

# Анализ формы сигнала рабочего вещества магнитометров ядерного магнитного резонанса

А.И. Вагин, Б.А. Макаров, В.Г. Рыжов

Московский радиотехнический институт РАН, Россия

Возросшие требования к измерению параметров магнитных полей в ряде областей науки и техники, например в накопительных кольцах заряженных частиц, обуславливают проведение детального анализа работы наиболее точных средств измерения магнитной индукции в области средних и сильных полей — магнитометров ядерного магнитного резонанса (ЯМР) [1]. Рабочим веществом датчика этого класса приборов является, как правило, вода или органическая жидкость с добавкой небольшого количества парамагнитного реагента [2].

Эволюция во времени вектора макроскопической ядерной намагниченности для двухкомпонентной системы одноименных ядерных спинов, которой является рабочее вещество, описывается системой обыкновенных дифференциальных уравнений [3]. В работе [4] получено общее решение этой системы. Однако, по ряду причин используют предельные выражения, которые далеко не исчерпывают весь спектр практических случаев и нередко ведут к неверной интерпретации экспериментальных данных [5].

В работе приведены результаты модельного исследования формы релаксационного сигнала, дано решение обратной задачи ЯМР-релаксации, оценена оптимальная концентрация парамагнитных ионов в рабочем веществе датчика ЯМР-магнитометров.

Рассмотрим бинарную систему ядерных спинов, для которой выполняется условие детального равновесия

$$P_a \cdot K_a = P_b \cdot K_b, \quad (1)$$

где  $P_a, P_b$  — нормированные населенности компонент ( $P_a + P_b = 1$ ) и  $K_a, K_b$  — скорости обмена спинов в компонентах “а” и “b”, соответственно. Представим выражения, полученные в [4], в следующем виде:

$$T_a/T'_a = K(A_1 - A_2), \quad (2)$$

$$T_b/T'_b = A_1 + A_2, \quad (3)$$

$$P'_a = 1/2 + [1 - 2VP_a(1 - K) + K]/(VKP_aA_2), \quad (4)$$

где  $K = T_a/T_b$ ,  $V = T_bK_b$ ,  $A_1 = [(1 + K)/K + VP_a]/2$ ,  
 $A_2 = \{[(1 - K)/K + V(1 - 2P_a)/P_a]^2 + 4V^2(1 - P_a)/P_a\}^{1/2}/2$ .

Здесь  $T_a, T_b$  ( $T_a > T_b$ ) — времена поперечной (продольной) релаксации в фазах “а” и “b” в отсутствие обмена ( $K_a = K_b = 0$ );  $T'_a, T'_b$  — наблюдаемые времена релаксации;  $P'_a, P'_b$  — амплитуды компонент сигнала ЯМР.

Таким образом, нормированные величины  $T'_a/T_a, T'_b/T_b$  и  $P'_a = P'_a/(P'_a + P'_b)$  являются функциями отношения времен релаксаций  $R = T_a/T_b$  в компонентах “а” и “b”, относительной скорости обмена  $V = T_bK_b$  и величины населенности  $P_a$  или  $P_b$ . Отношение  $K = T_a/T_b$  назовем коэффициентом релаксации бинарной системы.

Результаты моделирования зависимостей (2) – (4) от изменения этих параметров можно изложить кратко следующим образом.

“Искажения” обменом амплитуды  $P'_a$  увеличиваются с ростом скорости переноса ядерных спинов. Например при  $P_a = 0,3$  и  $10 \lesssim K \lesssim 100$  измеряемая амплитуда  $P'_a$  возрастает от  $\sim 0,4$  до  $\sim 0,9$  при изменении  $V = T_b K_b$  от  $\sim 0,07$  до  $\sim 0,12$ . В области  $V \lesssim 0,01$  имеет место очень медленный обмен ( $K_b, K_a \ll 1/T_a, 1/T_b$ ) и  $P'_a \simeq P_a \simeq 0,3$ . При  $V > 0,12$  выполняется условие быстрого обмена ( $K_b, K_a \gg 1/T_a, 1/T_b$ ), и релаксационная кривая описывается одной экспонентой ( $P'_a \simeq 1,0$ ). Наблюдаемая амплитуда  $P'_a$  “искажена” в меньшей степени для фиксированного значения  $V$  с ростом  $P_a$ .

Изменение процессов обмена наблюдаемого времени релаксации медленной компоненты  $T'_a$  увеличивается с ростом коэффициента релаксации и относительной скорости обмена, а также — с уменьшением населенности  $P_a$ .

“Искажения” наблюдаемого быстрого времени релаксации  $T'_b$  происходят при значительно больших значениях  $V$  по сравнению с аналогичными по величине изменениями параметров  $T'_a$  и  $P'_a$ .

Следовательно, изменение времени релаксации медленной компоненты  $T'_a$  релаксационной кривой определяется вариациями значений трех параметров:  $K, V$  и  $P_a$ . “Искажения” амплитуды  $P'_a$  этой компоненты и времени релаксации быстрой компоненты  $T'_b$  зависят главным образом от изменений двух параметров:  $V$  и  $P_a$ .

Выражения (2) – (4) связывают наблюдаемые параметры сигнала ЯМР с параметрами компонент. При независимом определении одного из параметров возможно решение обратной задачи.

В случае измерения времени релаксации в компоненте “а” ( $T_a$ )

$$K_a = (A^2 - B^2)(B + AC)/(A^2 + B^2 + 2ABC), \quad (5)$$

$$P_a = A^2(1 - C^2)/(A^2 + B^2 + 2ABC), \quad (6)$$

$$1/T_a = 1/T_e - (A^2 + B^2 + 2ABC)/(B + AC), \quad (7)$$

где  $B = 1/T_a - D$ .

При определении времени релаксации в компоненте “б” ( $T_b$ )

$$K_a = A^2(1 - C^2)(A^2 - B^2)/(AC - B)(A^2 + B^2 - 2ABC), \quad (8)$$

$$P_a = (AC - B)^2/(A^2 + B^2 - 2ABC), \quad (9)$$

$$1/T_a = 1/T_b - (A^2 + B^2 - 2ABC)/(AC - B), \quad (10)$$

где  $B = D - 1/T_b$ .

При измерении населенности компоненты “а” ( $P_a$ ) получаем

$$K_a = (1 - P_a)[AC - B(1 - 2P_e)]/P_a, \quad (11)$$

$$1/T_e = D - B, \quad (12)$$

$$1/T_a = D + B - K_a/(1 - P_a), \quad (13)$$

где  $B = A\{C + [P_a(1 - C^2)/(1 - P_a)]^{1/2}\}$ .

Во всех случаях  $A = 1/2(1/T'_b + 1/T'_a)$ ,  $D = 1/2(1/T'_b + 1/T'_a)$ ,  $C = 1 - 2P'_b$ .

С целью проверки полученных выражений проведен модельный эксперимент: в плазму крови ввели парамагнитные ионы марганца  $Mn^{+2}$  в концентрации 3мМ. Мембрана эритроцитов непроницаема для ионов марганца и проницаема для молекул воды, в результате внеклеточная и внутриклеточная вода, различающаяся временами

релаксации протонов, представляет двухкомпонентную систему с обменом. Экспериментально изучена температурная зависимость сигнала ЯМР-релаксации протонов воды. В исследованном диапазоне температур (+3 – 45°С) сигнал ЯМР является суммой двух экспонент. Амплитуда медленной компоненты сигнала ЯМР  $P'_a$  возрастала от 0,38 (+3°С) до 0,92 (+45°С). Расчетная величина содержания внутриклеточной воды, вычисленная согласно выражения (6), составила  $P_a = 0,32$  с погрешностью не более 5% в исследованной температурной области, и совпала с независимым измерением гематокрита.

Модель двухкомпонентной системы применяют для интерпретации экспериментальных результатов при исследовании диамагнитных растворов, химического обмена, смесей низших полимеров, жидкостей в пористых материалах и на поверхности твердых тел, коллоидных растворов, растворов больших молекул в маловязкой жидкости и т. д. [5], в различных биологических системах [6]. Рабочее вещество магнитометров с динамической поляризацией ядер содержит частицы как с ядерным, так и электронным магнитным моментом [2].

Оценим оптимальную концентрацию парамагнитных ионов в рабочем веществе датчика ЯМР-магнитометра постоянных полей. Известно, что сигнал ЯМР-релаксации водных растворов парамагнитных ионов описывается одной экспонентой в силу быстрого обмена молекул воды, находящихся в первой сольватной оболочке комплекса, с невозмущенными молекулами растворителя. В условиях быстрого обмена для разбавленных растворов ( $P_b \ll P_a$ ) наблюдаемая скорость релаксации запишется [5]:

$$1/T = P_a/T_a + P_b/T_b \simeq 1/T_a + P_b/T_b. \quad (14)$$

Требование отсутствия динамических искажений сигнала ЯМР при модуляции магнитным полем частоты  $f$  сводится к выполнению неравенства [7]

$$T \ll 1/f. \quad (15)$$

Для частот модуляции  $f = 50 - 100$  Гц время релаксации должно быть существенно меньше 10–20 мс. Время релаксации протонов чистой воды  $T_a \simeq 3$  с [5]. В случае  $P_b \simeq 0,1$  и  $T \simeq 1$  мс скорость протонной релаксации в области влияния парамагнитного иона не превышает  $\lg(1/T_b) \simeq 4$ . Полученный результат согласуется с экспериментальными данными:  $\lg K_b = 7,6$  — для ионов  $Mn^{2+}$ ;  $\lg K_b = 5,3$  — для ионов  $Fe^{3+}$  и  $\lg K_b = 4,4$  — для ионов  $Ni^{2+}$  [5]. При  $P_b \simeq 0,1$  расчетная концентрация этих ионов составляет 0,1–0,5 М, что близко к рабочим концентрациям ионов  $Ni^{2+}$  (0,1 М) [8], ионов  $Fe^{3+}$  (0,1 и 0,6 М) [9,10], а также ионов  $Mn^{2+}$  (0,5 М) [11]. Причем условие быстрого обмена выполняется для ионов никеля недостаточно строго, в результате форма сигнала ЯМР искажается — сигнал уширяется, появляются “вигли” [8]. Модельное исследование согласно выражения (4) показывает, что при населенности  $P_b \simeq 0,1$  и коэффициенте релаксации  $K \simeq 10000$  сигнал ЯМР трансформируется в однокомпонентный ( $P'_a \simeq 1$ ), если  $V \simeq 10$  и более. Тогда  $\lg K_b = 5 \gg \lg(1/T_b) = 4$  — условие быстрого обмена выполняется. Итак, анализ формы релаксационной кривой свидетельствует о правомерности использования приближения быстрого обмена в разбавленных растворах парамагнитных частиц, и это непосредственно подтверждается экспериментальными данными.

Таким образом, проведенные модельные исследования позволяют судить об изменении формы релаксационной кривой при изменении свойств бинарной системы, динамике движения “рабочей точки” в ходе эксперимента, обоснованности используемых приближений, оценивать оптимальные концентрации парамагнитных частиц в рабочем веществе датчика ЯМР-магнитометров. Решение обратной задачи ЯМР-релаксации позволяет получать с помощью простых вычислительных средств и несложного программного обеспечения точные сведения об изучаемом объекте, оперативно корректировать ход эксперимента, а также эффективно управлять технологическими процессами с помощью приборов ядерного магнитного резонанса.

### Список литературы

- [1] Borer K. The nuclear magnetic resonance system for the CERN muon storage ring. Nuclear Instr. and Meth., 1977, v. 143, №2, p. 203 - 218.
- [2] Афанасьев Ю.В., Студенцов Н.В., Хорев В.Н. и др. Средства измерений параметров магнитного поля. Л.: Энергия, Ленингр. отделение, 1979, 320 с.
- [3] McConnel H.M. Reaction rates by nuclear magnetic resonance. J. Chem. Phys., v.28, №3, 1958, p. 430 - 431.
- [4] Woessner D.E. Nuclear transfer effects in nuclear magnetic resonance pulse experiments. J. Chem. Phys., v.35, №1, 1961, p. 41 - 48.
- [5] Вашман А.А., Пронин И.С. Ядерная магнитная релаксация и ее применение в химической физике. – М.: Наука, 1979, 236 с.
- [6] Conlon T. and Outhred R. Water diffusion permeability of erythrocytes using an NMR technique. BBA, v. 288, 1972, p. 354 - 361.
- [7] Леше А. Ядерная индукция. – М.: ИЛ, 1963, 684 с.
- [8] Borer K. and Fremont G. The nuclear magnetic resonance magnetometer type 9298. - Preprint CERN 77-19, Geneva, 1977, 23 p.
- [9] Ивашкевич С.А. Автоматический широкодиапазонный ядерный магнитометр. - Препринт ОИЯИ 13-80-130 – Дубна, 1980, 13 с.
- [10] Волков Б.А. Стабилизация индукции магнитного поля изохронного циклотрона с регулируемой энергией ионов. – Ускорители ионов низких и средних энергий. Труды Всесоюзного совещания. – Киев, 1982, с. 163-166.
- [11] Беньковски А., Ткаченко С.Н. Магнитометр с дистанционным управлением для измерения однородного магнитного поля. – Препринт ОИЯИ Р13-83-355. – Дубна, 1983, 4 с.