

федеральное государственное бюджетное образовательное
учреждение высшего образования
«Санкт-Петербургский государственный университет»

на правах рукописи

Куприянов Павел Алексеевич

**Развитие методов ядерного магнитного резонанса
в магнитном поле Земли**

Специальность 01.04.11 — физика магнитных явлений

Диссертация на соискание учёной степени
кандидата физико-математических наук

Научный руководитель:
д-р ф.-м. н. Чижик Владимир Иванович

Санкт-Петербург, 2017

Оглавление

Введение.....	4
Глава 1. ЯМР в земном поле.....	14
1.2 Предполяризация ядер с помощью дополнительного магнитного поля....	16
1.3 Факторы, затрудняющие наблюдение ЯМР в магнитном поле Земли.....	19
1.4 Блок-схема прибора для регистрации ЯМР в магнитном поле Земли.....	22
1.5 Спектроскопия ЯМР высокого разрешения в магнитном поле Земли.....	23
1.6 Магнитно-резонансная томография в магнитном поле Земли.....	31
1.7 Особенности ЯМР-релаксации в низких магнитных полях.....	33
1.8 Выводы по главе 1.....	37
Глава 2. Поляризация ядер переменным магнитным полем низкой частоты [35], [78].....	38
2.1 Другие варианты реализации переменного поляризующего поля.....	41
2.2 Эксперименты по предварительной поляризации образца переменным полем.....	42
2.3 Переходной процесс в датчике после выключения поляризующего поля.	45
2.4 Выводы по главе 2.....	46
Глава 3. Нейтрализация влияния флуктуации магнитного поля Земли..	47
3.1 Формирование возбуждающих импульсов из сигнала свободной индукции от вспомогательного датчика.....	50
3.2 Формирование опорного сигнала для квадратурного детектирования.....	51
3.3 Моделирование процесса накопления спектров ЯМР-сигналов на системе с двумя ЯМР-датчиками.....	53
Глава 4. Аппаратура для регистрации ЯМРПЗ в условиях лаборатории	55
4.1 Конструкция датчика сигналов ЯМР.....	57
4.2 Помехоустойчивая приёмная катушка.....	57
4.3 Система катушек для градиента и возбуждения.....	60
4.4 Предварительный усилитель.....	63
4.5 Блок коммутации поляризации.....	64

4.6 Оптимизация режима предполяризации.....	69
4.7 Примеры измерений, полученных на ЯМР-спектрометре в земном поле.	71
4.8 Выводы по главе 4.....	75
Глава 5. Влияние сопутствующих градиентов при исследованиях ЯМР в слабых полях.....	76
Основные результаты и выводы.....	85
Основное содержание работы отражено в публикациях:.....	87
Положения, выносимые на защиту.....	90
Список обозначений и сокращений.....	91
Библиография.....	92

Введение

С момента, когда Феликс Блох и Эдвард Миллс Пёрсел в 1946 г. заявили о регистрации ядерного магнитного резонанса (ЯМР) в конденсированных средах [1], метод начал очень успешно внедряться в самые различные области науки и техники. Успехи ЯМР отмечены нобелевскими премиями: в 1952 г. Блоху и Пёрселу, в 1991 г. Ричарду Эрнсту за развитие методов многомерной ЯМР-спектроскопии, в 2002 г. Курту Вюртриху за разработку методов определения трехмерной структуры белков в растворе, в 2003 г. Питеру Мэнсфилду и Полу Кристиану Лоттербуру за разработку методов магнитно-резонансной томографии (МРТ).

Явление ЯМР примечательно тем, что для описания многих его проявлений подходит как квантово-механическая теория, так и классическая теория. Теоретическое описание метода изложено во многих книгах (см. [2], [3], [4], [5], [6], [7]). В классическом описании, которое будет использоваться в работе, рассматривается «суммарная (макроскопическая) намагниченность» M_0 , означающая сумму проекций магнитных моментов μ всех всех N_0 ядер в образце на направление внешнего статического поля \mathbf{B} (обычно вдоль оси z координат):

$$M_0 = \sum_{i=1}^{N_0} \mu_{zi} . \quad (1)$$

Поведение суммарной намагниченности во внешнем магнитном поле хорошо описывается уравнением Блоха:

$$\frac{d\mathbf{M}}{dt} = \gamma [\mathbf{M}, \mathbf{B}] - \mathbf{e}_x \frac{M_z}{T_2} - \mathbf{e}_y \frac{M_y}{T_2} - \mathbf{e}_z \frac{M_z - M_0}{T_1} , \quad (2)$$

где γ — гиромагнитное отношение ядер, e_x , e_y и e_z — единичные векторы, направленные вдоль соответствующих осей, T_1 и T_2 — времена продольной и поперечной релаксации, соответственно. Из уравнения (2) следует, что в постоянном магнитном поле вектор суммарной намагниченности \mathbf{M} образца направлен вдоль направления внешнего магнитного поля. Управлять поведением вектора намагниченности можно переменным магнитным полем \tilde{B} . Если вектор намагниченности вывести из стационарного состояния, то он начнет прецессировать вокруг вектора

внешнего магнитного поля, возвращаясь к своему первоначальному состоянию. Прецессия происходит с частотой, которая индивидуальна для каждого изотопа, обладающего спином, и пропорциональна напряженности внешнего магнитного поля:

$$\omega_0 = \gamma B_0 \quad (3)$$

Для наблюдения ЯМР можно применить два метода: стационарный и импульсный [6]. **Стационарный метод** заключается в медленном изменении внешнего магнитного поля при постоянном облучении образца возбуждающим слабым переменным полем. В момент, когда частота ЯМР равна частоте переменного поля, наблюдается поглощение РЧ-сигнала и фиксируется ЯМР. Стационарным методом получить приемлемый эффект ЯМР в слабом магнитном поле удалось немногим. В [8] и [9] описаны эти экзотические эксперименты.

Импульсный метод основан на способности возбуждающего переменного поля выводить суммарную намагниченность из стационарного положения. Для этого подается короткий импульс переменного поля на резонансной частоте, поворачивающий намагниченность (обычно на 90 градусов), после выключения которого ЯМР наблюдают в виде сигнала свободной индукции (ССИ).

В импульсном методе существовала проблема ограниченной длительности ССИ из-за невысокой однородности поля между полюсами магнита. Почти случайно было совершено открытие **спинового эха** Эрвином Ханом в 1950 г. [10]. Спиновое эхо появляется после простой импульсной последовательности импульсов, когда за 90-градусным импульсом через время τ подают 180-градусный импульс. Тогда спустя то же время τ появляется ЯМР-сигнал в виде зеркально сложенных сигналов ССИ. С открытием Хана стало возможным измерять время релаксации T_2 и, кроме того, ЯМР-спектроскопия получила возможность вдвое сократить ширину спектральных линий и, тем самым, увеличить разрешение спектров.

Прямая регистрация ЯМР в земном поле затруднена из-за крайне малого отношения сигнала к шуму (см. подробнее в разделе 1.1). В 1953 году Мартин Па-

ккард и Рассел Вариан реализовали интересную и, в то же время, простую идею [11], [12]: выдержать образец сначала в относительно сильном магнитном поле (около 100 Гс), а затем наблюдать ССИ в слабом поле. Причём, если сильное поле, перпендикулярное слабому полю, выключить быстро, то отпадает необходимость в возбуждающем импульсе, так как суммарная намагниченность, уже повернутая на 90 градусов к внешнему слабому полю, сразу начинает прецессировать в нём. **Метод Паккарда-Вариана** позволил применить ЯМР в слабых полях во многих областях: магнитометрия, магниторазведка и мониторинг магнитного поля Земли, ЯМР-спектроскопия высокого разрешения, МРТ в слабых полях и т.д.

Спектроскопия высокого разрешения при изучении веществ импульсным методом при отсутствии электронных вычислительных средств имела невысокую информативность. Первые попытки оценить константу косвенного спин-спинового взаимодействия (КССВ) в земном магнитном поле можно увидеть, например, в [13], где авторы в 1957 г. оценивают КССВ протонов и фтора по частоте биений в ССИ от фторбензола. Однако, в том же 1957 г. **полноценное фурье-преобразование** сигнала ядерного магнитного резонанса от трибутилфосфата в земном поле (ЯМРПЗ), было осуществлено в Ленинградском государственном университете на кафедре радиофизики Ф.И. Скриповым, А.В. Мельниковым и А.А. Морозовым [14]. За рубежом об этом факте принято умалчивать и первое применение преобразования Фурье приписывать другим авторам и десятилетием позже.

Стоит отметить, что годом позже Ф.И. Скрипов с той же командой физиков создал **ядерно-резонансный генератор с текущей жидкостью**, работающий в земном поле [15], [16]. Генератор позволял вести непрерывный мониторинг магнитного поля Земли и использовался для регистраций дальних ядерных взрывов.

Ученик Ф.И. Скрипова П.М. Бородин продолжил работу в области ЯМРПЗ. Он изучал влияние на ЯМР **скорости течения жидкости** на ЯМР [17], [18]. Бородин успешно преодолел трудности, связанные с необходимостью продолжитель-

ного пребывания текущей жидкости внутри катушки. Он стал автором оригинальных конструктивных решений для датчиков с текущим образцом. За рубежом интерес к теме измерения скорости течения жидкости в трубопроводе методом ЯМРПЗ наблюдается в последние пять лет [19], [20].

Работу по изучению динамики жидкости с помощью ЯМРПЗ под руководством П.М. Бородина продолжили А.В. Мельников, Ю.С. Чернышёв [21], [22] и Н.М. Вечерухин [23], [24], открывший и объяснивший эффект **кинематического эха** [25], возникающего в однородном(!) магнитном поле в турбулентно текущей жидкости при подаче последовательности импульсов 90° - τ - 180° .

Интересна тема применения ЯМР для определения качества продуктов. П.М. Бородин в 1983 г. запатентовал изобретение [26] для мониторинга биохимических изменений в растениях по времени релаксации T_2 , используя оригинальные конструкции катушек, например, для мониторинга ЯМР сигнала в стволе живого дерева, не повреждая его. За рубежом в последнее десятилетие исследования по определению качества продуктов методом ЯМР по времени релаксации T_2 проводятся в сравнительно низких полях с частотой прецессии протонов в мегагерцовой области [27], [28], [29], хотя, учитывая, что времена релаксации различаются сильнее в слабых полях, эти эксперименты целесообразней проводить в земном поле.

После первых успешных результатов, связанных с регистрацией ЯМР в магнитном поле Земли в 50-х годах, интерес к этой области значительно упал, и развитие получили, в основном, магнитометрические приложения. Однако, в начале этого тысячелетия внимание ученых было вновь обращено к ЯМР-спектроскопии в слабых полях, в особенности в магнитном поле Земли (см., например, [30] и ссылки в ней). Выяснилось, что спектры ЯМР в слабых полях могут быть довольно сложными, несмотря на отсутствие расщеплений из-за влияния электронного экранирования (химических сдвигов).

Сейчас большое значение приобрела проблема безопасности в общественных местах. Обычно для этих целей используют рентгеновские лучи и индукционные

датчики. Однако эти методы не могут использоваться для надёжного обнаружения жидких взрывчатых и других опасных соединений. Поэтому развитие методов оперативного определения типов жидкостей без повреждения упаковки является насущной задачей. Метод ЯМР в поле Земли позволяет анализировать жидкости как в малых, так и больших ёмкостях, причём без вскрытия, и даже в тонких диамагнитных металлических банках. Метод может значительно усилить позиции магнитного резонанса в аспекте дистанционного обнаружения запрещенных веществ (в дополнение к ядерному квадрупольному резонансу).

Указанные особенности ЯМР в магнитном поле Земли определяют *актуальность* исследований в этой области. Представляемая работа посвящена развитию нескольких оригинальных аспектов метода ЯМР в магнитном поле Земли и повышению его эффективности.

Целью работы является развитие как экспериментальных так и теоретических аспектов метода ЯМР в земном поле:

1. Исследовать новые возможности предварительной поляризации ядер при регистрации ЯМР в поле Земли.
2. Разработать метод нейтрализации влияния флуктуации внешнего магнитного поля при регистрации спектров высокого разрешения в земном магнитном поле.

В соответствие с поставленной целью необходимо решить следующие задачи:

1. Выяснить возможность предварительной поляризации образца переменным полем с периодом $T \ll T_1$, где T_1 — время продольной (спин-решёточной) релаксации.
2. Выявить оптимальные условия предварительной поляризации ядер.
3. Разработать метод накопления ЯМР-сигнала/спектра в условиях флуктуации внешнего магнитного поля

4. Создать макет ЯМР-спектрометра в земном поле для проверки разрабатываемых методов.
5. Исследовать некоторые недостаточно изученные аспекты регистрации ЯМР в земном поле.

В соответствии с поставленными задачами работа разделена на этапы, описанные в соответствующих главах:

В первой главе даётся описание особенностей регистрации ЯМР в земном поле, теоретические выкладки, описание применяемых методов. Приведен обзор работ за последнее десятилетие. Дано общее описание схемы прибора для регистрации ЯМР в земном поле.

Вторая-пятая главы посвящены описанию оригинальных исследований автора. Основное влияние уделено изложению нового метода предварительной поляризации ядер с помощью переменного низкочастотного поля. Оказалось, что кроме интересных аспектов явления, метод имеет положительные стороны с точки зрения энергопотребления и переходных процессов. Далее изложены некоторые общие вопросы, связанные с оптимизацией процесса предполяризации ядер.

Важным моментом является разработка способа нейтрализации влияния флуктуаций основного магнитного поля при регистрации спектров высокого разрешения ЯМР в магнитном поле Земли (Глава 3.). Предложено усовершенствование способа предусматривающего применение второго (опорного) канала в ЯМР-спектрометре.

В главе 4 приведено описание разработанного и изготовленного макета ЯМР-спектрометра, работающего в условиях обычной исследовательской лаборатории.

В пятой главе рассмотрен вопрос о влиянии так называемых сопутствующих полей, возникающих при создании градиентов магнитного поля. Этот эффект становится особенно существенным в низких магнитных полях типа поля Земли.

В заключение приводятся основные выводы по результатам работы.

Научная новизна

В данной работе представлено несколько новых экспериментальных методик регистрации ЯМР в магнитном поле Земли.

Развита новая концепция предварительной поляризации ядер с помощью переменного магнитного поля низкой частоты. Теоретический анализ и эксперименты показали, что такую поляризацию можно с помощью промышленной сети (50 Гц). Предполяризация переменным полем сопровождается дополнительными преимуществами: уменьшается энергопотребление (что важно при регистрации температурных зависимостей скоростей магнитной релаксации) и сокращаются переходные процессы в приёмном тракте спектрометра (что важно при измерении коротких времён ЯМР-релаксаций).

Предложена новая методика накопления спектров ЯМР высокого разрешения в условиях флуктуации магнитного поля Земли, что имеет большое значение при регистрации слабых спектральных линий.

Практическая значимость

Полученные теоретические результаты и разработанные методологические подходы позволяют проводить эксперименты по регистрации ЯМР в магнитном поле земли на новом уровне.

Результаты способствуют расширению существующих представлений относительно взаимодействия магнитных полей с ядерными магнитными моментами (спинами).

Новый метод предварительной поляризации ядер с помощью переменного низкочастотного магнитного поля позволяет: 1) снизить энергопотребление, что важно при получении температурных зависимостей ЯМР-релаксации и при длительных экспериментах, связанных с накоплением слабых сигналов; 2) сократить длительность переходных процессов при выключении поляризующего поля, что существенно в случае коротких времён релаксации.

Предложенный метод накопления ЯМР-спектра в условиях флуктуации магнитного поля Земли позволяет улучшить разрешающую способность спектрометра.

Анализ влияния сопутствующих градиентов магнитного поля позволил сформулировать условия улучшения качества кодирующих градиентов в низкопольном МРТ.

Доказана возможность уверенной регистрации ЯМР от образцов, находящихся в замкнутых металлических диамагнитных контейнерах с толщиной стенки до 0,5 мм, что может быть использовано для идентификации жидкостей в системах досмотра.

Работа получила апробацию на следующих конференциях:

1. Всероссийская научная конференция студентов-физиков ВНКСФ-18. Материалы конференции 2012, стр 307-308. Устный доклад: П.А. Куприянов, В.И. Чижик. «Особенности регистрации ЯМР в магнитном поле Земли в образцах, расположенных в металлических диамагнитных контейнерах».
2. 9th International Symposium and Summer School «Nuclear Magnetic Resonance in Condensed Matter». Book of abstracts 2012, p 93. Kupriyanov P.A., Chizhik V.I. «Some peculiarities of detection of NMR signals in the Earth magnetic field».
3. International conference on Science for defense and security ICSDS-2012. Book of abstracts, p. 88. Chizhik V.I., Kupriyanov P.A. «NMR in weak fields. Polarization of nuclei with alternating low frequency magnetic field».
4. 9-я Зимняя молодёжная школа-конференция «Магнитный резонанс и его приложения» Материалы конференции 2012, стр. 76-79. П.А. Куприянов, В.И. Чижик. «Усовершенствование методов предварительной поляризации образца для получения сигналов ЯМР в слабых магнитных полях».

5. Всероссийская научная конференция студентов-физиков ВНКСФ-19. Материалы конференции 2013, стр. 222-223. Куприянов П.А., Чижик В.И. «Альтернативный метод предварительного намагничивания образца для получения сигнала ЯМР в слабых магнитных полях».
6. 10th International Symposium and Summer «School Nuclear Magnetic Resonance in Condensed Matter». Book of abstracts 2013, p. 89. Kupriyanov P., Chizhik V.. «NMR in the Earth magnetic field: Pre-polarization of Nuclei with Alternating Magnetic Field»
7. Magnetic resonance conference and specialized colloque AMPERE: «Advances in solid state broadband magnetic resonance» EUROMAR 2013. 445 TU. Kupriyanov P., Chizhik V. «Pre-polarization of nuclei with alternating low-frequency magnetic field (for detection of NMR in the Earth field)».
8. International Student Conference in Saint-Petersburg State University «Science and Progress», 2013, Book of abstracts 2013, p. 123. Kupriyanov P., Chizhik V. «A model of behavior of nuclear magnetization in alternating magnetic field of low frequency».
9. NATO workshop «Nanotechnology in security systems», 29 September — 3 October 2013, Yalta, Ukraine. Chizhik V., Kupriyanov P., Mozzhuhin G. «Possibilities of NMR in the Earth magnetic field for detection of liquids in closed (including conducting) cans».
10. AMPERE NMR Summer School, 23–29 June 2013, Zakopane , Poland. Chizhik V., Kupriyanov P. «NMR in the earth magnetic field».
11. XVIII Всероссийская научная конференция студентов-радиофизиков. Тезисы докладов 21-23 апреля 2015, стр 27-29. Куприянов П.А. «ЯМР релаксометр-спектрометр в земном поле»
12. XII международная конференция «Спектроскопия координационных соединений», Россия, Туапсе, 13-19 сентября 2015 года. Чижик В.И., Куприянов П.А. «Некоторые особенности спектроскопии ЯМР в слабых магнитных полях».

13. 13th International Youth School-Conference «Magnetic resonance and it's applications», November 20-26, 2016. Saint Petersburg. Kupriyanov P. «High-Resolution NMR-device in the Earth magnetic field in a laboratory environment».

Выступления на международной студенческой конференции «ВНКСФ» в 2012 и 2013 годах были отмечены дипломами за лучший устный доклад.

Глава 1. ЯМР в земном поле.

Мы не будем в этой работе подробно касаться теоретических выкладок и описания эффектов ЯМР и релаксационных процессов. Все эти моменты хорошо изучены и описаны в следующих работах: [5], [31], [32], [33], [7].

Одна из основных причин, почему в развитии ЯМР-техники был сделан упор на совершенствование постоянных магнитов: суммарная ядерная намагниченности образца M_0 , определяющая амплитуду ЯМР-сигнала, прямо пропорциональна индукции внешнего магнитного поля B_0 :

$$M_0 = \chi B_0, \quad (1.1)$$

где χ — статическая ядерная восприимчивость. В слабых полях регистрация ЯМР-сигнала без принятия мер сильно затруднена из-за того, что амплитуда ЯМР-сигнала оказывается меньше амплитуды тепловых шумов датчика.

Тем не менее, опыт экспериментов в земном поле показал, что ЯМР-сигнал можно уверенно регистрировать в виде ССИ при соблюдении трёх основных условий:

- **Необходима предварительная поляризация образца.** Образец перед регистрацией сигнала выдерживается в относительно сильном магнитном поле (порядка 100 Гс и выше).
- **Объём образца должен быть достаточно большим.** Высокая однородность земного магнитного поля позволяет его увеличивать.
- **Катушка датчика должна иметь особую геометрию,** особенность которой состоит в том, что для подавления внешних помех датчик должен состоять из секций, намотанных в противоположных направлениях, с определённым соотношением витков.

1.1.1 Амплитуда ЯМР-сигнала после 90-градусного импульса.

В слабых полях для регистрации ЯМР-сигнала в качестве датчика обычно используется резонансный LC -контур, состоящий из цилиндрической катушки и

конденсатора. Амплитуда ЯМР-сигнала от такого датчика после 90-градусного импульса определяется формулой [33]:

$$u_{s0} = \left| nQ \frac{d\Phi}{dt} \right| = 4\pi S n \omega_0 M_0 Q \eta \cdot 10^{-2} \quad (1.2)$$

где u_{s0} — амплитуда (в мкВ) ЯМР-сигнала после 90° импульса, M_0 — начальная ядерная макроскопическая намагниченность, Φ — магнитный поток, связанный с M_0 , S и n — площадь поперечного сечения и число витков приемной катушки, соответственно, ω_0 — резонансная частота приемного контура, Q — добротность приемного контура, η — коэффициент заполнения приемной катушки, учитывающий уменьшение уровня сигнала из-за ограничения объема образца [33].

Величину теплового шума катушки можно определить по формуле [33]:

$$u_N \approx 1.2 \cdot 10^{-4} \sqrt{Z_0 \cdot \delta\nu \cdot F}, \quad (1.3)$$

где u_N — амплитуда шума (в мкВ), Z_0 — резонансное сопротивление приемного LC-контура, $\delta\nu$ — полоса пропускания приемника, F — коэффициент шума приемника.

Таким образом, видно, что отношение сигналу к шуму можно увеличить разными способами. Например, увеличить объём образца, увеличив, тем самым, макроскопическую намагниченность и/или уменьшить полосу пропускания приёмника $\delta\nu$. Большинство параметров в формулах (1.2) и (1.3) взаимозависимы и их сочетание не имеет единственной оптимальной реализации. Если увеличивать добротность катушки Q путем увеличения диаметра провода при неизменном внутреннем диаметре катушки, то это скажется на уменьшении коэффициента заполнения η и т. п. Параметры приёмной катушки подбираются, исходя из разных соображений, предпочтений и возможностей исследователя. В случае магнитного поля Земли отношение сигнала к шуму всегда меньше единицы. Поэтому особые требования предъявляются и к датчику, и к предварительному усилителю. Но даже тщательного подбора радиоэлектронных компонентов и расчёта параметров приёмной катушки недостаточно для получения приемлемого ЯМР-сигнала в земном поле без предварительной поляризации образца.

1.2 Предполяризация ядер с помощью дополнительного магнитного поля.

Предварительная поляризация образца сильным магнитным полем, предложенная Паккардом и Варианом [12] может осуществляться различными способами. Для этого можно использовать отдельную катушку с большим количеством витков достаточно толстого провода для возможности пропускания через неё больших токов, внутри которой размещается ЯМР-датчик [34]. Другая конструкция предполагает использование одной катушки и для поляризации образца, и для регистрации ЯМР-сигнала. Второй вариант более компактный и экономичный, однако предполагает дополнительную схему коммутации, необходимую, главным образом, для предотвращения проникновения в канал чувствительного предварительного усилителя высоких напряжений.

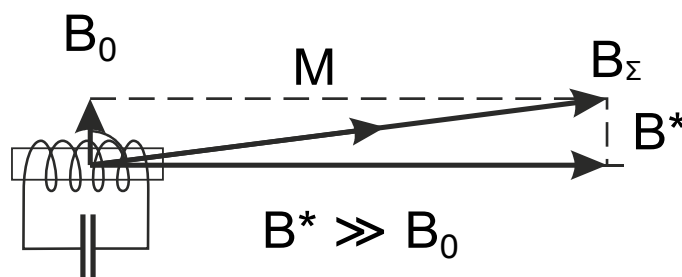


Рис. 1.1. Поляризация образца добавочным полем.

При включении поляризующего поля B^* ядерная намагниченность растет вдоль вектора суммарного поля B_Σ (рис. 1.1). Рост намагниченности M описывается уравнением:

$$M(t) = M_0 \cdot \left(1 - e^{-\frac{t}{T_1}} \right), \quad (1.4)$$

где M_0 — равновесная ядерная намагниченность в земном поле, T_1 — время продольной (спин-решёточной) релаксации. Обычно время для поляризации выбирают $3T_1 \div 4T_1$. За это время намагниченность успевает вырасти до 98% от максимально возможного в этом поле значения. Однако, при накоплении сигнала такая продолжительность поляризации становится неэффективной, и даже вредной, в случае, когда в качестве поляризующей катушки используется катушка датчика: происходит нагрев образца, и, следовательно, изменение времени релак-

сации образца, а также уменьшение добротности приёмного контура, что сказывается на отношении сигнала к шуму. В работе [35] мы показали, что с точки зрения энергетических затрат, принятое время поляризации неэффективно и целесообразно использовать время поляризации $(1.0 \div 1.5) T_1$ (см. раздел 1.2.2).

Важным моментом является характер процесса выключения поляризующего поля. При этом возможны два варианта: быстрое выключение, эффект от которого обнаружили Паккард и Вариан, и медленное (адиабатическое) выключение. Рассмотрим подробно каждый из способов.

1.2.1 Быстрое выключение поляризации.

Быстрое выключение (метод Паккарда-Вариана) — простой и весьма эффективный способ в случае эксперимента без накопления сигнала. Для максимальной амплитуды ЯМР-сигнала необходимо, чтобы ось поляризующей катушки была перпендикулярна вектору магнитного поля. Поляризацию выключают разрывом электрической цепи и, если поле поляризации исчезает достаточно быстро, то ядерная намагниченность оказывается в положении, перпендикулярном внешнему магнитному полю, и, согласно уравнению Блоха, она прецессирует вокруг вектора внешнего магнитного поля, стремясь к положению вдоль B_0 . При этом компонента намагниченности M_{\perp} наводит ЭДС в катушке датчика (рис. 1.2). Таким образом ССИ можно получить без использования 90-градусного импульса.

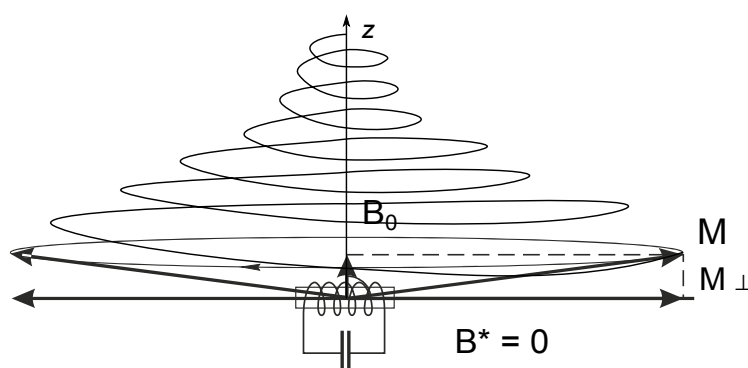


Рис. 1.2. Поведение ядерной намагниченности при быстром выключении поля (б).

Метод быстрого выключения не позволяет накапливать сигнал, если выключение поля осуществляется контактами реле и возникающая электрическая дуга

создаёт в катушке импульс шума, после которого поведение намагниченности предсказать невозможно, поэтому начальная фаза ЯМР-сигнала от эксперимента к эксперименту меняется случайным образом. Однако, при использовании для управления поляризацией современных быстродействующих твердотельных реле, например, PVN012, накопление сигналов становится возможным, так как фазы ЯМР-сигналов одинаковых экспериментов совпадают. Однако, при недостаточно быстром выключении поляризации амплитуда ЯМР-сигнала может быть заметно ниже, чем при тех же условиях, но при медленном выключении поляризации и последующем 90-градусном импульсе [36].

1.2.2 Медленное выключение поляризации.

Медленным выключением поляризации называют процесс, при котором вектор \mathbf{M} ядерной намагниченности, успевая следовать за вектором суммарного магнитного поля \mathbf{V}_Σ , по окончании выключения поляризации оказывается в положении по внешнему слабому магнитному полю, в нашем случае, земному. Рассмотрим идеализированный процесс выключения поляризации описанный в книге [37]. Процесс поделён на два этапа: сначала поляризующее поле уменьшается до величины, близкой к величине внешнего поля (участок 1 на рис 1.3), затем вектор суммарного поля \mathbf{V}_Σ начинает поворачиваться в направлении внешнего поля B_0 (участок 2 на рис. 1.3). В реальности в начале выключения угол α намного меньше, поскольку B^* на несколько порядков больше B_0 . Поэтому эта идеализированная модель выключения поляризации очень близка к реальности. Ядерная намагниченность из-за существующего времени релаксации T_1 не успевает следовать за полем после его выключения. На первом участке выключения это не критично, поскольку направление вектора поля меняется чрезвычайно мало, но на участке 2 (рис. 1.3) для медленного выключения необходимо соблюсти условие адиабатичности: ядерная намагниченность \mathbf{M} должна успевать следовать за вектором \mathbf{V}_Σ . Для этого угловая скорость Ω вектора поля должна удовлетворять

условию: $\Omega \ll \gamma B_0$ или $\Omega \ll \omega_0$. Практическое осуществление процесса медленного выключения будет рассмотрено в 4.5.

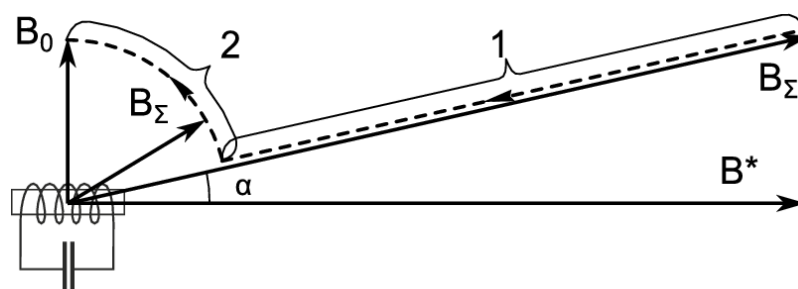


Рис. 1.3. Этапы выключения поляризации: участок изменения величины вектора поля (1), участок поворота вектора поля (2).

1.3 Факторы, затрудняющие наблюдение ЯМР в магнитном поле Земли.

1.3.1 Локальная неоднородность магнитного поля в лаборатории.

Земное магнитное поле обладает рекордной однородностью, в местах значительно удалённых промышленных объектов. Это очень привлекательный факт для ЯМР-спектроскопии высокого разрешения. Но основная проблема, с которой приходится сталкиваться в лаборатории, особенно в небольших помещениях — локальная неоднородность магнитного поля.

Форма локальной неоднородности магнитного поля внутри лаборатории может сильно искажаться наличием мебели и лабораторного оборудования, в конструкции которых присутствует железо. Тем не менее, в большинстве случаев достаточно применения дополнительного простого постоянного градиента магнитного поля, чтобы скомпенсировать неоднородность в лаборатории при условии, что в радиусе 1,5-2 м не будет массивных железосодержащих предметов. Линейный градиент обычно создаётся с помощью колец Максвелла подходящих размеров, которые ориентируют так, чтобы вектор градиента локальной неоднородности был параллелен вносимому градиенту, но противоположен по направлению. Метод называется *активным шуммированием*. Локальную неоднородность удаётся также устранить с помощью размещения вблизи датчика ферромагнитных предметов таким образом, чтобы они «стягивали на себя» расходящиеся силовые

линии, делая их параллельными в области образца. Этот процесс устранения локальной неоднородности поля называется *пассивным шиммированием*.

1.3.2 Флуктуации земного поля

Для одиночных экспериментов с использованием для предполяризации матриц Хальбаха особых проблем не возникает (см., например, [38]). Когда дело касается накопления сигнала, исследователи сталкиваются с серьёзной трудностью — флуктуацией земного магнитного поля. Изменения в магнитном поле имеют две основные причины: естественную и искусственную. Естественная флуктуация поля хорошо проанализирована в работе [39]. На рис. 1.4 представлены данные флуктуации B_0 в течение 42 ч. На верхнем графике представлены данные, полученные в лаборатории с помощью ЯМР-комплекса «Terranova» в Веллингтоне, Новая Зеландия, на нижнем — магнитометра в Egrewell в Новой Зеландии. Хотя данные получены на станциях, географически разделенных несколькими сотнями километров, они визуально схожи. Суточные колебания имеют причиной солнечный ветер и, следовательно, амплитуда вариации значительно больше в течение дня, чем ночью. Измерения на рис. 1.4 были начаты в начале вечера, и поэтому наблюдается небольшая величина колебаний в течение первых 12 часов после начала измерений и большая величиной флуктуации в течение последующих 12 часов. Максимальная дневная амплитуда колебаний от пика до пика составляет приблизительно 30 нТл, что соответствует сдвигу частоты 1,3 Гц. Эти колебания происходят в течение периода времени около 8 ч. Поэтому максимальная скорость в дневное время изменения частоты, df/dt порядка 0,15 Гц в час. Максимальная амплитуда колебаний от пика до пика в ночное время составляет приблизительно 15 нТл, что соответствует сдвигу частоты 0,6 Гц. Это смещение происходит в течение 6 ч, в результате чего в ночное время суток скорость изменения частоты порядка 0,1 Гц в час. Максимальное общее время ЯМР-эксперимента без необходимости компенсации суточных колебаний: 30 мин в течение дня и 40 мин в ночное время.

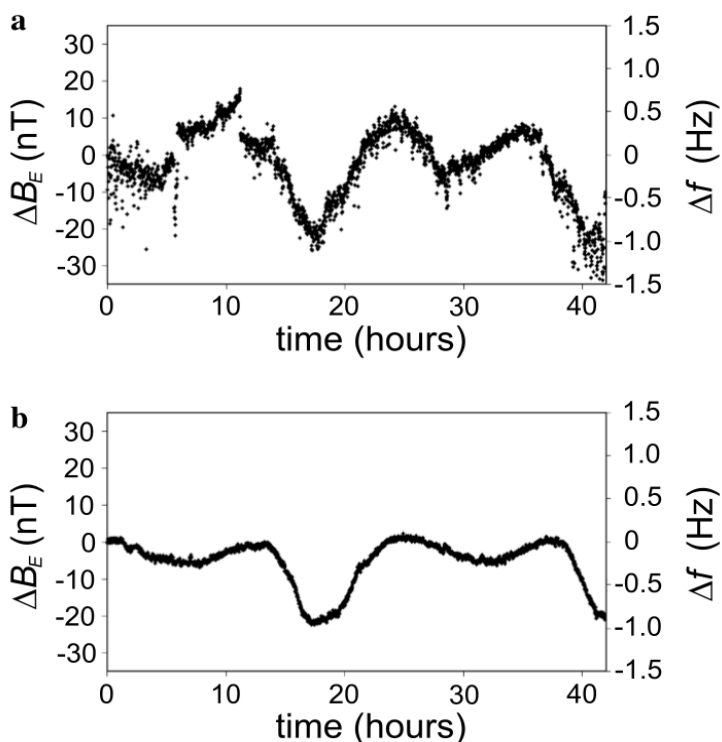


Рис. 1.4. Колебания напряженности магнитного поля Земли измеренные в течение 42 ч в (а) Веллингтон, Новая Зеландия с EFNMR и (б) в Eugewell, Новой Зеландии, используя магнитометр [39].

В лаборатории физического факультета СПбГУ наблюдается совершенно иная картина (рис. 1.5). Из анализа красного графика видно, что флуктуация поля в лаборатории носит преимущественно техногенный характер.

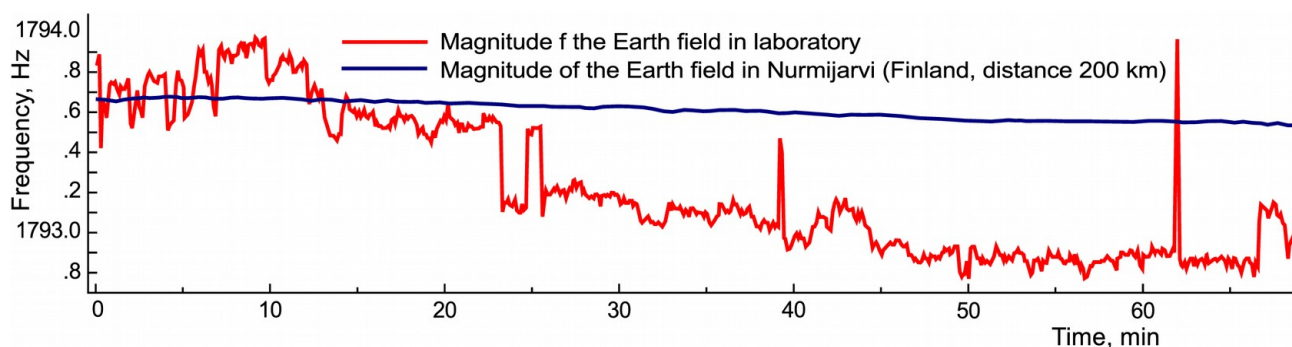


Рис. 1.5. Изменения земного поля в лаборатории (красная линия) и данные с вариометрической станции в Нурмиярви, Финляндия (синяя линия) в один и тот же промежуток времени (кривая сдвинута по оси ординат для наглядности).

Поэтому проблема стабилизации частоты ЯМР при накоплении сигнала — это основная задача при построении лабораторных ЯМР-спектрометров высокого разрешения. Решение проблемы флуктуации магнитного поля Земли состоит в использовании систем с двумя датчиками ЯМР: калибровочным и основным, как это описано в работах [40], [41]. Сигнал ЯМР от опорного датчика используется для

реализации способов нейтрализации влияния флуктуаций магнитного поля Земли. Усовершенствование нами этого приёма описано в главе 3.

1.4 Блок-схема прибора для регистрации ЯМР в магнитном поле Земли

Из промышленных приборов для ЯМРПЗ-экспериментов на сегодняшний день известен только комплекс «Terranova» компании «Magritek». В литературе описано лишь несколько лабораторных приборов: [22], [23], [42], [43], [41], [40], [44], [45]. В процессе работы нами также был разработан и изготовлен лабораторный ЯМР-спектрометр, работающий в магнитном поле Земли на частоте 1800 Гц для ядер ^1H (магнитное поле меньше, чем стандартное поле в Санкт-Петербурге, вследствие конструктивных особенностей здания). Рассмотрим, из каких основных блоков должен состоять прибор (рис. 1.6).

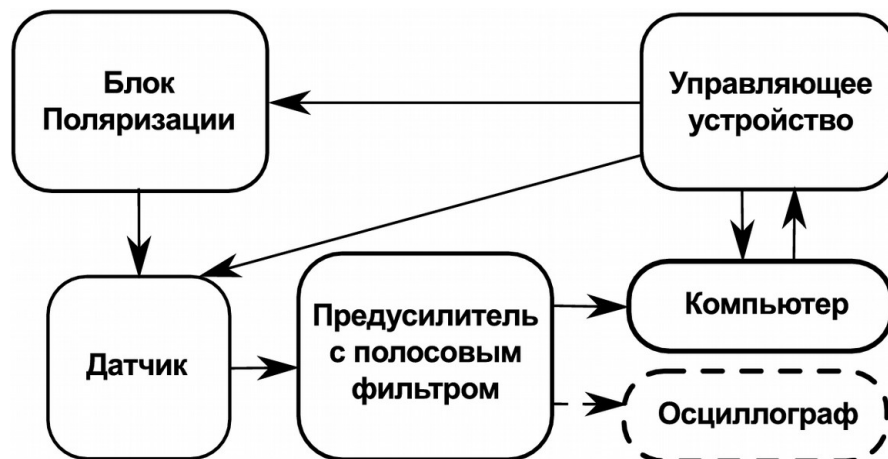


Рис. 1.6. Блок-схема прибора для регистрации ЯМРПЗ

Исследуемый образец помещается в **датчик**, представляющий собой катушку со специальной геометрией и ортогональную ей катушку возбуждения. Предварительная поляризация образца осуществляется **блоком поляризации**. Команды на включение и выключение поляризации приходят с **управляющего устройства**. Радиочастотные импульсы возбуждения сигналов ЯМР также формируется с помощью контроллера и подается на катушку, закреплённую на датчике. Сигнал ССИ поступает на вход чувствительного **предусилителя с полосовым фильтром**. Далее ЯМР-сигнал поступает или на **осциллограф** и/или **компьютер** для окончательной обработки. Как уже говорилось выше, частота ЯМРПЗ около 2 кГц.

Поэтому нет необходимости использовать отдельный АЦП для оцифровки сигнала. С этой задачей вполне справится обычная звуковая карта компьютера. На компьютере необходимо иметь специальное программное обеспечение (ПО) для формирования программной последовательности для контроллера. С контроллера на компьютер подается команды для начала записи ЯМР-сигнала и завершения работы программной последовательности.

1.5 Спектроскопия ЯМР высокого разрешения в магнитном поле Земли

В последнем десятилетии обнаружены интересные особенности ЯМР-спектров в очень низких полях (порядка магнитного поля Земли), и к слабопольному ЯМР исследователи стали проявлять повышенный интерес [46], [47], [48], [49]. ЯМР-спектры в слабом поле характерны отсутствием химических сдвигов, тем не менее, в последнее время исследователей очень привлекает имеющаяся возможность изучения косвенных гетероядерных взаимодействий. Весьма информативные ЯМР-спектры в земном поле имеют целые классы жидких органических соединений, включающих фосфор, фтор и другие элементы с магнитными изотопами.

1.5.1 Химические сдвиги

Химическим сдвигом называется смещение частоты ЯМР, зависящее от химического окружения и обусловленное различием в электронном строении веществ. Под действием постоянного магнитного поля B_0 в электронной оболочке индуцируется магнитный момент, обратный B_0 , поэтому ядро внутри такой оболочки будет находиться в чуть меньшем поле: $B_0 - \sigma B_0$, где σ — коэффициент экранирования ядра электронной оболочкой. Таким образом, частота ЯМР с учётом электронного экранирования равна $\omega_0 = \gamma(1 - \sigma)B_0$. Однако, величина этой поправки в слабых полях, порядка земного, незначительна. В земном поле она составляет доли герца и не превышает ширину линии, поэтому расщепления линий не наблюдается.

Измерение химических сдвигов в земном поле было предпринято с целью проверки независимости от поля B_0 коэффициента $k = \gamma(1 - \sigma)$ [50], [51]. Это очень важный момент, поскольку величина k определяет результаты всех магнитных измерений, проводимых методом ЯМР. Кроме того, если и могут быть какие-то отклонения от положений общей теории ЯМР в жидкостях, то их необходимо искать в слабых полях, где локальные поля в образце на порядок больше, чем B_0 . Необходимые эксперименты были проведены, и подтвердили независимость k от поля B_0 [52], [53].

1.5.2 Косвенные спин-спиновые взаимодействия

С повышением разрешения ЯМР-спектрометров обнаружилось, что спектры ЯМР содержат больше линий, чем ожидалось, исходя из оценки химически неэквивалентных молекулярных групп. Отдельные линии расщеплены в виде симметричных мультиплетов. При этом между отдельными компонентами мультиплета проявляется независимость расстояния по частоте от поля. Было установлено, что расщепление обусловлено взаимодействием ядер через их электронные оболочки. Такие взаимодействия называют *косвенными спин-спиновыми* (КССВ) или *скалярными*. Величина этого взаимодействия сильно уменьшается с увеличением количества связей, соединяющих ядра. КССВ проявляются в спектре только в случае неэквивалентных ядер. Наиболее четко выраженной тенденцией в ЯМР-спектроскопии высокого разрешения являются эксперименты в сильных магнитных полях. Но даже в самом современном ЯМР-спектрометре инструментальное уширение линий около 0,1 Гц, и это значение хуже, чем естественная ширина линий в большинстве жидкостей (по крайней мере, для протонного резонанса). Поэтому в последнее время появился интерес к спектроскопии ЯМР в поле Земли, в котором достигается рекордное абсолютное разрешение спектров.

1.5.3 Фурье-спекторскопия ЯМР.

С появлением импульсного ЯМР-метода, который позволял быстро получать сигнал, исследователи не смогли отказаться от стационарного ЯМР-метода. Имен-

но исследователи, работавшие с ЯМР-сигналами в земном поле, получали неожиданно интересные сигналы с биениями и пытались их анализировать [13].

В СССР, в ЛГУ, на кафедре радиофизики в 1958 году Ф.И. Скрипов, А.В. Мельников и А.А. Морозов, получив на самописце сигнал от протонов в трибутилфосфате в магнитном поле Земли, перенесли этот сигнал на миллиметровую бумагу, разбили по точкам. Расчет для преобразования Фурье производился на электромеханических арифмометрах и длился около месяца. Результаты были представлены в журнале «Бюллетень Академии наук СССР» [14] (рис. 1.7). И, хотя существовала англоязычная версия этого журнала, за рубежом этот факт не нашел отклика. Но, тем не менее, через 10 лет, когда за рубежом на коммерческой основе быстро начала развиваться магнитно резонансная спектроскопия в лице компаний «Брукер» и «Вариан», между ними возникло судебное разбирательство. У «Вариана» уже был патент на этот метод, а «Брукер» его использовал как бы «незаконно». Руководство «Брукера», внезапно вспомнило про статью в советском журнале и выиграло дело.

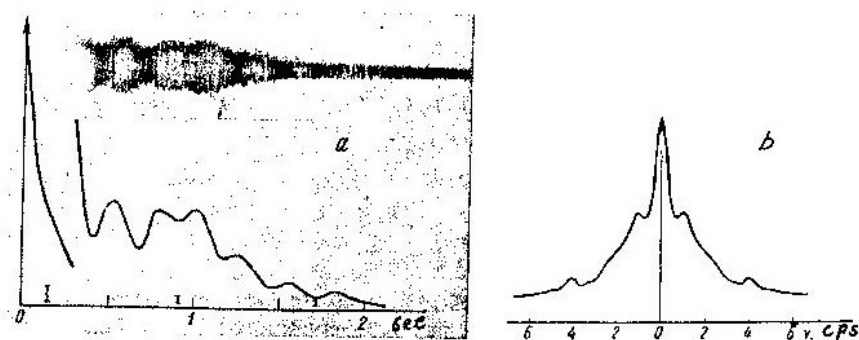


Fig.1. a - Photograph of free proton induction signal from tributyl phosphate (TBP) and its averaged envelope (in the $t = 0$ to 0.6 sec range the vertical scale is 5 time smaller than for $t > 0.6$ sec); b - spectral representation of the same signal (Fourier transform).

Рис. 1.7. Иллюстрация к статье «Applications of the weak-field free nuclear induction technique in high-resolution radio spectroscopy» англоязычной версии советского журнала «Бюллетень Академии наук СССР», серия «Физика» т. 22, стр. 1127 1958 г.

1.5.4 Примеры исследований спектров ЯМР высокого разрешения в магнитном поле Земли.

Новозеландская группа учёных во главе П. Каллаганом получила очень интересные 2D-спектры ЯМРПЗ фторосодержащих жидкостей. Полоса приёма спек-

трометра была настроена так, чтобы регистрировать и сигнал протонов, и сигнал ядер фтора [46], [54].

Качество COSY спектров, полученных в этих низкопольных (единицы кГц) экспериментах сравнимо с результатами, получаемых в ЯМР экспериментах со сверхпроводящим магнитом на частотах в 10^5 раз более высоких (более 100 МГц).

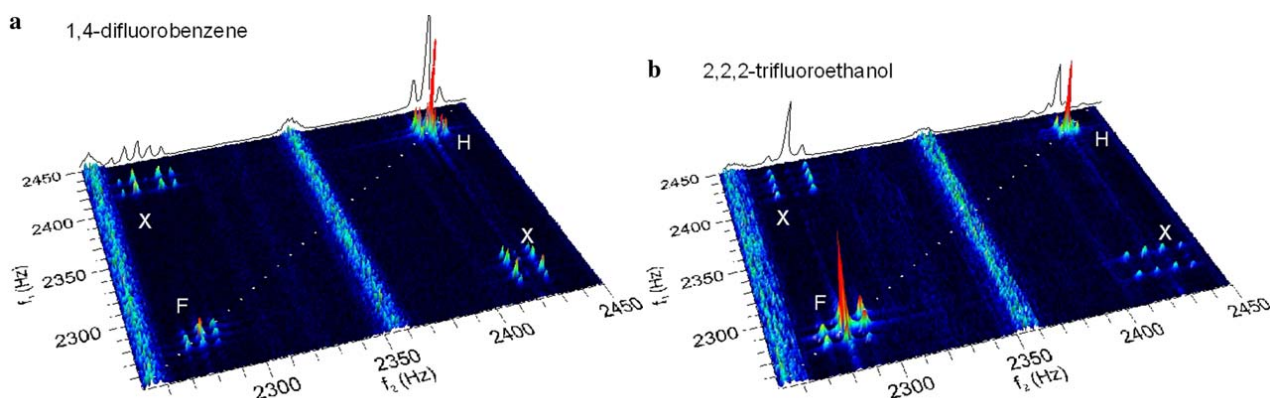


Рис. 1.8. Экспериментальные 2D COSY ЯМР-спектры для а) 1,4-дифторбензола и б) 2,2,2-трифторэтанола. Оба спектра получены на частоте 2.28 кГц (^{19}F) и 2.43кГц (^1H)

Немецкими исследователями [38] были получены протонные ЯМР-спектры дегазированных жидкостей в магнитном поле Земли: тетраметилсилана (ТМС) с естественным содержанием изотопов ^{13}C и ^{29}Si , и метанолом обогащенного до 99% изотопом ^{13}C . Дегазация образцов была проведена для удаления из них растворенного кислорода воздуха, который, будучи парамагнетиком, уширяет спектральные линии протонов. Оба образца имели объем 2 мл, и были предварительно поляризованы в матрице Хальбаха с полем 1 Тл. После предварительной поляризации образец перемещался за 1-2 сек в датчик ЯМР-спектрометра в поле Земли. Сигнал свободной индукции регистрировали после 90-градусного импульса. Сигнал усреднялся по девяти измерениям. Примечательно, что в спектре ТМС (рис. 1.9 а), кроме изолированной центральной линии, наблюдаются линии взаимодействия протонов с изотопом ^{29}Si , девяти протонов с изотопом ^{13}C , а также протонов при ^{13}C с протонами при ^{12}C . Интенсивность наименьшей линии более, чем в 1000 раз меньше, интенсивности линии несвязанных протонов(!).

Протонные ЯМР-спектры в земном поле обогащенного по изотопу ^{13}C метанола хорошо согласуются с модельными расчётами (рис. 1.10). Эксперименты и моделирование проводились при температурах 60°C и -80°C . На рисунке 1.10 (а) центральная линия образована протонами из ОН-группы. При быстром обмене (длится менее 0,1 с) между различными молекулами КССВ усредняются. При температуре -80°C обмен протонами ОН-группы замедляется (длится более 1 с) и проявляется взаимодействие с углеродом и тремя другими протонами, что выразилось в дополнительных расщеплениях спектральных линий.

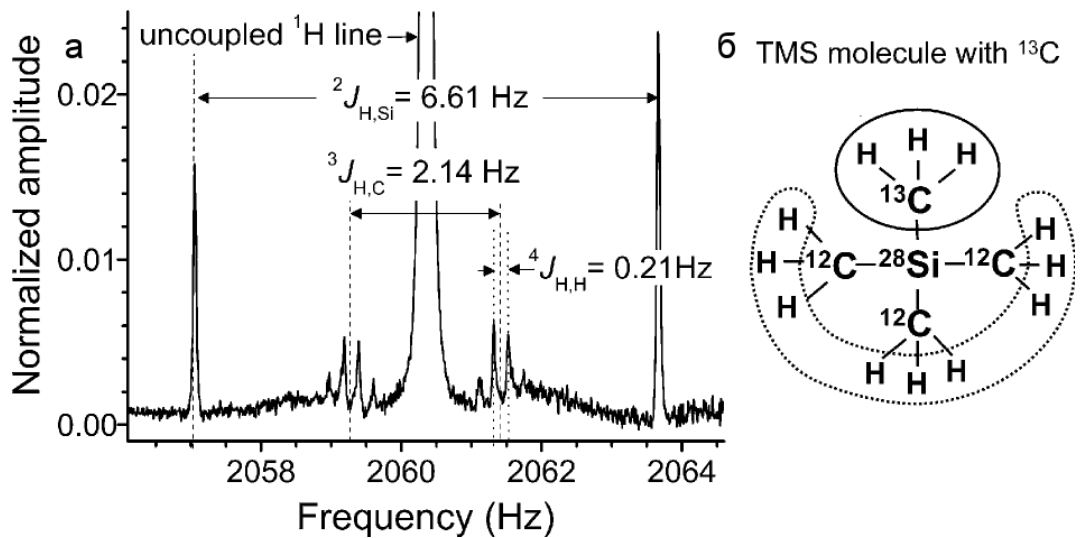


Рис. 1.9. Спектр тетраметилсилана (ТМС) с линиями КССВ взаимодействий протонов с ядрами ^{28}Si и ^{13}C естественного содержания, полученный с помощью 9-кратного накопления сигнала (а), структура молекулы ТМС с выделением протонов, различным образом взаимодействующих с ядром ^{13}C (б).

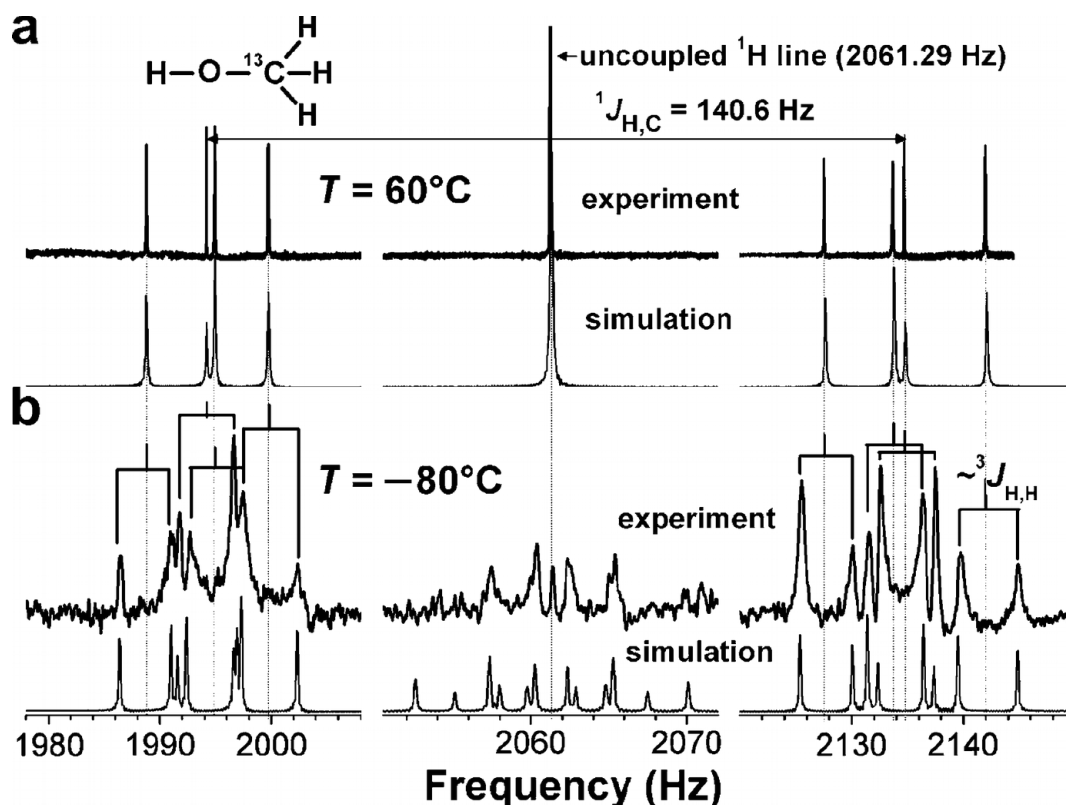


Рис. 1.10. Экспериментальные и модельные протонные КССВ-спектры в земном поле метанола обогащенного ^{13}C до 99%. Экспериментальные спектры получены в результате 9-кратного накопления. (А) ^1H спектр, измеренный при $T = 60^\circ\text{C}$. (В) ^1H спектр, измеренный при $T = -80^\circ\text{C}$.

Подобные сложные КССВ-спектры в земном поле получили новозеландские исследователи от селитры, растворённой в соляной кислоте и борогидриде натрия, растворенном в едком натре [55].

В работе [56] китайские исследователи искали способ улучшить отношение сигнала к шуму в ЯМР-спектрах в земном поле. Они пришли к выводу, что можно увеличивать отношение сигнала к шуму не только методом накопления сигнала, но и в процессе синхронного детектирования с последующей низкочастотной фильтрацией сигнала. Для предварительной поляризации использовалась кольцевая сборка Хальбаха с полем в рабочей области 0.74 Тл. Исследователи также указали на то, что флуктуация земного поля в лаборатории может достигать 30 Гц в эквиваленте частоты ЯМР протонов в земном поле, однако, не сообщают, каким способом они проводили накопление сигнала в условиях флуктуации поля. Судя по количеству повторений (10 раз), исследователи, возможно, использовали простое совмещение спектров вручную по сильным спектральным линиям. В каче-

стве тестового образца они выбрали триметилфосфат, спектр которого представляет собой дублет сильных линий (рис. 1.11).

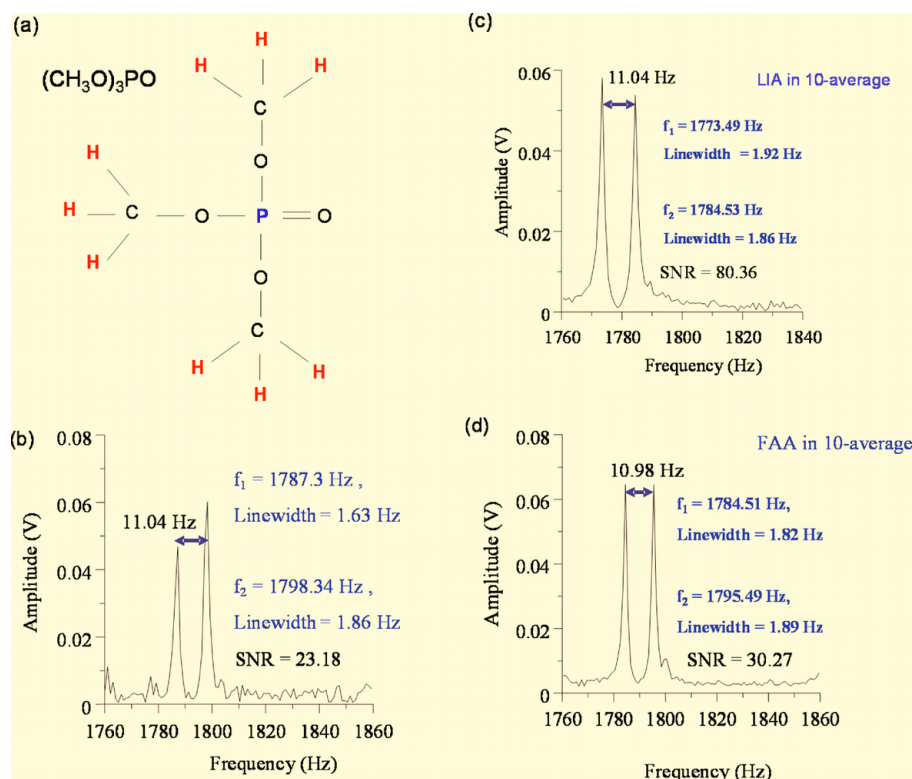


Рис. 1.11. Химическая структура молекулы триметилфосфата (а). ЯМР-сигнал от 9 мл триметилфосфата, одиночный скан (б). ЯМР-спектр, полученный в процессе накопления после 10 повторений из сигнала после синхронного детектирования (с). ЯМР-спектр, полученный в процессе накопления спектра после 10 повторений (д).

В статье [57] представлен метод получения ЯМР в разбавленных образцах в магнитном поле Земли с применением индуцированной поляризации параводородом. С помощью численного моделирования была рассчитана максимально достижимая поляризация и сравнена с экспериментальными результатами в магнитном поле Земли. Использовался образец, представляющий собой 310 мкл дегазированного раствора этилового эфира 4,4,4-трифтор 2-бутеновой кислоты, растворенного в дейтерированном ацетоне. Была реализована одновременная регистрация магнитного резонанса ядер ^{19}F и ^1H в поле Земли на образце миллилитрового объёма фторированного алкина в миллимолярной концентрации ($\sim 10^{18}$ ядерных спинов) с одним сканированием. Был получен ЯМР-спектр высокого разрешения с отношением сигнала к шуму выше, чем 50:1 (рис. 1.12)

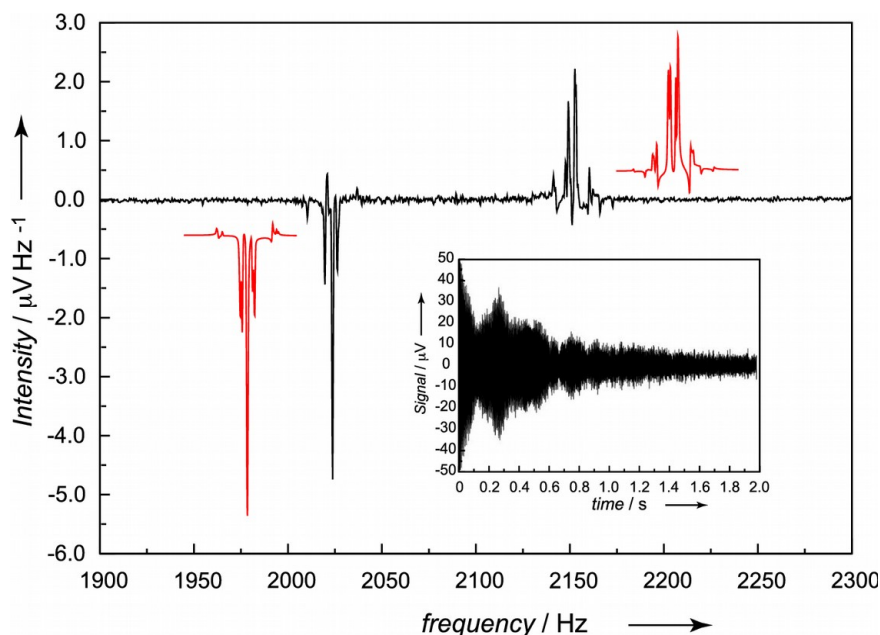


Рис. 1.12. ЯМР-спектр в земном поле при однократном сигнале от 310 мкл гиперполяризованного 4,4,4-трифтор этилового эфира 2-бутеновой кислоты, 9 ммоль в пердегтерированном ацетоне. ^1H и ^{19}F сигналы были получены в течение 2 с после 90-градусного импульса. Красным показаны результаты моделирования спектра

Полученный спектр ЯМР состоит из двух сигналов с сопоставимыми интегральными интенсивностями и обратными знаками. Мультиплетная структура спектра является следствием КССВ ядер ^1H и ^{19}F . Два сигнала представляют кватртет (линии протонов справа) и триплет (линии фтора слева) с расщеплением около 3,5 Гц. Более тщательный анализ этих структур показывает, сложный набор линий, в соответствии с Н-Н (и частично Н- F) режимом сильной связи. Ширина одной линии для компонентов мультиплетов около 0,7 Гц. Этот факт иллюстрирует качество полученной однородности магнитного поля внутри образца. Форма и относительная интенсивность двух мультиплетов находится в очень хорошем согласии с результатом моделирования эксперимента (на рис. 1.12 обозначен красным цветом).

К сожалению, невозможно даже кратко описать здесь все работы по ЯМР-спектроскопии в земном поле за последнее десятилетие, все они в своём роде новаторские. Приведем несколько ссылок. Работы [58], [48], [59], [60], [61], [62] показывают, насколько информативными могут быть протонные спектры в земном поле.

Интерес к ЯМР-спектроскопии высокого разрешения в слабых полях постоянно возрастает. В связи с этим и было выбрано одно из направлений данной работы. В процессе исследования нами разработана модернизация метода регистрации спектров ЯМР высокого разрешения в земном поле в лабораторных условиях (см. главу 3)

1.6 Магнитно-резонансная томография в магнитном поле Земли

Магнитно-резонансная томография (МРТ) — это способ получения изображения внутреннего строения объектов, с помощью ЯМР. Очень широкое распространение МРТ получила в медицине, поскольку имеет больше возможностей выделения на изображении различных мягких тканей, чем любой другой метод интроскопии.

Как правило, процедура исследования в области МРТ проводится в сильных магнитных полях (несколько Тесла), что обеспечивает хорошее отношение сигнала к шуму и, следовательно, малое время эксперимента. Тем не менее, увеличение величины постоянного магнитного поля (и, следовательно, резонансной частоты) связано не только с положительными факторами:

1. Радиочастотный сигнал поглощается сильнее на высоких частотах из-за электрической проводимости тканей организма, что приводит к ухудшению отношения сигнала к шуму [63];
2. Из-за влияния дисперсии скорости релаксации в высоких полях происходит уменьшение МРТ-контраста для T_1 и T_2 -взвешенных изображений [64];
3. Существуют процедурные трудности для некоторых групп пациентов (невозможно исследовать пациентов с металлическими имплантатами, кардиостимуляторами и т.д., лиц, страдающих клаустрофобией, некоторые пациенты не могут выдержать шума, производимого переключением градиентных систем) [65]. Тем не менее, ряд медицинских диагностических и технологических проблем могут быть решены в слабых магнитных полях, в том числе магнитного поля Земли [66], [39].

Несмотря на крайне малую амплитуду ЯМР-сигнала, МРТ-изображения, получаемые в слабых полях могут помочь в диагностике некоторых заболеваний,

когда невозможно использовать сильнополюсную МРТ. На рис. 1.13 Приведены для сравнения пары одинаковых МРТ-снимков, полученных в земном поле (45 мкТл) и поле сверхпроводящего магнита (1.5 Тл). Изображения, полученные в земном поле выглядят несколько нечёткими, но вполне пригодными для выявления заметных аномалий.

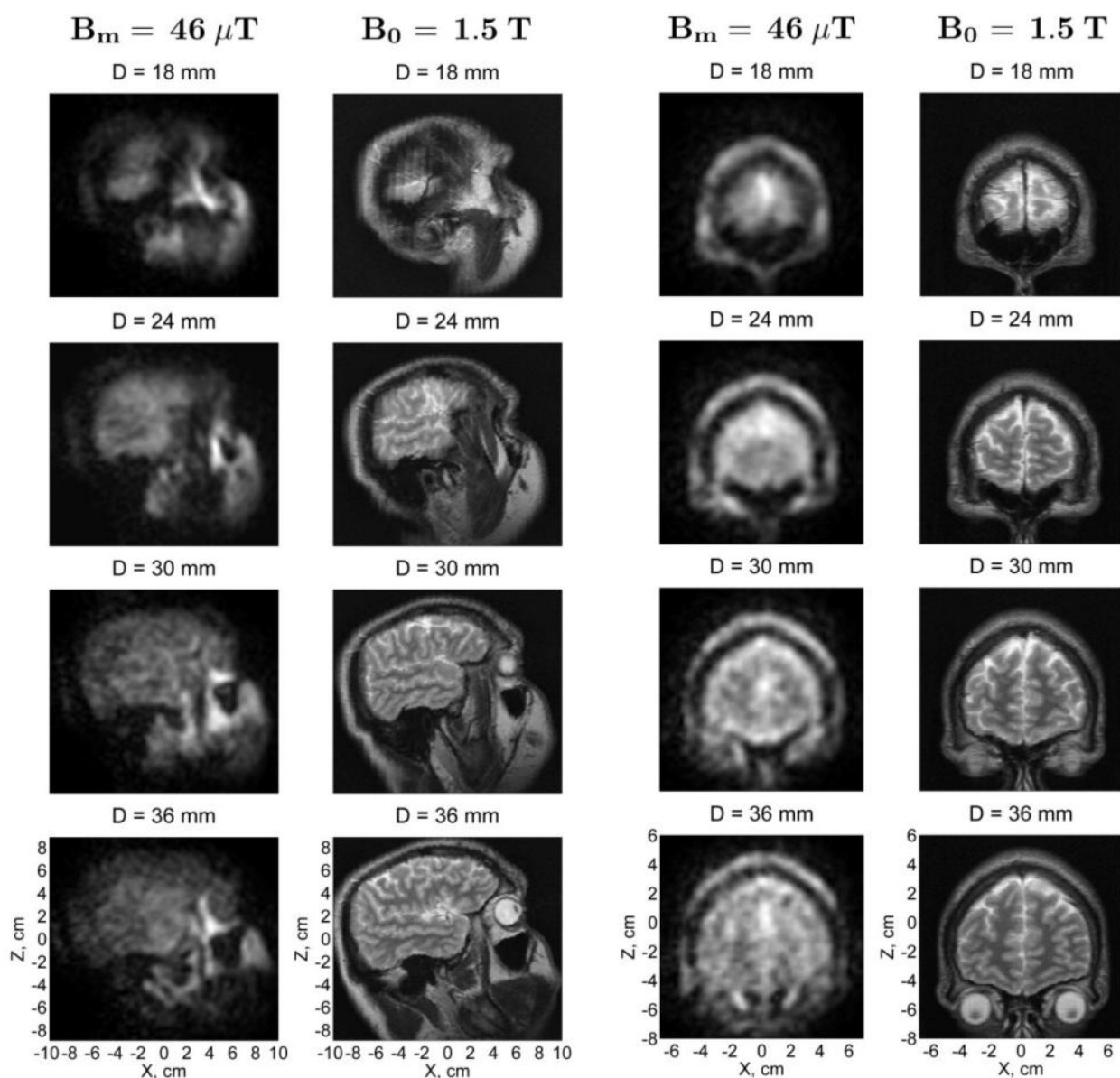


Рис. 1.13. Сравнение МРТ-изображений различных сечений головы человека, полученных в земном магнитном поле и с помощью сверхпроводящего магнита с индукцией 1.5 Тл [67].

Весьма содержательны о МРТ в земном поле статьи новозеландских исследователей: [39], [68] и их коллег из Словении: [41], [40]

Таким образом, есть основания для дальнейшего развития МРТ в земном поле. В данной работе есть небольшое исследование, касающееся в частности МРТ.

Оказывается, используемая для создания градиента магнитного поля система катушек Максвелла обладает дефектом нелинейности градиента в точках, не лежащих на оси системы. В лаве 5 описывается данная проблема и приводятся численные расчёты, позволяющие скорректировать расстояние между катушками для получения лучшей линейности градиента в объёме всего образца.

1.7 Особенности ЯМР-релаксации в низких магнитных полях

В общем случае гамильтониан системы ядер можно записать так:

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{H}' \quad , \quad (1.5)$$

где \hat{H}_0 описывает взаимодействие ядер с постоянным полем \mathbf{B}_0 , а \hat{H}' - взаимодействие ядер с окружением, которое можно представить как

$$\hat{H}' = \hat{H}'_{st} + \hat{H}'(t) \quad . \quad (1.6)$$

Взаимодействие ядер может быть не только статическим (\hat{H}'_{st}), но и зависеть от времени ($\hat{H}'(t)$). Гамильтониан взаимодействия ядер с постоянным магнитным полем \mathbf{B}_0 и флуктуирующим полем $\mathbf{B}(t)$ записывается как

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{H}'(t) = -\gamma \hbar \hat{I}_z B_0 - (\hat{\boldsymbol{\mu}}, \mathbf{B}(t)) \quad . \quad (1.7)$$

В общем случае для скорости спин-решёточной релаксации при действии k -го механизма релаксации можно написать:

$$\frac{1}{T_{1k}} = \sum_n a_{kn} w_{kn} \quad , \quad (1.8)$$

где a_{kn} — весовые коэффициенты перед средними вероятностями w_{kn} ; суммирование ведётся по всем разрешённым переходам. Если действуют несколько механизмов релаксации, то при условии независимости релаксационных процессов расчёт делается по формуле:

$$\frac{1}{T_1} = \sum_k \frac{1}{T_{1k}} \quad . \quad (1.9)$$

Теория возмущений описывает вероятность переходов в единицу времени выражением

$$\omega_{mn} = \frac{|(m|\hat{H}'(t)|n)|^2}{\hbar^2} \int_{-\infty}^{\infty} K(\tau) e^{i\omega_{mt}\tau} d\tau, \quad (1.10)$$

где $(m|\hat{H}'(t)|n) \equiv \iiint \psi_m^* \hat{H}'(t) \psi_n dx dy dz$ - матричный элемент гамильтониана $\hat{H}'(t)$ между состояниями с индексами m и n невозмущённой системы, описываемой гамильтонианом \hat{H}'_0 . Интеграл в (1.10) это спектральная плотность мощности случайного процесса на частоте ω_{kn} , связанной с функцией корреляции Фурье-преобразованием:

$$J(\omega) = \int_{-\infty}^{\infty} K(\tau) e^{i\omega_{mt}\tau} d\tau. \quad (1.11)$$

Во многих случаях функция корреляции записывается экспоненциальной зависимостью:

$$K(\tau) = e^{-\frac{|\tau|}{\tau_c}}. \quad (1.12)$$

Параметр τ_c называют временем корреляции, он представляет собой интервал, за который случайная функция заметно изменяет своё значение. Подставляя значение корреляционной функции в (1.12) получаем спектральную плотность:

$$J(\omega) = \frac{2\tau_c}{(1+\omega^2\tau_c^2)} \quad (1.13)$$

Таким образом, подставляя и суммируя результаты вычислений, начиная с (1.8), для многоуровневой системы получим:

$$\frac{1}{T_{1k}} = \sum_k A_k B_{kn} J_n(\omega_n), \quad (1.14)$$

Здесь A_k — величина, пропорциональная квадрату энергии взаимодействия для k -го механизма, B_{kn} — весовые множители перед спектральными мощностями J_n на частотах ω_n . Аналогичное выражение получается и для T_{2k} :

$$\frac{1}{T_{2k}} = \sum_k A_k B'_{kn} J_n(\omega_n) \quad (1.15)$$

Времена релаксации могут сильно отличаться в зависимости от частоты резонанса ω . Один из примеров приведен на рис. 1.14, который демонстрирует, что

иногда в сильных полях времена релаксации настолько мало различаются, что сильнопольным МРТ практически невозможно добиться необходимого контраста (1), а в слабых полях можно достигнуть максимального эффекта.

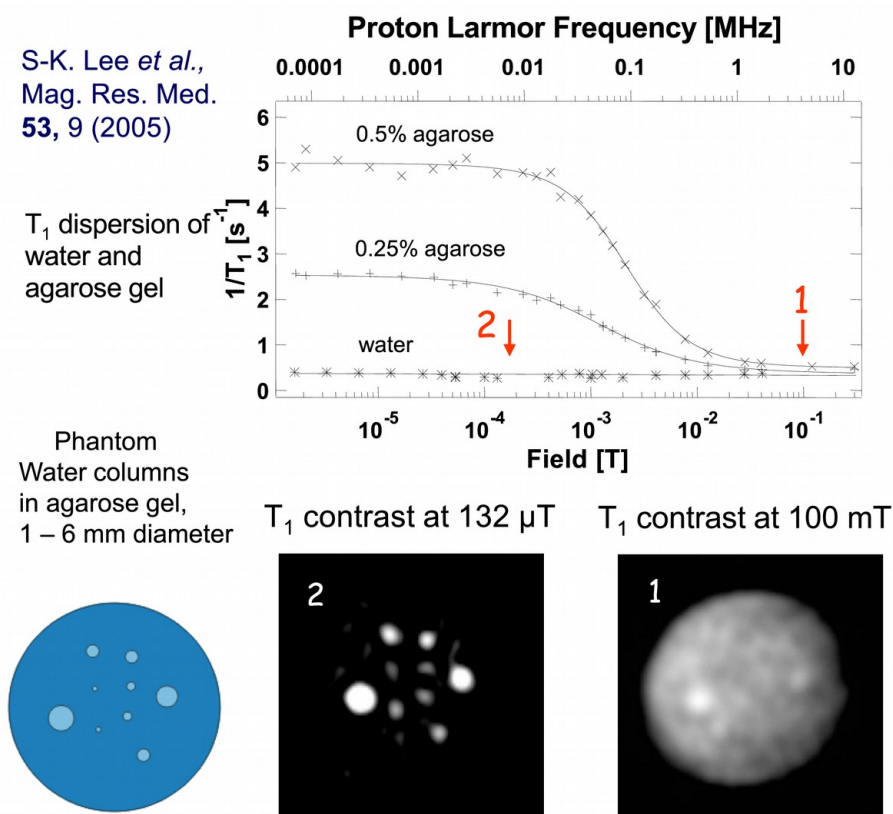


Рис. 1.14. Иллюстрация из работы [69], показывающая, что времена релаксации T_1 воды и агарозы ничтожно мало отличаются в сильных полях, а в слабом поле различаются на порядки сильнее.

В работе [70] методом ЯМР в земном поле исследователи оценили размеры водяных капель в нефти и парафине по времени релаксации T_2 . Чтобы получить распределения капель по размерам используется спиновое эхо ЯМРПЗ с импульсом градиента поля [71]. Схема эксперимента представлена на рис. 1.15. К последовательности 90° - τ - 180° добавляются два импульсных градиента магнитного поля по обеим сторонам от 180° -градусного импульса. Амплитуда сигнала ЯМР S может быть связана с экспериментальными параметрами и коэффициентом диффузии соответствующей жидкости D :

$$\ln\left(\frac{S}{S_0}\right) = -D(\gamma g \delta)^2(\Delta - \delta/3) \quad , \quad (1.16)$$

где S_0 - интенсивность сигнала в отсутствие приложенных градиентов, g — величина импульсного градиента, временные интервалы δ и Δ , указаны на рис. 1.15

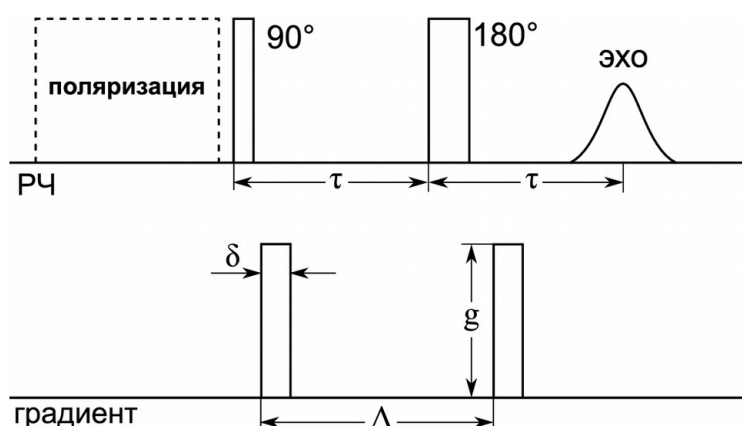


Рис. 1.15. Схема эксперимента спинного эха с импульсами градиента поля

В процессе эксперимента авторы изменяли размеры водяных капель в 38% эмульсии воды в сырой нефти. На рис. 1.16 показана динамика перехода от эмульсии с низким дроблением (с размером капель воды 19,2 мкм) к эмульсии с высоким дроблением (с размером капель воды 3,1 мкм) через промежуточные эмульсии, которые являются бимодальными из-за неоднородного дробления образца.

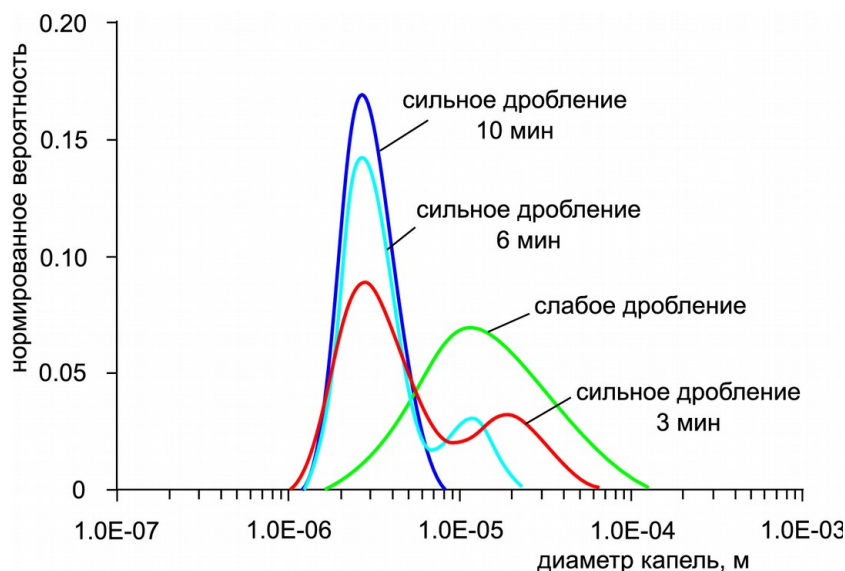


Рис. 1.16. Эффект дробления 38% эмульсии воды в нефти. Система трансформируется из мономодальной низкодисперсной эмульсии ($a = 19,2$ мкм) в мономодальную эмульсию с высокой дисперсией ($a = 3,1$ мкм).

Аналогичным образом исследуются размеры пор в образцах. Поры заполняются жидкостью, содержащую протоны (в основном водой) и производят измерения диффузии. Измерению размеров пор посвящён ряд работ: [72], [73], [74],

[75]. Этот же метод для измерения диффузии был использован новозеландскими исследователями при изучении морской воды в антарктическом льду [76], [68], [77].

1.8 Выводы по главе 1

Наряду с тем, что исследователи открывают новые особенности в уже существующих приложениях ЯМРПЗ, появляются новые, часто неожиданные приложения метода. Метод однозначно заслуживает особого внимания исследователей, а накопленный опыт дает стимул поиска новых его применений.

Обзор результатов, полученных с помощью ЯМРПЗ, свидетельствуют о том, что в XXI веке метод получил новый импульс в своём развитии. Очевидно, что ряд вопросов требует специального изучения и развития. В рамках этой работы представлены результаты разработки нового способа предварительной поляризации ядер, оптимизации этого процесса и усовершенствованный способ нейтрализации влияния флуктуации магнитного поля Земли на регистрацию спектров ЯМР высокого разрешения.

Глава 2. Поляризация ядер переменным магнитным полем низкой частоты [35], [78]

Рассматривая различные аспекты повышения результативности предварительной поляризации ядер, мы решили изучить принципиально новый вопрос о возможности реализации поляризации ядер переменным полем. Этот вид поляризации принципиально отличен от возникновения поляризации при воздействии на систему спинов на частоте резонанса, который подробно рассмотрен в монографии [79].

Рассмотрим поляризацию ядер переменным магнитным полем с очень большим периодом T , но таким, что $T \ll T_1$. Очевидно, что необходимо, чтобы поляризующее переменное поле \mathbf{B}^* прикладывалось перпендикулярно внешнему полю \mathbf{B}_0 (рис. 2.1). Это условие тем более удобно, когда поляризация образца и регистрация ЯМР-сигнала осуществляется одной катушкой. Для реализации поляризации необходимо, чтобы ядерная намагниченность следовала за вектором суммарного поля \mathbf{B}_Σ .

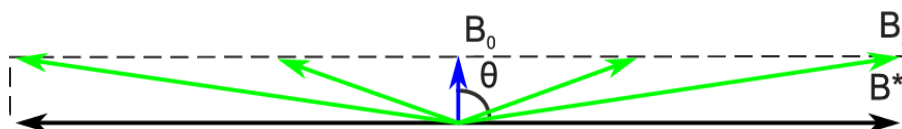


Рис. 2.1. Динамика суммарного вектора переменного магнитного поля в земном магнитном поле.

Рассмотрим условия адиабатического изменения суммарного поля \mathbf{B}_Σ в случае, когда $B = B^* \sin(\Omega t)$, где $\Omega = 2\pi f_m$ и f_m — частота модуляции. Условие адиабатичности рационально записать в следующем виде:

$$\frac{d\theta}{dt} \ll \omega_\Sigma = \gamma B_\Sigma, \quad (2.1)$$

где θ — угол между \mathbf{B}_0 и \mathbf{B}_Σ . Условие (2.1) означает, что текущее значение резонансной частоты ядер в поле \mathbf{B}_Σ должно быть много больше, чем угловая скорость изменения ориентации суммарного поля. Условие (2.1) является наиболее трудно-выполнимым, когда $\theta \sim 0$ (см. рис. 2.1 и 2.2), поскольку в этот момент скорость изменения угла θ наивысшая, а резонансная частота $\omega_\Sigma = \omega_0$ — наименьшая. Отсю-

да следует, что при $\mathbf{B}^* \parallel \mathbf{B}_0$ условие (2.1) выполнить невозможно, так как в этом случае обязательно возникнет ситуация, когда $\omega_\Sigma = 0$. Проведя простые вычисления

$$\theta = \frac{\left(\frac{dB^*}{dt}\right)_0 \times t}{B_0}; \quad \left(\frac{dB^*}{dt}\right)_0 = \left(\frac{d}{dt} B^* \sin(\Omega t)\right)_0 = (\Omega B^* \cos(\Omega t))_0 \simeq \Omega B^*;$$

$$\frac{d\theta}{dt} = \frac{\Omega B^*}{B_0} \ll \gamma B_0,$$

получим условие адиабатичности:

$$f_m \ll \frac{\gamma}{2\pi} \frac{\dot{B}_0^2}{B^*} \quad (2.2)$$

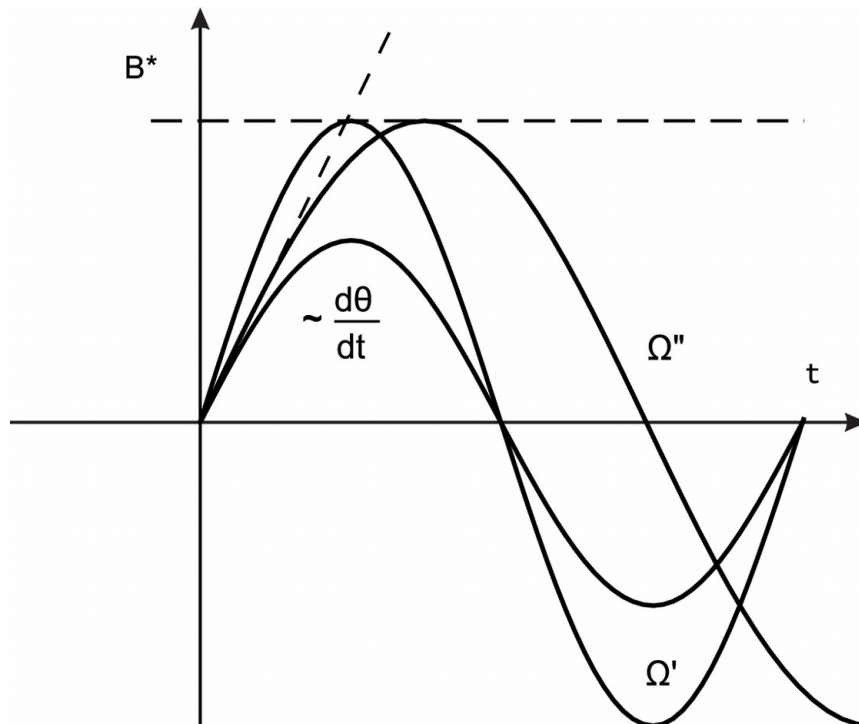


Рис. 2.2. Различные реализации переменного поля B^* с различными частотами и амплитудами

Описание процесса поляризации переменным полем низкой частоты можно осуществить на основе уравнения Блоха (2). Если искать решение в общем случае, оно получается очень громоздким. В случае выполнения условия адиабатичности целесообразно направить ось z традиционно вдоль вектора суммарного поля \mathbf{B}_Σ .

Тогда в этой «качающейся» системе координат необходимо решить только одно уравнение:

$$\frac{dM_z}{dt} = -\frac{M_z - M_0(t)}{T_1}, \quad (2.3)$$

где $M_0(t)$ определяется полем \mathbf{B}_Σ . Если релаксация описывается более сложной функцией, чем одна экспонента, то физические условия процесса поляризации существенно не изменятся [80]. Численное решение уравнения (2.3) для отдельных случаев показано на рис. 2.3. Видно, что величина ядерной намагниченности ограничена значением 0.637 в соответствии с постоянной компонентой модуля поля \mathbf{B}_Σ .

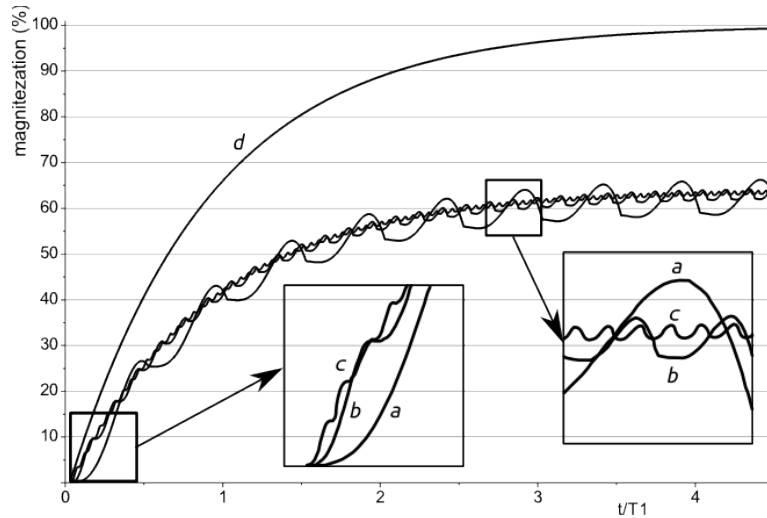


Рис. 2.3. Зависимость ядерной намагниченности от времени при различных отношениях $\omega_m \cdot T_1$ в случае предварительной поляризации образца переменным низкочастотным магнитным полем: 1 а); 0.3 б); 0.1 в). Для сравнения приведена зависимость при поляризации постоянным полем с той же амплитудой д).

Отметим, что снижение поляризации (0.637) меньше, чем снижение энергопотребления (0.5) по сравнению со случаем постоянного тока (верхняя кривая на рис. 2.3), так как поляризация ядер определяется B^* , а мощность пропорциональна B^{*2} . Таким образом, выигрыш в мощности составляет 17%. Кроме того, приложение переменного магнитного поля может снизить переходные процессы в ЯМР-датчике (см. 2.3), если поляризационный ток выключить в определенной фазе (около $i = 0$): амплитуда переходного затухания может снизиться приблизительно в 50 раз, по сравнению с выключением постоянного тока.

2.1 Другие варианты реализации переменного поляризующего поля.

Проанализируем, есть ли варианты периодических функций, позволяющих получить больший выигрыш в мощности. Рассмотрим функцию переменного магнитного поля, состоящую из отрезков степенной функции с показателем n (рис. 2.4).

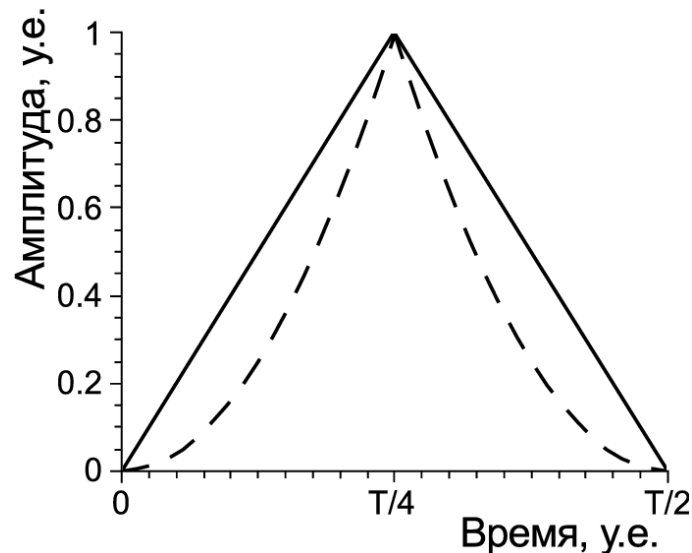


Рис. 2.4. Полупериод пилообразного переменного поля степенной функции тока при $n=1$ (сплошная линия) и $n=2$ (пунктирная линия).

Постоянную составляющую нормированной степенной функции на четверти периода представим как:

$$\bar{F} = A_1 \int_0^{\frac{T}{4}} x^n dx = \frac{1}{n+1}, \quad (2.4)$$

и постоянную составляющую ее мощности:

$$\bar{P} = A_2 \int_0^{\frac{T}{4}} x^{2n} dx = \frac{1}{2n+1}. \quad (2.5)$$

где A_1 и A_2 — нормирующие коэффициенты. Охарактеризуем функцией S эффективность применения переменного поля, которую определим как отношение величины получаемой намагниченности образца в переменном поле (она пропорциональна F) к мощности, необходимой для создание этого поля (P):

$$S = \frac{\bar{F}}{\bar{P}} = \frac{2n+1}{n+1} \quad (2.6)$$

При стремлении показателя степени к бесконечности:

$$\lim_{n \rightarrow \infty} S = \lim_{n \rightarrow \infty} \frac{2n+1}{n+1} = 2 \quad (2.7)$$

Таким образом, максимальный выигрыш имеет предел 2 (рис 2.5). Однако, увеличивая степень функции, придется увеличить и амплитуду функции, чтобы сохранить неизменной постоянную составляющую (площадь под кривой функции). Поэтому стремиться к максимальному значению показателя степени нецелесообразно, так как уже при $n = 2$ отношение (2.6) равно почти 1.7, и далее при увеличении n рост функции замедляется.

Учитывая сложности в реализации различных вариантов, признано целесообразным ограничиться случаем гармонической зависимостью поля B^* .

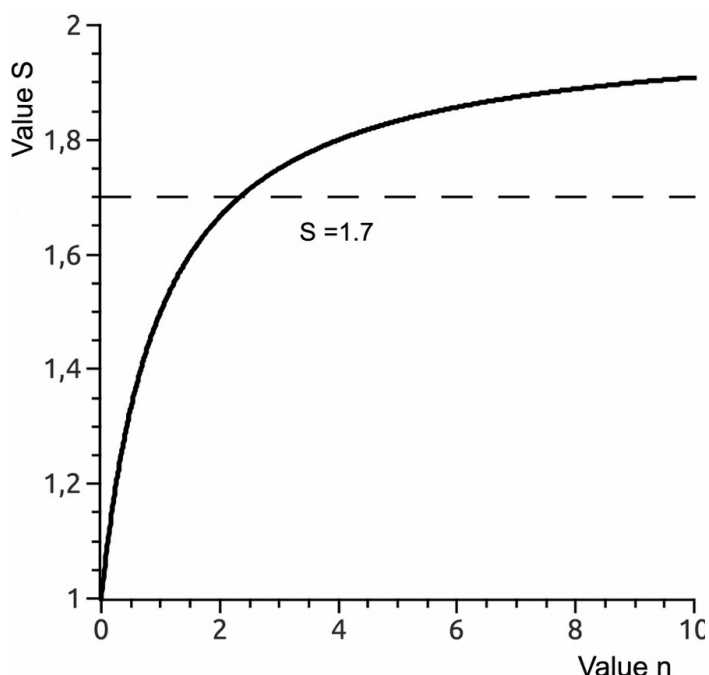


Рис. 2.5. Рост функции отношения среднего значения степенной функции к ее мощности. Пунктиром обозначено значение 1.7, после которого эффективность увеличения показателя падает.

2.2 Эксперименты по предварительной поляризации образца переменным полем

Были получены экспериментальные зависимости амплитуды ЯМР-сигнала от частоты и амплитуды переменного поля (рис. 2.6), из которых видно, что амплитуда ЯМР-сигнала зависит не только от частоты, но и от амплитуды переменного поля. Чем выше амплитуда, тем при более низкой частоте и круче

происходит спад амплитуды ЯМР-сигнала. Это подтверждает теоретические выкладки. Для земного магнитного поля предельная частота переменного поляризующего поля лежит в пределах 5 Гц при амплитуде поляризующего поля 20-30 Гс, что подтверждает выражение (2.2).

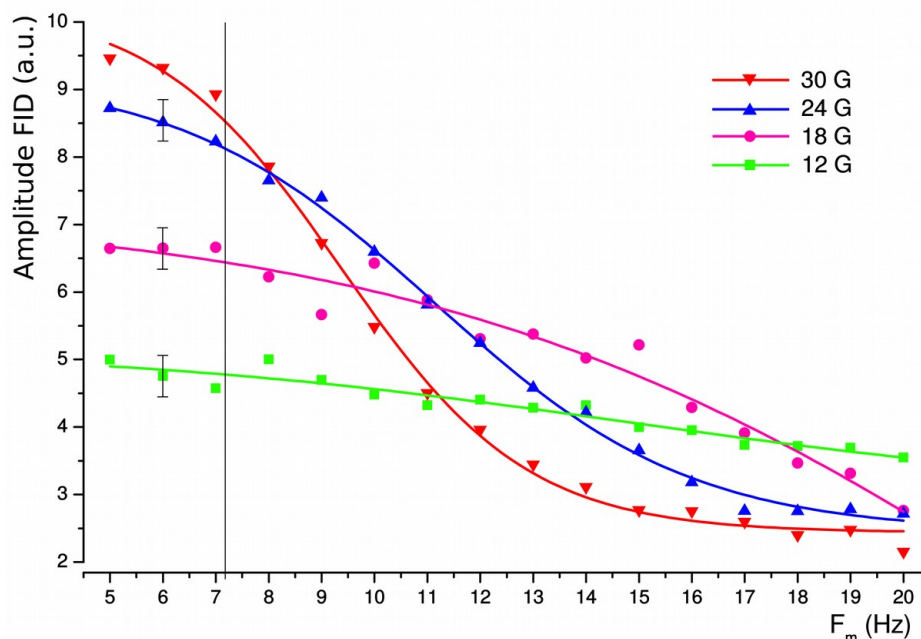


Рис. 2.6. Зависимость амплитуды ЯМР-сигнала от частоты поляризующего поля при разных значениях его величины.

Рост намагниченности при более высоких частотах поляризующего поля возможен, если к слабому земному полю в момент поляризации прикладывать дополнительное постоянное поле. Расчёт показывает, что при добавочном поле 5 Гс частоту переменного магнитного поля можно поднять до 50 Гц, что было бы удобно для реализации метода, поскольку вместо генератора НЧ и усилителя тока можно использовать обычный трансформатор, подключённый к электросети.

Мы провели эксперименты поляризации образца переменным полем с добавочным постоянным полем вдоль поля Земли. Они показали, что рост намагниченности при таких условиях происходит (рис. 2.7), но при увеличении добавочного поля наблюдается резкий рост амплитуды ЯМР-сигнала, затем она постепенно спадает, чего по теории быть не должно. Проблема носила чисто технический характер: добавочное поле отключали слишком поздно и оно вносило искажение при возбуждении ядер импульсом.

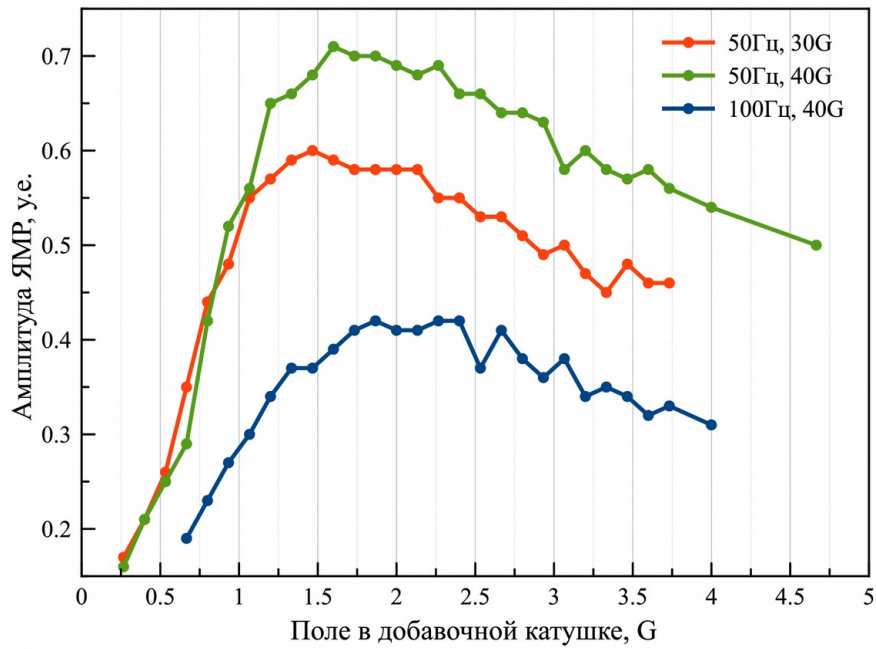


Рис. 2.7. Зависимость амплитуды ЯМР-сигнала от тока в добавочной катушке при частотах поляризующего поля 50 и 100 Гц и амплитудах переменного поля 15 и 20 В без учёта момента отключения добавочного поля.

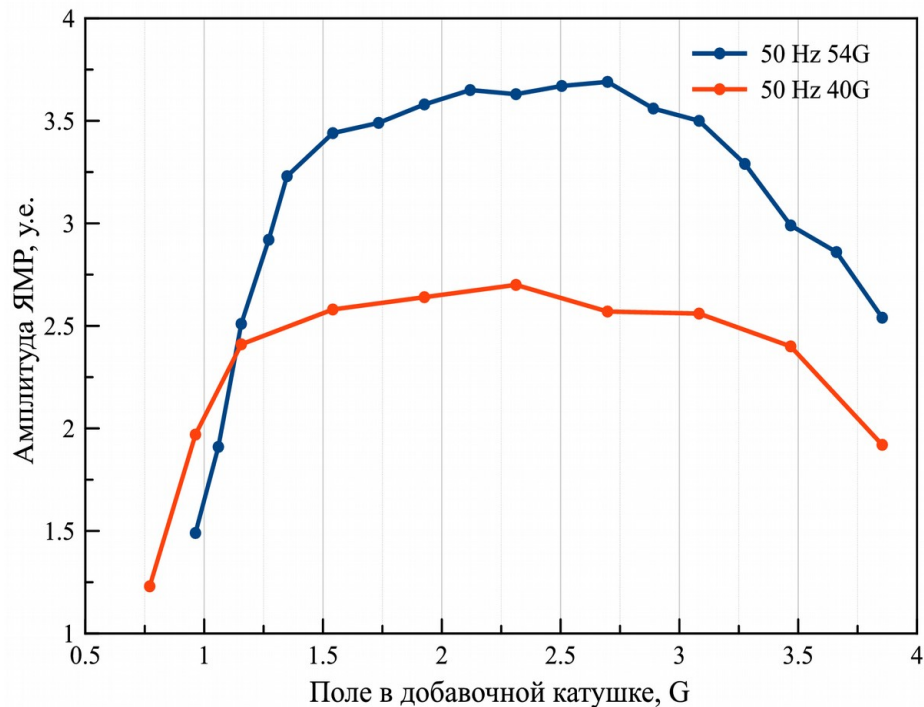


Рис. 2.8. Зависимость амплитуды ЯМР-сигнала от поля в добавочной катушке при частоте поляризующего поля 50 Гц и действующих переменных полях 54 и 40 Гс с учётом момента отключения добавочного поля.

После того, как добавочное поле стали отключать раньше появления возбуждающего импульса, зависимость амплитуды ЯМР-сигнала от добавочного поля

изменилась (рис. 2.8). Таким образом, возможность предварительной поляризации образца переменным полем частотой 50 Гц подтвердилась и работа в этом направлении будет продолжена.

2.3 Переходной процесс в датчике после выключения поляризирующего поля.

Поляризация переменным полем имеет еще одно интересное преимущество. При выключении постоянного поля в катушке датчика всегда остаётся запасённая энергия, приводящая к переходному процессу, который вынуждает исследователя вводить «мёртвое время» в процесс регистрации. Вынужденное ожидание иногда составляет до десятков миллисекунд.

Переменный ток можно выключить в различных фазах, и при этом амплитуда переходных процессов будет отличаться (рис. 2.9). Для понимания этого процесса необходимо найти решение неоднородного дифференциального уравнения второго порядка, описывающее процессы, происходящие в последовательном колебательном контуре [81]:

$$\frac{d^2 U}{dt^2} C + \frac{dU}{dt} \frac{R}{L} + \frac{U}{LC} = \frac{U_m}{LC} \sin(\omega t) , \quad (2.8)$$

где L , C , R — параметры колебательного контура, U — напряжение на конденсаторе, U_m — амплитуда переменного напряжения $\sin(\omega t)$, подаваемого на контур.

Процесс выключения переменного тока сводится к вычислению напряжения и тока на конденсаторе при необходимом времени t_1 и использования этих данных в качестве начальных условий для решения уже однородного дифференциального уравнения второго порядка, описывающего свободные колебания в последовательном колебательном контуре.

В момент, когда ток в катушке равен нулю, переходной процесс при выключении минимальный. Начальная амплитуда переходного процесса будет зависеть от фазового сдвига между током и напряжением, который определяется выражением [81]:

$$\varphi = \arctg \left(\frac{\omega L}{R} - \frac{1}{\omega RC} \right) . \quad (2.9)$$

Мы показали, что при подобранной фазе выключения, начальная амплитуда напряжения переходного процесса не будет превосходить напряжения на катушке в момент отключения тока [82].

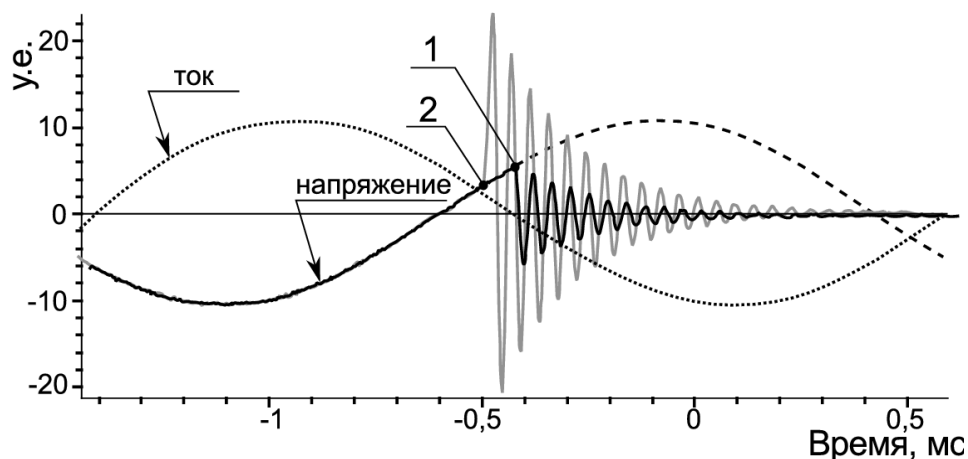


Рис. 2.9. Переходной процесс в катушке при выключении переменного тока в разных фазах (1 и 2); при выключении в фазе под номером 1 амплитуда переходного процесса минимальна, так как ток в катушке равен нулю.

2.4 Выводы по главе 2

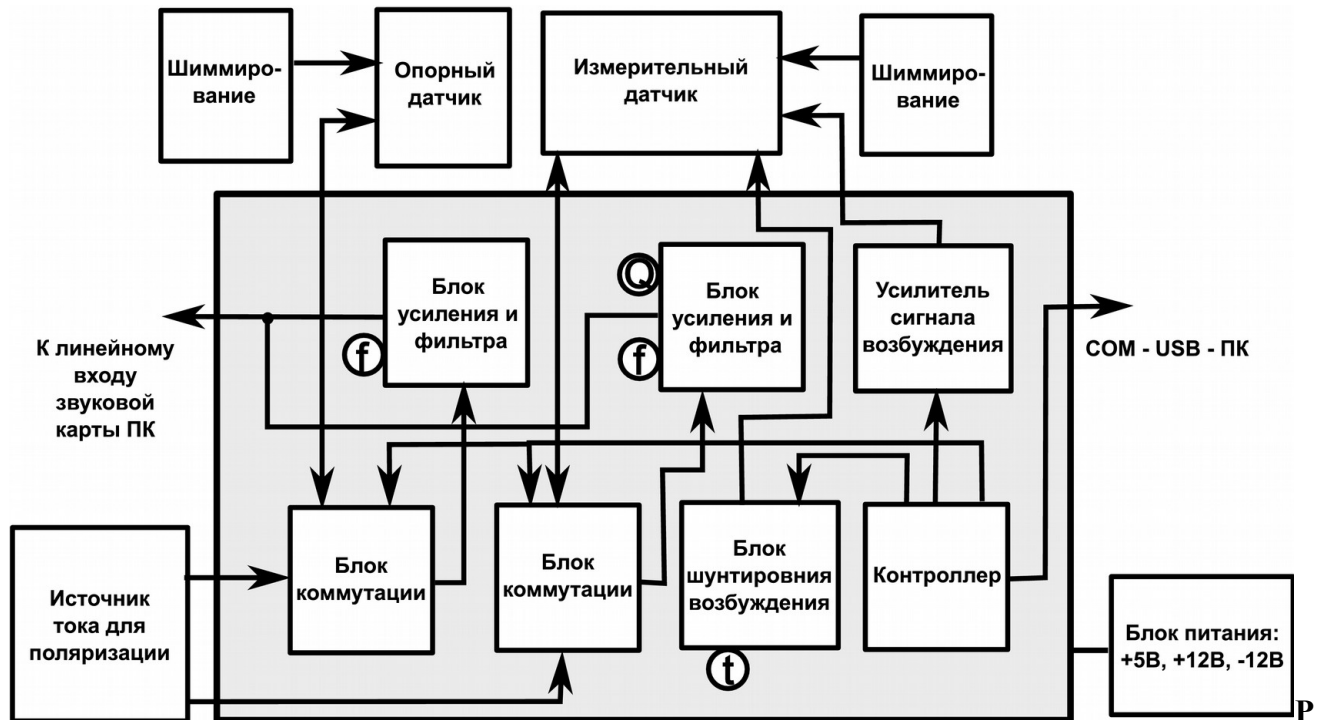
Впервые теоретически предсказано и экспериментально подтверждено, что при регистрации ЯМР в магнитном поле Земли предварительную поляризацию ядер можно производить с помощью переменного магнитного поля низкой частоты $T \ll T_1$, где T_1 — время продольной релаксации ядер). Сформулировано условие адиабатичности изменения поляризующего поля, которое необходимо выполнить, чтобы достичь эффекта.

При использовании поляризующего низкочастотного магнитного поля возникают дополнительные положительные факторы: 1) выключение поляризующего поля при определённой фазе тока в катушке значительно сокращает длительность переходного процесса выключения; 2) средняя потребляемая мощность на 17% меньше, чем при постоянном токе, для той же эффективности поляризации ядер (эквивалентное отношению сигнала к шуму).

Глава 3. Нейтрализация влияния флуктуации магнитного поля Земли

Как было сказано выше (см. 1.3.2). Земное магнитное поле не постоянно. Из-за солнечного ветра магнитосфера Земли сильно искажена (сжата с дневной стороны Земли и сильно вытянута с ночной стороны) из-за этого имеются суточные колебания поля. Кроме того, из-за солнечной активности (вспышек, протуберанцев и т. п.) к суточным флуктуациям прибавляются случайные всплески и колебания поля различной интенсивности. Но в целом эти природные изменения не сравнимы с техногенными факторами, накладывающимися на земное магнитное поле в лаборатории (рис. 1.5). В лабораторных условиях накопление сигнала ЯМР-спектрометром с одним датчиком не представляется возможным.

Принцип работы ЯМР-спектрометра с двумя датчиками основан на следующем: если два ЯМР-датчика, находящихся достаточно близко друг к другу, регистрируют ЯМР-сигналы одновременно, то изменение частоты вследствие флуктуации поля в обоих сигналах будет одинаковым.



ис. 3.1. Структура ЯМР-спектрометра с двумя датчиками для нейтрализации флуктуации ЯМР-сигнала.

Структура ЯМР-спектрометра с двумя датчиками представлена на рис. 3.1. Кроме защищенного от помех **датчика** (см. 4.2) и системы **шиммирующей и возбуждающей катушек** (см. 4.3) необходим дополнительный **датчик** — **опорный**, в котором постоянно находится образец с достаточно большим временем релаксации T_2 . Роль такого образца вполне может исполнить дистиллированная вода. Так как образец в этом датчике не меняется, то разумно использовать в качестве датчика тороидальную катушку. Такой датчик мало чувствителен к ориентации и зарекомендовал себя как хорошо защищённый от помех. В приборе организованы два приемных канала с двумя **блоками коммутации** (см. 4.5) для каждого датчика. Также два канала должен иметь **источник тока для предварительной поляризации** образцов (иногда возникает необходимость регулировать ток поляризации). Управление блоками поляризации осуществляет **контроллер**, имеющий в своей памяти программу, способную обмениваться командами с компьютером. Контроллер также формирует возбуждающий импульс для датчика с исследуемым образцом. Этот сигнал проходит через **усилитель тока** и подаётся на **катушку возбуждения**. Сигнал с тороидального датчика может получаться методом быстрого выключения поляризации. Для некоторых экспериментов могут потребоваться возбуждающие импульсы, частота которых меняется синхронно с изменением земного поля (так называемые селективные импульсы). В таком случае, возбуждающий импульс получается вырезанием необходимого участка из ЯМР-сигнала тороидального датчика (подробнее об этом см. в 3.1). **Блоки усиления с фильтрами** для обоих датчиков идентичны, за исключением наличия регулировки добротности фильтра в канале сигнала от исследуемого образца (приёмник в ЯМР-спектрометре должен иметь возможность изменения полосы пропускания). Оба ЯМР-сигнала поступают на входы звуковой карты компьютера. Далее происходит обработка сигналов специальной компьютерной программой, написанной в среде LabView. Средствами этой же программы в контроллер передаются параметры эксперимента, такие как время поляризации, «мертвое время», количество по-

вторений и т. п. От контроллера программа получает команду для начала записи ЯМР-сигналов, команду о завершении работы, а также коды ошибок.

Принцип обработки двух ЯМР-сигналов программой объясняет рис. 3.2. На вход 1 поступает ЯМР-сигнал от исследуемого образца, на вход 2 — от опорного датчика. Оба сигнала оцифровываются и запоминаются. Далее, в отличие от способа, изложенного в [40], сигнал от опорного датчика обрабатывается для определения точной частоты сигнала, затем по значению частоты формируются два комплексно сопряженных сигнала, которые участвуют в качестве опорных сигналов в квадратурном детектировании ЯМР-сигнала от исследуемого образца. Так как частота ЯМР-сигнала от исследуемого образца меняется синхронно с сигналом от опорного датчика, то на выходе квадратурного детектора будет низкочастотный сигнал с постоянной частотой, равной разности частот ЯМР-сигналов. А в случае точного совпадения частот ЯМР — постоянная составляющая сигнала.



Рис. 3.2. Принцип обработки сигналов двухдатчикового ЯМР-спектрометра.

В приборе, описанном в работе [40] сигнал от опорного датчика используется иначе (рис. 3.3 а). Исследуемый ЯМР-сигнал (рис. 3.3 а, 1) намного короче ЯМР-сигнала от опорного датчика вследствие использования для МРТ градиентных магнитных полей. Поэтому сигнал с опорного датчика (рис. 3.3 а, 2) сначала сильно усиливают до прямоугольной формы сигнала, затем с помощью специального фильтра преобразуют в синусоидальный сигнал (рис. 3.3 а, 3). Продолжительность получившегося гармонического сигнала вполне достаточна для детектирования короткого ЯМР-сигнала, после Фурье-преобразования которого получается спектр в виде относительно широких широкой линий (рис. 3.3 а,4). Для продолжительных сигналов, используемых в ЯМР-спектроскопии высокого разрешения об-

работанный таким образом сигнал опорного датчика не годится для детектирования исследуемого сигнала, так как, вследствие наличия шумов в конце сигнала, обработанный гармонический сигнал ближе к концу имеет артефакты и не пригоден для использования в качестве опорного сигнала. В нашем варианте синтезируется опорный сигнал (рис. 3.3 б 3), который можно сделать любой необходимой продолжительности и получать спектры высокого разрешения (рис. 3.3 б 4)

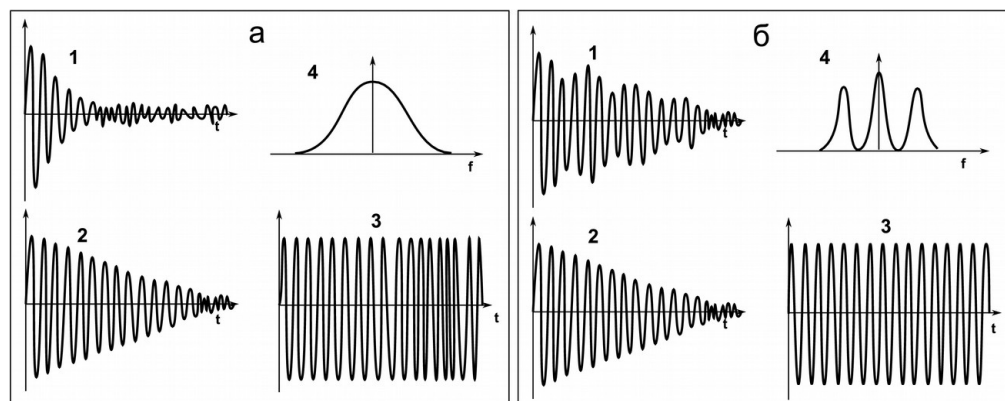


Рис. 3.3. Различие в методах обработки сигналов МРТ-прибора (а) и ЯМР-спектрометра высокого разрешения (б).

3.1 Формирование возбуждающих импульсов из сигнала свободной индукции от вспомогательного датчика

Для некоторых особо точных экспериментов может потребоваться использовать для возбуждения ядерных спинов в образце длительный сигнал, но с малой амплитудой. Такой импульс является селективным, то есть имеет спектр в виде очень узкой линии (единицы Гц). Селективный импульс используется для возбуждения отдельных линий в ЯМР-спектре. Чтобы при значительной флуктуации поля полоса возбуждающего импульса всегда следовала за необходимой спектральной линией, необходимо, чтобы эта флуктуация была отражена в самом возбуждающем импульсе. Описанный метод использовался при каротаже буровых скважин [83]. В авторском свидетельстве описан способ возбуждения ядер с помощью ЯМР-сигнала, полученного от второго ЯМР-датчика. В нашем случае сигнал для возбуждения спинов формируется из опорного ЯМР-сигнала, предварительно усиленного по току, с помощью импульса транзисторно-транзисторной логики (ТТЛ), задаваемым контроллером. ТТЛ-импульс управляет твердотельным реле

PVN012, которое из усиленного сигнала ЯМР опорного датчика вырезает импульс необходимой длительности для подачи на катушку возбуждения (рис. 3.4).

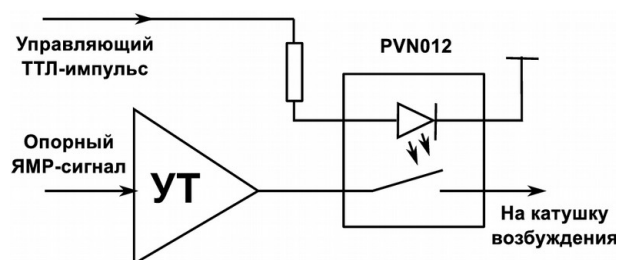


Рис. 3.4. Схематическое изображение блока, формирующего возбуждающий импульс из участка опорного ЯМР-сигнала.

3.2 Формирование опорного сигнала для квадратурного детектирования

Для квадратурного детектирования особо важным является стабильность опорного сигнала: неизменность его частоты и амплитуды. Только в этом случае все мельчайшие изменения детектируемого сигнала сохраняются в выходящем из детектора низкочастотном сигнале.

В нашем приборе опорный сигнал $f(x)$ формируется программой из функции синуса:

$$f(x) = A \cdot \sin(2\pi \nu t + \theta) , \quad (3.1)$$

где A — амплитуда опорного сигнала, ν — точно рассчитанная частота опорного сигнала, θ — фаза опорного сигнала. Параметры A и θ в течение всего эксперимента с накоплением сигнала остаются постоянными. Для каждого повторения в корректировке нуждается только частота ν . Аналогично формируется комплексное дополнение для опорного сигнала из функции \cos .

Рассмотрим методы точного вычисления частоты сигнала. Существует два класса алгоритмов вычисления частоты сигнала. Первый — использует преобразование Фурье, затем аппроксимацию по точкам спектральной линии функции Гаусса (или Лоренца). Второй способ проще, но пригоден только для сигналов одной фиксированной частоты. Его мы рассмотрим подробнее.

В начале алгоритма выделяется участок на оцифрованном опорном ЯМР-сигнале, в котором отношение сигнала к шуму достаточно высокий и в начале нет остатка от переходного процесса в катушке датчика. Пусть это будет отрезок

сигнала, начинающийся с 50-ой миллисекунды (нужно просто пропустить какое-то количество первых точек сигнала) и имеющий 2000 периодов. При частоте около 2 кГц это примерно секунда. Начало периода находится последовательным перебором точек и сравнением их знаков (ищется пересечение с нулевой линией). Когда найдены первые две точки с разными знаками (например, первая — отрицательная, вторая — положительная), через них необходимо провести прямую с целью вычисления точного времени пересечения нулевой линии. По двум найденным точкам находят значения a и b для уравнения прямой $f(t) = ax + b$, затем находят t_1 — время начало первого периода, аналогично после отсчета 2000 пар точек, знаки которых меняются с положительного на отрицательный, находят конец последнего периода и время t_2 . Зная количество периодов сигнала и разность $t_2 - t_1$ нетрудно определить частоту сигнала (рис. 3.5).

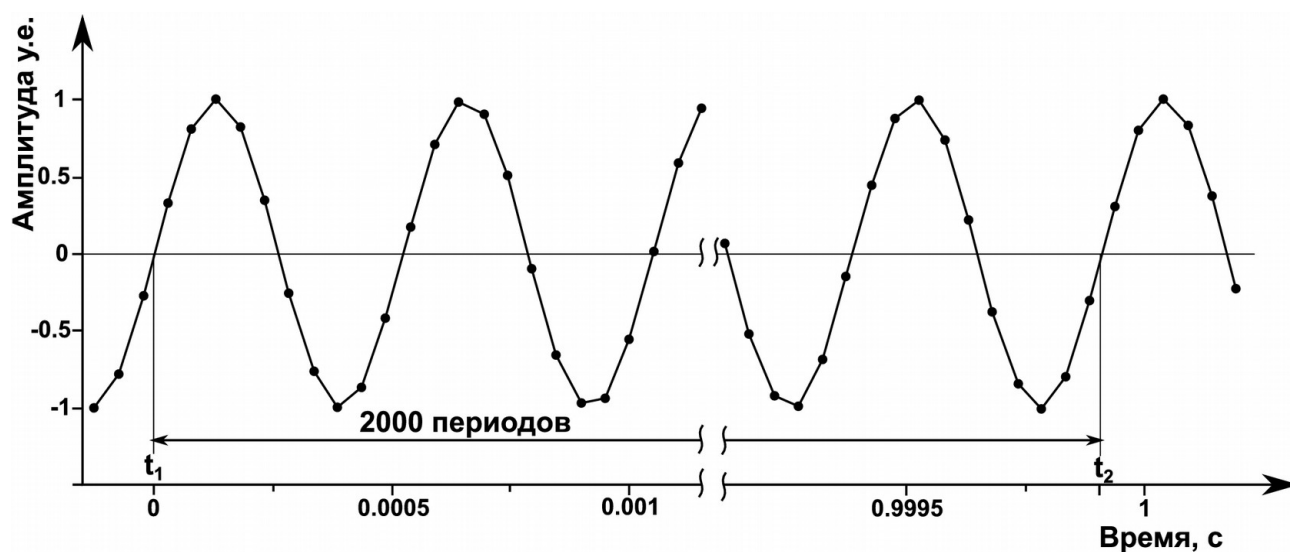


Рис. 3.5. Пояснение к алгоритму нахождения точной частота сигнала.

Здесь мы рассматриваем идеализированный случай, когда сигнал достаточно «чистый» и частота выборки высока. В случае появления помех, отдельные найденные периоды могут оказаться короче или, наоборот, длиннее остальных, тогда необходимо вводить сравнение длительности соседних периодов и корректировать количество периодов. В случае, когда частота выборки приближается к минимальной по теореме Котельников, то линейная функция для нахождения пересечения сигнала с нулевой линией будет слишком грубой, тогда способ нахождения точ-

ных границ выбранного участка сигнала следует усложнить полиномиальной аппроксимацией по нескольким точкам. Но так как это требуется только два раза в алгоритме, то это не критично с точки зрения быстродействия алгоритма.

После того, как точная частота ЯМР известна, она подставляется в (3.1), после чего производится программное квадратурное детектирование исследуемого сигнала.

3.3 Моделирование процесса накопления спектров ЯМР-сигналов на системе с двумя ЯМР-датчиками.

Мы провели моделирование описанного способа обработки ЯМР-сигналов с двух датчиков. Целью моделирования являлась имитация регистрации протонного спектра, усложнённого спин-спиновым взаимодействием с ядрами изотопа ^{13}C в естественном содержании. Модель реализована на языке программирования Си. В моделировании предполагалось обнаружить спектральные линии от сигналов с амплитудой на два порядка меньше амплитуды основного сигнала, при исходном отношении сигнала к шуму 2:1. Модельный ЯМР-сигнал от исследуемого образца задавался уравнением:

$$x_1(t) = e^{-t} \sin(2\pi f_0 t) + 0,01 e^{-t} \sin(2\pi(f_0 + \Delta f)t) + 0,01 e^{-t} \sin(2\pi(f_0 - \Delta f)t) , \quad (3.2)$$

в котором первое слагаемое моделирует основной сигнал, представляющий собой экспоненциальный спад с заполнением функцией синуса, а два других слагаемых — такие же сигналы, но с амплитудой на два порядка меньше и частотами отличающимися от основного сигнала на постоянные величины $+\Delta f$ и $-\Delta f$ для каждого сигнала соответственно; $f_0 = (2100 \delta f)$ Гц (2100 Гц — частота ЯМР для протонов в земном поле), δf — случайная флуктуация частоты в диапазоне $[-5, 5]$ Гц; $\Delta f = 15$ Гц — величина расщепления линий в спектре ЯМР. Частота выборки сигнала равнялась 8 кГц. К каждому отсчёту сигнала добавлялась шумовая компонента — случайное число в диапазоне $[-0.5, 0.5]$. В качестве сигнала от калибровочного датчика использовалась функция: $x_2(t) = e^{-t} \sin(2\pi f_0 t)$.

Результаты моделирования показали, что уже при 100-кратном накоплении сигнала слабые линии надёжно детектируются (рис. 3.6 б). На рис. 3.6 (а) показано для сравнения 100-кратное накопление того же сигнала без компенсации флуктуации земного поля.

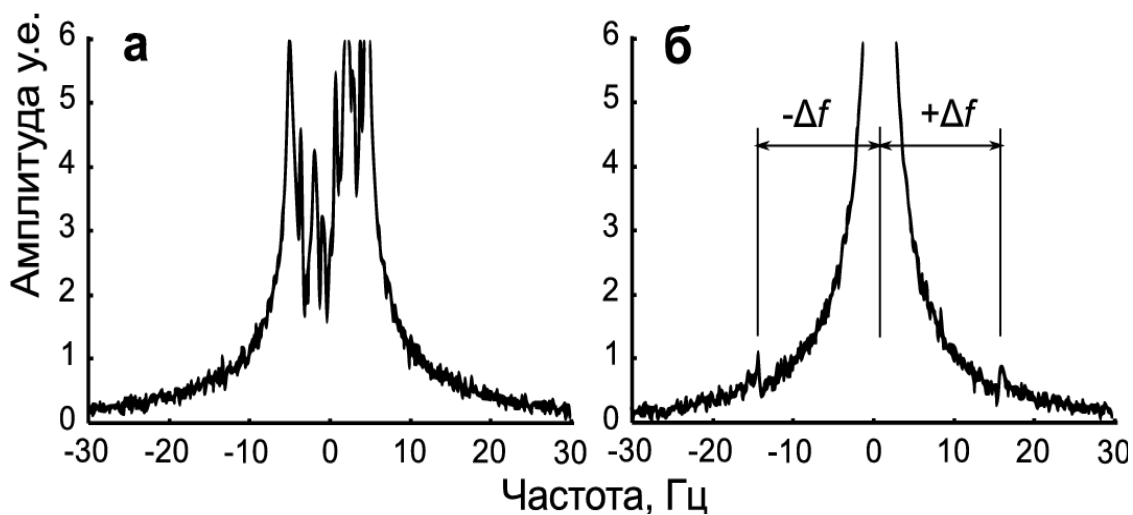


Рис. 3.6. Результат накопления спектра модельного сигнала без учёта флуктуации поля (а), со стабилизацией спектра описанным методом (б).

Глава 4. Аппаратура для регистрации ЯМРПЗ в условиях лаборатории

Как уже упоминалось выше, лаборатория не является идеальным местом для регистрации ЯМР в земном поле. Именно по этой причине ранние эксперименты в этой области проводились в полевых условиях, в достаточной удалённости от промышленных объектов, железнодорожного полотна, и т. п. Большой уровень всевозможных электромагнитных помех, скачки поля, локальная неоднородность поля — это проблемы, которые приходится решать при конструировании лабораторного ЯМР-спектрометра в земном поле.

Рассмотрим подробнее структуру прибора для ЯМР-экспериментов в магнитном поле Земли (рис. 4.1).

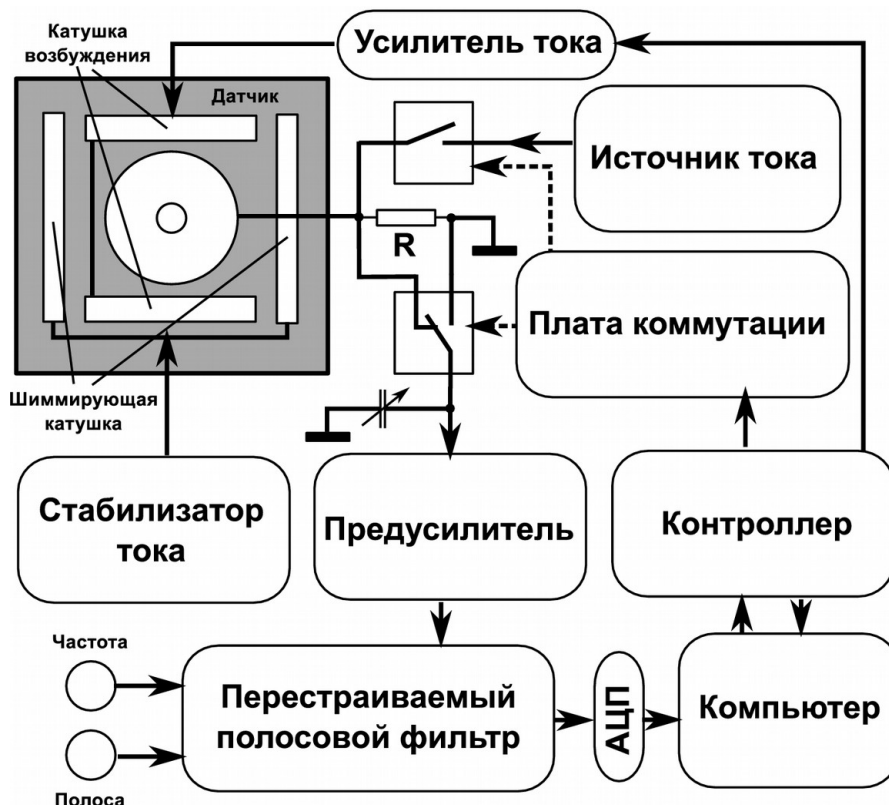


Рис. 4.1. Структурная схема одноканального ЯМР-спектрометра в земном поле.

Чувствительная часть спектрометра — это его датчик, заключённый в металлический немагнитный заземлённый кожух с достаточной толщиной стенок, чтобы поглотить большую часть электромагнитных помех. Внутри кожуха находится приёмная катушка, окруженная системами возбуждения и шиммирования.

Здесь мы рассматриваем вариант спектрометра с поляризацией при помощи приёмной катушки датчика. Плата коммутации управляет двумя реле: с замыкающей и переключающей группами контактов. Стабилизатор тока обеспечивает однородное поле в области образца с помощью шиммирующей катушки.

Запуск эксперимента и настройки его параметров осуществляется с помощью специального ПО, установленного на компьютере. После команды компьютера данные передаются на контроллер, который запускает последовательность импульсов, основанную на введенных пользователем данных. По первой команде контроллера блоку коммутации срабатывает переключающая группа. Она отключает приёмную катушку от входа усилителя и конденсатора входного LC -контура, а также заземляет вход предварительного усилителя. Через заданный промежуток времени (обычно несколько миллисекунд) срабатывает замыкающая группа (лучше, если это будет быстродействующее твердотельное реле), которая подаёт напряжение с источника тока на катушку датчика для осуществления предварительной поляризации. Через заданное время контакты размыкаются и накопленная катушкой энергия рассеивается на шунтирующем резисторе R в течение примерно 1-2 мс. Резистор подобран так, чтобы поляризующее поле выключалось медленно и намагниченность повернулась по полю. Далее на катушку возбуждения подаётся 90-градусный импульс, сформированный контроллером и усиленный по току соответствующим блоком. Затем переключающая группа возвращается в исходное положение, включив катушку детектора в приёмный LC -контур и подав сигнал на предусилитель. При этом контроллер подаёт компьютеру команду для начала записи сигнала. Сигнал с предусилителя проходит дополнительную обработку в настраиваемом полосовом фильтре и поступает на АЦП, роль которого вполне может выполнять вход звуковой карты компьютера. Оцифрованный сигнал записывается компьютером, затем обрабатывается с помощью быстрого преобразования Фурье. Готовый спектр выводится на монитор компьютера.

Двухканальный ЯМР-спектрометр, структура которого описана в главе 3, состоит из эквивалентных каналов.

4.1 Конструкция датчика сигналов ЯМР

Как уже было замечено выше, приёмная катушка должна быть защищена от электромагнитных помех металлическим немагнитным экраном. Толщина экрана выбирается исходя из следующих соображений: минимальная толщина определяется по формуле для глубины экспоненциального убывания плотности тока:

$$\Delta = \sqrt{\frac{2}{\sigma \mu \omega}},$$

где Δ — глубина, на которой плотность тока убывает в e раз, σ —

удельная проводимость, μ — магнитная проницаемость материала, ω — круговая частота тока. Для меди, например, толщина скин-слоя для частоты ЯМР в земном

поле $\nu = \frac{\omega}{2\pi} = 2$ кГц составляет около 1 мм. Чтобы ослабить помеху на этой ча-

стоте в 100 раз, толщина металла должна быть около 5 мм. Кроме того, размеры экрана не должны быть малыми настолько, чтобы сильно испортить добротность катушки. В нашем случае при размерах катушки, вписываемой в куб со стороной 120 мм, сторона куба экрана составляет 450 мм. Исходя из имеющихся материалов, стенки куба изготовили из меди толщиной 3 мм и алюминия 7 мм.

4.2 Помехоустойчивая приёмная катушка

Необходимое условие для уверенной регистрации сигнала — это особая геометрия приёмной катушки. Особенность заключается в том, что катушка состоит из двух основных частей с противоположным направлением витков. При этом в первом приближении должно выполняться уравнение:

$$N_1 S_1 = N_2 S_2, \quad (4.1)$$

где N_1, N_2 — число витков и S_1, S_2 — поперечное сечение первой и второй катушек соответственно. Через катушки, связанные таким уравнением, проходит одинаковый магнитный поток. Такая конструкция объясняется принципом взаимности, существующем в теории электромагнетизма. Из этого принципа следует, что если система из контуров не создаёт магнитного поля в какой-то внешней области, то такая система нечувствительна к любым магнитным полям, создава-

емым любой системой в указанной части пространства. Отсюда следует, что все электромагнитные помехи, приходящие на такую катушку от достаточно удалённых источников будут полностью подавлены. Такую катушку еще называют компенсированной.

Простейший вариант приёмной катушки, построенной на данном принципе — две соосные, противоположно намотанные с одинаковым количеством витков и одинаковым сечением катушки. Слабой сигнал от образца, помещенного в одну из половин такой катушки будет хорошо регистрироваться, в то время как сигнал от мощного источника, расположенного в полутора-двух метров от катушки будет сильно подавлен.

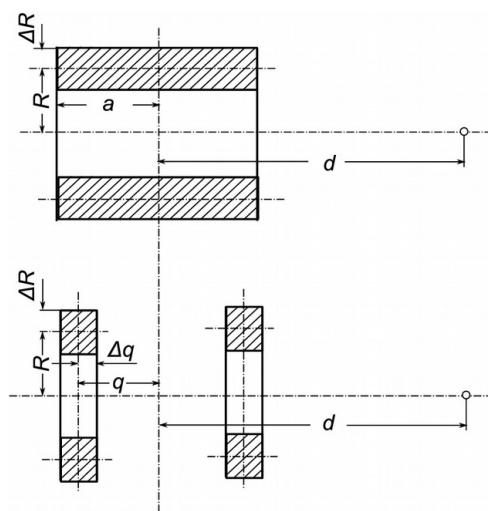


Рис. 4.2. Обозначения размеров для сплошной катушки и пары симметричных колец (к формулам, дающим распределение поля вдоль оси симметрии).

Еще один вариант хорошо компенсированного датчика — тороидальная катушка, но конструкция такого датчика крайне неудобна в плане замены образца.

Основательно конструкцию катушки продумал Ф. И. Скрипов в 1961 году [84]. Перед ним стояла задача создать компактный ЯМР-генератор с текущим образцом. В таком приборе приёмная и поляризирующая катушки расположены очень близко. Влияние поляризирующей катушки на однородность и сдвиг поля внутри приёмной катушки должно быть минимальным. Для катушки поляризации важно, чтобы поляризирующее поле при удалении от неё спадало как можно быстрее. Для приёмной катушки необходимо, чтобы компенсировались не только удалённые источники помех, но и близкие. Оба условия по сути сводятся к одной

задаче, которая может быть решена такой геометрией катушек, при которой несколько первых мультипольных моментов системы равны нулю. В этом случае поле убывает во всех направлениях обратно пропорционально высокой степени расстояния и имеет заметную величину лишь в непосредственной близости. Автор отмечает, что практически все частные случаи, представляющие интерес при создании компенсированных обмоток, могут быть сведены к комбинациям двух простейших элементов: а) одиночной катушки и б) пары симметрично расположенных коротких катушек («колец», см. рис. 4.2). В нашем случае мы ограничились компенсацией дипольного момента и изготовили катушку, согласно изложенному в [84] алгоритму.

Катушка проектировалась под объём стандартной алюминиевой упаковки для напитков 0,33 л. Основные размеры катушки приведены на рис. 4.3. Она выточена на токарном станке из цельной пластмассовой заготовки. Для намотки использовался провод диаметром 0,9 мм. Основная катушка разделена на 4 секции по 470 витков в каждой, всего в основной катушке 1880 витков. В каждой секции компенсирующей катушки по 232 витка (всего 464 витка).

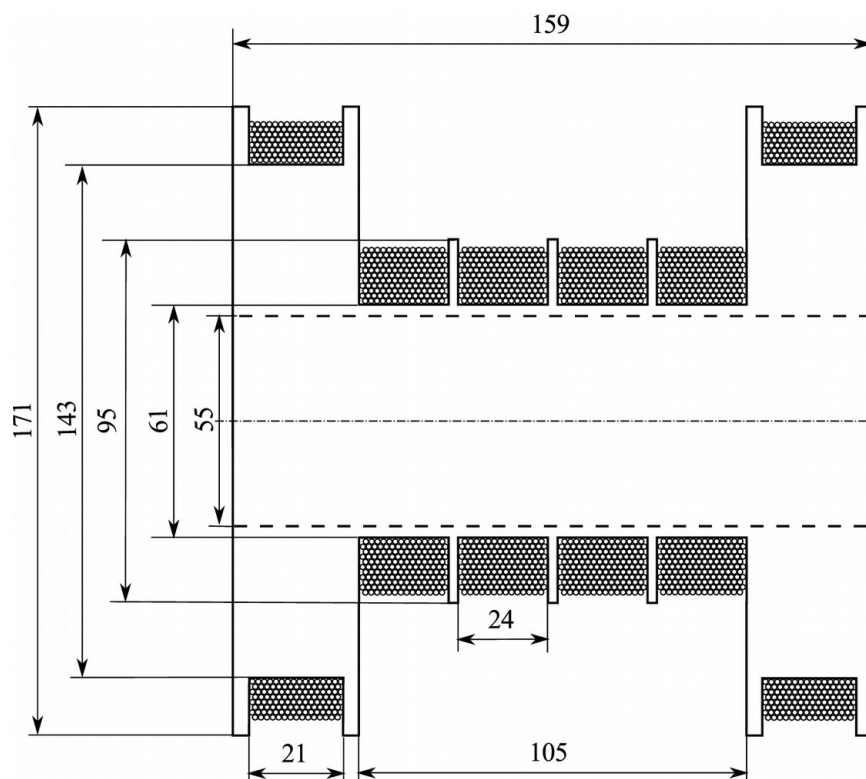


Рис. 4.3. Чертёж катушки датчика. Размеры даны в мм.

После намотки катушка подверглась тщательной юстировке на стенде. Источником имитатора сигнала помехи служила катушка, подключённая к генератору и расположенная соосно с приёмной катушкой на расстоянии 1.2 м. Коррекция витков осуществлялась удалением/добавкой витков на секции компенсирующей катушки. Юстировка катушки показала хорошее соответствие соотношения витков уравнению (4.1) (рис 4.4).

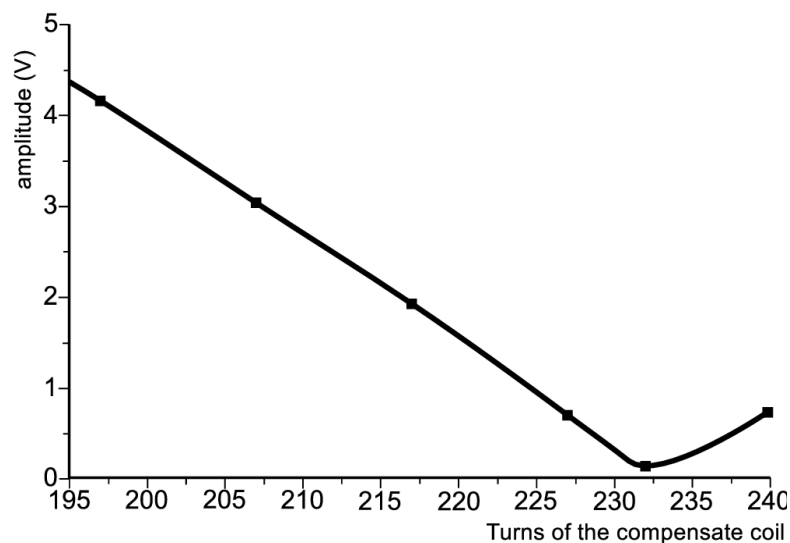


Рис. 4.4. Зависимость амплитуды принимаемого сигнала от количества витков на секции компенсирующей катушки.

4.3 Система катушек для градиента и возбуждения

Для быстрой настройки ЯМРПЗ-спектрометра необходимо, чтобы приёмная катушка и катушка возбуждения были ортогональны земному полю и, кроме того, взаимно ортогональны. Опыт показывает, что для устранения локальной неоднородности магнитного поля в первом приближении достаточно шиммировать поле \mathbf{B}_0 вдоль его направления. Поэтому целесообразно на одном каркасе разместить три взаимно ортогональные системы катушек. Для настройки системы при поиске оптимальных условий регистрации ЯМР-сигнала следует последовательно поворачивать каркас с катушками вокруг трёх ортогональных осей.

Из соображений равномерности поворота спинов в образце при возбуждении логично применить в качестве возбуждающей катушки систему колец Гельмголь-

ца, а для создания линейного градиента вдоль направления внешнего поля использовать катушку Максвелла. Такая система может оказаться очень громоздкой из-за того, что область однородности в круглой катушке Гельмгольца составляет примерно одну треть от её диаметра, а в катушке Максвелла область линейного градиента — еще меньше. Однако, если учесть, что образец имеет вытянутую цилиндрическую форму, то имеет смысл рассмотреть задачу о четырех параллельных бесконечных проводниках (рис. 4.5), которые создают однородное магнитное поле или линейный градиент в зависимости от направления токов в проводниках в бесконечно вытянутой области, заключённой в пространстве между проводниками.

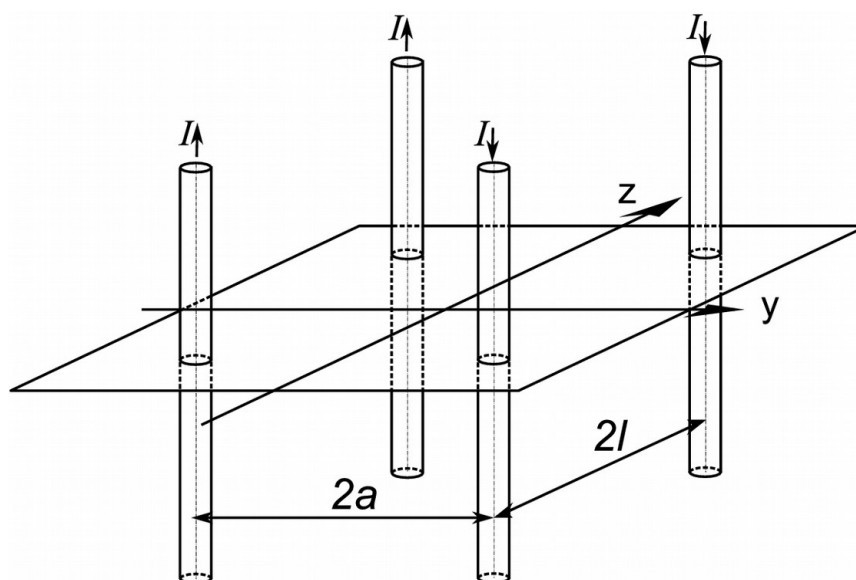


Рис. 4.5. К задаче о четырех проводниках. Токи в проводниках создают однородное поле вдоль оси z .

Рассчитаем отношение $\frac{a}{l}$ для однородного поля вдоль оси z . Результирующее поле проводников рассчитывается следующим образом:

$$B_z = B_1 + B_2 + B_3 + B_4 = \frac{2a}{a^2 + (l-z)^2} + \frac{2a}{a^2 + (l+z)^2} \quad (4.2)$$

Для устранения экстремума функции поля в центре системы необходимо найти вторую производную:

$$\frac{d^2}{dz^2} \left(\frac{1}{a^2 + (l-z)^2} + \frac{1}{a^2 + (l+z)^2} \right) = \frac{8(l-z)^2}{(a^2 + (l-z)^2)^3} - \frac{2}{(a^2 + (l-z)^2)^2} + \frac{2}{(a^2 + (l+z)^2)^2} - \frac{8(l+z)^2}{(a^2 + (l+z)^2)^3} \quad (4.3)$$

и приравнять её нулю. Из решения получившегося уравнения находим оптимальное l :

$$l = \frac{1}{\sqrt{3}} a \quad (4.4)$$

Справедливость решения демонстрирует графики функции (4.2) при различных значениях l , в котором $a = 1$ (см. рис. 4.6). Плоский участок на отрезке $(-2, 2)$ при найденном оптимальном значении l означает однородность поля в некоторой области (при $a = 1$ размер области примерно 0.4×0.4) в центре системы из четырёх проводников.

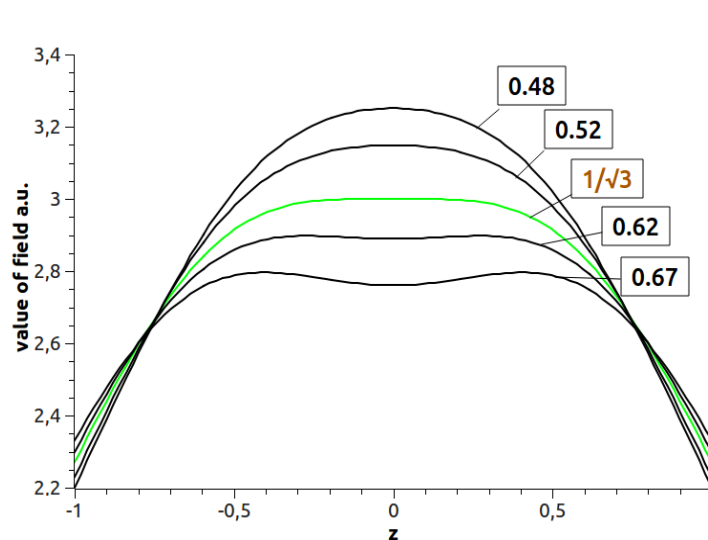


Рис. 4.6. Изменение поля вдоль оси z , создаваемое системой из четырех проводников (рис. 4.5) при различных значениях l (указаны в прямоугольниках), значение $a = 1$. Оптимальная кривая выделена зелёным.

Аналогично задача решается для градиента поля вдоль оси z , создаваемого четырьмя проводниками но при обратном направлении токов в каждой паре проводников. В этом случае приравнивают к нулю первую производную. Проведя такие вычисления для линейного градиента поля, получим $\frac{a}{l} = 1$.

Катушки имеет смысл наматывать на каркас в форме вытянутого параллелепипеда, короткие грани которого имеют длину не менее, чем втрое больше диаметра образца. Отношение длинных граней к коротким не менее 2:1. Реализация каркаса представлена на рис. 4.7.

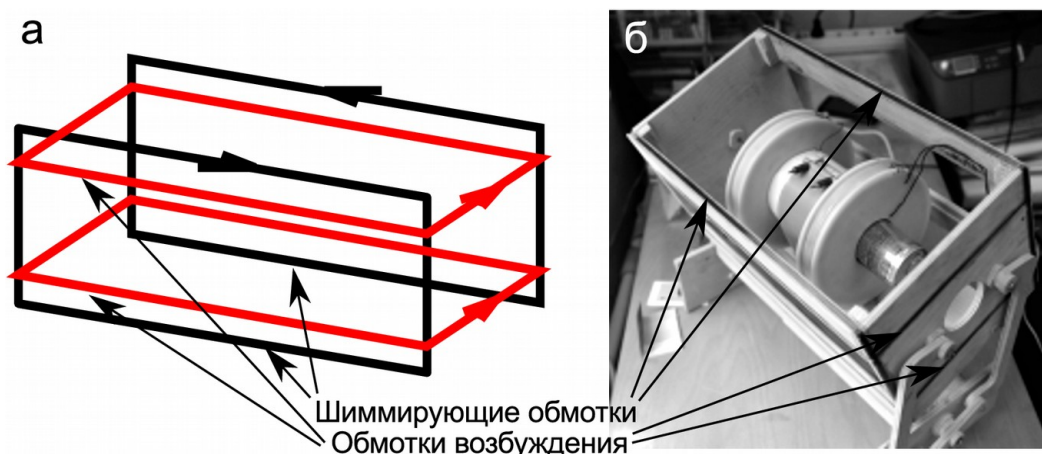


Рис. 4.7. Схема катушек возбуждения (красный) и шиммирования (чёрный) с направлениями токов (а), Реализация каркаса с датчиком и катушками (б).

Каркас, показанный на рис. 4.7 б имеет возможность поворачиваться вокруг оси катушки для ориентации возбуждающей и шиммирующей катушек относительно магнитного поля Земли. Вокруг вертикальной оси ориентация осуществляется поворотом экранирующего немагнитного куба, в который помещается каркас.

4.4 Предварительный усилитель

К предварительным усилителям ЯМР-сигнала предъявляются требования малого шумового фактора и достаточно высокого входного сопротивления. Ранее, когда схемы собирались на лампах, в эти требования легко соблюдались. Современная база электронных компонентов также позволяет подобрать микросхемы усилителей с любыми необходимыми параметрами.

Предварительный усилитель в нашем устройстве собран на инструментальном операционном усилителе (ОУ) фирмы Analog Device AD625. ОУ имеет низкий уровень собственных шумов и возможность регулировки коэффициента усиления до 1000. Входное сопротивление усилителя составляет около 1 ГОм. Приведенное к входу среднеквадратичное напряжение шумов на частоте 1 кГц составляет 4 нВ/ $\sqrt{\text{Гц}}$.

Для защиты входов усилителя от интенсивных напряжений, возникающих при коммутации токов поляризующего поля, предусмотрены диоды VD1 - VD4 (рис. 4.8). Подстроечные сопротивления R3, R7 служат для регулировки нулевой

линии сигнала на входе и выходе ОУ DA1. Цепочка R4 - R6 задаёт коэффициент усиления.

После предварительного усиления сигнал поступает на узкополосный биквадратный фильтр, с возможностью регулировки резонансной частоты фильтра и ширины полосы пропускания. Фильтр организован на микросхеме, содержащей четыре ОУ в одном корпусе TL084. Три ОУ задействованы в фильтре, а четвертый может использоваться при необходимости для дополнительного усиления сигнала. Фильтр имеет возможность регулировки полосы пропускания и частоты в достаточно широких пределах с помощью потенциометров Rb и Rf, соответственно. Резистором Rg можно изменять коэффициент усиления фильтра. На схеме он подобран так, чтобы на выходе фильтра амплитуда ЯМР-сигнала составляла примерно 100 мВ.

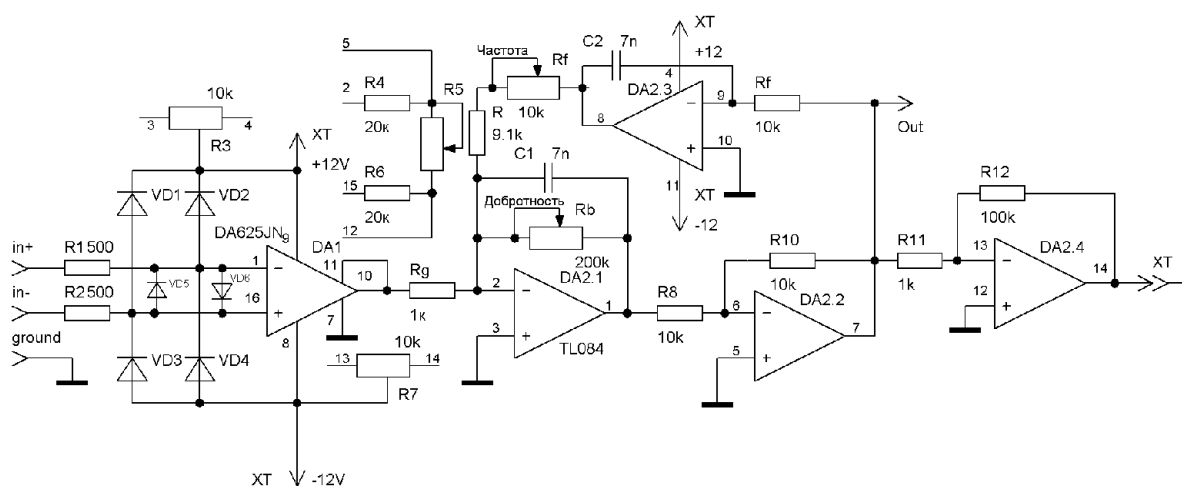


Рис. 4.8. Схема предварительного усилителя с биквадратным фильтром.

4.5 Блок коммутации полярности

Блок коммутации полярности (рис. 4.9) имеет три входа транзисторно-транзисторной логики (ТТЛ), на которые поступают импульсы от контроллера. Используется механическое миниатюрное полярное реле RAL-D4_5W-K и твердотельное реле PVN012. Транзисторы VT1 и VT2 служат ключами для обмоток полярного реле. Диоды VD1 и VD2 защищают транзисторы от обратных токов катушек реле. Твердотельное реле управляется внутренним светодиодом и

потому гальванически развязано с источником тока поляризации. Сильноточная цепь поляризации выделена на схеме толстой линией.

Согласно приведённой на рис. 4.9 (а) (внизу слева) диаграмме в начале цикла с контроллера приходит короткий импульс на вход 1, который управляет транзисторным ключом, на выходе которого находится реле, переключающее контактные группы в положение подготовки для поляризации. При этом вход предварительного усилителя оказывается заземлённым, а цепь поляризации разорванной только твердотельным реле. Далее на вход 3 поступает импульс поляризации, который включает твердотельное реле и ток поляризации течёт через катушку датчика, намагничивая образец. По окончании поляризации твердотельное реле отключается и энергия, запасённая катушкой датчика, рассеивается на сопротивлении R , которое подобрано для медленного выключения поляризации. После необходимого времени для поворота намагниченности до положения вдоль поля импульс, пришедший на вход 2, переключает реле в исходное состояние, когда катушка датчика подключена к усилителю для регистрации ЯМР-сигнала, а цепь поляризации дополнительно разорвана контактами реле для того, чтобы даже незначительная утечка тока твердотельного реле не создавала дополнительного магнитного поля в катушке, сдвигающего частоту ЯМР. В случае поляризации переменным током (см. главу 2) эта контактная группа не пропустит переменную составляющую в приёмный канал.

Конденсатор C , составляющий с катушкой L приёмный LC -контур, подключается к ней только на время регистрации сигнала, чтобы переходные процессы при выключении поляризации в катушке быстро затухали (длительность переходных процессов обратно пропорциональна частоте настройки контура).

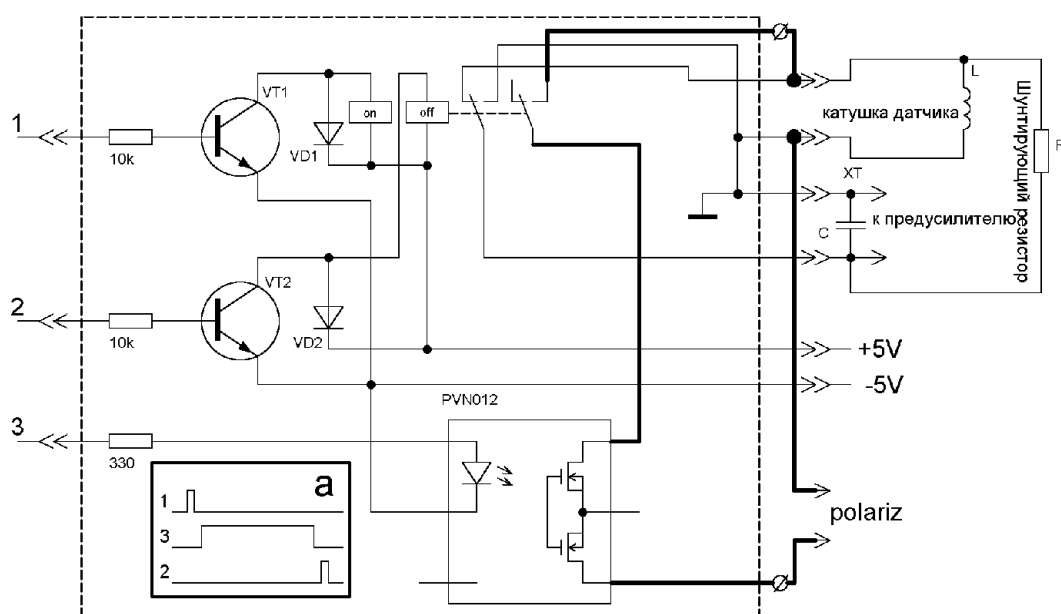


Рис. 4.9. Схема блока коммутации поляризации.

Как уже писалось выше в 1.2.2, в процессе выключения поля необходимо соблюсти условие адиабатичности, при котором вектор ядерной намагниченности образца следует за суммарным вектором поля и в конце выключения поля оказывается направленным вдоль поля Земли. Выключение поля условно делится на 2 этапа. При этом на участке 1 (рис. 1.3) поле можно выключать быстро, на участке 2 (рис. 1.3). Опишем подробно, как контролировать выключение поля в момент, когда суммарное поле сравнимо с полем Земли. Принцип и теоретическое обоснование описано в книге [37] (см. также пункт 1.2.2).

Для мониторинга изменения тока в катушке L собирается схема, представленная на рис. 4.10, в которой с помощью осциллографа регистрируется изменение тока в цепи. Для достижения адиабатичности изменения поля мы подбираем сопротивление R_{shunt} . Для возможности наблюдать на осциллографе изменения тока в катушке сопротивление R , к которому подключается осциллограф, должно быть на порядок меньше сопротивления катушки R_L . Источник тока подключается к клеммам, обозначенным «supply». Отключение тока осуществляется размыкателем SA1. Для ускорения процесса можно автоматизировать схему, используя вместо размыкателя SA1 твердотельное реле PVN012, которое мы использовали в

блоке коммутации и несложную схему мультивибратора с регулировкой частоты и скважности импульсов, которые будут подаваться на управление твердотельным реле. С выхода мультивибратора также удобно брать синхронизирующий сигнал для триггера осциллографа.

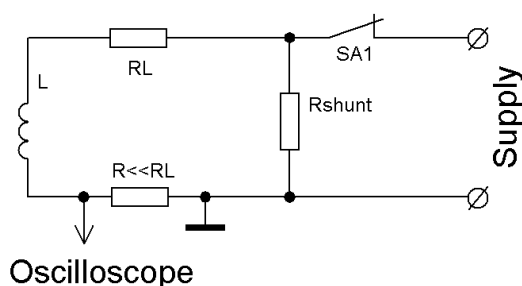


Рис. 4.10. Схема для наблюдения изменения тока в катушке при выключении поляризации. Процесс выключения тока на осциллографе выглядит примерно как на рис. 4.11. Область, отмеченную кружком надо отмасштабировать, она нуждается в более подробном изучении.

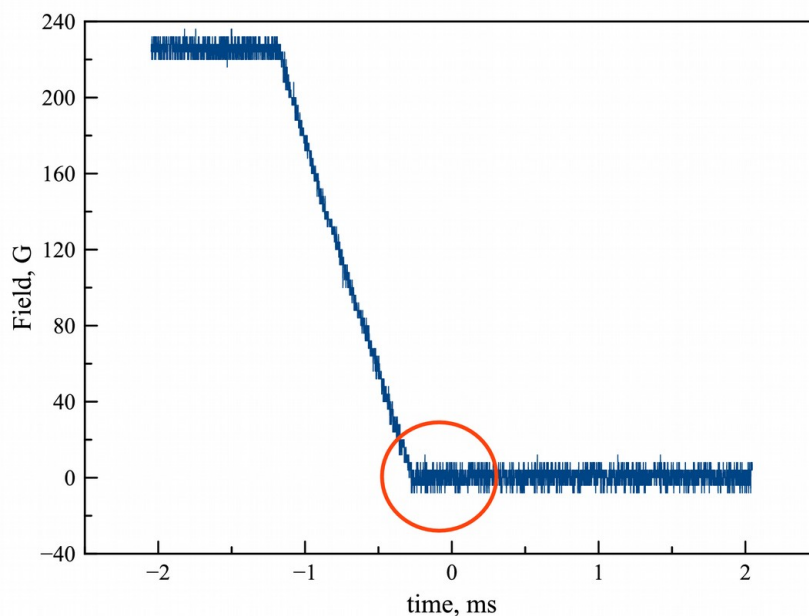


Рис. 4.11. Динамика тока в катушке при выключении питания. Кружком отмечена область низкого поля, где необходимо соблюсти адиабатичность выключения.

Если мы не используем шунтирующее сопротивление, то мы наблюдаем свободные колебания в катушке при выключении тока (рис. 4.12)

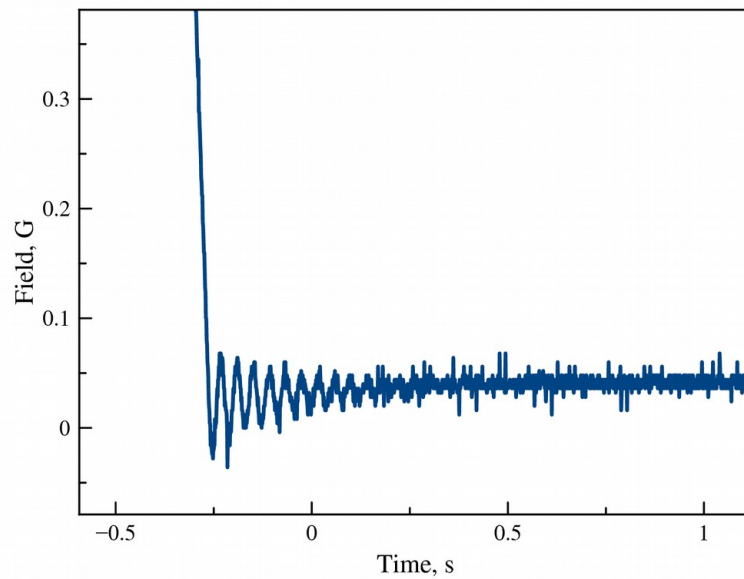


Рис. 4.12. Свободные колебания тока в катушке без шунтирующего сопротивления при выключении постоянного тока, питающего катушку.

Уже при сопротивлении несколько кОм свободные колебания исчезают и ток в катушке (вместе с ним и поле) спадают медленнее (рис. 4.13)

Радиус изгиба подбирается, исходя из следующего соображения: ток должен начинать спадать медленнее, когда поле катушки, которое он обеспечивает становится сравнимым с земным полем. В нашем случае оптимальным является сопротивление 200 Ом. Для медленного выключения достаточно 1,5 мс. Динамика тока в катушке при различных сопротивлениях показана на рис. 4.13.

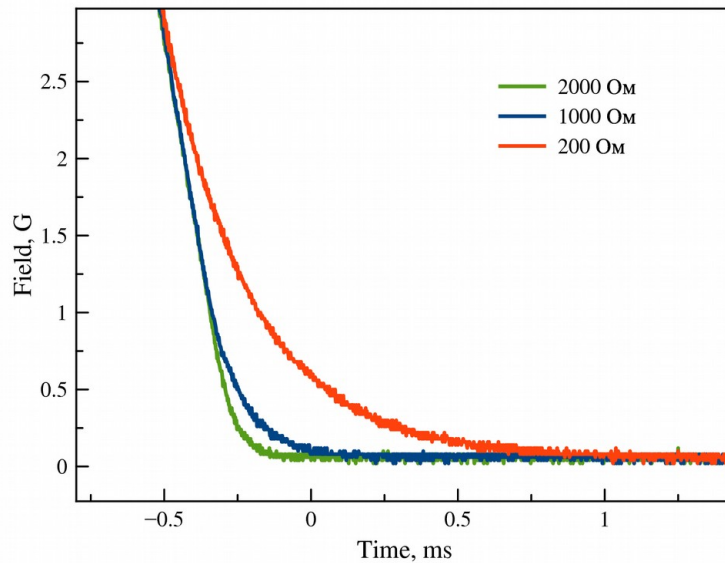


Рис. 4.13. Динамика поля в катушке при выключении поляризации. При разных шунтирующих сопротивлениях.

4.6 Оптимизация режима предполяризации

Для намагниченности после времени $T = kT_1$ справедливо выражение:

$$M^*(kT_1) = M_0^*(1 - e^{-k}), \quad (4.5)$$

где M_0^* - равновесная ядерная намагниченность в поле B^* (при условии $B^* \gg B_0$). Энергопотребление в процессе намагничивания пропорционально B^{*2} . Введем функцию S , характеризующую отношение энергопотребления в случаях, когда энергопотребление E_{01} для создания B_{01}^* в течение времени t , к энергопотреблению E_0 для создания B^* в течение времени $T = k_0T_1$, где k_0 — любое число, большее 4 (при этом ядерная намагниченность устанавливается с точностью лучше, чем 98.2%). Запишем эту функцию, предполагая получение равной намагниченности образца в обоих случаях, то есть однократное наблюдение намагниченности производится при одинаковым отношением сигнала к шуму:

$$S = \frac{E_{01}}{E_0} = \frac{(1 - e^{-k_0})^2 t}{(1 - e^{-t/T_1})^2 k_0 T_1} \quad (4.6)$$

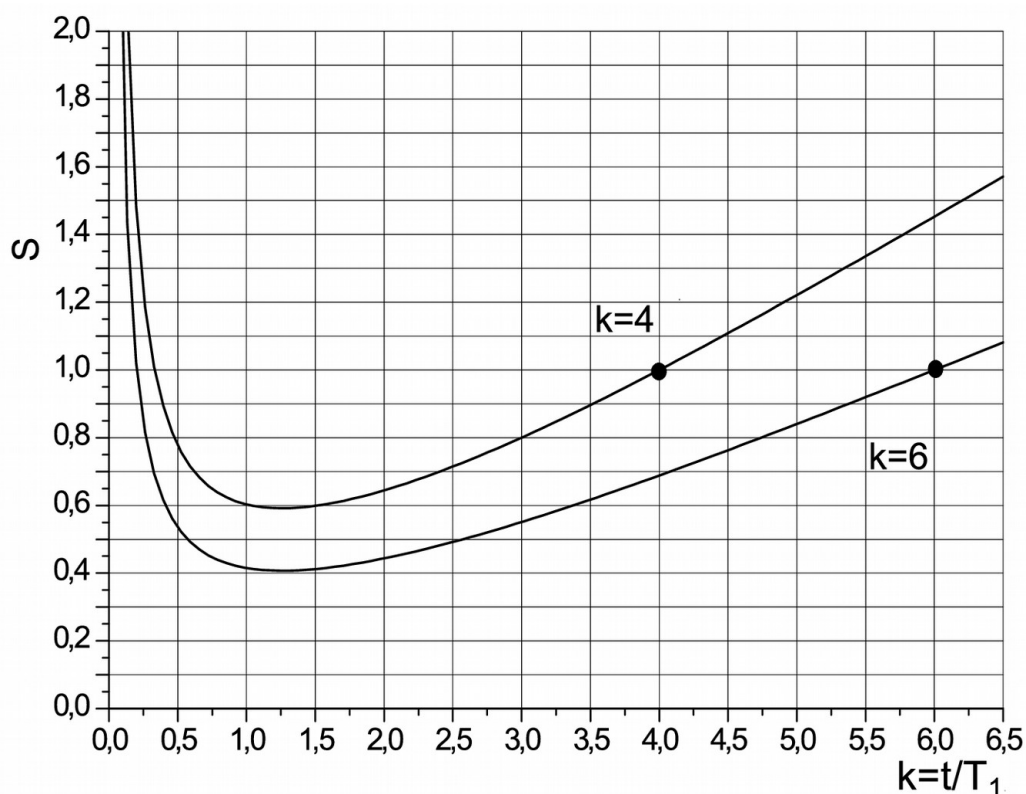


Рис. 4.14. Зависимость функции S от нормированного времени $k = t/T_1$ при $k_0 = 4$ и 6 .

Функция S , представленная графически на рис. 4.14 имеет минимум в

$t = 1.25T_1$ для любых k_0 со значением $S_{min} = 1.33 \cdot \frac{(1 - e^{-k_0})^2}{k_0}$. Например, $S_{min} \approx 0.59$,

если $k_0 = 4$. Минимумы функции S достаточно растянутые, поэтому можно использовать время поляризации в пределах $1.0 \div 1.5T_1$. Из этих соображений следует, что поляризация в течение времени t_{opt} позволяет нам значительно сократить время одного эксперимента, что может быть использовано при накоплении сигнала.

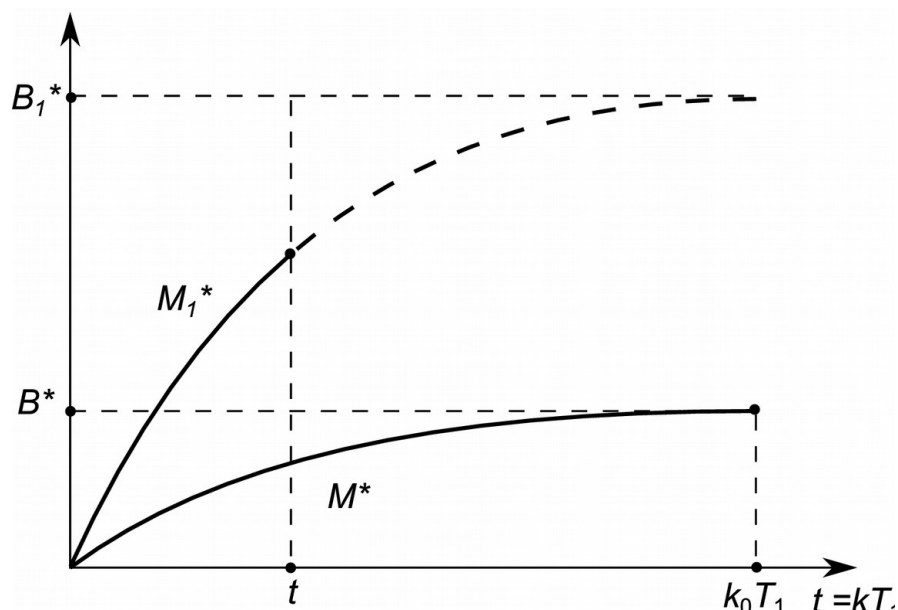


Рис. 4.15. Достижение намагниченности двумя разными способами: традиционно получаемая M^* ; получаемая коротким, но сильным импульсом, M_1^* .

Рисунок 4.15 отражает видоизменения схемы поляризации в описанном случае. Длинный поляризующий импульс заменяется на более короткий, но большей амплитуды.

4.7 Примеры измерений, полученных на ЯМР-спектрометре в земном поле

На рис. 4.16 представлен пример ЯМР-сигнала и его спектра, полученного от образца триметилфосфата объёмом 130 мл и поляризующем поле 200 Гс в одиночном эксперименте. На рис. 4.17 представлен ЯМР-спектр фторбензола, полученный в результате накопления сигнала после 500 повторений. Приёмный канал был настроен на частоту фтора в магнитном поле Земли с целью выявления сложной структуры линий в спектре фтора. Оба спектра получены в лабораторных условиях сильных помех на одноканальном приборе, в качестве устройства сбора данных и формирования импульсов использовался модифицированный комплекс «Спин Трэк» производства ООО «Резонансные системы» г. Йошкар-Ола. Накопленный спектр фторбензола был выбран из десятка сделанных в разное время спектров по критерию наименьшего уширения сильных спектральных линий вследствие флуктуаций земного поля.

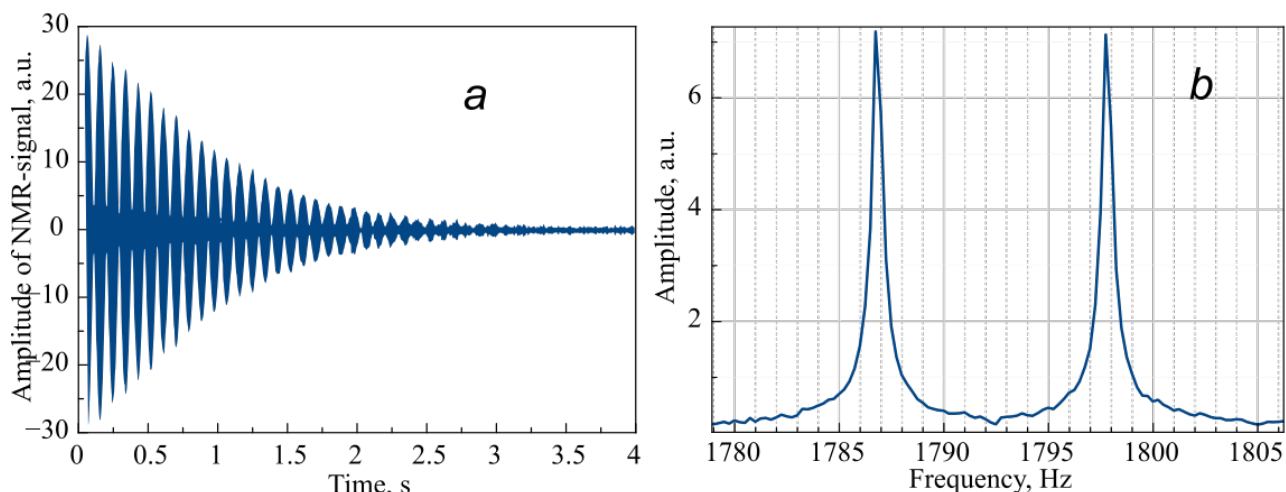


Рис. 4.16. ЯМР-сигнал триметилфосфата (а) и его спектр (b), полученные одиночным экспериментом в лабораторных условиях.

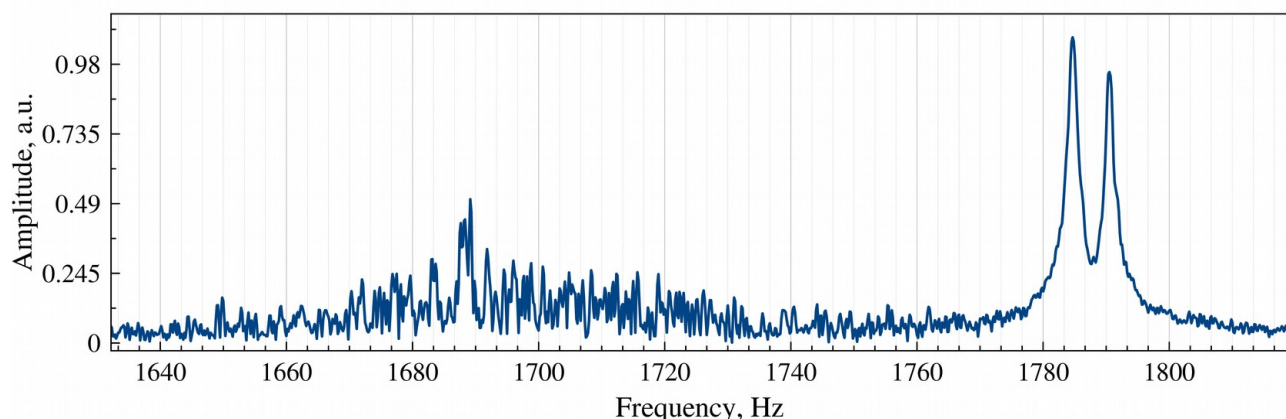


Рис. 4.17. ЯМР-спектр фторбензола. Спектрометр настроен на частоту 1690 Гц с целью обнаружить сложную структуру линий фтора. Две спектральные линии справа образованы сигналом от протонов. Спектр получен усреднением 500 повторений.

Далее мы приводим несколько результатов классических экспериментов по измерению времён релаксаций, проведенных автором на сконструированном приборе.

Процесс измерения времени поперечной релаксации T_2 удобно осуществлять методом Кар-Пёрселла [85]. Зависимость сигнала эха от времени аппроксимируется экспонентой и по её параметру находится время релаксации T_2 . Пример таких экспериментов с тремя разными недегазированными жидкостями (водой, этиловым спиртом и бензолом) представлен на рис. 4.18. Из рисунка видно, что из трех образцов бензол имеет наибольшее время релаксации T_2 , а этиловый спирт — наименьшее.

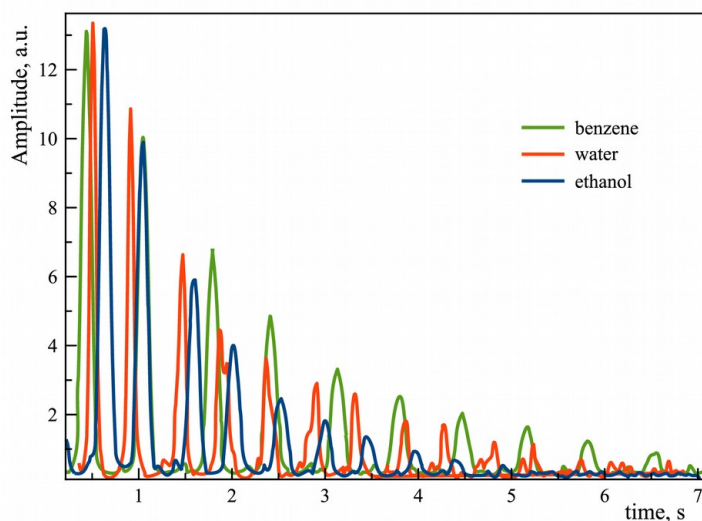


Рис. 4.18. Сравнение экспериментов с тремя разными жидкостями для определения времени релаксации T_2 методом Карра-Парселла.

Процесс измерения времени спин-решеточной релаксации T_1 в случае земного поля заключается в измерении амплитуды ЯМР-сигнала по следующей схеме: строится зависимость амплитуды ЯМР-сигнала от времени τ между окончанием поляризации и зондирующим 90-градусным импульсом. Для образца дистиллированной воды эта зависимость представлена на рис. 4.19. Данные хорошо аппроксимируются экспонентой с разбросом значений в пределах 3%. Полученное значение времени релаксации 3.1 ± 0.1 с, что хорошо согласуется с известным значением при комнатной температуре.

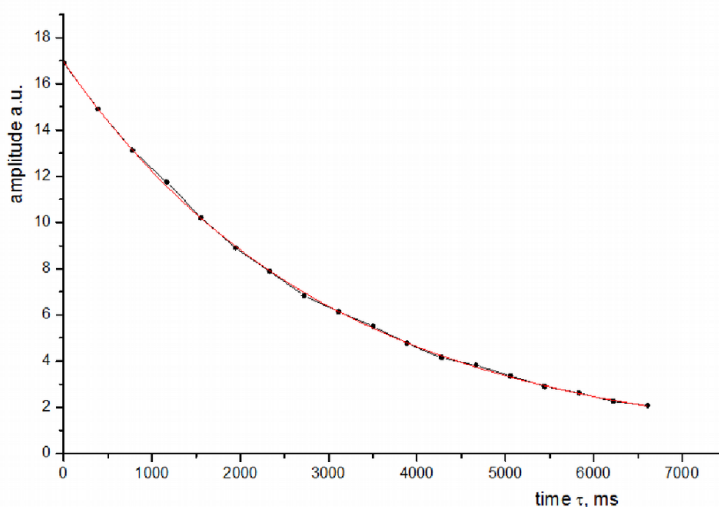


Рис. 4.19. зависимость амплитуды ЯМР-сигнала от времени τ между окончанием поляризации и 90-градусным импульсом. В таблице представлен результат аппроксимация значений экспонентой для получения значения времени релаксации T_1 .

Особенностью экспериментов ЯМРПЗ, является возможность измерять время релаксации T_1 не только в земном поле, но и в поле поляризации. Для этого строится зависимость амплитуды ЯМР-сигнала от продолжительности поляризации t .

Недавно появился способ повысить разрешающую способность МРТ, используя в качестве контрастных веществ эндодральных металлофуллеренов. Мы приняли участие в работе по исследованию водных растворов гидроксильированных фуллеренов с ионами Gd и Fe, помещённых внутрь фуллерена. Исследованы растворы с концентрациями фуллеренов $Ga@C_{2n}(OH)_{38-40}$ и $Fe@C_{2n}(OH)_{30}$ с концентрацией 0.1 мМ/л. Выбор в качестве объекта изучения, ионов Gd и Fe в водных растворах гидроксильированных фуллеренов объясняется тем, что в настоящее время актуальны работы по поиску эффективных релаксантов для МРТ. Работа проводилась совместно с сотрудниками Петербургского института ядерной физики (ПИЯФ), предоставившими образцы. Для фуллерены, содержащего гадолиний время релаксации T_1 в земном поле составило 155 ± 5 мс, в поляризующем поле около 90 Гс — 178 ± 9 мс. Для фуллерена $e@C_{2n}(OH)_{30}$ время T_1 в земном поле составило 935 ± 30 мс, в поле поляризации — 958 ± 35 мс. Отмечена аномальная зависимость времён релаксации от магнитного поля.

В рамках этой работы мы сумели получить сигнал от образца, помещенного в закрытый металлический диамагнитный контейнер. Трудность в регистрации ЯМР-сигнала в этом случае состоит в том, что оболочка контейнера образует короткозамкнутый виток, сильно снижающий добротность приемного контура (рис. 4.20). Кроме того, возникающий скин-эффект в металле приводит к поглощению и возбуждающего радиоимпульса, и сигнала свободной индукции. Однако при частоте ЯМР в земном поле скин-эффект незначителен.

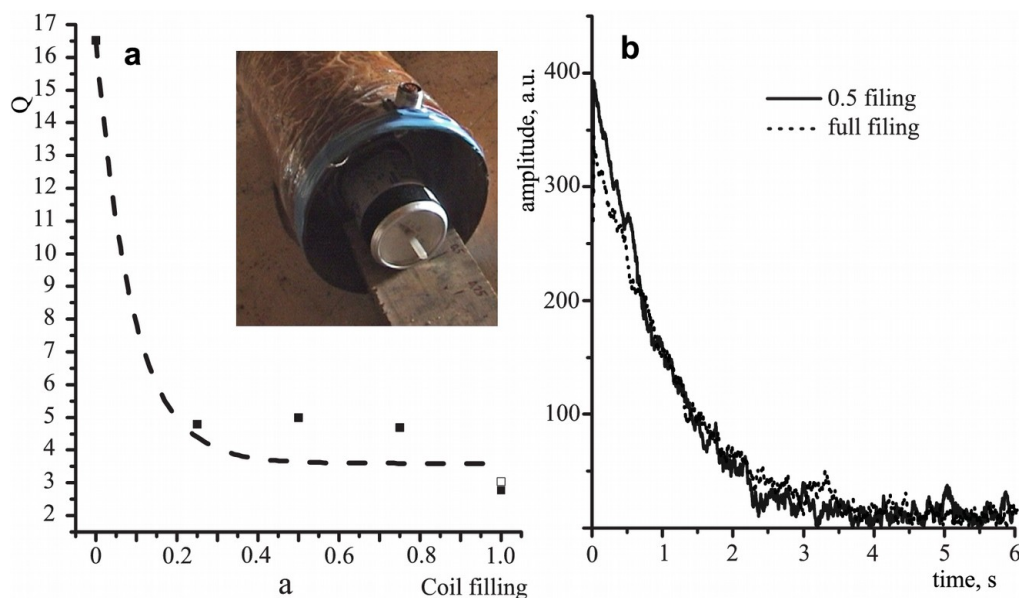


Рис. 4.20. Изменение добротности ЯМР-датчика при различной глубине внедрения в него металлического контейнера (а) Сигнал огибающей ССИ от полностью (штриховая линия) и наполовину внедрённого в датчик образца в контейнере (б). Фото демонстрирует наполовину вставленный в ЯМР-датчик образец в металлическом контейнере.

Проведено исследование в изменении добротности датчика ЯМР при расположении в нём или около него металлического контейнера с жидкостью (рис. 4.20а). Пример регистрации ЯМР-сигнала, полученного от образца в закрытом металлическом диамагнитном контейнере приведён на рис. 4.20б.

4.8 Выводы по главе 4

В результате проделанной работы сконструирован прибор, позволяющий регистрировать ЯМР в условиях повышенного уровня помех лаборатории. В конструкции предусмотрена возможность компенсации локальной неоднородности магнитного поля. Имеются два идентичных приёмных канала для возможности исключения влияния флуктуации магнитного поля земли на исследуемый ЯМР-сигнал. Прибор позволяет регистрировать спектры ЯМР высокого разрешения в земном поле и измерять времена релаксации в магнитном поле Земли и поляризуемом поле $10 \div 200$ Гс. Диапазон частотной перестройки каналов $1500 \div 2500$ Гц. Объём исследуемого образца $80 \div 130$ мл.

В качестве иллюстрации работоспособности прибора приведены данные о спектрах (рис. 4.16, 4.17) и временах релаксации T_1 для различных жидкостей и T_2 для растворов металлсодержащих фуллеренов (см. начало главы 4).

Глава 5. Влияние сопутствующих градиентов при исследованиях ЯМР в слабых полях

Известно, что в соответствии с уравнениями Максвелла появление градиента у некоторой компоненты потенциального поля неизбежно вызывает градиенты у других (ортогональных) составляющих поля. Статическое магнитное поле потенциально, поэтому этот эффект должен проявиться в процедуре получения ЯМР-изображений (см., Например, [86]). Для определения положения элемента объема (вокселя), или, другими словами, для выполнения пространственного кодирования, вдоль выбранных осей координат применяется дополнительное магнитное поле с постоянным градиентом. Обычно предполагается, что таким образом достигается прямая пропорциональность частоты ЯМР и координаты. Тем не менее, если учесть сопутствующие градиенты, появляются дополнительные компоненты магнитного поля в ортогональных направлениях [87] и нарушается требуемая пропорциональность. В результате сопутствующие градиенты вызывают как ошибку в отображении положения вокселя, так и искажение пространственного распределения интенсивности сигнала. Эффект пренебрежимо мал для МРТ в высоких полях, однако он может быть очень важен в экспериментах в слабом поле [88]. Здесь мы подробно рассмотрим задачу и предложим метод минимизации искажения «продольного» градиента (вдоль основного поля) нежелательными «поперечными» градиентами.

Для получения пространственного кодирования сигналов ЯМР используются пространственно однородные градиенты постоянного магнитного поля. Компоненты магнитного поля B_μ являются первыми частными производными скалярного потенциала U магнитного поля:

$$B_\mu = \frac{\partial U}{\partial x_\mu}$$

(x_μ обозначает x_x , x_y и x_z).

Компоненты градиентов магнитного поля являются частными производными второго порядка потенциала. В случае поперечных градиентов ($\mu \neq \nu$)

$$\frac{\partial B_\mu}{\partial x_\nu} = \frac{\partial B_\nu}{\partial x_\mu}.$$

Для градиента в направлении магнитного поля (продольный градиент) $\mu = \nu$ и, согласно уравнению Лапласа,

$$\frac{\partial B_z}{\partial z} + \frac{\partial B_x}{\partial x} + \frac{\partial B_y}{\partial y} = 0.$$

Поэтому появление любой производной неизбежно ведет к существованию по крайней мере одной другой. Появление трансверсальных компонент визуально демонстрируется на рис. 5.1, где представлены силовые линии дополнительного

поля \mathbf{B}_G с продольным градиентом $G_z = \frac{\partial B_{Gz}}{\partial z}$ (вдоль z). Существование z -компоненты градиента \mathbf{G} отражается плотностью силовых линий. Так как в этом случае линии поля не могут быть параллельными, появляется ортогональная x -компонента B_{Gx} .

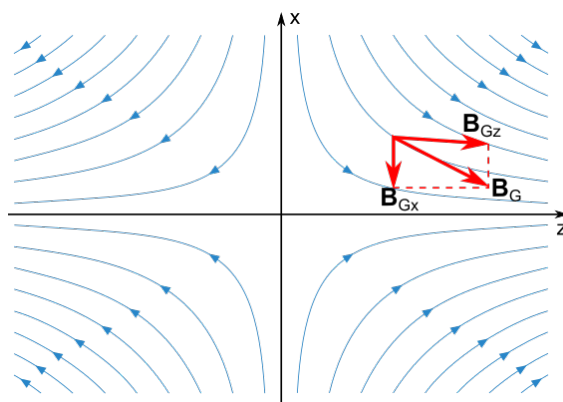


Рис. 5.1. Полевые линии поля \mathbf{B}_G с градиентом G_z и векторной диаграммой, которая показывает появление x -компоненты \mathbf{B}_G .

Полное поле \mathbf{B}_{tot} представляет собой векторную сумму «основного» (рабочего) поля \mathbf{B}_0 (вдоль z) и поля, создаваемого системой градиентов \mathbf{B}_G . В случае продольного градиента:

$$B_{tot} = \left[(B_0 + G_z z)^2 + \left(x \frac{\partial B_x}{\partial x} \right)^2 + \left(y \frac{\partial B_y}{\partial y} \right)^2 \right]^{1/2}. \quad (5.1)$$

Здесь G_z градиент, который обычно используется для получения изображения, и B_x , B_y являются сопутствующими компонентами поля. В результате частота

ЯМР не прямо пропорциональна координате z , а зависит от модуля полного поля $|\mathbf{B}_{\text{tot}}|$.

Из формулы (5.1) видно, что в действительности поле кодирования $B_{\text{encod}} = B_{\text{tot}} - B_0$ вместо G_z не является линейным относительно координаты z . Таким образом, существование сопутствующих магнитных полей приводит к искажениям отображения пространственного положения вокселя (минимальной единицы изображения). Чем меньше основное магнитное поле B_0 , тем больше влияние сопутствующих градиентов. Здесь мы опишем простой способ, как свести к минимуму погрешности на примере конкретной системы градиента.

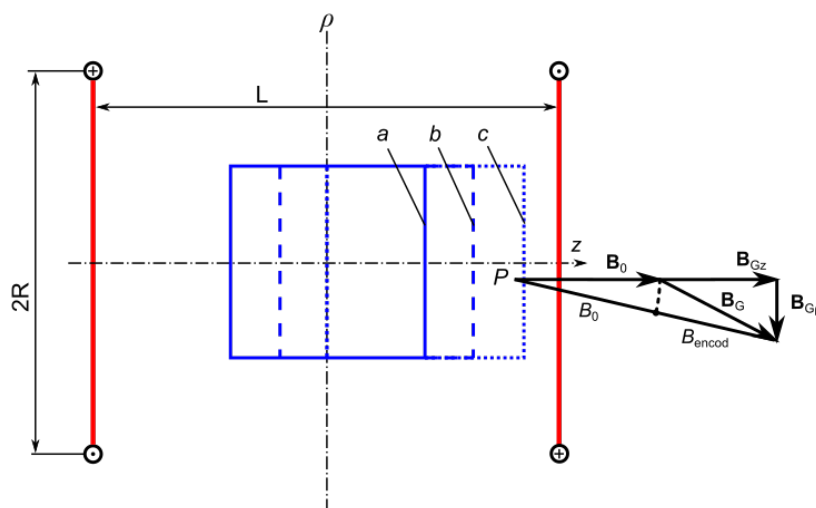


Рис. 5.2. Поперечное сечение системы для создания осевого градиента, состоящей из двух катушек. Показаны три положения исследуемого объекта: симметричное (а), полусдвинутое (б), полностью сдвинутое в диапазон положительных z (с). Также показано формирование поля кодирования B_{encod} как разности между B_{tot} и B_0 .

Основной конструкцией системы осевого градиента является пара катушек (с противоположно направленными токами) радиуса R , которые разделены определённым расстоянием. Пусть поле \mathbf{B}_0 направлено вдоль оси z (см. Рис. 5.2) полярной системы координат (z, ρ, φ) . Реализация условия Максвелла обеспечивает равенство нулю третьей производной z -компоненты магнитного поля B_G от z в изоцентре системы ($z = 0, \rho = 0$), что позволяет получить наилучшую линейность поля, но только вблизи начала координат. Из уравнения (5.1) видно, что сопутствующие градиенты не создают никаких аддитивных полей только на оси z . Од-

нако воксели, которые находятся вне оси z , образуют основную область изображения. Частота ЯМР для каждого воксела определяется модулем общего поля в соответствии с уравнением (5.1), и условие Максвелла $2L = \sqrt{R}$ не оптимально для получения наилучшей линейности поля кодирования по объему объекта. Мы предлагаем простой вариант свести к минимуму нежелательный эффект сопутствующих градиентов за счет изменения отношения расстояния между катушками к их диаметру, который может позволить оптимально использовать «рабочий объем» томографа.

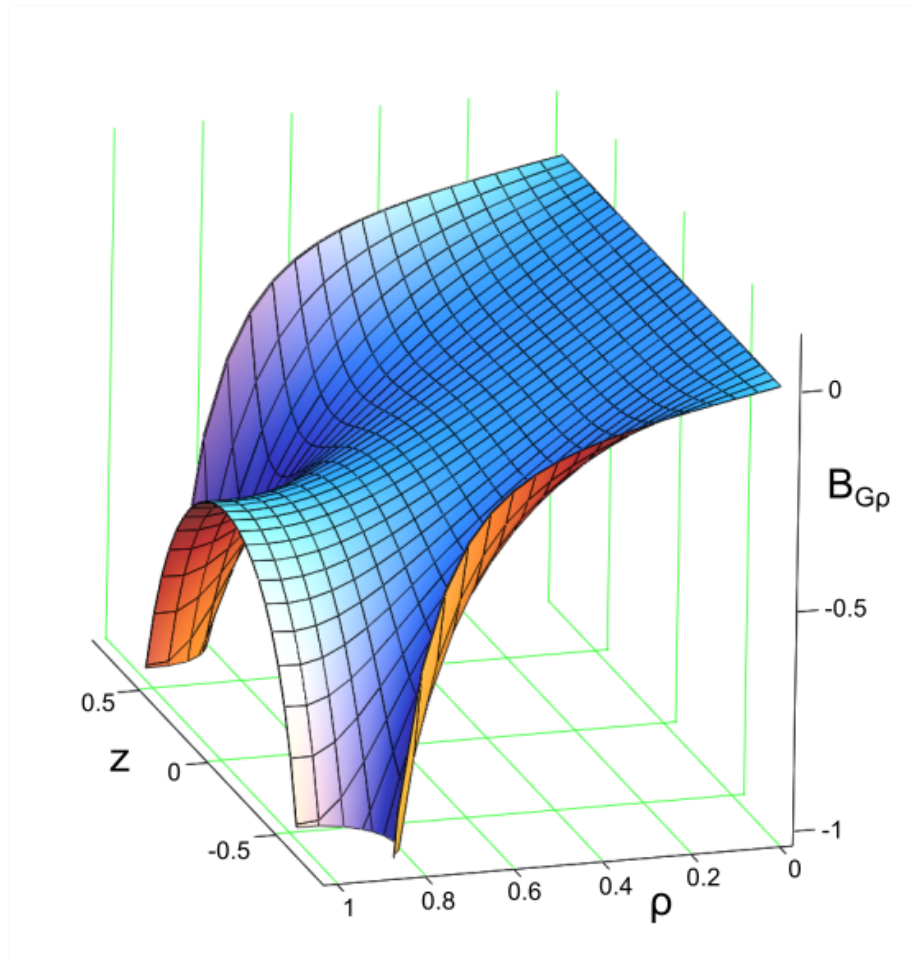


Рис. 5.3. 3D-диаграмма ρ -компоненты поля Максвелла-градиентной системы.

Как следует из вышесказанного, проявление сопутствующего эффекта поля зависит от 1) соотношения между размером объекта для исследования и размерами градиентной системы, и 2) положения объекта в градиентной системе. При этом конструкция системы должна обеспечивать максимальное рабочее про-

странство томографа с допустимой нелинейностью поля кодирования B_{encod} . В случае аксиально-симметричных систем, именно радиальная составляющая $B_{G\rho}$ полного поля берет на себя роль сопутствующего поля и определяет нелинейность поля кодирования. На рис. 5.3 показана зависимость $B_{G\rho}$ от z и ρ в системе катушек Максвелла. Рис. 5.4 представляет зависимость поля B_G от z при разных ρ . Для значений z , близких к $L/2$, основной причиной нелинейности поля кодирования является собственное поведение z -компоненты.

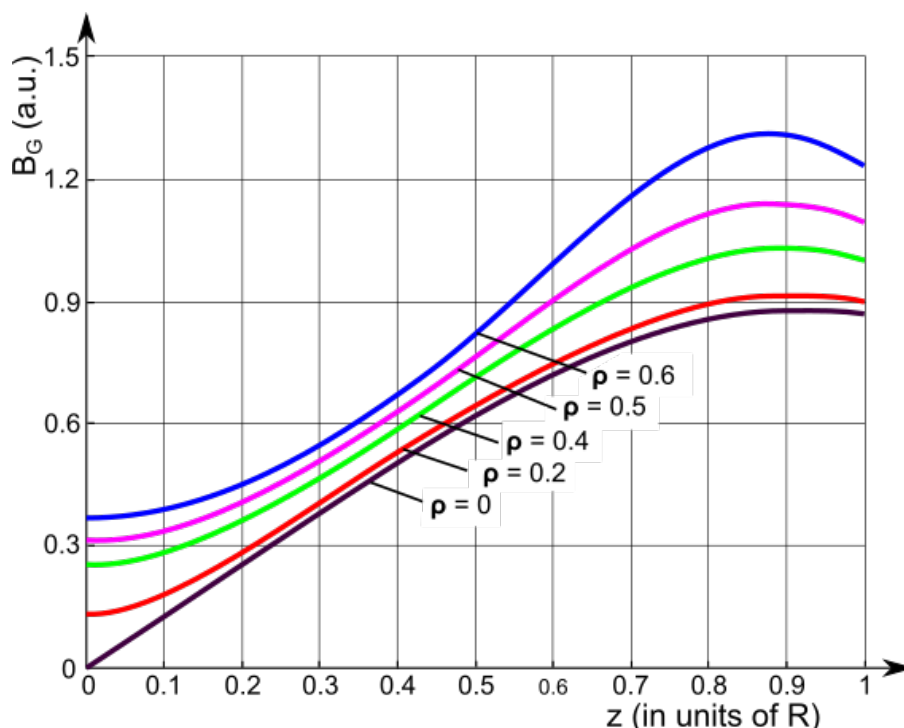


Рис. 5.4. Зависимости поля B_G (создаваемого системой градиента Максвелла) от z для различных расстояний от оси (ρ).

Для реализации МРТ всегда используется комбинация однородного основного поля и поля градиентной системы. Удобно ввести параметр k , который определяется как отношение основного поля B_0 к максимальной разнице поля системы градиента B_{Gz} в пределах исследуемого объекта:

$$k = B_0 / [2(B_{Gz})_{\text{max}}].$$

Для определенности мы выбрали значение k для цилиндрического объекта, длина и диаметр которого равны радиусу R катушек градиентной системы.

Рис. 5.5 демонстрирует вклад системы градиента Максвелла в поле кодирования (B_{encode}) для разных значений k и расстояний от оси ρ . На фиг. 5.5 а представле-

ны зависимости B_{encode} от z при $\rho = 0.5$ для разных k . Подобные зависимости для разных значений ρ и для $k = 0,5$ и 2 представлены на рис. 5.5б. На рис. 5.5а и 5.5б видно, что зона отрицательных z , где поле B_0 и градиентное поле B_{Gz} противоположны, если $k \leq 1$, абсолютно не пригодна для пространственного кодирования. В этой ситуации разумно перевести исследуемый объект в область положительных z .

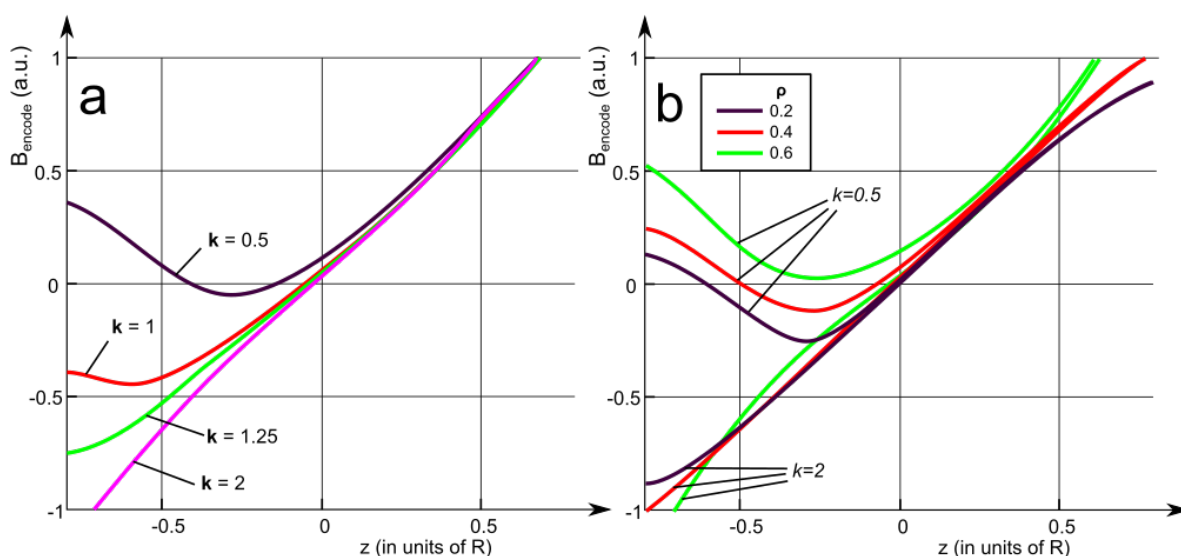


Рис. 5.5. Поле кодирования в системе Максвелла как функция от z для различных значений основного поля (k) при $\rho = 0,5$ (а) и для разных расстояний (ρ) от оси для $k = 0,5$ и 2 (б).

Мы предлагаем улучшить систему градиентов посредством оптимизации промежутка L между катушками на основе стандартного критерия минимального среднеквадратичного отклонения z -зависимости поля кодирования от линейной. Зависимости поля кодирования от z -координаты были получены (аналогично рис. 5.5) для разных расстояний между катушками. Затем вычислялась относительная стандартная ошибка (RSE) отклонения этих зависимостей от линейной для различных позиций объекта. Линейные зависимости были получены с помощью Mathcad, используя функции $\text{line}(x,y)$, где $x = z$ и $y = B_{\text{encod}}$. Вычисление стандартной ошибки было проделано с помощью функции Mathcad $\text{stderr}(x,y)$. Относительная стандартная ошибка была получена как отношение стандартной ошибки к максимальному полю, создаваемому системой градиента, $(B_{gz})_{\text{max}}$. Это максималь-

ное поле определяется как произведение наклона рассчитанной линейной зависимости на половину длины объекта.

Сначала были проведены расчеты для вышеупомянутого цилиндрического объекта, длина и диаметр которого были равны радиусу обмоток (см. Рис. 5.2). Зависимости RSE от промежутка L для разных значений k в случае расположения симметричного объекта (a на рис. 5.2) представлены на рис. 5.6.

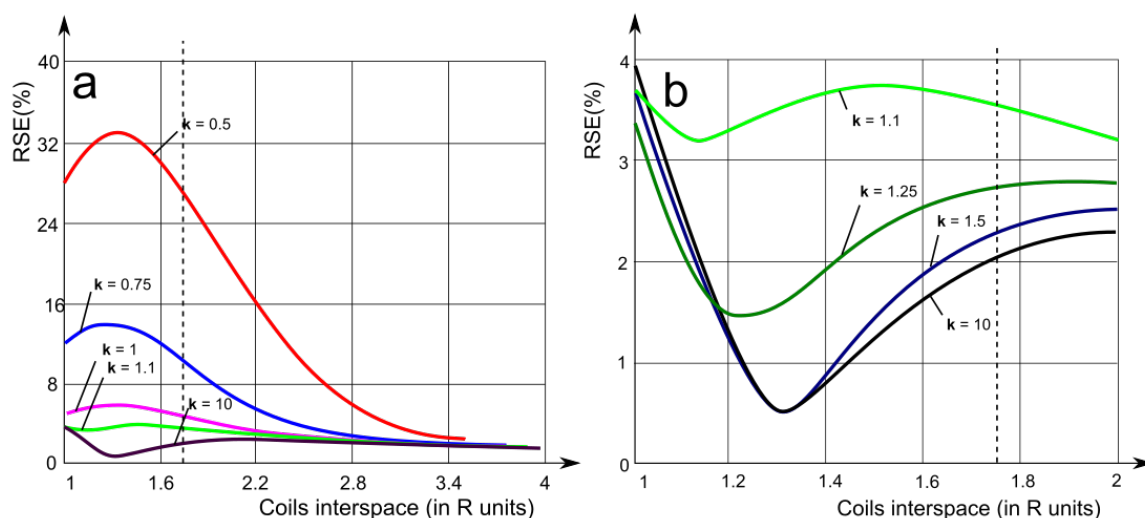


Рис. 5.6. Зависимость относительной стандартной ошибки от промежутка L катушки в случае симметричного положения объекта при разных значениях однородного поля: (a) $k = 0.5, 0.75, 1, 1.1$ и 10 ; (b) в большем масштабе $k = 1.1, 1.25, 1.5$ и 10 . Пунктирная линия указывает на условие Максвелла.

Как видно из рис. 5.6 а использование системы Максвелла в случае, когда однородное поле сравнимо с полем системы градиентов ($k \leq 1$, приводит к большому RSE. Для уменьшения RSE можно увеличить промежуток между катушками, но недостатком такого подхода является не только значительное увеличение размера системы, но и снижение эффективности системы градиента. Для $k > 1$ можно предложить лучшее решение, поскольку зависимости RSE от промежутка между обмотками имеют минимум, что позволяет реализовать минимальный RSE в результате умеренного изменения промежутка L (см. Рис. 5.6 b). Чтобы проиллюстрировать последнее, на рис. 5.7 мы представляем относительное отклонение (не RSE!) поля B_{encod} от линейной зависимости в случае симметричного положения исследуемого объекта (a на рис. 1.9) для оптимального промежутка и условия Макс-

велла и для двух значений основного поля ($k = 1.1$ и 10). Например, если однородное (основное) поле в десять раз больше максимума градиентного поля в пределах объекта ($k = 10$), оптимизация промежутка сокращает RSE в четыре раза.

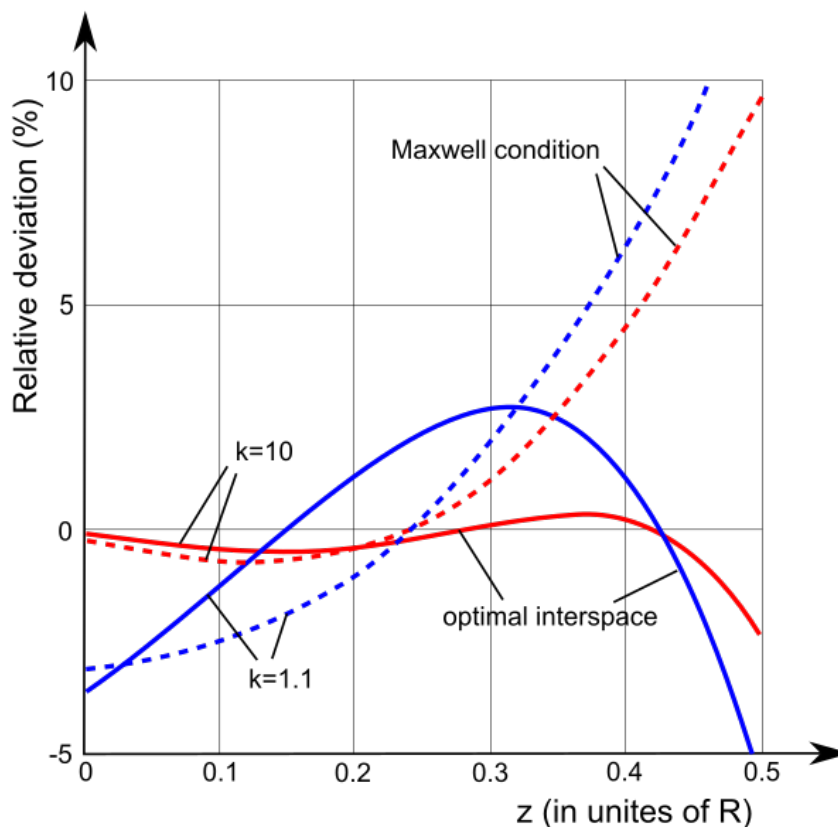


Рис. 5.7. Сравнение относительного отклонения поля Vencod от линейной зависимости для условия Максвелла и оптимального промежутка в случае симметричного положения исследуемого объекта (а на рис.1.9).

В заключение приведем оценки параметров экспериментальных условий получения МРТ-изображений в магнитном поле Земли (50 мкТл, то есть резонансная частота протонов около 2100 Гц). Необходимый градиент кодирования определяется допустимым размером пикселя и шириной линии ЯМР $\delta\nu = 1/(\pi T_2)$, где T_2 - время спин-спиновой релаксации. Значения T_2 для тканей приблизительно находятся в диапазоне 50-300 мс [89]. Предполагая, что время спин-спиновой релаксации исследуемого объекта $T_2 \approx 100$ мс, можно сделать вывод, что разность частот между соседними пикселями должна быть 3 Гц. Если диаметр и длина объекта 25 см (человеческая голова), а требуемое пространственное разрешение (размер пикселя) составляет 2-3 мм, то градиент, выраженный в частотной шкале, будет

около 300 Гц, а параметр $k = 7$. Если Диаметр катушки 50 см (такое отношение к размерам объекта предполагалось в нашем исследовании), из графика на рис. 5.6 получаем $L = 1,3R = 65$ см, с RSE 0,5% (для системы Максвелла RSE составляет более 2%). Уменьшение диаметра катушки на 20% дает ошибку в три раза больше, но для расстояния Максвелла - более чем в 10 раз. Тем не менее, его увеличение радиуса катушки до 1 м снижает RSE для оптимального промежутка L до пренебрежимого значения $<0,01\%$, а для расстояния Максвелла — 0,13%. Другими словами, проведённый анализ позволяет выбрать путь конструирования системы катушек: оптимизация расстояния L или увеличение размеров системы (радиуса катушек).

Основные результаты и выводы.

1. Впервые теоретически предсказано и экспериментально подтверждено, что при регистрации ЯМР в магнитном поле Земли предполяризацию ядер можно производить с помощью переменного магнитного поля с периодом $T \ll T_1$ (T_1 – время продольной релаксации ядер). Сформулировано условие адиабатичности изменения поляризующего поля, которое необходимо выполнить, чтобы достичь эффекта. Введённые модернизации позволили увеличить частоту поляризующего поля до промышленной (50 Гц).
2. Показано, что применение переменного поля имеет добавочные преимущества: 1) потребляемая мощность на 17 % меньше, чем при постоянном токе; 2) сокращается переходной процесс при выключении тока поляризации в определённой фазе.
3. Проведён анализ оптимальных условий времени поляризации и потребляемой при этом энергии. Предполяризация, проведенная в соответствии с определённым протоколом в течение времени $t_{\text{opt}} = 1.0 \div 1.5T_1$, позволяет значительно сократить время одного эксперимента. Это может быть использовано при накоплении сигналов, причём прирост в отношении сигнала к шуму может составлять не менее 1.5.
4. Предложен метод накопления ЯМР-спектра в условиях флуктуации внешнего магнитного поля, основанный на применении дополнительного (опорного) датчика в котором находится образец, имеющий в спектре одиночную интенсивную узкую линию. Для повышения надёжности формирования опорной частоты для квадратурного детектирования исследуемого ЯМР-сигнала необходимо оба сигнала сохранить, точно измерить частоту сигнала от опорного датчика, затем синтезировать опорный сигнал с полученной частотой. Сигнал от опорного датчика также можно использовать для возбуждения ядер в исследуемом образце (для создания селективных импульсов).

5. Разработан и изготовлен макет прибора ЯМР-спектрометра, с помощью которого проведена проверка теоретически предсказанных моделей.
6. Показано, для создания постоянного градиента магнитного поля в рабочей области ЯМР-спектрометра требуется оптимизации расстояния между градиентными катушками, которое в общем случае значительно отличается от условия Максвелла.
7. Доказана возможность уверенной регистрации ЯМР от образцов в закрытых металлических диамагнитных контейнерах с толщиной стенки до 0.5 мм, что может быть использовано для идентификации жидкостей в системах до-смотра.

Основное содержание работы отражено в публикациях:

1. Куприянов П., Чижик В., Вечерухин Н. Получение ЯМР-сигнала в магнитном поле Земли от образца в металлическом контейнере // Вестник Санкт-Петербургского университета. Серия 4: физика, химия. - 2013. - №2. - С. 20-24.
2. Chizhik V., Kupriyanov P., Mozzhukhin G. NMR in Magnetic Field of the Earth: Pre-Polarization of Nuclei with Alternating Magnetic Field // Applied Magnetic Resonance. - 2014, - №7. - С. 641-651.
3. Chizhik V.I., Kupriyanov P.A., Mozzhukhin G.V. On question of possibilities of NMR in weak magnetic field for detection of illicit liquids // NATO Science for Peace and Security 2015, Series C: Environmental Security. - С. 151-164
4. Balcı E., Rameev B., Acar H., Mozzhukhin G., Aktas B., Çolak B., Kupriyanov P., Ievlev A., Chernyshev Yu., Chizhik V. Development of Earth's Field Nuclear Magnetic Resonance (EFNMR) Technique for Applications in Security Scanning Devices // Applied Magnetic Resonance. - 2016. - № 1. - С . 87-99
5. Куприянов П.А., Дмитриев К.А., Чижик А.В. О некоторых усовершенствованиях регистрации ядерного магнитного резонанса в земном поле // Вестник Санкт-Петербургского университета. Серия 4: физика, химия, 2016. - №1. - С. 60-70
6. Куприянов П.А., Чижик В.И. Особенности регистрации ЯМР в магнитном поле Земли в образцах, расположенных в металлических диамагнитных контейнерах // ВНКСФ-18. Материалы конференции. - 2012. - С. 307
7. Kupriyanov P.A., Chizhik V.I. Some peculiarities of detection of NMR signals in the Earth magnetic field // 9th International Symposium and Summer School «Nuclear Magnetic Resonance in Condensed Matter». Book of abstracts. - 2012. - С. 93.

8. Chizhik V.I., Kupriyanov P.A. NMR in weak fields. Polarization of nuclei with alternating low frequency magnetic field // International conference on Science for defense and security ICSDS-2012. Book of abstracts. - С. 88.
9. Куприянов П.А., Чижик В.И. «Усовершенствование методов предварительной поляризации образца для получения сигналов ЯМР в слабых магнитных полях» // 9-я Зимняя молодёжная школа-конференция «Магнитный резонанс и его приложения» Материалы конференции 2012. - С. 76-79. .
10. Куприянов П.А., Чижик В.И. Альтернативный метод предварительного намагничивания образца для получения сигнала ЯМР в слабых магнитных полях // Всероссийская научная конференция студентов-физиков ВНКСФ-19. Материалы конференции. - 2013, - С. 222-223. .
11. Kupriyanov P., Chizhik V. NMR in the Earth magnetic field: Pre-polarization of Nuclei with Alternating Magnetic Field // 10th International Symposium and Summer «School Nuclear Magnetic Resonance in Condensed Matter». Book of abstracts. - 2013. - С. 89.
12. Kupriyanov P., Chizhik V. Pre-polarization of nuclei with alternating low-frequency magnetic field (for detection of NMR in the Earth field) // Magnetic resonance conference and specialized colloque AMPERE: «Advances in solid state broadband magnetic resonance» EUROMAR. - 2013. - С. 445 TU.
13. Kupriyanov P., Chizhik V. A model of behavior of nuclear magnetization in alternating magnetic field of low frequency // International Student Conference in Saint-Petersburg State University «Science and Progress». - 2013. - С. 123.
14. Chizhik V., Kupriyanov P. «NMR in the earth magnetic field» // AMPERE NMR Summer School, Zakopane, Poland. - 2013. - С.
15. Chizhik V., Kupriyanov P., Mozhukhin G. Possibilities of NMR in the Earth magnetic field for detection of liquids in closed (including conducting) cans // NATO workshop «Nanotechnology in security systems», Yalta, Ukraine. - 2015. - С. 151-164.

16. Куприянов П.А. ЯМР релаксометр-спектрометр в земном поле // XVIII Всероссийская научная конференция студентов-радиофизиков. Тезисы докладов, Санкт-Петербург. - 2015. - С. 27-29.
17. Чижик В.И., Куприянов П.А. Некоторые особенности спектроскопии ЯМР в слабых магнитных полях // XII международная конференция «Спектроскопия координационных соединений», Россия, Туапсе. - 2015. - С. 10-11.
18. Kupriyanov P. High-Resolution NMR-device in the Earth magnetic field in a laboratory environment // 13th International Youth School-Conference «Magnetic resonance and it`s applications», Saint Petersburg. - 2016. - С. 107.
19. Frolov V. Chizhik V. Kupriyanov P. Concomittent gradients in low fields // 13th International Youth School-Conference «Magnetic resonance and it`s applications», Saint Petersburg. - 2016. - С. 178-179.

Положения, выносимые на защиту

1. Впервые теоретически предсказано и экспериментально подтверждено, что при регистрации ЯМР в магнитном поле Земли предварительную поляризацию ядер можно производить с помощью переменного магнитного поля низкой частоты с периодом $T \ll T_1$, где T_1 – время продольной релаксации ядер. Сформулировано необходимое условие адиабатичности изменения поляризующего поля.
2. Показано, что использование поляризующего низкочастотного магнитного поля позволяет значительно сократить длительность переходного процесса в приёмном контуре и уменьшить рассеиваемую мощность.
3. Предложена новая методика накопления спектров ЯМР в магнитном поле Земли при его значительных флуктуациях, основанная на применении дополнительного (опорного) датчика, в котором находится образец, имеющий узкую спектральную линию. Для повышения надёжности формирования опорной частоты для квадратурного детектирования исследуемого ЯМР-сигнала необходимо оба сигнала сохранить, точно измерить частоту сигнала от опорного датчика и синтезировать опорный сигнал. Поскольку флуктуации магнитного поля влияют на частоты сигналов в опорном и измерительном каналах одинаково, влияние флуктуаций на результаты измерений нейтрализуются. Сигнал от опорного датчика можно также использовать для формирования селективных импульсов.
4. Продемонстрирована возможность надёжной регистрации спектров ЯМР от водородсодержащих жидкостей, находящихся в замкнутых тонких металлических диамагнитных контейнерах, что может быть использовано в системах досмотра для идентификации запрещённых веществ.

Список обозначений и сокращений

АЦП — аналогово-цифровой преобразователь

БПФ — быстрое преобразование Фурье

МРТ — магнитно-резонансная томография

ОУ — операционный усилитель

РЧ — радиочастотный

ССИ — спад свободной индукции

ТТЛ — транзисторно-транзисторная логика

ЭДС — электродвижущая сила

ЯМР — ядерный магнитный резонанс

ЯМРПЗ — ЯМР в магнитном поле Земли

Библиография

1. Bloch F. Generalized Theory of Relaxation // *Physical Review*. - 1957. - № 105. - С. 1206.
2. Эрнст Р., Боденхаузен Дж., Вокаун А. ЯМР в одном и двух измерениях. М, 1990. - 709 с.
3. Сликтер Ч. Основы теории магнитного резонанса. М, 1981. - 448 с.
4. Дероум Э. Современные методы ЯМР для химических исследований. М, 1992. - 403 с.
5. Abragam A. *The Principles of Nuclear Magnetism*. Clarendon Press, 1983. - 614 с.
6. Под ред. Чижика В.И. Квантовая радиофизика. Магнитный резонанс и его приложения. Издательство СПбГУ, 2009. - 700 с.
7. Chizhik V., Chernyshev Yu., Donets A., Frolov V., Komolkin A., Shelyapina M. *Magnetic Resonance and Its Applications*. Springer, 2014. - 782 с.
8. Cagnac B., Manus C., Béné G., Extermann R. Etude de la résonance magnétique nucléaire entre 2 et 0,5 Gauss // *Helvetica Physica Acta*. - 1955. - № 28. - С. 626.
9. Hochstrasser G. Détermination de formes et de largeurs de raies très fines en résonance magnétique nucléaire // *Helvetica Physica Acta*. - 1961. - № 34. - С. 189-239.
10. Han H., Balcom B. Magnetic resonance imaging inside metallic vessels // *Measurement Science and Technology*. - 2010. - № 21. - С. 103001.
11. Packard M., Varian R. Free nuclear induction in the earth's magnetic field. *Bull. Amer. Phys. Soc.* 941. 1953
12. Packard M., Varian R. Free nuclear induction in the earth's magnetic field // *Physical Review*. - 1954. - № 93. - С. 941.
13. Elliott D., Schumacher R. Proton Resonance of Fluorobenzene in the Earth's Magnetic Field // *The Journal of Chemical Physics*. - 1957. - № 26. - С. 1350.

14. Morozov A., Mel'nikov A., Skripov F. Applications of the weak-field free nuclear induction technique in high-resolution radio spectroscopy // Bulletin of the Academy of Sciences of the USSR. - 1958. - № 22. - С. 1127.
15. Мельников А.В., Морозов А.А., Ротштейн А.Я., Скрипов Ф.И. Ядерно-резонансный генератор с текущей жидкостью // Журнал технической физики. - 1958. - № 28. - С. 910.
16. Скрипов Ф.И. Ядерно-резонансный генератор с текущей жидкостью // Вестник ЛГУ. - 1964. - № 4. - С. 26-52.
17. Бородин П.М. Использование свободной прецессии ядер в магнитном поле Земли для измерения скорости течения и расхода некоторых жидкостей // Журнал технической физики. - 1964. - № 34. - С. 1328–1336.
18. Бородин П.М., Морозов А.А. Сигнал свободной прецессии ядер движущейся среды в однородном магнитном поле при использовании неоднородного поля предварительной поляризации // Журнал технической физики. - 1972. - № 3. - С. 676–679.
19. Osán T., Ollé J., Carpinella M., Cerioni L., Pusiol D., Appel M., Freeman J., Espejo I. Fast measurements of average flow velocity by Low-Field 1H NMR // Journal of Magnetic Resonance. - 2011. - № 209. - С. 116-122.
20. Fridjonsson E., Stanwix P., Johns M. Earth's field NMR flow meter: Preliminary quantitative measurements // Journal of Magnetic Resonance. - 2014. - № 245. - С. 110-115.
21. Чернышёв Ю.С., Селиванов А.М. Экспериментальное исследование возможности применения спинового эха для измерения скорости течения жидкости // Ядерный магнитный резонанс. - 1971. - № 4. - С. 138.
22. Чернышёв Ю.С. Спиновое эхо в слабом поле // Вестник ленинградского университета. - 1961. - № 22. - С. 69-72.
23. Бородин П.М., Вечерухин Н.М. Релаксометр ЯМР в земном поле // Научное приборостроение. - 1998. - № 1-2. - С. 51-55.

24. Vecherukhin N.M., Melnikov A.V., Borodin P.M. Investigation of a Sample-NMR Sensor for Relative Motion // *Appl. Magn. Reson.* - 2002. - № 22. - С. 483–496.
25. Мельников А.В., Вечерухин Н.М., Бородин П.М. Альтернативный метод наблюдения спинового эха в движущейся жидкости // *Вестник СПбГУ.* - 2000. - № вып. 3 (№20). - С. 139-142.
26. Бородин П.М., Бочаров М.М. Устройство для определение биохимических изменений и физиологического состояния растительных объектов. Описание изобретения к авт. св-ву: №994968, 1983.
27. Li C., Liu D., Zhou G., Xu X., Qi J., Shi P., Xia T. Meat quality and cooking attributes of thawed pork with different low field NMR T2 // *Meat Science.* - 2012. - № 2. - С. 79–83.
28. Aursand I., Erikson U., Veliyulin E. Water properties and salt uptake in Atlantic salmon fillets as affected by ante-mortem stress, rigor mortis, and brine salting: A low-field ^1H NMR and $^1\text{H}/^{23}\text{Na}$ MRI study // *Food Chemistry.* - 2010. - № 120. - С. 482–489.
29. Salomonsen T., Sejersen M., Viereck N., Ipsen R., Engelsen S. Water mobility in acidified milk drinks studied by low-field ^1H NMR // *International Dairy Journal.* - 2007. - № 17. - С. 294–301.
30. Dalitz F., Cudaj M., Maiwaldd M., Guthausen G. Process and reaction monitoring by low-field NMR spectroscopy // *Progress in Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy.* - 2012. - № 60. - С. 52–70.
31. Solomon I. Relaxation Processes in a System of Two Spins // *Physical Review.* - 1955. - № 99. - С. 559-565.
32. Redfield A. On the Theory of Relaxation Processes // *I.B.M. Journal.* - 1957. - № 1. - С. 19.
33. Чижик В.И. Ядерная магнитная релаксация. Изд-во С.-Петербур. ун-та, 2004. - 388 с.
34. Callaghan P., Legos M. Nuclear spins in the Earth's magnetic field // *Am. J. Phys.* - 1982. - № 50. - С. 709–713.

35. Chizhik V., Kupriyanov P., Mozzhukhin G. NMR in Magnetic Field of the Earth: Pre-Polarization of Nuclei with Alternating Magnetic Field // *Appl. Magn. Reson.* - 2014. - № 45. - С. 641–651.
36. Bullard E., Mason C., Mudie J. Curious behaviour of a proton magnetometer // *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society.* - 1964. - № 60. - С. 287.
37. Бородин П.М., Мельников А.В., Морозов А.А., Чернышёв Ю.С. Ядерный магнитный резонанс в земном поле. ЛГУ, 1967. - 232 с.
38. Appelt S., Häsing F., Kühn H., Sieling U., Blümich B. Analysis of molecular structures by homo- and hetero-nuclear J-coupled NMR in ultra-low field // *Chemical Physics Letters.* - 2007. - № 440. - С. 144.
39. Halse M., Coy A., Dykstra R., Eccles C., Hunter M., Ward R., Callaghan P. A practical and flexible implementation of 3D MRI in the Earth's magnetic field // *Journal of Magnetic Resonance.* - 2006. - № 180. - С. 75–83.
40. Mohorič A., Planinšič G., Kos M., Duh A., Stepišnik J. Magnetic Resonance Imaging System Based on Earth's Magnetic Field // *Instrumentation science and technology.* - 2004. - № 6. - С. 665-667.
41. Mohorič A., Stepišnik J. NMR in the Earth's magnetic field // *Progress in Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy.* - 2009. - № 54. - С. 166-182.
42. Melton B., Pollak V. Instrumentation for the Earth's Field NMR Technique // *Review of Scientific Instruments.* - 1971. - № 42. - С. 769-773.
43. Calagan P., Le Gross M. Nuclear spins in the Earth's magnetic field // *Am. J. Phys.* - 1982. - № 8. - С. 709-713.
44. Sato-Akaba H., Itozaki H. Development of the Earth's Field NMR Spectrometer for Liquid Screening // *Appl. Magn. Reson.* - 2012. - № 43. - С. 579–589.
45. Michal C. A low-cost spectrometer for NMR measurements in the Earth's magnetic field // *Measurement Science and Technology.* - 2010. - № 21. - С. 105902 (9pp).

46. Robinson J., Coy A., Dykstra R., Eccles C., Hunter M., Callaghan P. Two-dimensional NMR spectroscopy in Earth's magnetic field // *Journal of Magnetic Resonance*. - 2006. - № 182. - С. 343–347.
47. Appelt S., Wolfgang F., Häsing F., Sieling U., Blümich B. Analysis of molecular structures by homo- and hetero-nuclear J-coupled NMR in ultra-low field // *Chemical Physics Letters*. - 2007. - № 440. - С. 308–312.
48. Appelt S., Kühn H., Häsing F., Sieling U., Blümich B. Chemical analysis by ultra high-resolution nuclear magnetic resonance in the Earth's magnetic field // *Nature physics*. - 2006. - № 2. - С. 106-109.
49. Shim J., Lee S., Hwang S., Yu K., Kim K. Two-dimensional NMR spectroscopy of ¹³C methanol at less than 5 μT // *Journal of Magnetic Resonance*. - 2014. - № 246. - С. 4–8.
50. Мельников А.В., Морозов А.А., Скрипов Ф.И. Методика свободной ядерной индукции в слабых магнитных полях в применении к некоторым задачам радиоспектроскопии большой разрешающей силы // *Известия АН СССР*. - 1958. - № 22. - С. 1141.
51. Мельников А.В., Морозов А.А., Скрипов Ф.И. Дальнейшие исследования с высокой разрешающей силой, выполненные в магнитном поле Земли: сб. "Парамагнитный резонанс". - Казань. 1960. - 146 с.
52. Brown R., Purcell E. Nuclear Magnetic Resonance in Weak Fields // *Physical Review*. - 1949. - № 75. - С. 164.
53. Brown R. Nuclear Magnetic Resonance in Weak Fields // *Physical Review*. - 1950. - № 78. - С. 530.
54. Halse M., Callaghan P. A dynamic nuclear polarization strategy for multi-dimensional Earth's field NMR spectroscopy // *Journal of Magnetic Resonance*. - 2008. - № 195. - С. 162–168.
55. Halse M., Callaghan P., Feland B., Wasylishen R. Quantitative analysis of Earth's field NMR spectra of strongly-coupled heteronuclear systems // *Journal of Magnetic Resonance*. - 2009. - № 200. - С. 88–94.

56. Liao S., Chen M., Yang H., Lee S., Chen H., Horng H., Yang S. A study of J-coupling spectroscopy using the Earth's field nuclear magnetic resonance inside a laboratory // *Review of Scientific Instruments*. - 2010. - № 81. - C. 104104.
57. Hamans B., Andreychenko A., Heerschap A., Wi-jmenga S., Tessari M. NMR at earth's magnetic field using para hydrogen induce polarization // *Journal of Magnetic Resonance*. - 2011. - № 212. - C. 224–228.
58. Appelt S., Häsing F., Kühn H., Perlo J., Blümich B. Mobile High Resolution Xenon Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy in the Earth's Magnetic Field // *Physical Review Letters*. - 2005. - № 94. - C. 197602.
59. Qiu L., Zhang Y., Krause H., Braginski A., Burghoff M., Trahms L. Nuclear magnetic resonance in the earth's magnetic field using a nitrogen-cooled superconducting quantum interference device // *Applied Physics Letters*. - 2007. - № 91. - C. 072505.
60. Appelt S., Häsing F., Kühn H., Blümich B. Phenomena in J-coupled nuclear magnetic resonance spectroscopy in low magnetic fields // *Physical Review*. - 2007. - № 76. - C. 023420.
61. Katz I., Shtirberg L., Shakour G., Blank A. Earth field NMR with chemical shift spectral resolution: Theory and proof of concept // *Journal of Magnetic Resonance*. - 2012. - № 219. - C. 13-24.
62. Halse M., Callaghan P., Feland B., Wasylshen R. Quantitative analysis of Earth's field NMR spectra of strongly-coupled heteronuclear systems // *Journal of Magnetic Resonance*. - 2009. - № 200. - C. 88–94.
63. Edelstein W., Glover G., Hardy C., Redington R. The intrinsic signal-to-noise ratio in NMR imaging // *Magnetic Resonance in Medicine*. - 1986. - № 3. - C. 604–618.
64. Hinton D., Bryant R. ¹H magnetic cross-relaxation between multiple solvent components and rotationally immobilized protein // *Magnetic Resonance in Medicine*. - 1991. - № 21. - C. 117-126.
65. Rinck P. *Magnetic Resonance in Medicine*. Blackwell Wissenschafts-Verlag Berlin Vienna, 2001. - 245 c.

66. Krylatykh N., Fattakhov Y., Fakhrutdinov A., Anashkin V., Shagalov V., Khabipov R. Detection of explosive precursors using low-field magnetic resonance imaging // *Appl. Magn. Reson.* - 2016. - № 8. - C. 915-924.
67. Zotev V., Matlashov A., Volegov P., Savukov I., Espy M., Mosher J., Gomez J., Kraus R. Microtesla MRI of the human brain combined with MEG // *Journal of Magnetic Resonance.* - 2008. - № 194. - C. 115–120.
68. Callaghan P., Coy A., Dykstra R., Eccles C., Halse M., Hunter M., Mercier O., Robinson J. New Zealand Developments in Earth's Field NMR // *Appl. Magn. Reson.* - 2007. - № 32. - C. 63–74.
69. Lee S., Möle M., Myers W., Kelso N., Trabesinger A., Pines A., Clarke J. SQUID-Detected MRI at 132 // *Magnetic Resonance in Medicine.* - . - № 53. - C. 9-14.
70. Fridjonsson E., Flux L., Johns M. Determination of mean droplet sizes of water-in-oil emulsions using an Earth's field NMR instrument // *Journal of Magnetic Resonance.* - 2012. - № 221. - C. 97–102.
71. Stejskal E., Tanner J. Spin diffusion measurements: Spin echoes in the presence of a time-dependent field gradient // *Journal of Chemical Physics.* - 1965. - № 42. - C. 288-292.
72. Hormann V., Veevaete M., Goedeck R., Fischer H. Characterization of Porous Materials by Magnetic Relaxometry in the Earth's Field // *Appl. Magn. Reson.* - 2012. - № 44. - C. 803-815.
73. Veevaete M., Goedecke R., Hormann V., Fischer H. Earth field NMR of porous systems and soils: experimental approach and results // *Magnetic Resonance Imaging.* - 2007. - № 25. - C. 587.
74. Veevate M. Applications of Earth's field NMR to porous systems and polymer gels. - Bremen, Bremen, 2008. - 144 c.
75. Yadav N. Probing Porous Systems Using Nuclear Magnetic Resonance Diffusometry. - The University of Western Sydney, The University of Western Sydney, 2009. - 164 c.

76. Mercier O., Hunter M., Callaghan P. Brine diffusion in first-year sea ice measured by Earth's field PGSE-NMR // *Cold Regions Science and Technology*. - 2005. - № 42. - С. 96–105.
77. Hunter M., Dykstra R., Lim M., Haskell G., Callaghan P. Using Earth's Field NMR to Study Brine Content in Antarctic Sea Ice: Comparison with Salinity and Temperature Estimates // *Appl. Magn. Reson.* - 2009. - № 36. - С. 1-8.
78. Chizhik V., Kupriyanov P., Mozzhukhin G. On question of possibilities of NMR in weak magnetic fields for detection of illicit liquids // *NATO Science for Peace and Security, Series C*. - 2015. - № . - С. 151-164.
79. Абрагам А. Ядерный магнетизм. М, 1963. - 552 с.
80. Laukien D., Weaver D., Tschopp W. Signal-to-noise ratio: A calculation from first principle applied to NMR in the earth's field // *Concepts in Magnetic Resonance*. - 1994. - № 6. - С. 91-114.
81. Кугушев А. М., Голубева Н. С. Основы радиоэлектроники. М, 1969. - 552 с.
82. Куприянов П.А., Дмитриев К.А., Чижик А.В. О некоторых усовершенствованиях регистрации ядерного магнитного резонанса в земном поле // *Вестник СПбГУ. Сер. 4*. - 2016. - № 1(61). - С. 59-69.
83. Чернышёв Ю.С. Устройство для проведения ядерного магнитного каротажа по способу спинового эха. : №АС №166419, 1963.
84. Скрипов Ф.И. К теории компенсирующих катушек, используемых в ЯМР // *Ядерный магнитный резонанс*. - 1961. - № 3. - С. 109-119.
85. Carr H., Purcell E. Effects of Diffusion on Free Precession in Nuclear Magnetic Resonance Experiments // *Physical Review*. - 1954. - № 94. - С. 630-638.
86. Norris D., Hutchison J. Concomitant magnetic field gradients and their effects on imaging at low magnetic field strengths // *Magn. Reson. Imaging*. - 1990. - № 8. - С. 33-37.
87. Bernstein M., King K., Zhou X *Handbook of MRI Pulse Sequences*. Elsevier, 2004. - 1040 с.

88. Алиевский Б.Л., Орлов В.Л. Расчет параметров магнитных полей осесимметричных катушек. Справочник. М, 1983. - 112 с.
89. Rinck P.A. Magnetic Resonance in Medicine. Blackwell Wissenschafts-Verlag Berlin Vienna, 2001. - 245 с.