02

О возможности использования спектрального анализа для исследования структуры линии сигнала ядерного магнитного резонанса

© В.В. Давыдов¹, В.Д. Купцов¹, В.И. Дудкин², А.В. Мороз¹, С.С. Макеев¹

¹ Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого,

195251 Санкт-Петербург, Россия ² Санкт-Петербургский государственный университет телекоммуникаций им. проф. М.А. Бонч-Бруевича,

193232 Санкт-Петербург, Россия e-mail: Davydov vadim66@mail.ru

Поступила в редакцию 25.08.2020 г. В окончательной редакции 10.11.2020 г. Принята к публикации 02.02.2021 г.

> Обоснована необходимость использования спектрального анализа для исследования структуры линии сигнала ядерного магнитного резонанса (ЯМР), регистрируемого с использованием модуляционной методики. Определены особенности его использования при проведении исследований конденсированных сред, находящихся как в текущем, так и в стационарном состоянии. Установлено, что для построения амплитудного и фазового спектров от экспериментального сигнала ЯМР, зарегистрированного от исследуемой среды, а также от сигналов поглощения и дисперсии, рассчитанных для этой среды с помощью уравнений Блоха с новыми коэффициентами, необходимо использовать дискретное преобразование Фурье. Разработана методика сравнения спектров от экспериментальных и расчетных сигналов ЯМР для определения структуры линии. Представлены результаты исследований.

> Ключевые слова: ядерный магнитный резонанс, амплитудный и фазовый спектры, поглощение, дисперсия, дискретное преобразование Фурье.

DOI: 10.21883/OS.2021.05.50885.101-20

Введение

В настоящее время спектроскопия является основным способом исследования конденсированных сред [1–6]. Одно из наиболее перспективных направлений спектроскопии — это использование для исследования сред явления ядерного магнитного резонанса (ЯМР) [4,7–11]. По сравнению с оптической, рентгеновской и другими видами спектроскопии ЯМР-спектроскопия обладает рядом неоспоримых преимуществ [7–11]. Исследования, проводимые с использованием ЯМР-спектроскопии, не вносят необратимых изменений в физическую структуру и химический состав среды.

Особое место в ЯМР-спектроскопии занимают разделы, которые связанны с исследованиями текущих сред и экспресс-контролем их состояния в реальном времени в месте взятия пробы [4,9,12–14]. В этих случаях наиболее целесообразно для регистрации сигнала ЯМР от конденсированной среды использовать модуляционную методику [9,12–15]. Использование в этих разделах ЯМР-спектроскопии других способов регистрации сигнала ЯМР [3,7,8,11,16] не позволяет обеспечить погрешность измерения различных физических величин менее 1%, например состава среды с использованием ЯМР-спектрометров, констант релаксации — ЯМРрелаксометров и т.д. Кроме того, в ряде случаев эти способы регистрации сигнала ЯМР реализовать крайне сложно.

При использовании модуляционной методики регистрируемый сигнал ЯМР представляет собой затухающее непериодическое колебание в форме пиков ("виглей"). Скорость затухания данного колебания определяется временем поперечной релаксации Т2 конденсированной среды [12-15]. В случае исследования текущей жидкости необходимо также учитывать время нахождения жидкости в катушке регистрации и время сканирования магнитного поля в окрестности резонанса. При использовании модуляционной методики наличие этих и других факторов привело к появлению ряда особенностей, возникающих как при регистрации сигнала ЯМР, так и при проведении измерений физических величин, например времен продольной T_1 и поперечной T_2 релаксации. Эти особенности необходимо уточнить для получения максимального отношения сигнал/шум регистрируемого сигнала ЯМР (особенно для текущей жидкости), который состоит из сигналов поглощения и дисперсии. Соотношение между вкладами этих сигналов в регистрируемый сигнал ЯМР зависит от многих факторов, управляя которыми можно существенно расширить возможности использования ЯМР-спектроскопии для исследований конденсированных сред, находящихся как в текущем, так и в стационарном состоянии. Кроме того, данные о вкладах сигналов поглощения и дисперсии позволят провести дополнительные исследования релаксационного механизма для различных конденсированных сред.



Рис. 1. Зарегистрированный сигнал ЯМР от водопроводной воды при T = 293.4 К в слабом поле ($B_a = 0.062$ T) с использованием модуляционной методики.

Поэтому целью настоящей работы, с одной стороны, является уточнение особенностей регистрации сигналов ЯМР с использованием модуляционной методики, с другой, разработка метода для определения вкладов сигналов поглощения и дисперсии в регистрируемый сигнал ЯМР и исследование изменения соотношения между ними от параметров среды и условий проведения эксперимента.

Спектральный метод определения вкладов сигналов поглощения и дисперсии в сигнал ЯМР и особенности его регистрации с использованием модуляционной методики

На рис. 1 представлен зарегистрированный сигнал ЯМР от водопроводной воды в стационарном состоянии. Анализ формы сигнала ЯМР (рис. 1) показывает, что при использовании модуляционной методики регистрируемый спектр ЯМР от конденсированной среды [9,13] будет представлять собой зависимость изменения амплитуды центрального пика в "виглях" от частоты f_a автодинного детектора. На рис. 2 в качестве примера представлен спектр ЯМР водного раствора фторида натрия (густой гель), находящегося во время регистрации спектра в стационарном состоянии.

Анализ спектра ЯМР (рис. 2) показывает, что определить с его помощью структуру регистрируемого сигнала ЯМР (соотношение между сигналами поглощения и дисперсии) невозможно, так как не ясно, как выделить вклады от сигналов поглощения и дисперсии, которые присутствуют в спектре ЯМР.

Поэтому нами в работах [17,18] для решения этой задачи было предложено следующее. С учетом особенностей работы автодинного детектора, как интегрального прибора [9,10.12–15,17,18], форма регистрируемого сигнала ЯМР G(t), может быть описана следующим

соотношением:

$$G(t) = F\left(\frac{A}{A+B}v^{2}(t) + \frac{B}{A+B}u^{2}(t)\right)^{1/2}, \qquad (1)$$

где v(t), u(t) — сигналы поглощения и дисперсии, A и B — коэффициенты, определяющие вклад в регистрируемый сигнал ЯМР от сигналов поглощения и дисперсии, а F — коэффициент, учитывающий изменения фазы.

Сигналы поглощения и дисперсии для (1) получаются из решения уравнений Блоха, записанных для ЯМР-спектрометров во вращающейся системе координат [15,19,20]:

$$\frac{du(t)}{dt} + \frac{u(t)}{T_2} + \Delta\omega v(t) = 0,$$

$$\frac{dv(t)}{dt} + \frac{v(t)}{T_2} - \Delta\omega u(t) + \gamma H_1 M_z(t) = 0,$$

$$\frac{dM_z(t)}{dt} + \frac{M_z(t)}{T_1} - \frac{M}{T_1} - \gamma H_1 v(t) = 0,$$
 (2)

где $\Delta \omega = \omega_0 - \omega_{nmr}$ — расстройка частоты регистрации сигнала ЯМР ω_{nmr} от частоты прецессии намагниченности ядер M в поле H_a ($\omega_0 = \gamma H_a$), χ_0 — статическая ядерная магнитная восприимчивость, t — время, H_a — напряженность магнитного поля, в котором размещена катушка регистрации сигнала ЯМР.

При использовании автодинного детектора регистрация сигнала ЯМР от текущей среды или при экспрессконтроле ее состояния осуществляется на резонансной частоте ω_0 ($\Delta \omega = 0$). Это позволяет получить максимальное отношение сигнал/шум. В этом случае система



Рис. 2. Зависимость амплитуды U_s регистрируемого от густого геля (фторид натрия с водной средой) сигнала ЯМР от изменения частоты автодинного детектора f_a при T = 292.4 К. График 1 соответствует сигналу поглощения ЯМР на ядрах натрия, 2 — на ядрах фтора, 3 — на протонах.

уравнений (2) приобретает следующий вид:

$$\frac{du(t)}{dt} + \frac{u(t)}{T_3} + \gamma H_m \sin(\omega_m t)v(t) = 0,$$

$$\frac{dv(t)}{dt} + \frac{v(t)}{T_3} - \gamma H_m \sin(\omega_m t)u(t) + \gamma H_1 M_z(t) = 0,$$

$$\frac{dM_z(t)}{dt} + \frac{M_z(t)}{T_1} - \frac{M}{T_1} - \gamma H_1 v(t) = 0.$$
 (3)

Намагниченность M в (3) при использовании для регистрации сигнала ЯМР автодинного детектора необходимо рассматривать для двух случаев состояния среды: стационарного и текущего. Для стационарного состояния конденсированной среды значение M в (3) определяется следующим образом:

$$M = \chi_0 \big(H_a + H_m \sin(\omega_m t) \big), \tag{4}$$

где ω_m и H_m — частота и амплитуда модулирующего поля.

Для текущей среды выражение (4) становиться более сложным:

$$M = M_f \exp(-t/T_1) + \chi_0 (H_a + H_m \sin(\omega_m t))$$
$$\times (1 - \exp(-t/T_1)), \qquad (5)$$

где M_f — значение намагниченности текущей жидкости на входе катушки регистрации сигнала ЯМР.

При таком рассмотрении намагниченности среды в зависимости от ее состояния в уравнениях Блоха (3) появляется коэффициент, зависящий от времени (формулы (4) или (5)). В итоге в (3) находятся несколько коэффициентов, зависящих от времени. Этот факт не позволяет получить аналитическое решение для v(t), u(t) и $M_z(t)$ по сравнению с ранее полученными в [13,18,19].

Поэтому система уравнений (3) решается численно относительно компонент v(t), u(t) и $M_z(t)$ с учетом начальных условий, которые для стационарной жидкой среды следующие: $M_z(0) = \chi_0 H_a$, v(0) = 0, u(0) = 0, для текущей среды $M_z(0) = M_f$, v(0) = 0, u(0) = 0.

Значения времен релаксации T_1 и T_2 , которые используются при решении уравнения (3) измеряются с помощью методик, подробно рассмотренных в работах [21–23] как для жидкости, находящейся в стационарном состоянии, так и в текущем. Для сигнала ЯМР (рис. 1) от водопроводной воды получены с использованием этих методик следующие значения: $T_1 = 1.53 \pm 0.01$ s и $T_2 = 28.2 \pm 0.2$ ms.

На рис. 3 в качестве примера представлены сигналы поглощения v(t) и дисперсии u(t), полученные при численном решении уравнений (3) при значениях магнитных полей и констант релаксации T_1 и T_2 , соответствующих водопроводной воде и условиям регистрации сигнала ЯМР ($f_m = 10$ Hz; $B_m = 0.04$ mT; $N = 6.6 \cdot 10^{29}$ m⁻³; I = 1/2; $\mu = 1.4 \cdot 10^{-26}$ J/T; $k = 1.38 \cdot 10^{-23}$ J/K; $B_a = 62$ mT; T = 293.4 K).



Рис. 3. Расчетные формы линии сигналов ЯМР от воды: *а* — поглощение; *b* — дисперсия.

Анализ полученных на рис. З зависимостей показал, что они отображают форму экспериментального сигнала ЯМР (рис. 1). Поэтому ранее в работах [16,17] было предложено использовать для определения вкладов сигналов поглощения и дисперсии соотношение (1), в котором подбирались коэффициенты A и B, а также F до получения совпадения формы расчетного сигнала ЯМР с экспериментом.

Проведенные нами дополнительные расчеты сигнала ЯМР с использованием (1) и (3) позволили выявить ряд проблем. Например, с увеличением t через каждые $T_m/2$ ($T_m = 2\pi/\omega_m$, где ω_m — частота модуляции поля H_a) происходит изменения фазы в форме линии G(t) на 180° и последовательное уменьшение амплитуды пиков. В эксперименте каждые полпериода $T_m/2$ модуляции поля регистрируется один и тот же сигнал ЯМР. Данное несоответствие теории и эксперимента создает сложности с выбором коэффициента F(t), который зависит от времени. Кроме того, коэффициент F(t) зависит от температуры исследуемой среды и ее состава. Для каждого исследования среды его необходимо подбирать эмпирически с учетом формы линии регистрируемого сигнала ЯМР. Поэтому возникает необходимость при экспресс-контроле в визуализации сигнала ЯМР. Это создает также дополнительные трудности.

Кроме того, при исследовании смесей, если применять (1) для описания формы линии сигнала ЯМР для каждой из компонент смеси, при большом количестве компонент в смеси выбор для них F(t) будет крайне трудоемким процессом, который существенно снизит эффективность экспресс-контроля с использованием малогабаритного ЯМР-спектрометра [10,16]. Необходимо также отметить, что при регистрации сигнала ЯМР с использованием модуляционной методики возникает ряд особенностей. Установленные нами в результате экспериментов особенности более целесообразно представить в виде следующих соотношений:

$$t_r > 2/f_m, \tag{6}$$

$$\gamma B_m > 10\Delta f_{nmr},\tag{7}$$

$$1/f_m > 6T_2,$$
 (8)

где B_m — амплитуда поля модуляции, Δf_{nmr} — естественная ширина линии, t_r — время нахождения конденсированной среды в катушке регистрации.

Невыполнение хотя бы одного из этих соотношений не позволяет получить отношение сигнал/шум (S/N)более 3 и регистрируемый сигнал ЯМР в форме "виглей" для измерения времен релаксации. Это не позволит получить необходимые значения v(t) и u(t) при численном решении (3). Также выполнение этих соотношений необходимо учитывать при выборе F(t).

Поэтому нами была разработана новая методика определения вкладов от сигналов поглощения и дисперсии в регистрируемом сигнале ЯМР. Для ее реализации предлагается использовать спектральный анализ сигналов поглощения v(t) и дисперсии u(t), полученных из (3), а также регистрируемого экспериментального сигнала ЯМР. Сопоставляя спектры от рассчитанных сигналов v(t) и u(t) со спектрами от экспериментального сигнала, можно определить вклады сигналов поглощения и дисперсии в регистрируемый сигнал ЯМР.

Проведенный нами анализ экспериментальных и рассчитанных сигналов ЯМР (рис. 1 и 3) показал, что эти сигналы невозможно описать, используя периодические функции. Поэтому наиболее целесообразно для построения их спектров использовать дискретное преобразование Фурье (DFT):

$$y_k = \sum_{n=0}^{N-1} x_n e^{-j2\pi k n/N},$$
(9)

где $n = 0, 1, 2, ..., N - 1, x_n$ — входная последовательность данных, N — количество элементов входной последовательности данных x_n ,

Гармоники спектра располагаются на оси частот с интервалом $\Delta f = f_s/N$, где f_s — частота дискретизации исходной последовательности x_n . Частота дискретизации определяется следующим образом. Пусть τ — длительность сигнала ЯМР (для сигнала на рис. 1 τ = 45 ms). Тогда f_s можно вычислить, используя следующее соотношение:

$$f_s = 1/\tau. \tag{10}$$

В случае, когда N является степенью двойки (например, $N = 256 = 2^8$), DFT вычисляется по алгоритму FFT (Fast Fourier Transform), который выполняется значительно быстрее DFT и требует меньшее количество вычислительных ресурсов.

Дискретное преобразование Фурье симметрично относительно частоты Найквиста (10), равной $f_s/2$, что позволяет объединить гармоники с номерами (N/2 - k) и (N/2 + k). В результате объединения гармоник можно получить односторонний комплексный спектр с частотами от 0 до $f_s/2$ (диапазон частот для построения спектра), что соответствует индексам k = 0, ..., (N/2 - 1). Масштабированный односторонний комплексный спектр дискретной входной последовательности x_n определяется выражением

$$y_{k} = \begin{cases} y_{0}, & k = 0, \\ \sqrt{2} \frac{y_{k}}{N} & k = 1, 2, \dots \lfloor N/2 - 1 \rfloor. \end{cases}$$
(11)

В соотношении (11) операция в скобках [N/2-1] означает округление до ближайшего наименьшего целого. Соответственно, амплитудный спектр $S(f) = |y_k|$ — модуль одностороннего комплексного спектра, фазовый спектр $\Phi(f) = \arg y_k$ — его аргумент, где $f = k\Delta f$. Для $\tau = 45$ ms диапазон частот для построения спектра $\Delta f_s \approx \pm 12$ kHz.

Результаты исследований и их обсуждение

На рис. 4 и 5 для рассчитанных ранее сигналов поглощения v(t) и дисперсии u(t) (рис. 3) с использованием (11) построены их амплитудные и фазовые спектры. На рис. 6 представлены полученные с использованием (11) амплитудный и фазовый спектры сигнала ЯМР, зарегистрированного от водопроводной воды (рис. 1) при T = 293.4 К. Так как значения гармоник в амплитудных спектрах с окрестности частот ± 5 kHz становятся близкими к нулю, то при проведении исследований нецелесообразно рассматривать спектры за пределами этого диапазона частот.

Анализ представленных на рис. 4–6 спектров показывает, что в диапазоне частот от -5 до 5 kHz как фазовые, так и амплитудные спектры имеют одинаковую зависимостью. Полученные данные при сравнении амплитуд в амплитудных спектрах S(f) (эксперимент и расчеты), а также значений фазы в фазовых спектрах $\Phi(f)$ (эксперимент и теория) показали, что для гармоник (k — номер гармоники) в этих спектрах, подбирая коэффициенты F_1 и F_2 , можно с погрешностью не более 1% получить



Рис. 4. Спектры расчетной форма линии сигнала ЯМР (поглощение) от воды: *а* — амплитудный, *b* — фазовый.

следующие соотношения:

$$\Phi_{v}^{e}(f_{k}) = F_{1}\Phi_{v}^{c}(f_{k}) + F_{2}\Phi_{u}^{c}f_{k}),$$

$$S_{v}^{e}(f_{k}) = F_{1}S_{v}^{c}(f_{k}) + F_{2}S_{u}^{c}(f_{k}),$$
(12)

где верхний индекс е — соответствует эксперименту, с — расчету.

В этом случае значения коэффициентов F_1 и F_2 отражают вклад сигналов поглощения v(t) и дисперсии u(t) в регистрируемый сигнал ЯМР. При расчете F_1 и F_2 в уравнениях (12) для амплитудных спектров необходимо учитывать связь между нормированием по амплитуде (рис. 4, *a*, 5, *a* и 6, *a*), так как расчет сигналов поглощения и дисперсии (рис. 3) выполняется для величин, которые измеряются в единицах намагниченности (A/m), а амплитуда регистрируемого сигнала ЯМР (рис. 1) измеряется в вольтах.

Сравнение полученных нами в результате исследований значений коэффициентов $F_1 = 0.812 \pm 0.008$ и $F_2 = 0.188 \pm 0.002$ для водопроводной воды со значениями коэффициентов $A = 0.816 \pm 0.015$ и



Рис. 5. Спектры расчетной форма линии сигнала ЯМР (дисперсия) от воды: *а* — амплитудный, *b* — фазовый.

 $B = 0.184 \pm 0.004$, полученных с использованием (1), показали, что они совпадают в пределах погрешности измерений. Это подтверждает достоверность предложенного нами метода. Кроме того, результат численного сравнения показывает, что разработанный нами спектральный метод обладает более высокой точностью определения коэффициентов для вкладов сигналов поглощения и дисперсии в сигнал ЯМР по сравнению с методом определения коэффициентов с использованием (1), предложенным в работах [17,18].

Заключение

Полученные результаты показывают, что разработанный нами новый метод с использованием спектрального анализа позволяет получать информацию о вкладах сигналов поглощения v(t) и дисперсии u(t) в регистрируемый сигнал ЯМР с использованием модуляционной методики от конденсированной среды, находящейся как в стационарном, так и в текущем состоянии. Это позволяет проводить исследования структуры линии сигнала



Рис. 6. Спектры экспериментального сигнала ЯМР, зарегистрированного от воды: *а* — амплитудный, *b* — фазовый.

ЯМР как от параметров конденсированных сред, так и от условий его регистрации, например в малогабаритном ЯМР-спектрометре при проведении экспрессконтроля [10,17,18].

Использование разработанного нами нового метода позволяет более эффективно проводить научные исследования формы спектра ЯМР и механизмов релаксации от изменения соотношения между вкладами сигналов поглощения и дисперсии в регистрируемый сигнал ЯМР от конденсированной среды, находящейся как в стационарном, так и текущем состоянии. Исследование механизмов релаксации в текущей жидкости крайне необходимо для разработки новых жидких сред с заданными значениями T_1 и T_2 для ЯМР магнитометров на текущей жидкости [24].

Список литературы

- Толсторожев Г.Б., Бельков М.В., Райченок Т.Ф., Скорняков И.В., Шадыро О.И., Бринкевич С.Д., Самович С.Н., Базыль О.К., Артюхов В.В., Майер Г.В. // Опт. и спектр. 2013. Т. 115. № 5. С. 807–813.
- [2] Николаева М.В., Пузык М.В. // Опт. и спектр. 2014. Т. 116. № 2. С. 227–234.
- [3] Erdogru Y, Manimaran D., Gulluolu M.T., Amalanathan M., Hubert Joe I., Yurdakul N. // Опт. и спектр. 2013. Т. 113. № 4. С. 573–579.
- [4] *Кашаев Р.С., Газизов Э.Г. //* ЖПС. 2010. Т. 77. № 3. С. 347–354.
- [5] Nepomnyashchaya E.K., Savchenko E.A., Velichko E.N., Bogomaz E.T. // J. Physics: Conference Series. 2017. V. 956 (1). P. 012009.
- [6] Nepomnyashchaya E.K., Cheremiskina A.V., Velichko E.N., Aksenov E.T., Bogomaz E.T. // J. Physics: Conference Series. 2015. V. 643(1). P. 012018.
- [7] *Filippov A.V., Rudakova M.A., Skirda V.D. //* Magnetic Resonance in Chemistry. 2012. V. 50. N 2. P. 114–119.
- [8] Alashkin E.M., Kondratyeva E.T., Kuzmin V.V., Safullin K.R., Stanislavovas A.A., Savinkov A.V., Klochkov A.V., Tagirov M.S. // JEPT Letters. 2018. V. 107. N 2. P. 111–118.
- [9] Давыдов В.В., Мязин Н.С., Дудкин В.И., Гребеникова Н.М. // ЖТФ. 2018. Т. 88. В. 12. С. 1885–1889.
- [10] Давыдов В.В., Дудкин В.И., Карсеев А.Ю. // Измерительная техника. 2014. № 8. С. 44–48.
- [11] Gizatullin B., Gafurov M., Rodionov A. et al. // Energy Fuels.
 2018. V. 32. N 11. P. 11261–11268.
- [12] Жерновой А.И., Дьяченко С.В. // ЖТФ. 2015. Т. 85. Вып. 4. С. 118–122.
- [13] Давыдов В.В. // Опт. и спектр. 2016. Т. 121. № 1. С. 18-25.
- [14] Marusina M.Y., Bazarov B.A., Galaidin P.A., Marusin M.P., Silaev A.A., Zakemovskya E.Y., Mustaev Y.N. // Measurement Techniques. 2014. V. 57. N 5. P. 580–587.
- [15] Леше А. Ядерная индукция. М.: Иностранная литература, 1963. 684 с.
- [16] Alexandrov A.S., Ivanov A.A., Archipov R.V., Gafurov M.R., Tagirov M.S. // Magnetic Resonance in Solids. 2019. V. 21. N 2. P. 19203.
- [17] Myazin N.S., Davydov V.V. // J. Physics: Conference Series. 2018. V. 1135(1). P. 012061.
- [18] Давыдов В.В., Мязин Н.С., Логунов С.Е., Фадеенко В.Б. // Письма в ЖТФ. 2018. Т. 44. № 4. С. 50–56.
- [19] Bloch F. // Phys. Rev. 1946. V. 70. N 7. P. 460-478.
- [20] Bloch F., Hansen W.W., Packard F. // Phys. Rev. 1946. V. 70. N 7. P. 474–492.
- [21] Davydov V.V., Velichko E.N., Myazin N.S., Rud' V.Yu. // Instruments and Experimental Techniques. 2018. V. 61. N 1. P. 116–122.
- [22] Davydov V.V., Dudkin V.I., Myazin N.S., Rud' V.Yu. // Instruments and Experimental Techniques. 2018. V. 61. N 1. P. 140–147.
- [23] Davydov V.V., Dudkin V.I., Myazin N.S., Rud' V.Yu. // Applied Magnetic Resonance. 2018. V. 49. N 7. P. 665–679.
- [24] Давыдов В.В., Дудкин В.И., Карсеев А.Ю. // ЖТФ. 2015. Т. 85. Вып. 3. С. 138–143.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.