

Особенности измерения неоднородных магнитных полей методом ЯМР

А.И. Вагин, Б.А. Макаров, В.Г. Рыжов
Московский радиотехнический институт РАН, Россия

Метод ядерного магнитного резонанса (ЯМР) применяют для исследования структуры и динамических свойств веществ, а также для прецизионного определения параметров магнитных полей [1–3]. Например, магнитометр типа 9298 в наиболее благоприятных условиях позволяет измерять абсолютные значения магнитной индукции с погрешностью, не превышающей $\pm 1 \cdot 10^{-5}$, относительные значения — $\pm 5 \cdot 10^{-7}$ [4]. Точность измерений обусловлена рядом параметров, которые в свою очередь зависят от величины и однородности исследуемого магнитного поля, скорости его изменения и т. д. [1–3].

Влияние градиента магнитного поля на форму сигнала ядерного магнитного резонанса и требования к характеристикам ЯМР-спектрометров рассмотрены в ряде исследований [1–3, 5]. В данной работе обсуждаются требования к параметрам аппаратуры и рабочего вещества датчика магнитометров ЯМР, функционирующих на основе вынужденной прецессии ядер, при измерении индукции пространственно-неоднородных и быстроизменяющихся магнитных полей.

Как известно [1,2], решение уравнений Блоха, описывающих поведение макроскопической ядерной намагниченности при медленном прохождении через резонанс, дает следующее выражение для сигнала поглощения во вращающейся системе координат:

$$V = -(\gamma B_1 M_o) / (1 + (\omega - \omega_o)^2 T_2^2 + \gamma^2 B_1^2 T_1 T_2) = \\ = -(\pi \gamma B_1 M_o f_{T^2}(\Delta\omega)) / (1 + \gamma^2 B_1^2 T_1 T_2)^{1/2}. \quad (1)$$

Здесь γ — гиромагнитное отношение ядер рабочего вещества; B_o — индукция измеряемого магнитного поля; $M_o = \chi_o B_o$ — статическая ядерная намагниченность; χ_o — статическая ядерная восприимчивость; B_1 — индукция радиочастотного (РЧ) поля в датчике (катушке индуктивности); T_1, T_2 — время продольной и поперечной релаксации рабочего вещества датчика, соответственно. Функция $f_{T^2}(\Delta\omega)$ — нормированная лоренцева функция

$$f_{T^2}(\Delta\omega) = T^2 / (\pi (1 + (\omega - \omega_o)^2 T^2)^2) = T^2 / (\pi (1 + (\Delta\omega)^2 T^2)^2) \quad (2)$$

с полушириной на полувысоте в единицах частоты

$$\Delta\omega_{1/2} = 1/T^2 = (1 + \gamma^2 B_1^2 T_1 T_2)^{1/2} / T_2. \quad (3)$$

При достаточно малых B_1 ($\gamma^2 B_1^2 T_1 T_2 \ll 1$) соотношение (1) описывает лоренцеву кривую $f_{T^2}(\Delta\omega)$ с полушириной на полувысоте, равной

$$\Delta\omega_{1/2} = 1/T_2. \quad (4)$$

Максимальное значение (амплитуда) V_m сигнала поглощения

$$V_m = \gamma B_1 T_2 M_o / (1 + \gamma^2 B_1^2 T_1 T_2) \quad (5)$$

достигается при равенстве частоты ω облучающего радиочастотного поля резонансной частоте ядерных спинов в рабочем веществе датчика

$$\omega_o = \gamma B_o. \quad (6)$$

Функция V_m имеет максимум

$$V_{mm} = (M_o / 2)(T_2 / T_1)^{1/2} \quad (7)$$

$$\text{при } \gamma^2 B_1^2 T_1 T_2 = 1 \text{ или } B_{1\text{опт}} = 1 / (\gamma (T_1 T_2)^{1/2}). \quad (8)$$

Из выражений (1) – (4) следует, что ширина наблюдаемого сигнала поглощения ЯМР пропорциональна амплитуде РЧ-поля. Таким образом, при наличии насыщения резонансная кривая поглощения V сохраняет лоренцеву форму, но становится шире, амплитуда функции V проходит через максимум, определяемый условием (8).

Соотношения, приведенные выше, справедливы для однородного поля. Очевидно, в неоднородном поле различные участки образца вступают в резонанс в различные моменты времени, и суммарный сигнал уширяется, амплитуда его при этом падает. Строгое рассмотрение поведения сигналов ЯМР в неоднородном поле дано в [1].

Если ширина линии полностью определяется неоднородностью поля, то в этом случае зависимости V , V_m и V_{mm} значительно отличаются от выражений (1), (5) и (7) соответственно. Во-первых, при $\gamma^2 B_1^2 T_1 T_2 >> 1$ функция V не зависит от амплитуды РЧ-поля B_1 . Во-вторых, при увеличении B_1 амплитуда V_m асимптотически стремится к максимальному значению V_{mac} . Пусть функция формы линии, определяемая неоднородностью поля, имеет лоренцеву форму с полушириной на полувысоте $1 / T''_2 = \gamma \Delta H$. В этом случае T''_2 можно определить как

$$1 / T''_2 = 1 / T'_2 + 1 / T''_2. \quad (9)$$

Если $1 / T''_2 >> 1 / T_1, 1 / T_2$, то для интервала значений B_1 , для которых выполняются условия $\gamma^2 B_1^2 T_1 T_2 >> 1$ и $1 / T''_2 \approx 1 / T''_2$, амплитуда V_m достигает асимптотического значения [1]

$$V_{m ac} = M_o T''_2 / (T_1 T_2)^{1/2} \ll (M_o / 2)(T''_2 / T_1)^{1/2}. \quad (10)$$

При дальнейшем увеличении B_1 значение V продолжает уменьшаться до нуля [1]. Отметим, что введение в уравнения Блоха обобщенного времени поперечной релаксации T''_2 согласно (9), кроме рассмотренного случая, справедливо для шарообразного образца, а также для цилиндрического образца при условии, что постоянный градиент поля направлен перпендикулярно оси образца [1, 2]. В других случаях имеют место более сложные зависимости [1, 2].

Наиболее сильный сигнал ЯМР получается от протонов воды, однако чистая вода имеет чрезвычайно узкую линию. Например, для обезгаженной воды $T_1 = T_2 = 4$ с при $30^\circ C$ [3]. В этом случае естественная ширина линии $\Delta B_{1/2} = \Delta B = 1 / (\gamma T_2) \approx 1 \cdot 10^{-5}$ Гс. Поэтому в ЯМР к магнитам предъявляют требования высокой однородности и стабильности поля. В настоящее время в результате применения комплекса различных методов в объеме образца получена однородность $\delta B_o \approx 1 \cdot 10^{-10}$ [4]. Необходимо отметить, что в ЯМР-спектроскопии стремятся применять как можно более сильные поля, так как амплитуда сигнала поглощения возрастает с ростом величины поляризующего поля.

В практической магнитометрии неоднородности измеряемых полей значительно больше, поэтому в качестве рабочего вещества датчиков ЯМР-магнитометров применяют водные растворы парамагнитных ионов, которые сокращают времена релаксации протонов воды [1 - 3]. Если при этом истинное время релаксации T_2 образца уменьшится до

значения, меньшего $1 / (\gamma \Delta B)$, то уширение из-за неоднородности поля будет малым возмущением истинной ширины линии, и максимальный сигнал поглощения становится равным $V_{mm} = (M_o / 2)(T_2 / T_1)^{1/2}$, т.е. наблюдается увеличение сигнала до его величины в однородном поле. Этот метод широко используется на практике [1–3]. Тем не менее применение его также ограничено, поскольку погрешность относительного измерения поля ΔB_i определяется выражением

$$\Delta B_i / B_o = \Delta B / (B_o (\sigma - 1)^{1/2}), \quad (11)$$

где B_o — индукция измеряемого поля [5]. Согласно (11) точность измерения тем выше, чем уже линия, однако добавка парамагнитных частиц приводит к уширению сигнала поглощения и, соответственно, к увеличению погрешности измерения.

В работах [9,10] отмечается, что магнитометры ЯМР работоспособны при градиентах поля, не превышающих значений 0,05–0,06 % см⁻¹. Для прибора 9298 эти значения равны 0,03–0,13% см⁻¹ [4]. Однако рациональное построение ЯМР-магнитометров и учет вышеизложенных особенностей позволил значительно раздвинуть границы неоднородностей измеряемых полей. Например, для магнитометра ЯМР постоянных полей [7] при случайной погрешности измерения 0,01% допустимые градиенты измеряемого поля в режиме автоматической настройки на резонанс составляют 0,5% см⁻¹ для $B_o \sim 0,025$ Тл и 1 – 1,5% см⁻¹ для $B_o > 0,1$ Тл. В режиме ручной настройки — 1% см⁻¹ и 2 – 2,5 % см⁻¹, соответственно, при той же точности измерений. Если поле неоднородно по одному из направлений, можно уменьшить размеры образца (датчика) по направлению градиента поля, оставляя их по возможности максимальными по другим направлениям. Применение таких образцов позволило при точности измерений 0,01% достичь допустимых неоднородностей 4 – 5 % см⁻¹ в полях $\sim 1 – 4$ Тл [7, 11]. Метод уменьшения ширины линии в неоднородном поле путем сокращения размеров образца ограничен, поскольку при прочих равных условиях амплитуда сигнала ЯМР и соответственно σ прямо пропорциональны числу резонирующих ядер в датчике.

В работе [12] предложено компенсировать неоднородность измеряемого поля в сечении образца наложением дополнительного поля с противоположным по направлению градиентом, при этом магнитная индукция в центре образца сохраняется неизменной. Дополнительное поле создается специальными квадрупольными катушками. Показано [13], что этим способом можно измерять магнитную индукцию в полях с градиентами до 3500 Гс/см.

В ЯМР-спектроскопии применяют метод усреднения поля в объёме образца путем вращения последнего [5]. Например, при вращении сферического образца диаметром 5 мм с водой со скоростью 10 об / с выше было получено уменьшение ширины линии в 17 раз и увеличение ее интенсивности в 7 раз [14].

Выражение (1) и все вышерассмотренные соотношения справедливы при медленном прохождении через резонансную линию, которое определяется условием адиабатичности

$$dB / dt \ll \gamma B_1^2. \quad (12)$$

Учитывая (8) и полагая $T_1 = T_2$, это неравенство можно переписать следующим образом:

$$dB / dt \ll 1 / (\gamma T_1 T_2) = \gamma (\Delta B)^2. \quad (13)$$

При измерении постоянного поля требование медленного прохождения сводится к тому, чтобы амплитуда (глубина) модуляции была больше ширины линии и частота модуляции ω_m удовлетворяла неравенству

$$T_1, T_2 \ll 1 / \omega_m. \quad (14)$$

Проведем оценки. Пусть измеряемое поле $B = 1$ Тл и его градиент составляет $4 - 5\%$ см $^{-1}$, тогда неоднородность поля на поперечном размере образца, равном 0,01 см [8], равна $\sim 4 - 5$ Гс. Такой ширине линии соответствует время поперечной релаксации $T_2 \sim 10^{-5}$ с, которое можно получить для сильно концентрированных растворов ($\sim 1M$) парамагнитных ионов [1–3]. В этом случае величина скорости изменения магнитного поля согласно (12) не должна превышать $dB / dt \ll 37$ Тл / с. Это — предельный случай. Обычно используют концентрации $\sim (0,1 - 0,5) M$, при этом величина $T_2 \leq 10^{-4}$ с [1 - 4, 7]. Тогда $dB / dt \ll 3,7$ Тл / с, а частота модуляции соответственно $f_m \ll 2$ кГц.

Для наблюдения неискаженной формы кривой поглощения полоса пропускания радиочастотного тракта должна во много раз превышать частоту модуляции. Обычно, допускаются небольшие искажения, и полоса пропускания устанавливается от 40 – 200 Гц до 800 – 2000 Гц [2, 7]. При этих условиях можно обнаружить только интенсивные сигналы.

Дальнейшее повышение чувствительности получают методом дифференциального прохождения: на медленную (по сравнению с T_1) развертку магнитного поля накладывают периодическую модуляцию частоты f_m , амплитуда которой меньше ширины линии. В этом случае спектр сигнала содержит составляющие с частотами, кратными частоте модуляции. Сужением полосы пропускания можно добиться прохождения только одной частоты f_m , что позволяет существенно улучшить отношение с / ш.

Поскольку на низких частотах преобладают шумы вида $1 / f$ выгодно повышать частоту модуляции. Практически из-за увеличения индуктивного сопротивления катушки модуляции и угла сдвига фаз между напряжением и током в этой катушке максимально используемая частота модуляции обычно не превышает 150 - 400 Гц [2].

В ЯМР-спектроскопии полоса пропускания сужается до 0,01 Гц [1–3]. При проведении магнитных измерений выбирать полосу уже 0,5–0,1 Гц нецелесообразно вследствие увеличения времени измерения. Сужение полосы пропускания с 2000–1000 Гц до 0,4 Гц приводит согласно (11) к увеличению точности регистрации магнитного поля в 7 – 5 раз. Формула (11) справедлива при индикации максимума сигнала поглощения (при большой амплитуде модулирующего поля) или при работе СД на четных гармониках частоты модуляции.

Можно показать, что при работе синхронного детектора на первой (основной) гармонике выражение для относительной погрешности при $\sigma >> 4$ имеет вид

$$\Delta B_i / B_o = \Delta B / (4B_o \sigma), \quad (15)$$

т.е. относительная ошибка в отличие от (18) пропорциональна σ^{-1} . В этом режиме работы, при указанном выше сужении полосы пропускания, погрешность измерения уменьшается в 50–25 раз.

Таким образом, применение синхронного детектирования или накопления сигнала с последующим усреднением дает существенное увеличение точности измерений.

Современные ЯМР-магнитометры, функционирующие на основе вынужденной прецессии ядер, измеряют по протонам магнитные поля в диапазоне $\sim 0,025$ –7 Тл, при использовании ядердейтерия и трития до 13 – 14 Тл [4, 7, 8].

Разработаны магнитометры, включающие системы слежения за сигналом ЯМР в изменяющихся магнитных полях. Это позволяет проводить непрерывные измерения магнитной индукции при скоростях до 0,008 Тл / с [10] и 0,033 Тл / с [15].

При измерении быстропеременных магнитных полей, для которых не выполняется условие медленного прохождения (12), происходит трансформация формы сигнала ЯМР. Как и в случае неоднородных полей, сигнал уширяется, его амплитуда падает. Но имеются также и отличия: сигнал становится асимметричным, на спаде появляются биения («вигли»), происходит смещение его максимума. Величина перечисленных эффектов возрастает с ростом скорости изменения поля [2]. Динамические магнитные поля можно

рассматривать как поля, неоднородные во времени. Учет величины динамического смещения максимума сигнала поглощения приводит в отличие от (6) к следующей формуле для определения момента резонанса [6] :

$$\omega_o = \gamma B_o - \Delta\omega_d = \gamma B_o - (\gamma dB_o / dt)^{1/2}, \quad (16)$$

т.е. для проведения абсолютных измерений необходимо определять скорость изменения магнитного поля в момент резонанса, а для относительных — контролировать ее стабильность.

В данном случае уменьшение случайной ошибки путем сужения полосы пропускания приводит к увеличению систематической ошибки, обусловленной запаздыванием сигнала в измерительном тракте, и поэтому выбирается компромиссное решение. В каждом конкретном случае полоса пропускания зависит от скорости изменения поля и точности измерения.

В работах [16, 17] предложен способ нелинейной обработки сигналов магнитного резонанса в быстроизменяющихся магнитных полях на основе цифровых схем. Нелинейные фильтры препятствуют прохождению широкополосных помех (паразитных сигналов малой длительности) независимо от их амплитуды. Данными фильтрами легко управлять с помощью средств вычислительной техники, что позволяет легко оптимизировать их полосу пропускания при измерениях переменных полей.

Отметим, что автоматизация измерительного процесса является принципиально важной задачей, так как в процессе измерения магнитной индукции с помощью ЯМР-магнитометров требуется производить несколько настроек и регулировок. При этом процесс измерения получается длительным, а приборы неудобны в эксплуатации. С целью улучшения их эксплуатационных характеристик за последний период разработаны несколько систем автоматического регулирования [4, 7–10, 15]. Тем не менее рассмотренные магнитометры чаще используют с целью градуировки преобразователей, основанных на иных физических явлениях, и сравнительно редко — в широкодиапазонных измерениях. Это положение отражает тот факт, что перечисленные сервисные системы до настоящего времени не объединены в одном многофункциональном автоматическом магнитометре ЯМР.

Одной из основных задач является создание автоматической системы улучшения однородности магнитного поля в объеме образца с помощью дополнительных компенсирующих катушек или за счет вращения образца, а также внедрения принципа синхронного детектирования с целью повышения точности измерений. При работе в быстропеременных полях определенный прогресс может быть достигнут применением нелинейной обработки сигналов магнитного резонанса. Важное значение имеет разработка комплекса программно-аппаратного обеспечения для управления и обработки данных с помощью средств вычислительной техники.

Список литературы

1. Абрагам А. Ядерный магнетизм. - М.: ИЛ, 1963, 551 с.
2. Леше А. Ядерная индукция. - М.: ИЛ, 1963, 684 с.
3. Эндрю Э. Ядерный магнитный резонанс. - М.: ИЛ, 1957, 299 с.
4. Boerger K. and Fremont G. The nuclear magnetic resonance magnetometer type 9298. - Prepr. CERN 77-19, Geneva, 1977, 23 p.
5. Лундин А.Г., Федин Э.И. ЯМР-спектроскопия. - М.: «Наука», 1986, 224 с.
6. Рубчинский С.М., Зельдович М.П., Курочкин С.С. Об измерении мгновенных значений напряженности изменяющихся магнитных полей. Радиотехника и электроника, 1956, т.1, №7, с. 1001 - 1013.

7. Ивашкевич С.А. Автоматический широкодиапазонный ядерный магнитометр. - Препр. ОИЯИ № 13-80-130, Дубна, 1980, 13 с.
8. Ивашкевич С.А., Лагиш Я. Автоматический ядерный магнитометр с резонансом на протонах до 6 Тл. - Пр. ОИЯИ № Р13-90-400, Дубна, 1990, 6 с.
9. Батяев И.М. Автоматический магнитометр. - ПТЭ, 1978, № 3, с. 160 - 163.
10. Верхотуров В.Н., Заболотских В.И. Автоматический магнитометр ЯМР в стандарте САМАС. - ПТЭ, № 2, 1983, с. 245.
11. Денисов Ю.Н. Универсальный ядерный магнитометр. - ПТЭ, 1958, № 5, с. 67 - 70.
- 12.. Денисов Ю.Н Измерение напряженности и градиента неоднородных магнитных полей ядерными магнитометрами. - ПТЭ, 1960, № 1, с. 82 - 84.
13. Василевская Д.П., Васильев Л.В., Денисов Ю.Н. Ядерный магнитометр для измерения сильно неоднородных магнитных полей. - 1965, № 1, с.174 - 177.
14. Померанцев Н.М. Динамический метод исследования ядерного парамагнетизма. - УФН, 1955, т.LV, вып. 1, с. 3 - 48.
15. Дворников Э.В. Комплексная автоматизация магнитометра ядерного магнитного резонанса. - ПТЭ, 1979, № 2, с. 195 -199.
16. Макаров Б.А., Морозова Л.И., Рыжов В.Г. и др. А.С. № 1647480 - Опубл. в БИ, 1991, № 17, с. 160.
17. Вагин А.И., Макаров Б.А., Рыжов В.Г. Тесламетр динамических полей. - XV Совещание по ускорителям заряженных частиц. Протвино, 1996, т.I, с. 382 - 385.