940 \pm 35) \text{ мс}$, $T_2^*(H_2O) = (0.7782 \pm 0.0010) \text{ мс}$.
3. При измерении скорости релаксации протонов в воде была оценена степень неоднородности постоянного магнитного поля. Оказалось, что поле практически однородно.
4. Для всех образцов солей были определены значения T_1 , T_2 и T_2^* ([Таблица 1](#)).
5. Из графиков зависимости скоростей релаксации ($1/T_1$, $1/T_2$, $1/T_2^*$) от концентрации соли была получена возрастающая зависимость. Эти экспериментальные данные показывают, что скорость релаксации намагниченности линейно возрастает для сульфатов парамагнитных ионов и практически не изменяется для диамагнитных. Этот эффект объясняется возникновением вокруг парамагнитных ионов координационной водной сферы, в которой скорость релаксации протонов увеличена. Остальные протоны так же вовлекаются во взаимодействие с неспаренными электронами ионов за счет диффузии и обменных процессов между ионами.