**ИЗМЕРЕНИЕ КОЭФФИЦИЕНТА САМОДИФФУЗИИ МЕТОДОМ ХАНА С ПОСТОЯННЫМ ГРАДИЕНТОМ МАГНИТНОГО ПОЛЯ**

В настоящее время наиболее уникальным и информативным методом изучения структуры и свойств веществ является метод ядерного магнитного резонанса (ЯМР). Суть метода основана на явлении резонансного поглощения ядрами со спином 1/2, находящихся в магнитном поле Но (спиновой системой), энергии радиочастотного поля Н1, с последующим высвобождением этой энергии после прекращения действия поля Н1.

Находясь в поле Но спиновая система создает макроскопическую намагниченность М направленную вдоль этого поля. Если воздействовав на такую систему внешним переменным магнитным полем Н1, перпендикулярным полю Но, то макроскопическая намагниченность будет поворачиваться вокруг поля Н1. Если за время действия поля Н1 М поворачивается на 90 градусов, то такой импульс называется 90 градусным, если поворот осуществляется на 180 градусов- это 180 градусный импульс. После прекращения действия поля Н1 спиновая система оказывается в неравновесном состоянии. Восстановление к равновесному состоянию характеризуются процессами релаксации, с характеристическими временами Т1-временем спин-решеточной (продольной) релаксации, Т2-временем спин-спиновой (поперечной) релаксации.

Построение спектрометров ЯМР таково, что в них регистрируется сигнал наведенный в приемо-передающей катушке, ось которой перпендикулярна полю Но, компонентой макроскопической намагниченности Мху, лежащей в плоскости ху, перпендикулярной полю Но. Интенсивность А этого сигнала пропорциональна величине Мху. После 90 градусного импульса величина А, в процессе релаксации, изменяется от максимального значения до нуля. Это изменение называется спадом свободной индукции (ССИ) .

Для измерения времени спин-спиновой релаксации Хан предложил на спиновую систему воздействовать импульсной последовательностью 90-τ-180 (последовательность Хана). В момент времени 2τ после начала 90 градусного импульса формируется, так называемое, спиновое эхо (рис.1).

*Рисунок 1.*

Зависимость амплитуды спинового эхо от интервала τ в последовательности Хана описывается выражением:

А(τ)=Aо exp(-2τ/T2) (1)

Aо - начальная амплитуда ССИ; А(τ) амплитуда спинового эхо, τ- интервал времени между 90-гр. и 180-гр. импульсами.

Метод Хана позволяет определить значение Т2 только в том случае, когда за время 2τ молекулы не перемещаются. Однако, как известно, молекулы в жидкости находятся в состоянии непрерывного теплового движения. Такое движение молекул называется самодиффузией и характеризуется коэффициентом самодиффузии D, который численно равен среднеквадратичному смещению <r2> которое испытывает молекула за время диффузии td:

D=<r2>/6td (2)

Поэтому, реально с учетом релаксационного и диффузионного вкладов, амплитуда эхо будет описываться выражением:

А(τ)=Ao exp(-2τ/T2) exp[-(2/3)γ2g2τ3D] (3)

где: γ - гиромагнитное отношение; g - градиент внешнего магнитного поля;
D - коэффициент самодиффузии,

Для уменьшения влияния самодиффузии Карр и Парселл модифицировали последовательность Хана в многоимпульсную последовательность 90-τ-180-2τ-180-2τ-180-..., (последовательность Карра-Парселла). Эта последовательность позволяет получить серию эхо, которые формируются в промежутках между 180 градусными импульсами. Огибающая эхо в последовательности Карра-Парселла представляет собой релаксационное затухание и описывается выражением:

А(t)=Ao exp(-t/T2) exp[-(2/3)γ2g2τ2Dt] (4)

где А(t) -амплитуда эхо в момент времени t.

Из выражения (4) видно, что выбирая τ достаточно малым экспоненциальным множителем, учитывающим влияние самодиффузии, можно пренебречь. В этом случае огибающая эхо будет определяться только лишь процессами спин-спиновой релаксации и описываться выражением:

А(t)/Ао=ехр(-t/Т2) (5)

Логарифмируя последнее выражение получим:

ln[A(t)/Ао]= - t/Т2 (6).

Если Ао/А(t)=е - основанию натурального логарифма, то ln(Ао/А(t))=1. Тогда по наклону зависимости ln(А(t)/Ао)=f(t) легко определить время Т2, поскольку, в этом случае, tе=Т2, где tе- время, в течении которого амплитуда эхо уменьшается в е раз (рис. 2а).

Как было отмечено выше, амплитуда спинового эхо в методе Хана определяется как временем спин-спиновой релаксации Т2, так и коэффициентом самодиффузии D. Поэтому этот метод может быть использован для измерения коэффициента самодиффузии. Из выражения (3) видим, что амплитуда эхо зависит от градиента внешнего магнитного поля g и от времени τ между 90 и 180 градусными импульсами.

Экспериментальное измерение коэффициента самодиффузии заключается в получении диффузионного затухания спинового эхо. Для этого зафиксировав наиболее удобный интервал τ, и оставляя его постоянным, получают затухание спинового эхо в зависимости от величины градиента магнитного поля g. Согласно выражению (3) отношения амплитуд спинового эхо при различных градиентах магнитного поля определится:

А(g)/A(gо) =ехр [-2/3 γ2(g2-gо2) τ3D] (7)

где А(g) - амплитуда эхо при градиенте g, А(gо) - амплитуда эхо при естественном градиенте gо.

Логарифмируя выражение (7), и полагая величину естественного градиента go<<g, получим:

ln[A(g)/А(go)]= -(2/3) γ2g2τ3D (8)

Если A(gо)/А(g)=е, то согласно (8) имеем:

D=3/2γ2τ3 ge2 (9)

где gе- величина градиента, при котором амплитуда спинового эхо уменьшается в е раз.

Экспериментально для определения коэффициента самодиффузии строят зависимость ln[А(g)/А(gо) =f(g). Найдя затухание амплитуды эхо в е раз, и определив gе, по выражению (9) вычисляют коэффициент самодиффузии D (рис. 2б).

|  |  |
| --- | --- |
| а)  | б)  |
| *Рисунок 2.* |

**Список литературы**

1. Фаррар Т., Беккер Э. Импульсная и Фурье спектроскопия ЯМР.- М. :Мир, 1973.

2. Вашман А.А.,Пронин И.С. Ядерная магнитная релаксация и ее применение в химической физике. - М. :Наука, 1979.

3. Маклаковский А.И., Скирда В.Д., Фаткулин Н.Ф. Самодиффузия в растворах и расплавах полимеров. - Казань. :Изд-во Казанского университета, 1987.

4. Курс лекций по спецкурсу ЯМР.