

05

Формирование линии сигнала ядерного магнитного резонанса в слабом поле

© В.В. Давыдов^{1,2,3}, Н.С. Мязин¹, В.Б. Фадеенко¹, С.Э. Логунов¹

¹ Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого, Санкт-Петербург, Россия

² Санкт-Петербургский государственный университет телекоммуникаций им. проф. М.А. Бонч-Бруевича, Санкт-Петербург, Россия

³ Всероссийский научно-исследовательский институт фитопатологии, Большие Вяземы, Московская обл., Россия
E-mail: Davydov_vadim66@mail.ru

Поступило в Редакцию 25 октября 2017 г.

Предложена новая модель описания структуры линии сигнала ядерного магнитного резонанса, регистрируемого в слабом магнитном поле от конденсированной среды. Представлены результаты исследований формы линии сигнала ядерного магнитного резонанса, регистрируемого с использованием модуляционной методики в слабом магнитном поле от малого объема конденсированной среды. Разработана новая методика определения в экспресс-режиме состава смеси конденсированной среды и относительных концентраций ее компонентов.

DOI: 10.21883/PJTF.2018.04.45638.17096

В настоящее время одной из актуальных задач прикладной физики является разработка быстрых и надежных методов экспресс-контроля состояния конденсированных сред [1–4]. Одно из наиболее перспективных решений данной задачи — использование явления ядерного магнитного резонанса (ЯМР) [1,3–6]. Проведенные нами исследования, а также опыт эксплуатации приборов для экспресс-контроля параметров конденсированных сред показали, что другие методы, используемые для решения задач контроля параметров среды в экспресс-режиме, по сравнению с ЯМР обладают рядом существенных недостатков [1,3–6]. Они менее информативны по числу измеряемых параметров среды, предназначены в основном для тестирования только небольшого числа сред (например, воды, жиров или моторного масла) и т.д. Кроме того, проведенные методом ЯМР исследования не вносят необратимых изменений в физическую структуру и химический состав среды в отличие от

других методов. При исследовании состояния конденсированной среды в экспресс-режиме методом ЯМР в слабом магнитном поле сигнал от нее регистрируется с использованием модуляционной методики [1,4,6]. Другие способы регистрации сигнала ЯМР в слабом магнитном поле не позволяют обеспечить необходимую погрешность измерения (не более 1%) для получения достоверных результатов при проведении исследований [4,6].

Одним из недостатков использования модуляционной методики при исследовании конденсированных сред в экспресс-режиме является отсутствие теоретической модели, позволяющей воспроизводить форму линии регистрируемого сигнала ЯМР в слабом поле и определять ее структуру. Полученные нами ранее экспериментальные результаты показывают, что это существенно ограничивает возможности исследования конденсированных сред в экспресс-режиме методом ЯМР. Поэтому цель настоящей работы состоит в разработке теоретической модели, позволяющей воспроизводить форму линии регистрируемого сигнала ЯМР в условиях модуляции слабого магнитного поля в межполюсном пространстве малогабаритного ЯМР-спектрометра.

Движение продольных и поперечных компонент вектора намагниченности конденсированной среды в катушке регистрации ЯМР-спектрометра описывается уравнениями Блоха [7–9]. В работах [9–12] представлены различные аналитические решения уравнений Блоха в зависимости от условий прохождения резонанса. Поскольку в стационарных ЯМР-спектрометрах в основном используется линейное изменение магнитного поля H_0 , данному случаю модуляции во многих работах [9–12] уделено более пристальное внимание, чем другим. При линейной модуляции поля H_0 из уравнений Блоха для регистрируемых спектрометром сигналов поглощения $v(t)$ и дисперсии $u(t)$ были получены следующие соотношения [9–11]:

$$v(t) = v_0 \exp(-t/T_2^*) \cos(at^2/2), \quad (1)$$

$$u(t) = u_0 \exp(-t/T_2^*) \sin(at^2/2), \quad (2)$$

где $a = \gamma \frac{dH_z}{dt} = \frac{d\Delta\omega}{dt}$ — скорость изменения расстройки магнитного поля, γ — гиромагнитное отношение ядра, T_2^* — эффективное время поперечной релаксации, v_0 и u_0 — максимальные значения амплитуд регистрируемого сигнала поглощения и дисперсии ЯМР.

В работах [9–12] для различных сред, находящихся в стационарном состоянии, приведены примеры зарегистрированных сигналов ЯМР (поглощения и дисперсии) и их расчетные зависимости, полученные с помощью формул (1) и (2), а также показано соответствие теории эксперименту. При сравнении сигналов ЯМР, зарегистрированных с использованием модуляционной методики от воды, находящейся как в стационарном, так и в текущем состоянии, с расчетами, выполненными с помощью (1) и (2) при линейном изменении H_0 , также наблюдается их внешнее сходство. На рис. 1 в качестве примера представлены данные зависимости при $T = 291.6$ К.

Анализ представленных на рис. 1 зависимостей показывает, что форма линии сигналов ЯМР при определенных параметрах модуляции поля H_0 представляет собой набор пиков („виглей“), амплитуды которых со временем затухают по экспоненте. По этой причине в работах [5,11–13] для исследования различных сред, находящихся как в стационарном, так и в текущем состоянии, с помощью сигналов ЯМР, регистрируемых с использованием модуляционной методики, был предложен способ определения времени поперечной релаксации T_2 по спаду огибающей, которая аппроксимируется зависимостью $\exp(-t/T_2^*)$. Значения T_2 , полученные для различных сред с использованием данного способа, совпали в пределах погрешности измерения со значениями T_2 , измеренными на других приборах. Поэтому авторами работ [5,11–13] был сделан вывод, что в случае необходимости для описания формы линии регистрируемого с использованием модуляционной методики сигнала ЯМР можно применять соотношения (1) и (2). Дальнейшие исследования ими не проводились.

В слабом магнитном поле для обеспечения регистрации сигнала ЯМР от различных ядер, обладающих магнитным моментом, значение поля H_1 автодинного детектора устанавливается по максимуму отношения сигнал/шум (S/N) [1,4,6]. В этом случае регистрируемый автодинным детектором сигнал ЯМР от конденсированной среды является суммой сигналов поглощения и дисперсии. Кроме того, в [6] нами были установлены соотношения между значениями H_1 , амплитудой H_m и частотой f_m поля модуляции H_0 , при выполнении которых в малогабаритном ЯМР-спектрометре реализуется регистрация сигнала ЯМР.

Проведенные нами эксперименты показали, что ни при каких значениях H_1 , H_m и f_m , удовлетворяющих соотношениям в [6], обеспечить

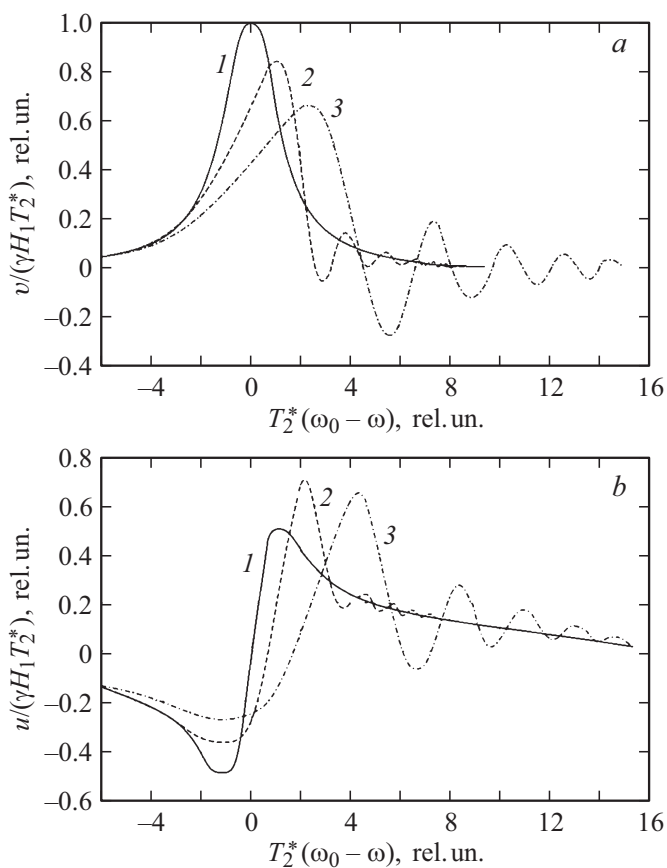


Рис. 1. Сигналы ЯМР от воды: *a* и *b* — расчет с использованием формул (1) и (2), кривым соответствуют значения $d^{1/2}T_2^* = 0$ (1), 1 (2) и 2 (3); *c* — сигнал ЯМР, зарегистрированный в слабом поле ($B_0 = 0.082$ Т) с использованием модуляционной методики.

при регистрации сигнала ЯМР условие быстрого адиабатического прохождения через резонанс, при котором были получены (1) и (2), в малогабаритном ЯМР-спектрометре невозможно. Поэтому нами в уравнениях Блоха было предложено учитывать использование модуля-

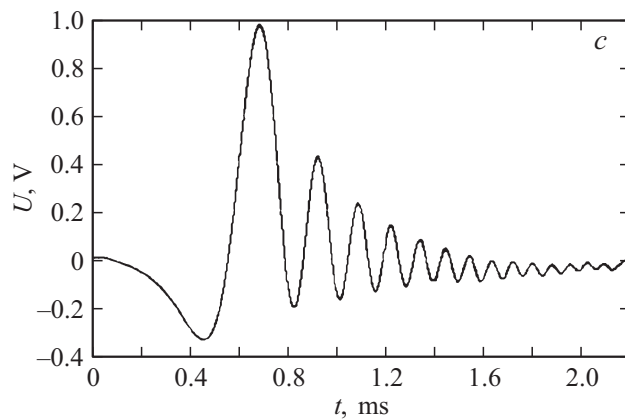


Рис. 1 (продолжение).

ционной методики в изменении магнитного поля H между полюсами магнитов следующим образом:

$$H = H_0 + H_m \sin(\omega_m t), \quad (3)$$

где H_0 — постоянное магнитное поле, H_m и ω_m — амплитуда и частота поля модуляции.

В этом случае изменение расстройки частоты поля от резонанса в системе уравнений Блоха [7–10] будет иметь следующую зависимость:

$$\Delta\omega = \gamma H_0 + \gamma H_m \sin(\omega_m t) - \omega_{nmr}. \quad (4)$$

Одной из особенностей регистрации сигнала ЯМР в слабом магнитном поле с использованием модуляционной методики является то, что она должна осуществляться только на частоте резонанса ($\omega_{nmr} = \omega_0 = \gamma H_0$). В этом случае в уравнениях Блоха в соответствии с (4) необходимо использовать соотношение

$$\Delta\omega = \gamma H_m \sin(\omega_m t). \quad (5)$$

В этом случае система уравнений Блоха во вращающейся системе координат в переменных $v(t)$, $u(t)$ и $M_z(t)$ с учетом (5) принимает

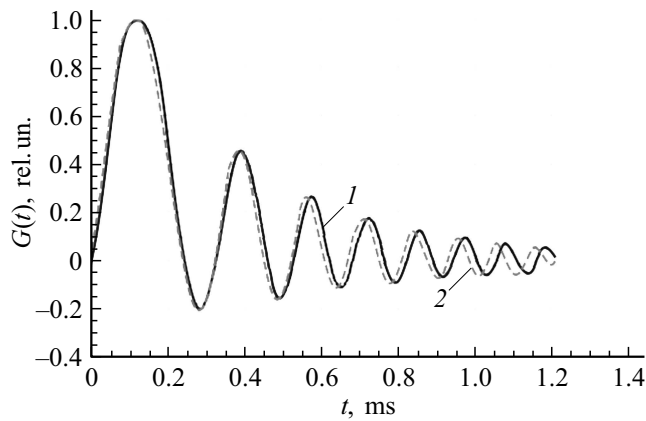


Рис. 2. Форма линии сигнала ЯМР от водопроводной воды. Кривая 1 соответствует эксперименту, 2 — расчету.

следующий вид:

$$du(t)/dt + u(t)/T_2 + \gamma H_m \sin(\omega_m t)v(t) = 0,$$

$$dv(t)/dt + v(t)/T_2 - \gamma H_m \sin(\omega_m t)u(t) + \gamma H_1 M_z(t) = 0, \quad (6)$$

$$dM_z(t)/dt + M_z(t)/T_1 - \chi_0(H_0 + H_m \sin(\omega_m t))/T_1 - \gamma H_1 v(t) = 0,$$

где χ_0 — статистическая ядерная магнитная восприимчивость, T_1 — время продольной релаксации.

Система уравнений (6) решается относительно компонент $v(t)$, $u(t)$ и $M_z(t)$ с учетом начальных условий $M_z(0) = \chi_0 H_0$, $v(0) = 0$, $u(0) = 0$. Поскольку автодинный детектор, который используется для регистрации сигналов ЯМР в слабом магнитном поле, является интегральным измерительным устройством, форма линии $G(t)$ регистрируемого сигнала ЯМР от конденсированной среды описывается следующим соотношением:

$$G(t) = (Av^2(t) + Bu^2(t))^{1/2}, \quad (7)$$

где A , B — коэффициенты, учитывающие вклад сигналов поглощения и дисперсии.

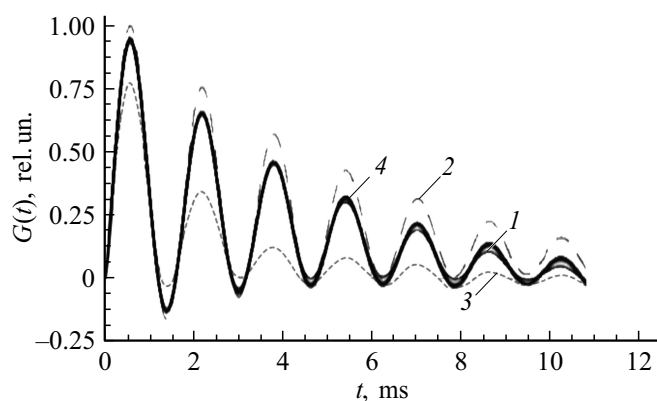


Рис. 3. Формы линий сигналов ЯМР. 1 — экспериментальный сигнал от смеси бензинов АИ-95 и А-76 в пропорции 75% к 25%, 2–4 — результаты расчета сигналов ЯМР от чистых бензинов АИ-95 (2) и А-76 (3), от смеси бензинов АИ-95 и А-76 в пропорции 75% к 25% (4).

На рис. 2 в качестве примера представлены результаты сравнения формы пиков („виглей“) в линии регистрируемого сигнала ЯМР с расчетом их формы в ней, выполненным с использованием (7) с учетом особенностей регистрации сигнала ЯМР автодинным детектором при ее построении. В качестве конденсированной среды использовалась водопроводная вода при $T = 293.1$ К. Для расчета $G(t)$ численные значения сигналов поглощения и дисперсии $v(t)$ и $u(t)$ были получены из решения системы уравнений (6).

Анализ представленных на рис. 2 зависимостей показывает, что предложенная нами модель с использованием решений уравнений Блоха с новыми коэффициентами (6) позволяет воспроизводить форму линии сигнала ЯМР, регистрируемого с помощью модуляционной методики, с погрешностью не более 3% (до пятого пика), а также впервые дает возможность определять вклад сигналов поглощения и дисперсии в сигнал ЯМР, регистрируемый в экспресс-режиме от конденсированной среды в слабом магнитном поле.

Это позволило нам разработать новую методику моделирования формы линии регистрируемого сигнала ЯМР от смеси, образованной несколькими средами, которые не вступили между собой в химическую

реакцию, а образовали конгломерат (например, смесь двух бензинов или бензин и керосин и т.д.). В этом случае регистрируемый сигнал ЯМР от такой смеси представляет собой сумму сигналов ЯМР от каждого из ее компонентов, и его форму линии $G(t)$ можно представить соотношением

$$G(t) = \sqrt{A_m v_m^2(t) + B_m u_m^2(t)} = \sum_{i=1}^k V_i \cdot N_i \sqrt{A_i v_i^2(t) + B_i u_i^2(t)}, \quad (8)$$

$$\sum_{i=1}^k V_i = V_r, \quad (9)$$

где A, B — коэффициенты, определяющие вклад сигналов поглощения и дисперсии в сигнал ЯМР (m — смесь, i — компоненты смеси), N_i — число протонов в единице объема для сред, образующих смесь, V_i — объем компонента смеси, V_r — объем катушки регистрации.

На рис. 3 в качестве примера представлены результаты сравнения формы пиков („виглей“) зарегистрированного сигнала ЯМР от смеси бензинов АИ-95 и А-76 в пропорции 75% к 25% с расчетами формы пиков в линиях сигналов ЯМР от бензинов АИ-95 и А-76, а также от их смеси в отмеченной выше пропорции.

Анализ полученных результатов показывает, что расчетная форма линии сигнала ЯМР от смеси двух бензинов совпадает с экспериментальной зависимостью с погрешностью не более 3% (до пятого пика). Кроме того, рассчитанные с использованием (8) и (9) концентрации бензинов АИ-95 и А-76 в исследуемой смеси совпали в пределах погрешности измерений с их относительными концентрациями, которые были использованы для приготовления из них смеси перед экспериментом. Все это подтверждает достоверность предложенного нами метода.

Список литературы

- [1] *Karseev A.Yu., Vologdin V.A., Davydov V.V.* // J. Phys.: Conf. Ser. 2015. V. 643. N 1. P. 012108.
- [2] *Васильев Н.С., Есаков А.А., Голяк Ил.С., Голяк Иг.С., Морозов А.Н., Табалин С.Е.* // ПТЭ. 2015. № 1. С. 181–182.
- [3] *Neronov Y.I., Karshenboim S.G.* // Phys. Lett. A. 2003. V. 318, N 1-2. P. 126–132.

- [4] Давыдов В.В., Мязин Н.С. // Измерительная техника. 2017. № 2. С. 58–62.
- [5] Дудкин В.И., Пахомов Л.Н. Квантовая электроника. СПб.: СПбПУ, 2012. 496 с.
- [6] Давыдов В.В., Мязин Н.С., Величко Е.Н. // Письма в ЖТФ. 2017. Т. 43. В. 13. С. 34–42.
- [7] Bloch F. // Phys. Rev. 1946. V. 70. N 7. P 460–478.
- [8] Bloch F., Hansen W.W., Packard F. // Phys. Rev. 1946. V. 70. N 7. P. 474–492.
- [9] Абрагам А. Ядерный магнетизм. М.: ИЛ, 1967. 686 с.
- [10] Леше А. Ядерная индукция. М.: ИЛ, 1963. 684 с.
- [11] Бородин П.М., Вологдин М.И., Москалев В.В., Морозов А.А. Ядерный магнитный резонанс. Л.: Изд-во ЛГУ, 1982. 344 с.
- [12] Чижик В.И. Ядерная магнитная релаксация. Л.: Изд-во ЛГУ, 1991. 256 с.
- [13] Жерновой А.И. Ядерно-магнитные расходомеры. Л.: Машиностроение, 1985. 136 с.