

ФИЗИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ В ЭЛЕКТРОННЫХ ПРИБОРАХ

УДК 538.94

СТРУКТУРА СИГНАЛА ЯДЕРНОГО МАГНИТНОГО РЕЗОНАНСА В МАЛОГАБАРИТНОМ РЕЛАКСОМЕТРЕ

© 2021 г. Р. В. Давыдов^{а, *}, В. И. Дудкин^б, Д. И. Николаев^а, В. В. Давыдов^{а, с},
С. С. Макеев^а, А. В. Мороз^а

^аСанкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого,
ул. Политехническая, 29, Санкт-Петербург, 195251 Российская Федерация

^бСанкт-Петербургский государственный университет телекоммуникаций им. проф. М.А. Бонч-Бруевича,
просп. Большевиков, 22, Санкт-Петербург, 193232 Российская Федерация

^сВсероссийский научно-исследовательский институт фитопатологии,
ул. Институт, влад. 5, р.п. Большие Вяземы Одинцовский р-н Московской обл., 143050 Российская Федерация

*E-mail: Davydov_vadim66@mail.ru

Поступила в редакцию 27.01.2020 г.

После доработки 24.09.2020 г.

Принята к публикации 07.12.2020 г.

Предложена модель описания формы линии сигналов поглощения и дисперсии, из которых формируется регистрируемый сигнал ядерного магнитного резонанса (ЯМР) в слабом поле. Обоснована целесообразность использования спектрального анализа для определения вкладов сигналов поглощения и дисперсии в регистрируемый сигнал ЯМР с использованием модуляционной методики. Предложен новый метод для определения этих вкладов. Представлены результаты исследований.

DOI: 10.31857/S003384942105003X

ВВЕДЕНИЕ

Проводимые в настоящее время исследования в радиотехнике и электронике и реализуемые на их основе разработки в большинстве случаев направлены на решение прикладных задач. Одной из актуальных среди них является разработка быстрых и надежных методов экспресс-контроля состояния конденсированных сред [1–5]. Результаты экспресс-контроля состояния среды в месте взятия пробы наиболее востребованы перед проведением различных физических и химических экспериментов (особенно после длительного хранения среды, перемены емкости или транспортировки), во время экологического мониторинга труднодоступных мест водных объектов и их прибрежных зон. Кроме того, они востребованы в случае контроля качества различной продукции как на стадиях ее производства, так и перед потреблением (например, бензин, моторные масла и пр.) и т.д. [3–10]. У ведущих мировых фирм (Oxford Instruments, Magritek, Xigo Nanotools, Resonance System GmbH и др.) – производителей приборов для контроля состояния сред в экспресс-режиме (например, в стационарной или в передвижной (на автомобиле) лаборатории) и при экспресс-контроле, особенно в полевых условиях (в месте взятия пробы), по результатам многолетней эксплуатации этих приборов разработан ряд стандартов

(требований) к ним. В первую очередь это ограничения на вес измерительного прибора, особенно для проведения экспресс-контроля. Для приборов, используемых для экспресс-контроля, вес всего устройства, включая элементы питания (в большинстве случаев это аккумуляторы), не должен превышать 10 кг. Потребляемая мощность в режиме измерения не должна быть больше 200 Вт, в “спящем” режиме 15...20 Вт. Эти требования создают дополнительные проблемы при разработке самих приборов.

Одним из наиболее перспективных решений этих проблем при экспресс-контроле состояния конденсированных сред является разработка приборов с использованием явления ядерного магнитного резонанса (ЯМР), которые обладают рядом преимуществ [4–16] по сравнению с устройствами, где применяются другие методы, в большинстве случаев оптические для исследования жидких сред и ультразвуковые и рентгеновские в основном для твердых [1, 17–22]. Среди этих преимуществ необходимо отметить наиболее важное – проводимые на основе ЯМР измерения не вносят необратимых изменений в физическую структуру и химический состав исследуемой среды.

Вместе с тем при использовании малогабаритных ЯМР-спектрометров для проведения экспресс-контроля возникает ряд сложностей, одна

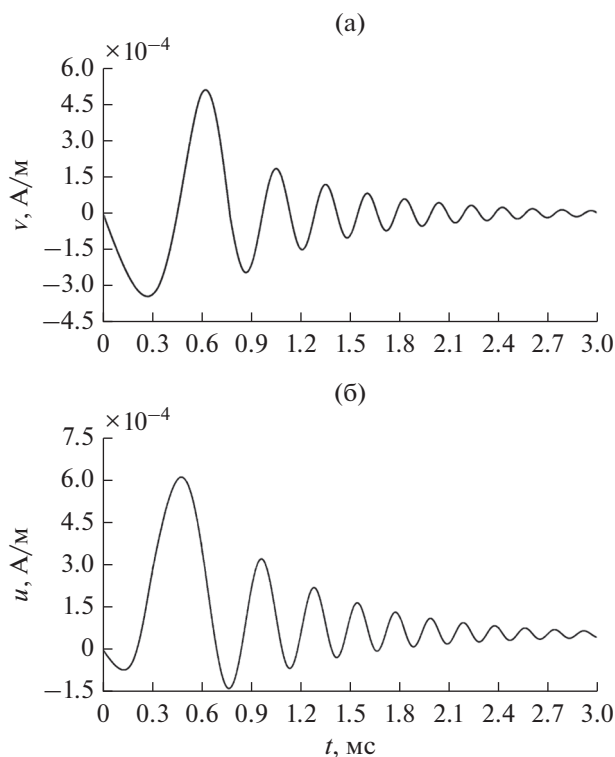


Рис. 1. Расчетные формы линии сигналов поглощения (а) и дисперсии (б) ЯМР от воды.

из которых связана с отсутствием адекватной теоретической модели, которая позволяет исследовать форму линии регистрируемого сигнала ЯМР в слабом поле и определять ее структуру.

Полученные нами ранее экспериментальные результаты [2, 4–7, 15] показали, что это существенно ограничивает возможности экспресс-контроля состояния конденсированных сред методом ЯМР в месте взятия пробы. Поэтому целью данной работы является разработка метода, позволяющего исследовать форму линии регистрируемого сигнала ЯМР в условиях модуляции слабого магнитного поля в межполюсном пространстве малогабаритного ЯМР-спектрометра.

1. СПЕКТРАЛЬНЫЙ АНАЛИЗ КОМПОНЕНТ СИГНАЛА ЯДЕРНОГО МАГНИТНОГО РЕЗОНАНСА В СЛАБОМ ПОЛЕ

В работах различных ученых [23–26] подробно рассмотрено движение продольных и поперечных компонент вектора намагниченности конденсированной среды в катушке регистрации ЯМР-спектрометра. С учетом экспериментальных и теоретических результатов исследований в [23–26] авторами [27, 28] были предложены уравнения Блоха с новыми коэффициентами, учитывающими особенности регистрации сигнала

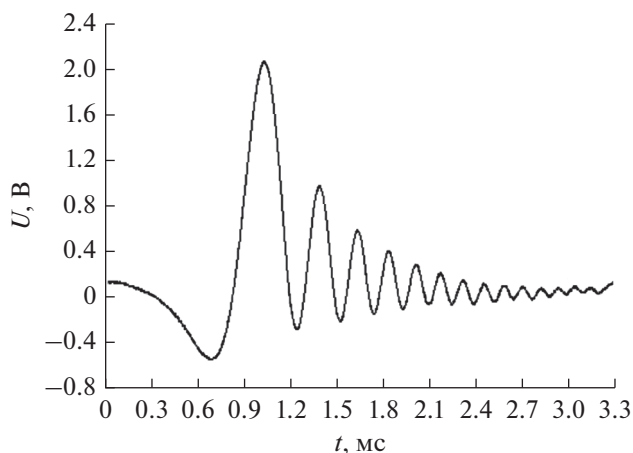


Рис. 2. Зарегистрированный сигнал ЯМР в слабом поле ($B_0 = 0.074$ Тл) с использованием модуляционной методики.

ЯМР с использованием модуляционной методики в слабом поле, которые во вращающейся системе координат можно представить в следующем виде:

$$\begin{aligned} du(t)/dt + u(t)/T_2 + \gamma H_m \sin(\omega_m t) v(t) &= 0, \\ dv(t)/dt + v(t)/T_2 - \gamma H_m \sin(\omega_m t) u(t) + \gamma H_1 M_z(t) &= 0, \\ dM_z(t)/dt + M_z(t)/T_1 - \chi_0(H_0 + H_m \sin(\omega_m t))/T_1 - \gamma H_1 v(t) &= 0, \end{aligned} \quad (1)$$

где T_1 и T_2 – времена продольной и поперечной релаксации жидкой среды соответственно, $\chi_0 = N(I+1)\mu^2/3kT$ – статистическая ядерная магнитная восприимчивость, N – концентрация парамагнитных частиц; μ – магнитный момент частицы; k – постоянная Больцмана; T – абсолютная температура, t – время.

Система уравнений (1) решается относительно компонент $v(t)$, $u(t)$ и $M_z(t)$ с учетом начальных условий $M_z(0) = \chi_0 H_0$, $v(0) = 0$, $u(0) = 0$.

На рис. 1 в качестве примера представлены сигналы поглощения $v(t)$ и дисперсии $u(t)$, полученные при численном решении уравнений (1) с использованием пакета Mathematica при значениях магнитных полей и констант релаксации T_1 и T_2 , соответствующих эксперименту ($T_1 = 1.47$ с; $T_2 = 1.36$ мс; $f_m = 10$ Гц; $B_m = 0.52$ мТл; $N = 6.6 \times 10^{29}$ м $^{-3}$; $I = 1/2$; $\mu = 1.4 \times 10^{-26}$ Дж/Тл; $k = 1.38 \times 10^{-23}$ Дж/К; $B_0 = 74$ мТл; $T = 291.8$ К).

Анализ зависимостей (см. рис. 1) показал, что они совпадают с экспериментом (рис. 2), поэтому в [27, 28] было предложено с учетом особенностей работы автодинного детектора, как интегрально-

го прибора [29–32], описывать форму линии $G(t)$ сигнала ЯМР следующим соотношением:

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

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

Проведенные нами дополнительные расчеты сигнала ЯМР с использованием (2) позволили выявить ряд проблем. Например, при увеличении t через каждые $T_m/2$ ($T_m = 2\pi/\omega_m$, где ω_m – частота модуляции поля B_0) происходят изменения фазы в форме линии $G(t)$ на 180° и последовательное уменьшение амплитуды пиков. В эксперименте через каждые полпериода $T_m/2$ поля модуляции H_0 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.

Если при исследовании смесей применять (2) для описания формы линии сигнала ЯМР для каждой из компонент смеси, то 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 [2, 4, 7, 28]. Поэтому для решения данной проблемы предлагается использовать спектральный анализ сигналов поглощения $v(t)$ и дисперсии $u(t)$, полученных из (1). Сопоставляя спектры от рассчитанных сигналов $v(t)$ и $u(t)$ и спектр от экспериментального сигнала определить вклад сигналов поглощения и дисперсии в регистрируемый сигнал ЯМР.

Так как представленные на рис. 1 и 2 сигналы невозможно описать, используя периодические функции, то считаем, что для построения их спектров наиболее целесообразно применить дискретное преобразование Фурье (ДПФ):

$$y_k = \sum_{n=0}^{N-1} x_n \exp(-j2\pi kn/N), \quad (3)$$

где $n = 0, 1, 2, \dots, N-1$, x_n – входная последовательность данных, N – количество элементов входной последовательности данных x_n ,

Гармоники спектра располагаются на оси частот с дискретом $\Delta f = f_s/N$, где f_s – частота дискретизации исходной последовательности x_n . Частота

дискретизации определяется следующим образом. Пусть τ длительность сигнала ЯМР. Тогда f_s можно вычислить, используя следующее соотношение:

$$f_s = N/\tau. \quad (4)$$

В случае, когда N является степенью двойки (например, $N = 256 = 2^8$), ДПФ вычисляется по алгоритму быстрого преобразования Фурье (БПФ), который выполняется значительно быстрее ДПФ и требует меньшего количества вычислительных ресурсов.

Дискретное преобразование Фурье симметрично относительно частоты Найквиста (4), равной $f_s/2$, что позволяет объединить гармоники с номерами $(N/2 - k)$ и $(N/2 + k)$. В результате объединения гармоник получается односторонний комплексный спектр с частотами от 0 до $f_s/2$, что соответствует индексам $k = 0 \dots (N/2 - 1)$. Масштабированный односторонний комплексный спектр дискретной входной последовательности x_n определяется выражением

$$y_k = \begin{cases} y_0 & k = 0 \\ \sqrt{2} \frac{y_k}{N} & k = 1, 2, \dots, \left\lfloor \frac{N}{2} - 1 \right\rfloor \end{cases}. \quad (5)$$

В соотношении (5) 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 $f = k \Delta f$.

2. РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ СПЕКТРОВ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 3 и 4 в качестве примера представлены спектры (амплитудный и фазовый) сигналов поглощения $v(t)$ и дисперсии $u(t)$, рассчитанные с использованием выражения (1) (см. рис. 1). На рис. 5 представлены спектры (амплитудный и фазовый) сигнала ЯМР, зарегистрированного от водопроводной воды при $T = 291.7$ К (см. рис. 2).

Анализ спектров (см. рис. 3–5) показывает, что они по форме в диапазоне изменения частот обладают одинаковой зависимостью как по амплитуде, так и по фазе. Проведенное сравнение амплитуд в амплитудных спектрах $S(f)$ (эксперимент и расчеты), а также значений фазы в фазовых спектрах $\Phi(f)$ (эксперимент и теория) показало, что для гармоник (k – номер гармоники) этих спектров, подбирая коэффициенты A_1 и A_2 , можно получить с погрешностью не более 1% следующее соотношение:

$$\begin{aligned} \Phi_v^3(f_k) &= A_1 \Phi_v^p(f_k) + A_2 \Phi_v^p(f_k), \\ S_v^3(f_k) &= A_1 S_v^p(f_k) + A_2 S_v^p(f_k), \end{aligned} \quad (6)$$

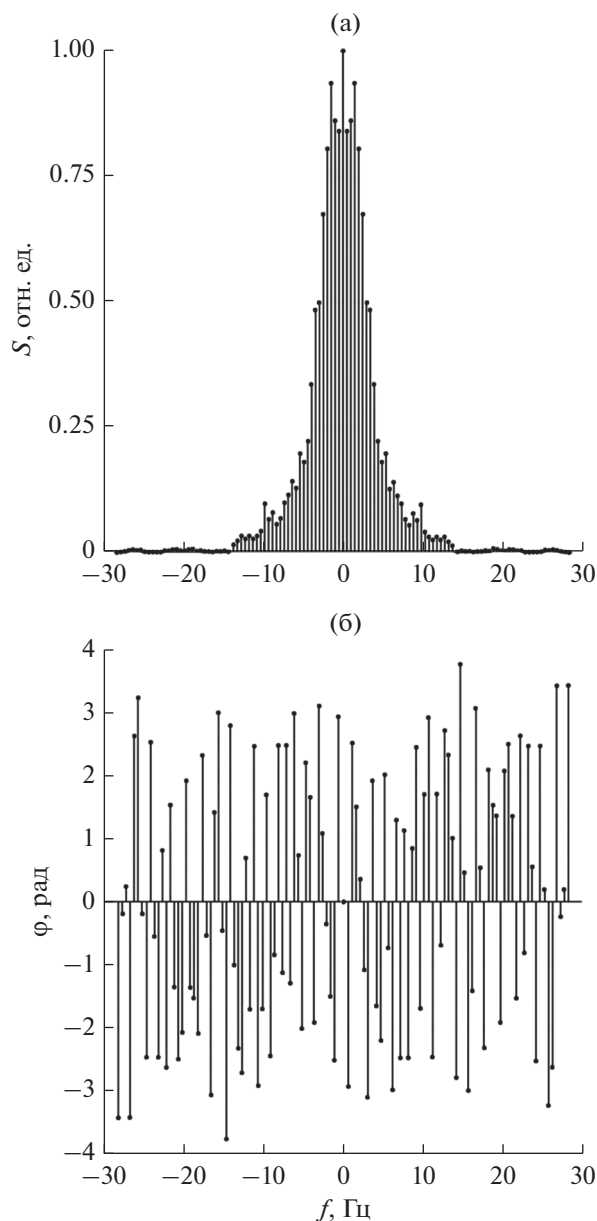


Рис. 3. Амплитудный (а) и фазовый (б) спектры расчетной формы линии сигнала ЯМР (поглощение) от воды.

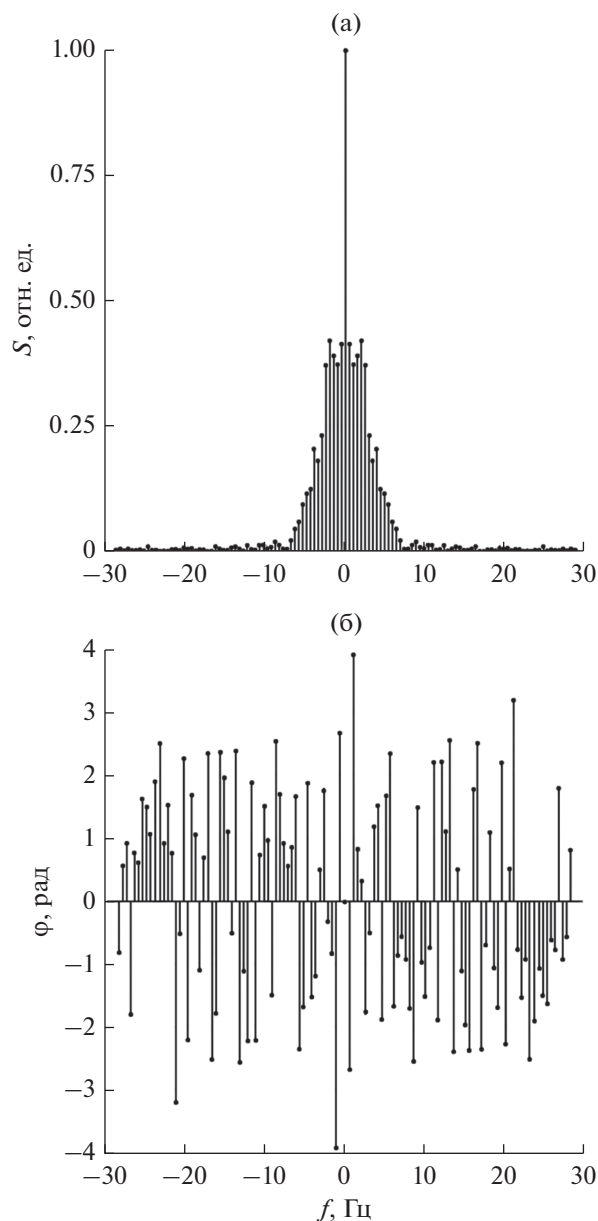


Рис. 4. Амплитудный (а) и фазовый (б) спектры расчетной формы линии сигнала ЯМР (дисперсия) от воды.

где индекс э — соответствует эксперименту, индекс р — расчету.

В этом случае значения коэффициентов A_1 и A_2 отображают вклад сигналов поглощения $v(t)$ и дисперсии $u(t)$ в регистрируемый сигнал ЯМР. При расчете A_1 и A_2 в соотношении (6) для амплитудных спектров необходимо учитывать связь между нормированием по амплитуде (см. рис. 3–5), поскольку расчет сигналов поглощения и дисперсии (см. рис. 1) выполняется для величин, которые измеряются в единицах намагниченности (А/м), а

амплитуда регистрируемого сигнала ЯМР (см. рис. 2) — в вольтах.

Сопоставление полученных нами значений $A_1 = 0.849 \pm 0.008$ и $A_2 = 0.151 \pm 0.001$ со значениями коэффициентов, определяющих вклады от сигналов поглощения $v(t)$ и дисперсии $u(t)$ в [27, 28], показало, что они совпадают в пределах погрешности измерений. Это подтверждает достоверность предложенного нами метода.

Также результаты оценки вкладов от сигналов поглощения $v(t)$ и дисперсии $u(t)$ в регистрируемый сигнал ЯМР при работе автодинного детекто-

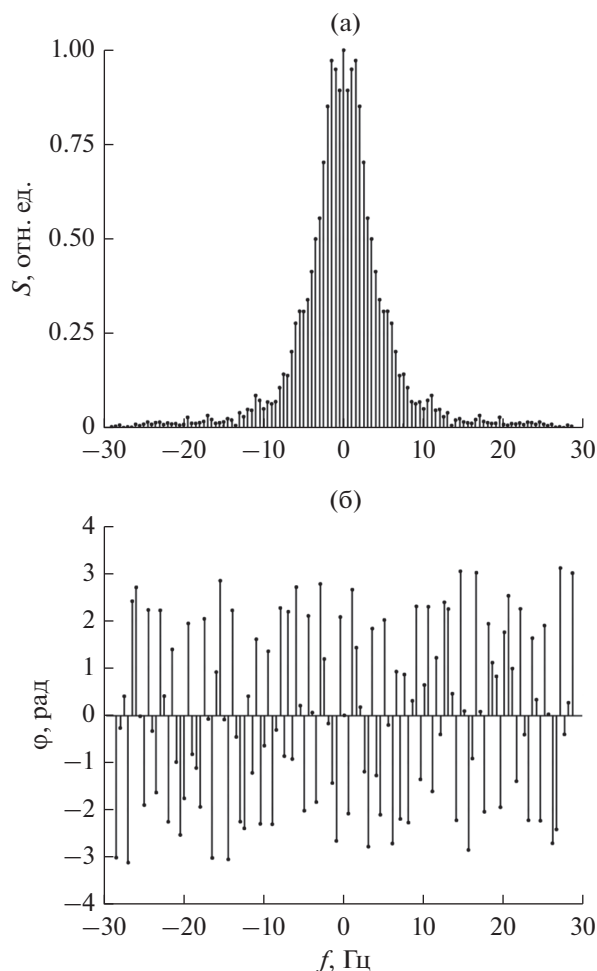


Рис. 5. Амплитудный (а) и фазовый (б) спектры экспериментального сигнала ЯМР, зарегистрированного от воды.

ра на срыве колебаний [7, 15, 28, 31, 32] методом, предложенным нами, совпали с результатами, полученными ранее [26, 31].

Необходимо отметить, что если сигнал поглощения регистрируется на срыве колебаний автодина, то в этом случае $A_1 = 1$. Но этот режим работы автодина очень неустойчив (его поддерживать при экспресс-контроле крайне сложно). Поэтому для регистрации сигнала ЯМР используют другой режим, который был подробно рассмотрен нами в данной работе.

В случае срыва колебаний в автодине, автоматическая система не всегда может настроить работу системы регистрации сигнала ЯМР, поэтому этот режим интересен в основном для экспериментов в лаборатории. В режиме срыва колебаний можно говорить, что фазовая отстройка ноль (точное совпадение фазы) и $A_1 = 1$, а $A_2 = 0$.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Полученные результаты показывают, что предложенный нами новый метод с использованием спектрального анализа позволяет получать информацию о вкладах сигналов поглощения $\nu(t)$ и дисперсии $u(t)$ в регистрируемый сигнал ЯМР с использованием модуляционной методики. Это дает возможность проводить исследования структуры линии зарегистрированного сигнала ЯМР от различных параметров конденсированных сред и условий его регистрации в конструкции малогабаритного ЯМР спектрометра при проведении экспресс-контроля. Полученные новые данные о состоянии среды с использованием нового метода при экспресс-контроле позволяют принимать более обоснованное решение о дальнейших действиях [2–7].

Кроме того, использование разработанного нами нового метода обеспечивает более эффективное проведение фундаментальных научных исследований изменения вкладов сигналов поглощения и дисперсии в структуру регистрируемого сигнала ЯМР от конденсированной среды, находящейся как в стационарном, так и текущем состоянии при изменении ее времен продолжной T_1 и поперечной T_2 релаксации. Эти исследования необходимы для решения задач, связанных с разработкой новых жидких сред с заданными значениями T_1 и T_2 для ЯМР-магнитометров на текущей жидкости [32].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Дудкин В.И., Пахомов Л.Н. Квантовая электроника. СПб.: Изд-во Политех. ун-та, 2012.
2. Давыдов В.В., Мязин Н.С., Давыдова Т.И. // Дефектоскопия. 2017. № 7. С. 52.
3. Авербах В.С., Лебедев А.В., Манаков С.А., Бредихин В.В. // Изв. вузов. Радиофизика. 2013. Т. 56. № 3. С. 149.
4. Karseev A.Yu., Vologdin V.A., Davydov V.V. // J. Phys.: Conf. Ser. 2015. V. 643. № 1. P. 012108.
5. Davydov V.V., Myazin N.S. // Measurement Techn. 2017. V. 60. № 2. P. 183.
6. Давыдов В.В., Дудкин В.И., Карсеев А.Ю. // Журн. прикладн. спектроскоп. 2015. Т. 82. № 5. С. 736.
7. Давыдов В.В., Величко Е.Н., Дудкин В.И., Карсеев А.Ю. // ПТЭ. 2015. № 2. С. 72.
8. Дьяченко С.В., Кондрашкова И.С., Жерновой А.И. // ЖТФ. 2017. Т. 87. № 10. С. 1596.
9. Neronov Y.I., Karshenboim S.G. // Phys. Lett. A. 2003. V. 318. № 1–2. P. 126.
10. Filippov A.V., Rudakova M.A., Skirda V.D. // Magnetic Resonance in Chemistry. 2012. V. 50. № 2. P. 114.
11. Marusina M.Y., Bazarov B.A., Galaidin P.A. et al. // Measurement Techn. 2014. V. 57. № 5. P. 580.
12. Vitkovskii O.S., Marusina M.Y. // Measurement Techn. 2016. V. 59. № 3. P. 247.

13. Алакишин Е.М., Кондратьева Е.И., Кузьмин В.В. и др. // Письма в ЖЭТФ. 2018. Т. 107. № 2. С. 115.
14. Filippov A.V., Artamonova M.R., Rudakova M.F. et al. // Magn. Resonance Chem. 2012. V. 50. № 2. P. 114.
15. Давыдов В.В., Семенов В.В. // РЭ. 1999. Т. 44. № 12. С. 1528.
16. Давыдов В.В., Дудкин В.И., Мязин Н.С. // РЭ. 2016. Т. 61. № 10. С. 1026.
17. Архипов В.В. // ПТЭ. 2012. № 6. С. 91.
18. Будаговская О.Н., Будаговский А.В. // Дефектоскопия. 2015. № 4. С. 63.
19. Davydov V.V., Grebenikova N.M., Smirnov K.Y. // Measurement Techn. 2019. V. 62. № 6. P. 519.
20. Мохд З.У., Вавилов В.П., Ариффин А.К. // Дефектоскопия. 2016. № 4. С. 31.
21. Боченин В.И. // Дефектоскопия. 2007. № 11. С. 83.
22. Котельников С.Г., Парайпан М.Г., Тимошенко Г.Н., Трофимов А.С. // ПТЭ. 2012. № 4. С. 104.
23. Bloch F. // Phys. Rev. 1946. V. 70. № 7. P. 460.
24. Bloch F., Hansen W.W., Packard F. // Phys. Rev. 1946. V. 70. № 7. P. 474.
25. Абрагам А. Ядерный магнетизм. М.: Изд-во иностр. лит., 1963.
26. Леше А. Ядерная индукция. М.: Изд-во иностр. лит., 1963.
27. Давыдов В.В., Мязин Н.С., Логунов С.Е., Фадеев В.Б. // Письма в ЖТФ. 2018. Т. 44. № 4. С. 50.
28. Muazin N.S., Davydov V.V. // J. Phys.: Conf. Ser. 2018. V. 1135. № 1. P. 012061.
29. Жерновой А.И., Дьяченко С.В. // ЖТФ. 2015. Т. 85. № 4. С. 118.
30. Жерновой А.И. // Изв. вузов. Физика. 2008. Т. 51. № 10. С. 84.
31. Жерновой А.И., Латышев Г.Д. Ядерный магнитный резонанс в проточной жидкости. М.: Атомиздат, 1964.
32. Давыдов В.В., Дудкин В.И., Карсеев А.Ю. // ЖТФ. 2015. Т. 85. № 3. С. 138.