

01

Особенности исследования конденсированных сред методом ядерного магнитного резонанса по временам релаксации T_1 и T_2

© В.В. Давыдов,^{1,2} А.А. Гольдберг,¹ Р.В. Давыдов,^{1,3} В.И. Дудкин,² М.А. Якушева¹

¹ Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого,
195251 Санкт-Петербург, Россия

² Санкт-Петербургский государственный университет телекоммуникаций им. профессора М.А. Бонч-Бруевича,
193232 Санкт-Петербург, Россия

³ Алферовский университет,
194021 Санкт-Петербург, Россия
e-mail: davydov_vadim66@mail.ru

Поступило в Редакцию 22 октября 2023 г.

В окончательной редакции 19 июня 2024 г.

Принято к публикации 19 июня 2024 г.

Рассмотрены особенности определения времен продольной T_1 и поперечной T_2 релаксации в конструкциях ЯМР релаксметров для измерения параметров конденсированной среды, которая находится как в стационарном, так и в текущем состоянии. Отмечены преимущества использования модуляционной методики для регистрации сигнала в ЯМР расходомерах-релаксметрах и малогабаритных ЯМР релаксметрах для экспресс-контроля конденсированных сред по сравнению с другими методами, применяемыми для их регистрации. Экспериментально доказано, что полученное соотношение для определения T_1 из уравнений Блоха с использованием приближений имеет ряд ограничений по применению как для текущей, так и для стационарной конденсированной среды. Установлено, что данные ограничения связаны как с техникой регистрации сигнала ЯМР, так и с возможностью формировать сигналы ЯМР для различных частот модуляции поля H_0 , амплитуды которых будут отличаться между собой за пределами погрешности их измерения. Проведено исследование соотношения для определения T_1 и доказано, что в некоторых случаях с использованием результатов двух измерений амплитуд сигнала ЯМР невозможно получить значение T_1 . При этом сигналы ЯМР от конденсированной среды в этих случаях регистрируются, а сама среда обладает временами релаксации T_1 и T_2 . Установленное в результате исследований соотношение (более 5) между частотами модуляции поля H_0 , выполнение которого обеспечивает достоверное определение значения T_1 , позволяет исключить ошибки при проведении исследований в конденсированных средах методом ЯМР.

Ключевые слова: ядерный магнитный резонанс, жидкость, конденсированная среда, модуляционная методика, сигнал ЯМР, ядерно-магнитный расходомер-релаксметр, уравнения Блоха, времена релаксации T_1 и T_2 , частота модуляции, погрешность измерения.

DOI: 10.61011/JTF.2024.09.58665.268-23

Введение

В настоящее время метод ядерного магнитного резонанса (ЯМР) является одним из основных способов исследования конденсированных сред, особенно находящихся в жидком состоянии [1–4]. В биологии и медицине при исследовании жидких сред без использования метода ЯМР научный результат считается достоверным только в редких исключениях. Для практической реализации метода ЯМР в промышленных и лабораторных приборах разработаны различные методики регистрации сигнала ЯМР [2,3,5,6–10]. В большинстве исследований, проводимых с использованием ЯМР, регистрируется спектр [3,4,6,11–13]. Для регистрации спектра ЯМР используют конструкции спектрометров с различной рабочей частотой магнитного поля (начиная от настольных ЯМР спектрометров с рабочей частотой 80 МГц до спектрометров высокого разрешения — рабочая частота 1.8 GHz и выше).

В ряде случаев регистрация спектра ЯМР при исследовании конденсированных сред затруднена, особенно в текущей жидкости или при проведении экспресс-контроля в слабых полях. В данной ситуации задачи по исследованию жидких сред, а также определению их состояния решаются на основе измерений продольного T_1 и поперечного T_2 времени релаксации [14–19].

При измерении значений T_1 и T_2 в жидких средах, которые находятся в стационарном состоянии, наибольшее предпочтение отдается импульсным методам [7,8,10–13,20,21], за исключением слабых магнитных полей [22,23]. Для исследований в текущей жидкости, особенно для случаев, когда скорость потока изменяется на порядок и больше, импульсные методы использовать крайне сложно. Поэтому особое место среди методов регистрации сигнала ЯМР занимает модуляционная методика [9,14–17,22,23], которая позволяет регистрировать

сигнал ЯМР как в слабом поле, так и от потока жидкости в большом диапазоне изменения его расхода q .

При использовании модуляционной методики сигнал ЯМР регистрируется в форме непериодических затухающих колебаний („вигли“). Времена релаксации T_1 и T_2 измеряются с использованием сигналов ЯМР, которые регистрируются на резонансной частоте протонов (^1H). Это связано с тем, что протоны обладают наибольшей чувствительностью к методу ЯМР [2–8, 11–14, 22–26] и входят в состав 99.8% жидких сред и их смесей [18–27]. В редких случаях осуществляется отстройка частоты регистрации сигнала ЯМР на резонансные частоты других ядер (например, лития, фтора, фосфора, бора и прочие). По результатам этой отстройки формируется спектр, который может позволить определить наличие этих ядер в исследуемой среде и их относительные концентрации. В этих случаях концентрация данных ядер в среде и индукция магнитного поля должны обеспечивать при регистрации сигнала ЯМР определенное отношение сигнал/шум (S/N). Для стационарных сред в слабых полях — $S/N > 1.3$, для текущих сред — $S/N > 2.5$. Регистрация спектра ЯМР относится в основном к случаям исследования кислот, щелочей, а также, например к парфюмерии (зубная паста и прочие).

Одной из проблем, которая возникает в настоящее время при контроле состояния конденсированной среды с использованием сигнала ЯМР, регистрируемого с применением модуляционной методики, является отсутствие универсального метода измерения T_1 как для текущей, так и для стационарной жидкости. Используемые в настоящее время формулы для определения T_1 не позволяют в ряде случаев определить значение T_1 при наличии регистрируемого сигнала ЯМР при определенном соотношении между частотами f_m модулирующего постоянного магнитного поля H_0 поля H_m . При других соотношениях между значениями f_m значения T_1 для конденсированных сред с использованием этих же формул успешно определяются (измеренные значения T_1 совпадают с результатами измерений T_1 на промышленном ЯМР релаксометре Minispec mq 20M, что подтверждает достоверность проводимых измерений). Наличие отмеченного нами феномена существенно ограничивает возможности применения ЯМР расходомеров-релаксометров и малогабаритных ЯМР релаксометров для проведения исследований конденсированных сред и решения ряда технических задач, особенно при работе с биологическими растворами в текущем состоянии. Поэтому целью настоящей работы является подробное исследование причин возникновения данного физического феномена, а также определение условий, при которых возможно определение значений T_1 конденсированных сред при реализации их исследований и контроле параметров потоков.

1. Модуляционная методика регистрации сигналов ЯМР от текущей и стационарной конденсированной среды

В теории ЯМР движение компонент вектора намагниченности при регистрации сигнала с использованием различных методов описывается феноменологическими уравнениями Блоха [27–29]. Для описания сигналов поглощения $\nu(t)$ и дисперсии $u(t)$ при использовании модуляционной методики для регистрации сигнала ЯМР, осуществляется переход во вращающуюся систему координат по методу Вагнесса [27, 29]. Необходимо также отметить, что особенностью использования модуляционной методики в отличие от других методов является то, что сигнал ЯМР регистрируется на резонансной частоте протонов или других ядер ($\Delta\omega = 0$). С учетом этой особенности система уравнений Блоха во вращающейся системе координат принимает следующий вид:

$$\begin{aligned} \frac{du(t)}{dt} + \frac{u(t)}{T_2} + \gamma H_m \sin(\omega_m t) \nu(t) &= 0, \\ \frac{d\nu(t)}{dt} + \frac{\nu(t)}{T_2} - \gamma H_m \sin(\omega_m t) u(t) + \gamma H_1 M_z(t) &= 0, \\ \frac{dM_z(t)}{dt} + \frac{M_z(t)}{T_1} - \frac{\chi(H_0 + H_m \sin(\omega_m t))}{T_1} - \gamma H_1 \nu(t) &= 0, \end{aligned} \quad (1)$$

где ω_m — частота модуляции поля H_0 , H_m — амплитуда поля модуляции H_0 , H_1 — амплитуда радиочастотного поля, которое формируется в катушке регистрации сигнала ЯМР, χ_0 — статическая магнитная восприимчивость, t — текущее время.

На рис. 1, 2 для примера представлены структурные схемы лабораторных макетов ЯМР релаксометра (конденсированная среда находится в стационарном состоянии) и ЯМР расходомера-релаксометра, на которых обозначены магнитные поля и их направления при регистрации сигнала ЯМР с использованием модуляционной методики [1, 9, 17, 22, 23].

Сравнение двух конструкций систем регистрации сигнала ЯМР (рис. 1, 2) показывает большое число совпадений в них как по направлению магнитных полей, так и по идентичному расположению относительно магнитных полей катушек регистрации сигнала ЯМР 6 (рис. 1) и 10 (рис. 2) с конденсированной средой. Сигналы ЯМР от конденсированной среды (в двух состояниях) регистрируются в форме непериодических затухающих колебаний (рис. 3, 4).

Отличия в регистрации сигналов ЯМР для двух состояний среды заключаются в том, что сегмент намагниченной текущей жидкости, от которого происходит регистрация сигнала ЯМР, находится в катушке регистрации 10 (рис. 2) определенное время t_p . При этом должно выполняться соотношение $t_p > 1/f_m$. Для увеличения t_p трубопровод в зоне катушки регистрации 10 расширяют

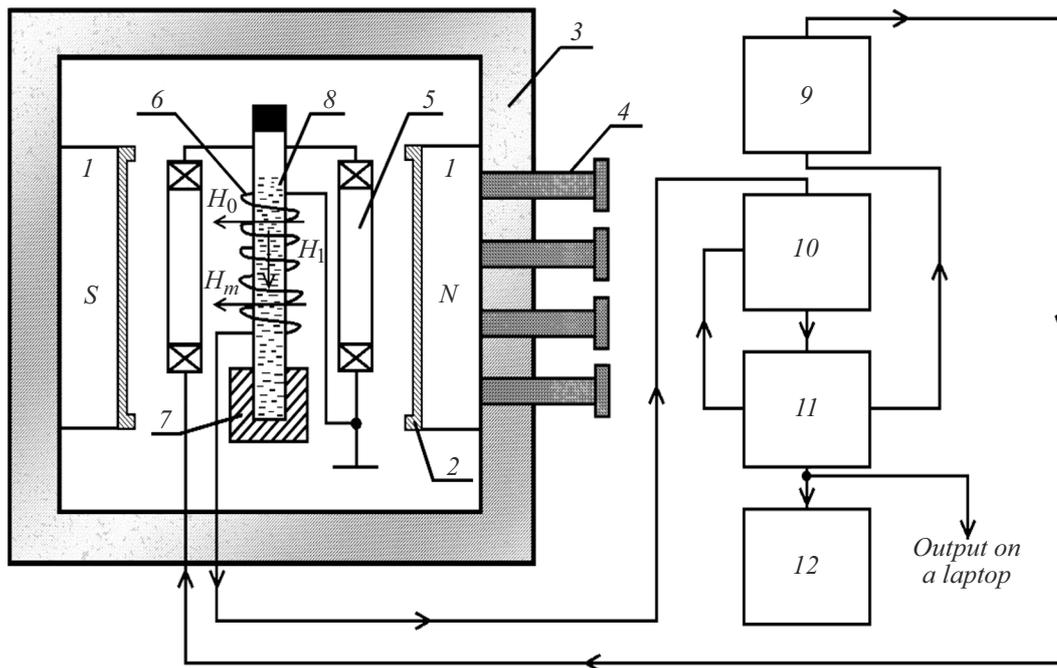


Рис. 1. Структурная схема малогабаритного мобильного ЯМР релаксометра: 1 — постоянный магнит; 2 — специальные шимы; 3 — нейтраль для размещения и корректировки положения магнитов; 4 — регулировочные винты; 5 — катушка модуляции; 6 — катушка регистрации сигнала ЯМР; 7 — „танк“ для контейнера с исследуемой средой; 8 — емкость с исследуемой средой; 9 — генератор модуляции магнитного поля; 10 — схема регистрации, включающая ВЧ автодинный генератор; 11 — блок обработки и управления; 12 — устройство индикации.

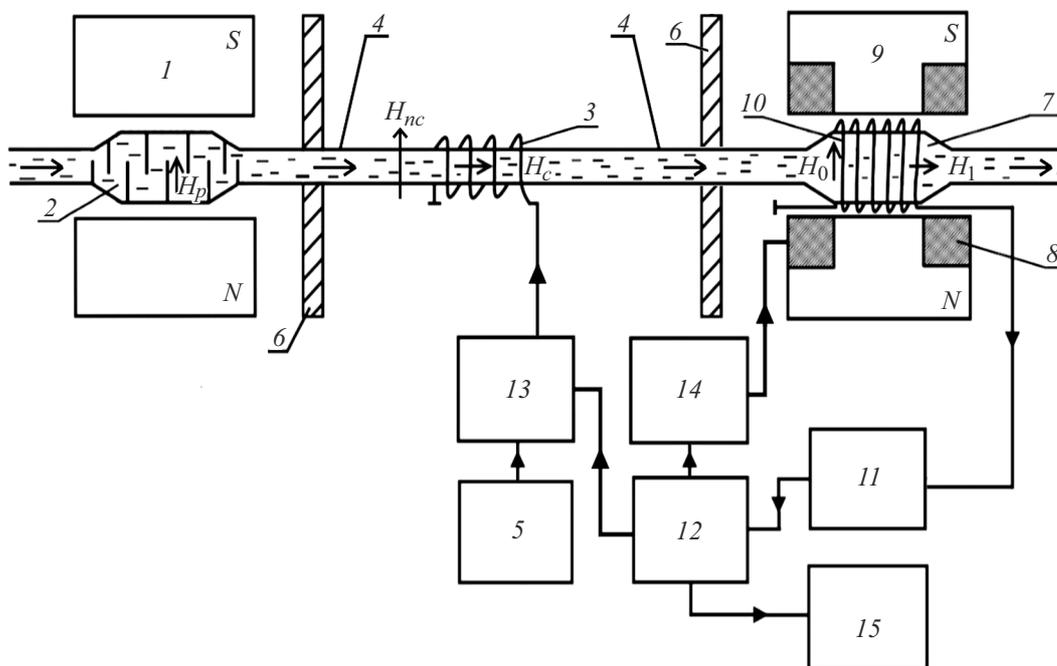


Рис. 2. Структурная схема ЯМР расходомера-релаксометра: 1 — магнит-поляризатор; 2 — объем-поляризатор; 3 — катушка модуляции; 4 — соединительный участок трубопровода; 5 — радиочастотный генератор; 6 — магнитный экран; 7 — сосуд-поляризатор; 8 — катушки модуляции поля H_0 ; 9 — электромагнит; 10 — катушка регистрации сигнала ЯМР; 11 — устройство регистрации сигнала ЯМР; 12 — устройство обработки и управления; 13 — электронный ключ; 14 — низкочастотный генератор; 15 — устройство индикации.

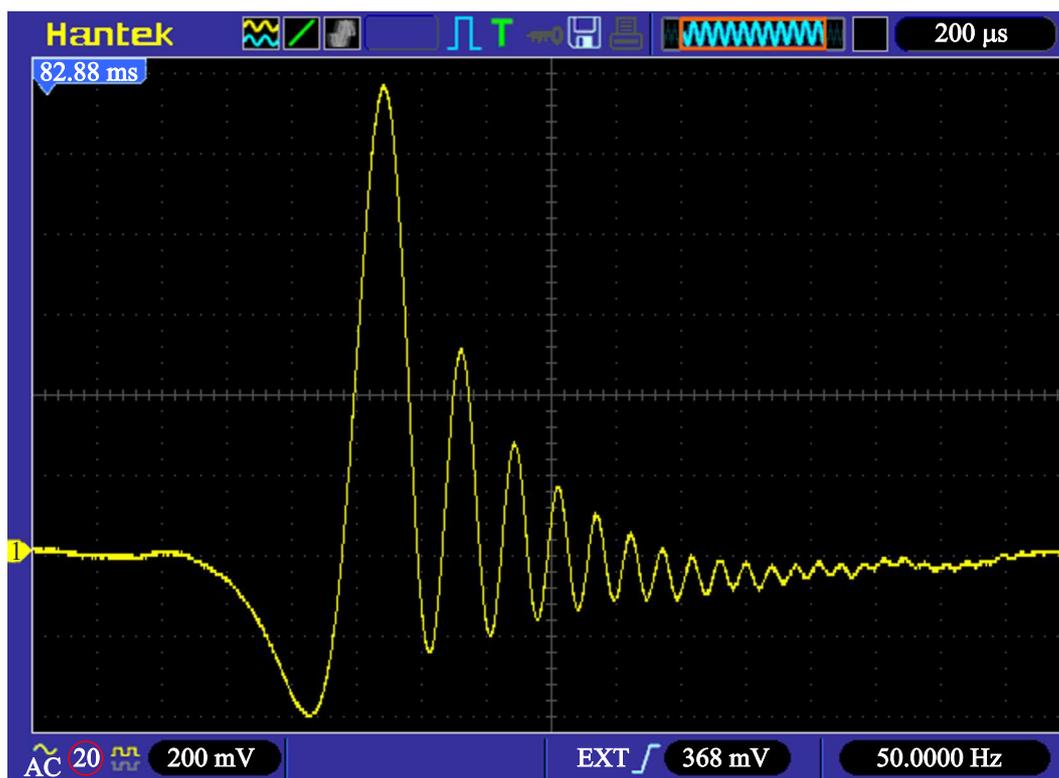


Рис. 3. Сигнал ЯМР от водопроводной воды при температуре $T = 289.4$ К, регистрируемый в малогабаритном ЯМР релаксometре.

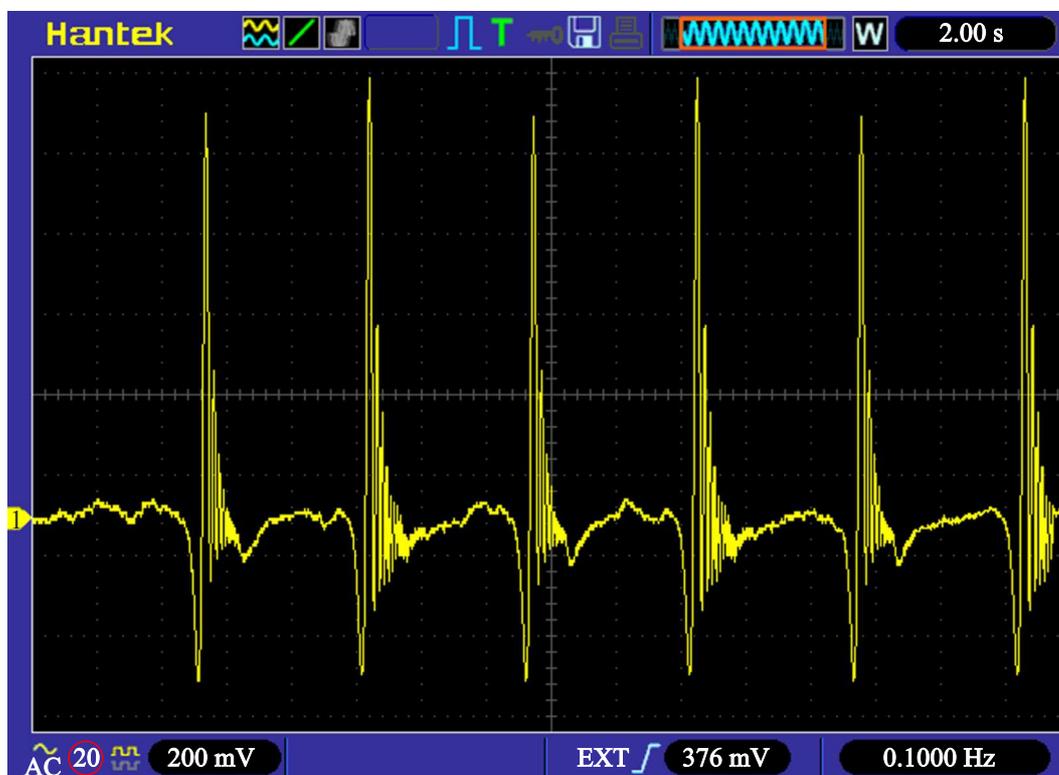


Рис. 4. Сигнал ЯМР от текущей жидкой среды (водный раствор $(\text{H}_2\text{O} + \text{H}_3\text{BO}_3)$) с нитрид-плутониевым наполнителем при температуре $T = 333.1$ К.

в 2–2.5 раза (сосуд–анализатор 7). Это приводит к тому, что значение H_0 уменьшается, компенсировать это уменьшение можно только увеличением размера магнитной системы (увеличить размер полюсов магнита) или использовать другой магнитный материал. Это приведет к увеличению веса всей измерительной конструкции прибора. Поэтому размеры магнитных систем в проточных ЯМР расходомерах-релаксометрах намного больше, чем в стационарных ЯМР релаксометрах. Необходимо отметить, что значение t_p зависит от расхода текущей конденсированной среды q и изменяется в пределах двух порядков (условия эксплуатации расходомеров различных типов [15,19,24]). Поэтому преобразование Фурье для решения системы (1) применять крайне сложно.

Измерения времен релаксации T_1 и T_2 в этих устройствах в настоящее время реализовано следующим образом. Время T_2 определяется по спаду огибающей, построенной по вершинам пиков зарегистрированного сигнала ЯМР (рис. 3). Число пиков и характер изменения их амплитуды определяется однородностью магнитного поля в зоне размещения катушки регистрации b (рис. 1) или l_0 (рис. 2).

Проблемы возникают при измерении времени продольной релаксации T_1 . Классический вариант измерения T_1 с использованием частотных измерений метода Джулотто [27,30] в конструкции малогабаритного ЯМР-релаксометра и проточного ЯМР расходомера-релаксометра реализовать сложно. В слабом магнитном поле H_0 (рис. 1) резонансные частоты при изменении частоты модуляции магнитного поля H_0 отличаются друг от друга на доли герца. Регистрация таких частот требует высокой точности настройки резонанса, которая может быть достигнута только при измерениях в условиях лаборатории. В случае использования прибора в полевых условиях реализовать такой режим измерения крайне сложно. Кроме того, формула для определения T_1 в методе Джулотто [30] была получена из уравнений Блоха без учета особенностей регистрации сигнала ЯМР в слабом магнитном поле с использованием модуляционной методики [1]. Также при ее выводе не учитывались особенности регистрации сигнала ЯМР в текущей жидкости, которые связаны с временем нахождения жидкости в катушке регистрации t_p и частотой модуляции f_m . Поэтому для случая равенства двух времен релаксации T_1 и T_2 , а также предположения, что амплитуда регистрируемого сигнала ЯМР максимальна (в катушку регистрации поступает намагниченная жидкость с максимальным значением M_z , что позволяет в уравнениях (1) считать $dM_z/dt = 0$) и с учетом фактора термического равновесия для различных частот модуляции поля H_0 , когда величина намагниченности после внешнего воздействия не успевает восстановиться, была выведена следующая формула:

$$M = M_0[1 - (1 - \exp(-\tau/T_1))/(1 + \exp(-\tau/T_1))], \quad (2)$$

где M_0 — намагниченность исследуемой среды до воздействия поля модуляции, M — намагниченность

исследуемой среды, при которой регистрируется сигнал ЯМР.

Как и в частотном методе Джулотто для определения T_1 с использованием соотношения (2) необходимо измерить амплитуды сигнала ЯМР U_s на двух времен τ , которые определяются через частоту модуляции $\tau = 1/f_m$ и через соотношение двух амплитуд U_s , которые пропорциональны M , определить T_1 . На разработанных экспериментальных установках (рис. 1, 2) была выполнена проверка соотношения (2) для водного раствора ($H_2O + H_3BO_3$) с нитрид-плутониевым наполнителем (это раствор используется в химии, биологии с другими наполнителями и системах охлаждения) для различных температур T . Дополнительно было исследовано изменение значения T_2 этого раствора. Измерения времен релаксации проводятся по 10 раз, потом вычисляются средние значения для T_1 и T_2 , отклонения от среднего и среднеквадратичные погрешности измерения. Далее вычисляются случайные погрешности для T_1 и T_2 с доверительной вероятностью 0.95, которую принято использовать в технических измерениях.

Результаты измерений значений T_1 и T_2 были сравнены с результатами измерений на промышленном ЯМР релаксометре Minispec mq 20M (BRUKER, Германия). Полученные данные представлены в табл. 1.

Измерения T_1 выполнялись на двух временах τ , которые отличались между собой минимум на порядок. Анализ полученных результатов показал, что они совпадают в пределах погрешности измерений.

С другой стороны, экспериментально было установлено, что соотношение (2) не позволяет определить значение T_1 для случая, когда разница между частотами модуляции поля H_0 составляет менее одного порядка. Данную ситуацию для соотношения (2) необходимо исследовать более подробно.

2. Результаты исследований и обсуждение

На рис. 5, 6 представлены зарегистрированные сигналы ЯМР от водного раствора с ионами фтора (сигнал ЯМР регистрируется на резонансной частоте фтора ^{19}F).

Зеленой линией на рис. 6 в зарегистрированном сигнале ЯМР показана огибающая по спаду пиков (с ее использованием измеряется T_2). Частоты модуляции, при которых регистрируется сигнал ЯМР (рис. 5, 6), отличаются между собой менее чем в два раза. При увеличении частоты f_m амплитуда регистрируемого сигнала уменьшается более чем в 2 раза. Все это показывает, что сигналы ЯМР реально существуют с реальными временами релаксации. Проведенные измерения значений T_2 по двум сигналам (рис. 5, 6) показали, что эти значения совпадают в пределах погрешности измерения с измерениями, выполненными с использованием промышленного ЯМР релаксометра Minispec mq 20M. С другой

Таблица 1. Результаты измерения времен релаксации T_1 и T_2 водного раствора ($H_2O+H_3BO_3$) с наполнителем из нитрида плутония при различных температурах T двумя приборами

T, K	Малогобаритный ЯМР релаксометр		Промышленный ЯМР релаксометр Minispec mq 20M	
	T_1, s	T_2, s	T_1, s	T_2, s
288.1	1.029 ± 0.009	0.655 ± 0.006	1.0284 ± 0.0031	0.6536 ± 0.0018
293.2	1.064 ± 0.009	0.661 ± 0.006	1.0627 ± 0.0032	0.6585 ± 0.0018
303.2	1.139 ± 0.010	0.675 ± 0.006	1.1402 ± 0.0034	0.6731 ± 0.0019
317.6	1.213 ± 0.011	0.684 ± 0.006	1.2118 ± 0.0036	0.6824 ± 0.0020
323.2	1.252 ± 0.011	0.694 ± 0.006	1.2514 ± 0.0037	0.6951 ± 0.0021
333.5	1.343 ± 0.012	0.716 ± 0.006	1.3443 ± 0.0040	0.7143 ± 0.0021
338.6	1.387 ± 0.012	0.730 ± 0.007	1.3869 ± 0.0041	0.7284 ± 0.0022
343.4	1.445 ± 0.013	0.746 ± 0.007	1.4443 ± 0.0043	0.7474 ± 0.0022
348.2	1.621 ± 0.014	0.766 ± 0.007	1.6225 ± 0.0048	0.7646 ± 0.0023

Таблица 2. Результаты измерения времен релаксации T_1 и T_2 водного раствора ($H_2O+H_3BO_3$) с наполнителем из нитрида плутония при различных температурах T двумя приборами

T, K	Лабораторный ЯМР расходомер-релаксометр		Промышленный ЯМР релаксометр Minispec mq 20M	
	T_1, s	T_2, s	T_1, s	T_2, s
288.2	1.032 ± 0.009	0.658 ± 0.006	1.0284 ± 0.0031	0.6536 ± 0.0018
293.1	1.066 ± 0.009	0.664 ± 0.006	1.0627 ± 0.0032	0.6585 ± 0.0018
303.2	1.141 ± 0.010	0.678 ± 0.006	1.1402 ± 0.0034	0.6731 ± 0.0019
317.5	1.215 ± 0.011	0.686 ± 0.006	1.2118 ± 0.0036	0.6824 ± 0.0020
323.1	1.255 ± 0.011	0.698 ± 0.006	1.2514 ± 0.0037	0.6951 ± 0.0021
333.6	1.348 ± 0.012	0.719 ± 0.006	1.3443 ± 0.0040	0.7143 ± 0.0021
338.5	1.392 ± 0.012	0.735 ± 0.007	1.3869 ± 0.0041	0.7284 ± 0.0022
343.5	1.451 ± 0.013	0.750 ± 0.007	1.4443 ± 0.0043	0.7474 ± 0.0022
348.1	1.627 ± 0.014	0.771 ± 0.007	1.6225 ± 0.0048	0.7646 ± 0.0023

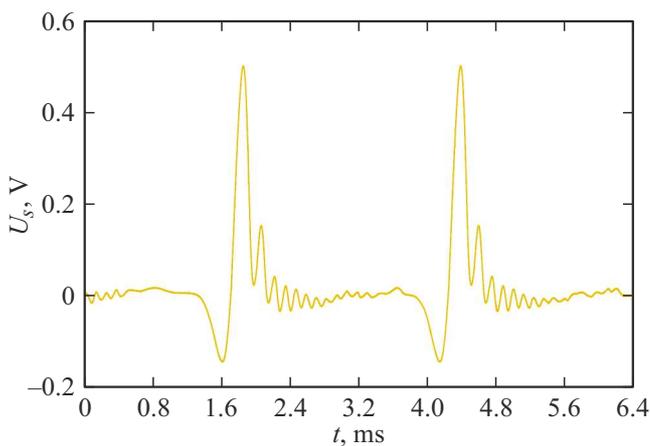


Рис. 5. Сигнал ЯМР от водного раствора с ионами фтора при температуре $T = 294.8 K$, $f_m = 393.0 Hz$.

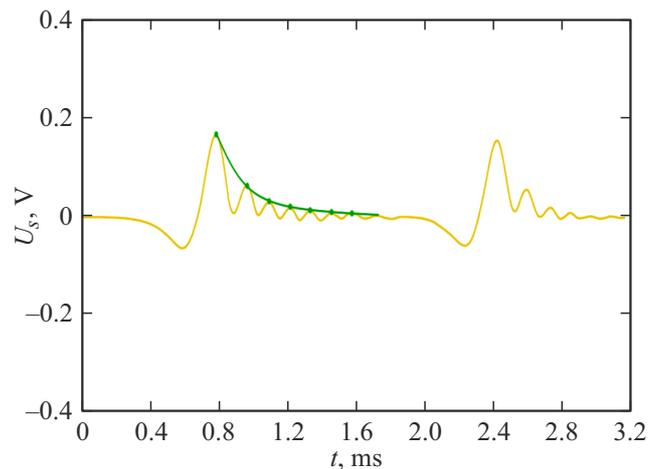


Рис. 6. Сигнал ЯМР от водного раствора с ионами фтора при температуре $T = 294.8 K$, $f_m = 702.0 Hz$.

стороны, используя (2), определить значения T_1 невозможно. Докажем математически, что это так. Для этого рассмотрим соотношение (2) более подробно. Выполним

в соотношении (2) некоторые преобразования. Приведем дробь в правой части к общему знаменателю. После

преобразования получается следующее соотношение:

$$M = M_0 \left(1 - \frac{1 - e^{-\frac{\tau_2}{\tau_1}}}{1 + e^{-\frac{\tau_2}{\tau_1}}} \right) = M_0 \frac{2e^{-\frac{\tau_2}{\tau_1}}}{1 + e^{-\frac{\tau_2}{\tau_1}}} = M_0 \frac{2}{1 + e^{\frac{\tau_2}{\tau_1}}}. \quad (3)$$

Далее введем дополнительные обозначения и подставим A_1 и A_2 в (3):

$$A_1 = M_0 \frac{2}{1 + e^{\frac{\tau_2}{\tau_1}}}, \quad A_2 = M_0 \frac{2}{1 + e^{\frac{\tau_1}{\tau_2}}}, \quad \frac{A_1}{A_2} = \frac{1 + e^{\frac{\tau_2}{\tau_1}}}{1 + e^{\frac{\tau_1}{\tau_2}}}.$$

После подстановки и умножения на знаменатель правой части получается следующее соотношение:

$$\frac{A_1}{A_2} + \frac{A_1}{A_2} e^{\frac{\tau_1}{\tau_2}} = 1 + e^{\frac{\tau_2}{\tau_1}}. \quad (4)$$

Введем дополнительные обозначения для преобразования (4):

$$k = \frac{A_1}{A_2}, \quad e^{\frac{1}{\tau_1}} = x, \quad x > 0.$$

В итоге (4) преобразуется в уравнение вида $f(x) = 0$, где функция $f(x)$:

$$f(x) = kx^{\tau_1} - x^{\tau_2} + k - 1. \quad (5)$$

Далее рассмотрим случай, когда $\tau_2 < \tau_1$. Так как $k > 0$, график функции $f(x)$ не имеет горизонтальной асимптоты

$$f(x) \xrightarrow{x \rightarrow +\infty} +\infty.$$

Далее необходимо определить промежутки возрастания и убывания функции, для этого найдем ее критические точки. Для этого вычисляется $f'(x) = 0$.

$$f'(x) = k\tau_1 x^{\tau_1-1} - \tau_2 x^{\tau_2-1} = 0,$$

$$x_0 = \left(\frac{\tau_2}{k\tau_1} \right)^{\frac{1}{\tau_1-\tau_2}} \text{ — критическая точка.}$$

С учетом ранее установленного условия $x_0 > 0$. Рассмотрим два промежутка для x .

$x \in (0; x_0]$: $f'(x) < 0 \Rightarrow f(x)$ убывает на этом промежутке

$x \in [x_0; +\infty)$: $f'(x) > 0 \Rightarrow f(x)$ возрастает на этом промежутке.

Полученный результат показывает, что точка x_0 является минимумом (единственным экстремумом). Число решений уравнения $f(x) = 0$ зависит от значения $f(0)$, которое может быть равно нулю. Может быть одно численное решение или два. Для определения числа решений ищут экстремумы.

В общем случае, для всех вещественных C , уравнение $f(x) = C$ имеет не более двух вещественных решений. Если уравнение имеет два различных вещественных решения, то они расположены по разные стороны от точки минимума, существование второго корня зависит

от значения $f(0)$ (так как корни должны быть положительными, что следует из условий). Подставим критическую точку x_0 в (5). В итоге получается следующее соотношение:

$$f(x_0) = k \left(\frac{\tau_2}{k\tau_1} \right)^{\frac{\tau_1}{\tau_1-\tau_2}} - \left(\frac{\tau_2}{k\tau_1} \right)^{\frac{\tau_1}{\tau_1-\tau_2}} + k - 1. \quad (6)$$

Для уравнения (6) возможны три случая:

1. $f(x_0) > 0 \Rightarrow$ уравнение $f(x) = 0$ не имеет решений;
 2. $f(x_0) = 0 \Rightarrow$ уравнение $f(x) = 0$ имеет одно решение;

3. $f(x_0) < 0 \Rightarrow$ уравнение $f(x) = 0$ имеет одно или два решения. Число решений зависит от значения $f(0)$.

Рассмотрим 1 случай:

$$k \left(\frac{\tau_2}{k\tau_1} \right)^{\frac{\tau_1}{\tau_1-\tau_2}} - \left(\frac{\tau_2}{k\tau_1} \right)^{\frac{\tau_2}{\tau_1-\tau_2}} + k - 1 > 0,$$

$$k \left(\left(\frac{\tau_2}{k\tau_1} \right)^{\frac{\tau_1}{\tau_1-\tau_2}} + 1 \right) > \left(\frac{\tau_2}{k\tau_1} \right)^{\frac{\tau_2}{\tau_1-\tau_2}} + 1.$$

Сделаем степени отношений в скобках с каждой стороны одинаковыми и введем дополнительные обозначения:

$$k \left(\left(\frac{k\tau_1}{\tau_2} \right)^{\frac{\tau_1}{\tau_2-\tau_1}} + 1 \right) > \left(\frac{k\tau_1}{\tau_2} \right)^{\frac{\tau_2}{\tau_2-\tau_1}} + 1,$$

$$\frac{\tau_1}{\tau_2} = l, \quad \frac{\tau_1}{\tau_2 - \tau_1} = \frac{l}{1-l}, \quad \frac{\tau_2}{\tau_2 - \tau_1} = \frac{1}{1-l}.$$

После этого (6) примет следующий вид:

$$k \left((kl)^{\frac{l}{1-l}} + 1 \right) > (kl)^{\frac{l}{1-l}} + 1. \quad (7)$$

Рассмотрим ряд численных примеров с различными значениями k и l .

$$1. \tau_1 = 300 \mu\text{s}, \tau_2 = 200 \mu\text{s} \Rightarrow l = \frac{\tau_1}{\tau_2} = \frac{3}{2}.$$

После подстановки этих значений в (7) получается следующее неравенство:

$$k \left(\left(k \frac{3}{2} \right)^{-3} + 1 \right) > \left(k \frac{3}{2} \right)^{-2} + 1.$$

После преобразования перенесем все слагаемые в правую часть и получим следующую функцию:

$$g(k) = 27k^3 - 27k^2 - 4.$$

Неравенство теперь представлено в виде

$$g(k) > 0.$$

Дополнительно рассмотрим производную от $g(k)$:

$$g'(k) = 81k^2 - 54k = 27k(3k - 2).$$

Для определения наличия корня уравнения построим графики $g(k)$ и $g'(k)$ (рис. 7). Анализ зависимостей,

представленных на рис. 7, показывает, что $k = 0$ — точка локального максимума, $k = \frac{2}{3}$ — точка локального минимума, $g(0) = -4$. В этом случае $g(k) = 0$ имеет одно решение, которое находится в интервале $[\frac{2}{3}; +\infty)$. Преобразуем $g(k)$ в следующий вид:

$$g(k) = 27k^3 - 27k^2 - 4 = 27\left(k^3 - k^2 - \frac{4}{27}\right).$$

Для этого уравнения значение корня k_0 можно найти с использованием формулы Кардано:

$$k_0 = \sqrt[3]{-\frac{q}{2} + \sqrt{\frac{q^2}{4} + \frac{p^3}{27}}} + \sqrt[3]{-\frac{q}{2} - \sqrt{\frac{q^2}{4} + \frac{p^3}{27}}} - \frac{a}{3},$$

где $a = -1$, $p = -\frac{1}{3}$, $q = -\frac{4}{27} - \frac{2}{27} = -\frac{2}{9}$.

$$\begin{aligned} k_0 &= \sqrt[3]{\frac{1}{9} + \sqrt{\frac{1}{81} - \frac{1}{729}}} + \sqrt[3]{\frac{1}{9} - \sqrt{\frac{1}{81} - \frac{1}{729}}} + \frac{1}{3} \\ &= \sqrt[3]{\frac{1}{9} + \frac{1}{27}\sqrt{8}} + \sqrt[3]{\frac{1}{9} - \frac{1}{27}\sqrt{8}} + \frac{1}{3} \approx 1.118. \end{aligned}$$

С учетом определенного интервала для k можно сделать вывод, что решений нет.

Проведенные эксперименты показали, что изменение частоты модуляции, например увеличение, в случае регистрации сигнала ЯМР от различных типов ядер, может приводить как к увеличению амплитуды регистрируемого сигнала ЯМР на одних ядрах, так и к ее уменьшению при регистрации сигнала ЯМР на других ядрах. Поэтому необходимо рассмотреть два различных варианта:

1) $A_1 = 1.14$ V, $A_2 = 0.89$ V. В этом случае $k = 1.281 > k_0$, что означает отсутствие решений в уравнении $f(x) = 0$.

2) $A_1 = 0.89$ V, $A_2 = 1.14$ V. В этом случае $k = 0.781 < k_0$, что означает наличие у уравнения $f(x) = 0$ по крайней мере одного решения. В качестве $f(x)$ рассматривается следующая функция:

$$f\left(e^{\frac{t}{T_1}}\right) = ke^{\frac{t}{T_1}} - e^{\frac{t}{T_1}} + k - 1,$$

$$\tau_1 = 30 \mu\text{s}, \tau_2 = 200 \mu\text{s}, k = \frac{89}{114}.$$

После подстановки всех значений и ввода дополнительного обозначения $e^{\frac{200}{T_1}} = t$ получается следующее уравнение:

$$F(t) = 89t^{\frac{3}{2}} - 114t - 25 = 0. \tag{8}$$

Можно (8) трансформировать в следующее уравнение:

$$F_1(t) = 7921t^3 - 12996t^2 - 5700t - 625 = 0. \tag{9}$$

На рис. 8 представлены результаты исследований двух функций (8) и (9). Корень уравнения (9) — $t = 2.017$.

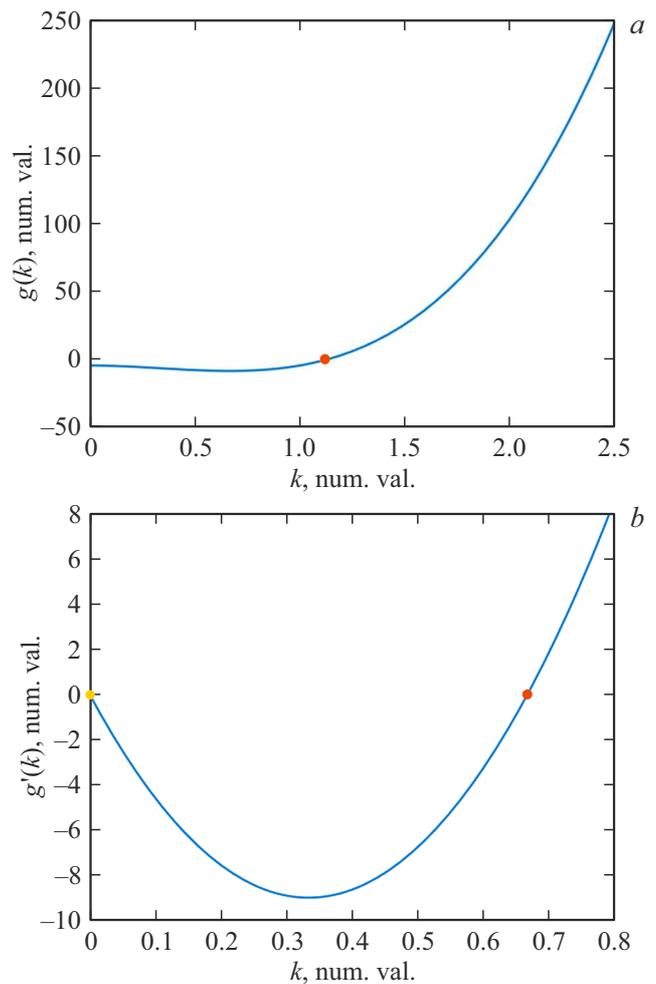


Рис. 7. Зависимость изменения $g(k)$ и $g'(k)$ от k на интервале существования возможного решения. Красные и желтая точки соответствуют пересечению графиков функций с осью $g = 0$ и $g' = 0$.

Для нахождения T_1 вернемся к исходным обозначениям $e^{\frac{200}{T_1}} = t$ и получим значение для $T_1 = 286 \mu\text{s}$. Допустимый интервал значений $T_1 \in [0.001; 21]$. Полученный результат показывает, что решение не подходит под ограничение, т.е. изначальное уравнение не имеет корней. Для рассмотрения других вариантов преобразуем выражение (7):

$$k((2k)^{-2} + 1) > (2k)^{-1} + 1,$$

$$4k^2 - 4k - 1 > 0,$$

$$(2k - 1)^2 - 2 > 0, k > 0.$$

Рассматриваем два случая

$$\begin{cases} 2k - 1 > \sqrt{2} \\ 2k - 1 < -\sqrt{2}, k > 0 \Rightarrow k \in \emptyset, \end{cases} \quad k > \frac{1 + \sqrt{2}}{2} \approx 1.207.$$

С учетом ранее определенных значений амплитуд $A_1 = 1.14$ V, $A_2 = 0.89$ V, зарегистрированных сигналов ЯМР для двух частот модуляции, был получен

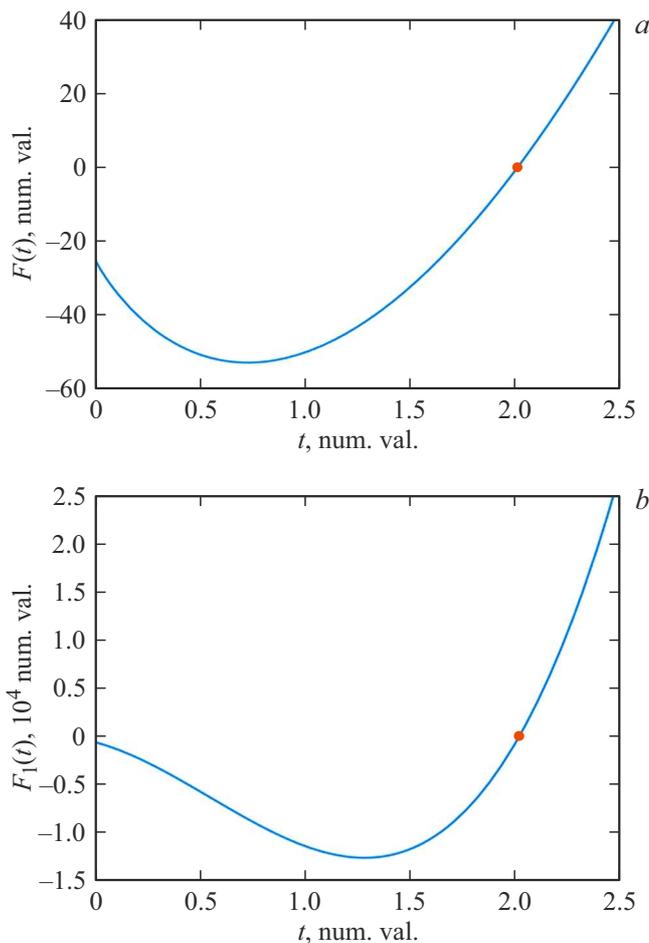


Рис. 8. Зависимость изменения функций $F(t)$ и $F_1(t)$ от t . a — соответствует изменению $F(t)$, b — $F_1(t)$. Красные точки соответствуют пересечению графиков функций с осью $F = 0$ и $F_1 = 0$.

$k = 1.195 < k_0 = 1/207$. Это означает, что уравнение $f(x) = 0$ имеет одно или два решения. Рассмотрим (5) с учетом ряда преобразований

$$f\left(e^{\frac{1}{T_1}}\right) = ke^{\frac{\tau_1}{T_1}} - e^{\frac{\tau_2}{T_1}} + k - 1.$$

Для случая $\tau_1 = 2\tau_2$ при $k = 104/87$ получим следующее соотношение

$$\frac{104}{87}e^{\frac{2\tau_2}{T_1}} - e^{\frac{\tau_2}{T_1}} + \frac{104}{87} - 1 = 0.$$

В результате преобразования $e^{\frac{\tau_2}{T_1}} = t$ получается следующее уравнение:

$$F_2(t) = 104t^2 - 87t + 17 = 0.$$

На рис. 9 представлен график $F_2(t)$ в интервале возможного нахождения решения.

Соотношение для $F_2(t)$ обладает двумя корнями: $t_1 = 0.525$; $t_2 = 0.311$. С учетом ранее выполненных

обозначений получаются два значения T_1 . Эти значения меньше нуля:

$$\begin{cases} T_1 = \frac{\tau_2}{\ln(0.525)} < 0. \\ T_1 = \frac{\tau_2}{\ln(0.311)} < 0. \end{cases}$$

Это позволяет сделать вывод, что полученное решение не подходит под ограничения. Это означает, что первое уравнение не имеет решений.

Рассмотрим для примера еще один случай, когда частоты модуляции поля H_0 больше 200 Hz.

$$3) \tau_1 = 0.0025 \text{ s}, \tau_2 = 0.0014 \text{ s} \Rightarrow l = \frac{\tau_1}{\tau_2} \approx 1.786,$$

$$A_1 = 1.04 \text{ V}, A_2 = 0.87 \text{ V} \Rightarrow k = \frac{A_1}{A_2} = \frac{104}{87} \approx 1.195 < k_0.$$

В этом случае $f(x) = 0$ имеет одно или два решения. Преобразуем (5) с учетом начальных данных в следующее соотношение:

$$f\left(e^{\frac{1}{T_1}}\right) = ke^{\frac{\tau_1}{T_1}} - e^{\frac{\tau_2}{T_1}} + k - 1.$$

Для двух значений времен τ_1 и τ_2 , преобразовав данное уравнение, получим следующее соотношение:

$$F_3(t) = 104t^{25} - 87t^{14} + 17 = 0.$$

Уравнение $F_3(t)$ имеет один корень, который равен $t = -0.875$. Это решение не подходит под ограничения, т.е. первое уравнение не имеет решений. На рис. 10 для контроля рассуждений представлен график функции $F_3(t)$.

Представленный на рис. 10 график это наглядно подтверждает (нет пересечения с осью $F_3 = 0$). Остальные возможные варианты решения (2) при определенных соотношениях между частотами также показывают отсутствие решений.

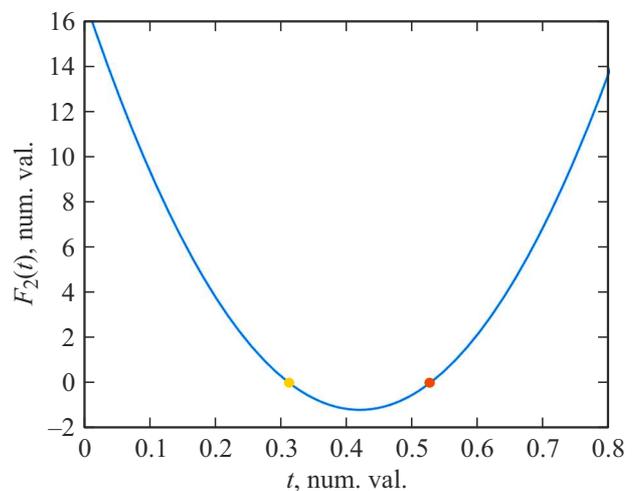


Рис. 9. Зависимость изменения функций $F_2(t)$. Красная и желтая точки соответствуют пересечению графиков функций с осью $F_2 = 0$.

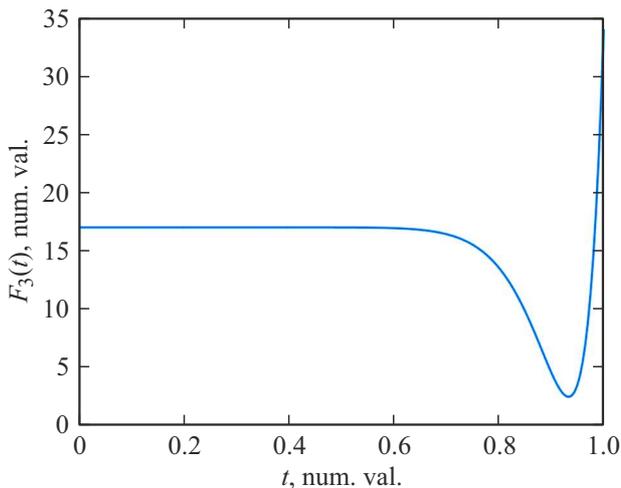


Рис. 10. Зависимость изменения функции $F_3(t)$ от t . Нет решения уравнения.

Заключение

Анализ полученных результатов показал, что при использовании уравнения (2) для определения времени продольной релаксации T_1 есть ряд особенностей. Установлено, что эти особенности одинаковы как для текущей среды, так и для стационарной конденсированной среды, кроме двух. Одна особенность связана с временем нахождения намагниченной жидкости в катушке регистрации в момент воздействия на нее поля модуляции при регистрации сигнала ЯМР. С учетом того что скорость текущей среды может изменяться на порядок и более, это обстоятельство играет ключевую роль во многих исследованиях. Вторая особенность связана с изменением температуры потока жидкости. В стационарных исследованиях значение T конденсированной среды регулируется в необходимом диапазоне. В текущей среде, особенно в системах охлаждения, изменения T могут быть существенными и сложно контролируемы. Эти особенности должны быть учтены при выводе нового соотношения для определения T_1 из уравнений Блоха.

Кроме того, результаты проведенного анализа соотношения (2) показывают, что для получения значения T_1 из соотношения (2) необходимо при проведении измерения двух амплитуд U_s сигналов ЯМР обеспечить минимум пятикратное изменение частоты модуляции f_m . Дополнительно установлено, что зависимость разницы между амплитудами регистрируемых сигналов ЯМР при двух изменениях частоты модуляции f_m , зависит от того на какой резонансной частоте ядер регистрируются сигналы ЯМР от конденсированной среды.

Проведенные нами исследования позволили установить, что соотношение (2) не является универсальной формулой для определения значения T_1 с использованием сигналов ЯМР, регистрируемых с применением модуляционной методики. Установленные нами ограничений

на использование (2) при исследованиях потоков жидких сред на лабораторных установках можно реализовать с большими сложностями с использованием ручной перестройки диапазона частот под контролем человека, что позволит получить достоверные результаты и решить ряд сложных задач, особенно при работе с биологическими растворами. В промышленных приборах такое реализовать невозможно, так как в них необходима автоматическая подстройка, чтобы обеспечить измерения T_1 с использованием соотношения (2). Поэтому необходимо получить новое соотношение для определения T_1 из решения уравнения (1) без приближений, которое не требует определения ограничений на его использование при проведении измерений. Это будет является следующей нашей научной задачей.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] В.В. Давыдов, В.И. Дудкин, А.Ю. Карсеев. Письма в ЖТФ, **41** (7), 103 (2015). [V.V. Davydov, V.I. Dudkin, A.Yu. Karseev. Tech. Phys. Lett., **41** (4), 355 (2015). DOI: 10.1134/S1063785015040057]
- [2] А.И. Жерновой, А.А. Комлев, С.В. Дьяченко. ЖТФ, **86** (2), 146 (2016). [A.I. Zhernovoi, A.A. Komlev, S.V. D'yachenko. Tech. Phys., **61** (2), 302 (2016). DOI: 10.1134/S1063784216020274]
- [3] B. Gizatullin, M. Gafurov, A. Vakhin, A. Rodionov, G. Mamin, S. Orlinskii, C. Mattea, S. Stapf. Energy Fuels, **33** (11), 10923 (2019). DOI: 10.1021/acs.energyfuels.9b03049
- [4] M.Y. Marusina, E.A. Karaseva. Asian Pacific J. Cancer Prevention, **19** (10), 2771 (2018). DOI: 10.22034/APJCP.2018.19.10.2771
- [5] M.Y. Marusina, B.A. Bazarov, P.A. Galaidin, A.A. Silaev, M.P. Marusin, E.Y. Zakemovskaya, A.G. Gilev, A.V. Alekseev. Measurement Techniques, **57** (5), 461 (2014). DOI: 10.1007/s11018-014-0478-0
- [6] B. Gizatullin, M. Gafurov, A. Rodionov, S. Stapf, S. Orlinskii. Energy Fuels, **32**, 11261 (2018). DOI: 10.1021/acs.energyfuels.8b02507
- [7] M.Y. Marusina, B.A. Bazarov, P.A. Galaidin, M.P. Marusin, A.A. Silaev, E.Y. Zakemovskaya, Y.N. Mustafaev. Measurement Techniques, **57** (6), 580 (2014). DOI: 10.1007/s11018-014-0501-5
- [8] K.T. O'Neill, L. Brancato, P.L. Stanwix, E.O. Fridjonsson, M.L. Johns. Chem. Eng. Sci., **202**, 222 (2019). DOI: 10.1016/j.ces.2019.03.018
- [9] В.В. Давыдов. Опт. и спектр. **121** (1), 20 (2016). [V.V. Davydov. Opt. Spectr. **121** (1), 18 (2016). DOI: 10.1007/s11018-014-0501-5]
- [10] F. Deng, L. Xiao, M. Wang, et. al. Appl. Magn. Resonance, **47** (10), 1239 (2016). DOI: 10.1007/s00723-016-0832-2
- [11] R.S. Kashaev, N.C. Kien, T.V. Tung, O.V. Kozelkov. J. Appl. Spectr., **86** (5), 890 (2019). DOI: 10.1007/s10812-019-00911-4

- [12] M.A. Sadovnikova, F.F. Murzakhanov, G.V. Mamin, M.R. Gafurov. *Energies*, **15** (17), 6204 (2012). DOI: 10.3390/en15176204.
- [13] B. Gizatullin, M. Gafurov, F. Murzakhanov, C. Mattea, S. Stapf. *Langmuir*, **37** (22), 6783 (2021). DOI: 10.1021/acs.langmuir.1c00882
- [14] А.И. Жерновой, С.В. Дьяченко. *ЖТФ*, **85** (4), 118 (2025). [A.I. Zhernovoi, S.V. D'yachenko. *Tech. Phys.*, **60** (4), 595 (2015). DOI: 10.1134/S1063784215040325]
- [15] R. Davydov, V. Davydov, N. Myazin, V. Dudkin. *Energies*, **15** (5), 1748 (2022). DOI: 10.3390/en15051748
- [16] С.В. Дьяченко, А.И. Жерновой. *ЖТФ*. **86** (12), 78 (2016). [S.V. D'yachenko, A.I. Zhernovoi. *Tech. Phys.*, **61** (12), 1835 (2016). DOI: 10.1134/S1063784216120112]
- [17] V.V. Davydov, E.N. Velichko, V.I. Dudkin, A.Y. Karseev. *Measurement Techniques*, **57** (6), 684 (2014). DOI: 10.1007/s11018-014-0519-8
- [18] R.S. Kashaev, V.O. Kozelkova, G.A. Ovseenko, V.I. Karachin, O.V. Kozelkov. *Measurement Techniques*, **66** (5), 349 (2023). DOI: 10.1007/s11018-023-02234-5
- [19] F. Deng, C. Xiong, S. Chen. *Petroleum Exploration and Development*, **47**, 855 (2020). DOI: 10.11698/PED.2020.04.17
- [20] R. Eremina, A. Gippius, M. Gafurov. *Appl. Magnetic Resonance*, **54** (4–5), 435 (2023). DOI: 10.1007/s00723-023-01543-w
- [21] L. Giulotto, G. Lanzi, L. Tosca. *J. Chem. Phys.*, **24**, 632 (1956).
- [22] V.V. Davydov, V.I. Dudkin, A.Y. Karseev. *Instrum. Experiment. Techniq.*, **58** (6), 787 (2015). DOI: 10.1134/S0020441215060056
- [23] V.V. Davydov, V.I. Dudkin, D.I. Nikolaev, A.V. Moroz, R.V. Davydov. *J. Commun. Technol. Electron.*, **66** (10), 1189 (2021). DOI: 10.1134/S1064226921070020
- [24] M. Zargar, M.L. Johns, I.M. Aljindan, M.N. Noui-Mehidi, K.T. O'Neill. *SPE Production Operation*, **36** (2), 423 (2021). DOI: 10.2118/205351-PA
- [25] P. Fouilloux, A. Assifaoui, A. Rachocki, T. Karbowiak, P.R. Bodart. *Intern. J. Biolog. Macromolecules*, **253**, 126307 (2023). DOI: 10.1016/j.ijbiomac.2023.126307
- [26] G. Cao, S. Gao, B. Xiong. *Scientific Reports*, **13** (1), 4558 (2023). DOI: 10.1038/s41598-023-31644-2
- [27] A. Leshe. *Nuclear Induction* (Veb Deustscher Verlag Der Wissenschaften, Berlin, 1963), 864 p.
- [28] A. Abragam. *The Principles of Nuclear Magnetism* (Oxford at the Clarendon Press, Oxford UK, 1961), 646 p.
- [29] B.A. Jacobsohn, R.K. Wangsness. *Phys. Rev.*, **73** (9), 942 (1948).
- [30] G. Chiarotti, G. Cristiani, L. Giulotto, G. Lanzi. *Il Nuovo Cimento*, **12** (4), 519 (1954).