

Вестник МОСКОВСКОГО УНИВЕРСИТЕТА

№ 2 — 1968

УДК 538.113

Н. М. ИЕВСКАЯ, Р. М. УМАРХОДЖАЕВ, Г. С. БЫСТРОВ

ЯМР РЕЛАКСОМЕТР С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ МЕТОДА БОКОВЫХ ПОЛОС

Описан релаксометр для измерения времен продольной и поперечной релаксации T_1 и T_2 методами адиабатически быстрого прохождения через резонанс. Установка является ЯМР спектрометром, в котором для наблюдения сигналов ЯМР использован метод боковых полос. Время T_1 измеряется по определению расстояния до точки инверсии, время T_2 — путем адиабатически быстрого вхождения в резонанс. Для доказательства возможности применения методов адиабатически быстрого прохождения через резонанс на спектрометре с боковой полосой были проведены контрольные измерения времен T_1 и T_2 , известных из литературы. Релаксометр позволяет измерять времена T_1 и T_2 от 0,1 сек до нескольких десятков секунд.

Среди различных методов измерения времен продольной и поперечной релаксации T_1 и T_2 большое место занимают методы, использующие адиабатически быстрое прохождение через резонанс [1—4].

Распространенность этих методов объясняется тем, что с их помощью удается измерять достаточно большие времена релаксации, что вызывает ряд трудностей при использовании других методов и, в частности, метода спин — эхо [1, 3, 5]. Кроме того, методы адиабатически быстрого прохождения можно использовать при работе на ЯМР спектрометрах, предназначенных для наблюдения стационарных сигналов ЯМР, дополнив их некоторыми радиотехническими схемами.

Условие адиабатически быстрого прохождения через резонанс с учетом соотношения между временами релаксации ($T_2 \ll T_1$) имеет вид [1, 2]

$$\frac{1}{T_2} \ll \frac{1}{H_1} \left| \frac{dH_z}{dt} \right| \ll |\gamma| H_1, \quad (1)$$

где $H_z = H_0 + H(t)$, H_0 — постоянное магнитное поле, H_1 — амплитуда в. ч. магнитного поля частоты $\omega \approx \gamma H_0$, γ — гиромагнитное отношение.

Условия (1) могут быть выполнены при применении достаточно большой скорости прохождения поля H_z через резонансное значение $H_0 = \frac{\omega_0}{\gamma}$ и при достаточно большом значении H_1 .

Однако наложение сильного в. ч. поля создает основную трудность при использовании методов адиабатически быстрого прохождения в ЯМР спектрометрах с мостиковыми схемами или со скрещенными ка-

тушками [5, 6], так как при этом возрастает влияние неустойчивости схем компенсации.

Для устранения влияния неустойчивости компенсирующих схем в созданном нами спектрометре, для наблюдения сигналов ЯМР использован метод боковых полос [3]. Установка позволяет измерять время продольной релаксации T_1 по определению расстояния до точки инверсии и время поперечной релаксации T_2 путем адиабатически быстрого вхождения в резонанс с последующей остановкой.

§ 1. Принцип метода боковых полос

Известно [3, 4], что если постоянное магнитное поле H_z дополнительно модулируется полем, частота которого $\rho \gg \frac{1}{T_2}$, то возникает серия боковых резонансных сигналов в полях

$$H_z = \frac{\omega_0 \pm n\rho}{\gamma}, \quad (2)$$

где $n = 0, 1, 2, 3, \dots$

При этом каждый из сигналов содержит спектр частот $\omega \pm n\rho$.

Использование боковых сигналов позволяет отказаться от применения схем компенсации, что резко повышает стабильность нулевой линии наблюдаемых сигналов.

Решение уравнений Блоха для случая адиабатически быстрого прохождения при наличии дополнительной н.ч. модуляции в настоящий момент не найдено. В случае медленного прохождения форма сигналов ЯМР, как показано в [3, 8], подобна обычным сигналам поглощения (v) и дисперсии (u). Опираясь на адиабатическую теорему [1], можно показать, что средний угол конуса прецессии в поле $H_{эф}$ и в случае наложения модуляции при условии $\gamma H_1 \ll \rho \ll \omega_0$ сохраняется. В этом случае можно предположить, что и при адиабатически быстром прохождении сигналы ЯМР, возникающие при дополнительной модуляции, будут аналогичны по форме сигналам, наблюдаемым без модуляции. Тогда для определения времен релаксации и при приеме боковых сигналов можно использовать методы адиабатически быстрого прохождения.

Справедливость принятого допущения, как показано в § 3 и 4, подтверждается нашими контрольными измерениями времен релаксации на установке с использованием схем компенсации и на установке с применением метода боковых полос, а также путем сравнения измеренных времен релаксации с данными из литературы.

§ 2. Описание экспериментальной установки

Для наблюдения сигналов ЯМР от ядер водорода (H^1) и фтора (F^{19}) и измерения времен релаксации был создан спектрометр. На рис. 1 дана блок-схема установки.

Постоянное магнитное поле (3850 гс) создается постоянным магнитом. Однородность поля в объеме образца $\sim 10^{-5}$.

Для создания в. ч. магнитного поля частоты $\omega \approx \omega_0$ используется генератор ГСС-6: при работе с протонами $\frac{\omega_{H^1}}{2\pi} = 16,4$ мГц, при работе с ядрами фтора — $\frac{\omega_{F^{19}}}{2\pi} = 15,4$ мГц. Амплитуда в. ч. магнитного поля H_1 для создания условий адиабатически быстрого прохождения регулируется от 10^{-4} гс до 1 гс.

Катушка, содержащая образец, имеет параметры: длина 7 мм, внутренний диаметр 4,5 мм, 10 витков, индуктивность 1,5 мкГн. Резонансная частота контура, содержащего катушку с образцом в зависимости от типа ядер (H^1 или F^{19}), изменяется подключением конденсатора. Добротность контура ~ 100 .

Н. ч. модуляция постоянного магнитного поля на частоте p ($\frac{p}{2\pi} = 9$ кГц) осуществляется от звукового генератора ЗГ-12М с помощью специальных катушек, расположенных на датчике с образцом.

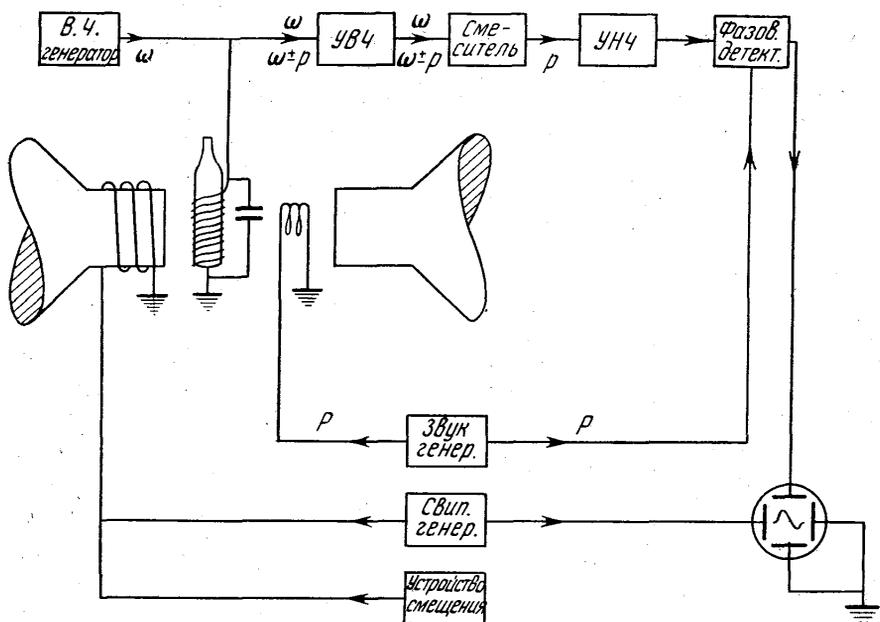


Рис. 1

ЯМР сигналы, принимаемые на частоте $\omega \pm p$ и в. ч. напряжения от генератора частоты ω усиливаются и поступают на смеситель, где выделяется разностная частота p . Затем после усиления по частоте p сигналы поступают на фазовый детектор, где с помощью соответствующего опорного напряжения выделяются компоненты сигнала: дисперсия (u) или поглощение (v). Для индикации сигналов ЯМР используется осциллограф ЭНО-1. ЯМР сигналы наблюдаются в полях H_2 , равных $\frac{\omega_0}{\gamma}$ и $\frac{\omega_0 \pm p}{\gamma}$.

Индексы модуляции $\beta = \frac{H_p}{p}$ выбираются соответственно равными $\beta \sim 1,8$ и $\beta \sim 2$. В поле $\frac{\omega_0 \pm p}{\gamma}$ можно работать с индексом $\beta \sim 0,1$ и менее, однако при этом необходимо соответственно увеличивать поле H_1 для удовлетворения условия адиабатически быстрого прохождения.

Сви́пирование постоянного магнитного поля при прохождении через резонанс производится с помощью специальных катушек, запитываемых напряжением треугольной формы от генератора НГПК-2.

В установке предусмотрено устройство смещения поля, необходимое для установления точного резонансного значения магнитного поля,

А. ... осуществления скачка магнитного поля при измерении поперечной релаксации T_2 .

... предотвращения температурного дрейфа величины постоянно- магнитного поля (температурный коэффициент $\sim 0,04$ гс/град) маг- термостатирован. Термостат состоит из кожуха, нагревателя и вен- илятора. В качестве температурного датчика использован контактный термометр КТ. Температура в термостате поддерживается 23°C с точ- ностью до десятых долей градуса.

Наличие термостата обеспечивает измерение времен релаксации при фиксированной температуре.

§ 3. Измерение времени поперечной релаксации T_2

Измерение времени поперечной релаксации T_2 производится мето- дом адиабатически быстрого вхождения в центр резонансной линии с последующей остановкой на резонансе [1, 3].

Метод основан на следующем: на образец вещества действует силь- ное в. ч. поле H_1 , т. е.

$$|\gamma|H_1 \gg \frac{1}{T_1}, \quad |\gamma|H_1 \gg \frac{1}{T_2}. \quad (3)$$

Если в системе координат, вращающейся с частотой в. ч. поля H_1 , рав- новесную намагниченность каким-то способом ориентировать вдоль эффективного поля $H_{\text{эф}}$ (при резонансе $H_{\text{эф}}=H_1$), то нестационарное решение уравнения Блоха для компонента u имеет вид

$$u = M_0 e^{-\frac{t}{T_2}}. \quad (4)$$

Таким образом, можно измерить время поперечной релаксации T_2 по затуханию сигнала дисперсии u .

Одним из способов ориентировки намагниченности M_0 вдоль поля $H_{\text{эф}}$ является адиабатически быстрое вхождение в центр резонансной линии с последующей остановкой на резонансе. Основная сложность метода состоит в том, чтобы остановить прохождение точно в резонан- се, иначе меняется стационарное значение $u_{\text{ст}}$, что приводит к ошибке в определении T_2 .

Достоинством метода является возможность измерять большие вре- мена T_2 в магнитном поле, неоднородность которого не позволяет опре- делить T_2 по ширине линии, так как вектор намагниченности направ- лен по полю H_1 , можно пренебречь влиянием неоднородности, если $H_1 \gg \Delta H_0$.

При эксперименте для измерения T_2 производится следующее: установка настраивается на детектирование сигнала дисперсии u . Устанавливается резонансное значение магнитного поля H_0 , свипиро- вание выключается. Затем на катушки, осуществляющие изменение магнитного поля, подается ступенька напряжения. Величина «скачка» поля $\Delta H_{\text{ск}}$ выбирается из условия

$$H_1 < \Delta H_{\text{ск}} < \frac{\rho}{\gamma}. \quad (5)$$

Если при скачкообразном изменении поля нулевая линия на осцил- лографе не смещается, то магнитное поле H_0 точно соответствует резо- нансному значению. По истечении времени (3—5) T_1 (необходимого для

установления равновесного состояния в системе ядерных спинов) напряжение скачком снимается. При этом возникает максимальная амплитуда сигнала u , которая уменьшается с постоянной времени T_2 . Для измерения T_2 нужно засечь время, за которое амплитуда сигнала уменьшается в e раз. На рис. 2 дана осциллограмма спада амплитуды сигнала u для протонов воды.

Для проверки возможности использования метода адиабатически быстрого вхождения с последующей остановкой на спектрометре с боковой полосой были измерены времена релаксации T_2 ряда соединений с уже известными из литературы значениями T_2 . Исследуемые соединения предварительно очищались от растворенного кислорода. Результаты приведены в табл. 1.

Таблица 1

Соединение	$T_{2\text{измер.}}$ сек	$T_{2\text{лит.}}$ сек	Литературные данные	$T_{2\text{ср.}}$ сек
				$\frac{T_2 - T_{2\text{ср.}}}{T_{2\text{ср.}}}$, %
Вода	3,2	2,7 (0,5; 20°)	9	2,8
		2,7 (0,7; 25°)	10	14%
		3,0 (15; 20°)	11	
		3,1 (1650; 23°)	12	
		2,65 (6500; 24°)	13	
Бензол	18	16 (0,5; 20°)	9	16,3
		11 (15; 20°)	11	10%
		18,5 (6500; 24°)	13	
		19,6 ± 1,5 (—; —)	14	
Циклогексан	5,8	5,5 (1650; 23°)	15	5,5
				5%
Этанол	2,6	2,3 (0,7; 25°)	10	2,8
		2,9 (15; 20°)	11	7%
		3,1 (1650; 22°)	12,15	
Метанол	4,0	2,5 (0,7; 25°)	10	4,9
		5,8 (15; 20°)	11	18%
		6,5 (1650; 22°)	12,15	

В скобках указаны поле и температура.

Как показывает табл. 1, значения T_2 , измеренные разными авторами, сильно отличаются между собой. Различие в величине T_2 обусловлено разной степенью обезгаживания исследованных соединений, различной химической чистотой, а также разными значениями магнитного поля и температуры. В таблице вычислены значения $T_{2\text{ср}}$, усредненные из различных измерений, а также отклонение наших измерений T_2 от $T_{2\text{ср}}$. Значения T_2 совпадают от $T_{2\text{ср}}$ с точностью до 20%, что можно рассматривать как подтверждение возможности использовать метод адиабатически быстрого прохождения на спектрометре, работающем по методу боковых полос. Было проверено влияние индекса модуляции β на измерение T_2 . При изменении β в 15 раз значение T_2 сохраняется с точностью до 10%.

Созданная установка позволяет измерять времена T_2 от значений $\sim 0,1$ сек, что определяется постоянной времени всего радиотехнического тракта. Верхний предел измерений определяется постоянством величины поля H_0 . Экспериментальная проверка метода на контрольных образцах дала повторение измеренных значений T_2 с точностью до 5%.

§ 4. Измерение времени продольной релаксации T_1

Измерение времени продольной релаксации T_1 производится по определению расстояния до точки инверсии при адиабатически быстром прохождении через резонанс. Суть метода состоит в следующем: постоянное магнитное поле модулируется с частотой ω_m

$$\omega_m \ll |\gamma| H_1, \quad H_m \gg H_1, \quad (6)$$

при этом резонансные условия наступают дважды за период модуляции. На образец вещества действует сильное в.ч. поле H_1 так, что выполняется условие (1).

Если

$$\Delta t \ll T_1; \quad T_1 < T_m, \quad (7)$$

где Δt — время прохождения через резонанс, T_m — период модуляции.

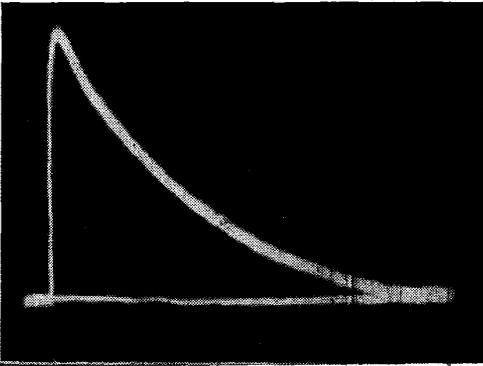


Рис. 2

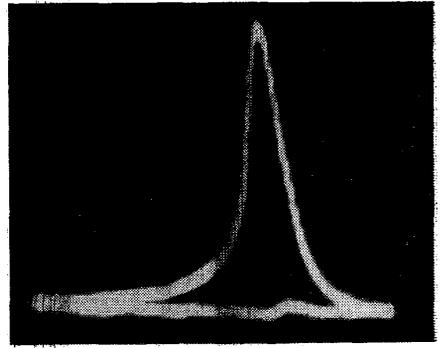


Рис. 3

Весь процесс модуляции условно разбивается на области резонанса и свободной релаксации, которые чередуются и каждая за период модуляции появляется дважды.

При эксперименте на экране осциллографа, развертка которого производится от того же источника, что и модуляция магнитного поля, наблюдаются два сигнала один под другим. Амплитуда и знак сигналов зависят от расстояния по времени между ними τ . Интервал τ может быть установлен таким, что второй сигнал при обратном ходе развертки будет отсутствовать. Это соответствует моменту времени, называемому точкой инверсии, когда вектор намагниченности при своей релаксации к M_0 проходит через нуль.

Если происходит полное опрокидывание вектора намагниченности \vec{M} , то расстояние до точки инверсии τ_0 определяется как [2—4]

$$\frac{\tau_0}{T_m} = \frac{T_1}{T_m} \ln \left[\frac{2}{1 + e^{-\frac{T_m}{T_1}}} \right]. \quad (8)$$

График зависимости $\frac{T_1}{T_m}$ от $\frac{\tau_0}{T_m}$ дан в [3].

Осциллограмма сигналов дисперсии, соответствующая моменту инверсии, дана на рис. 3. Измеряя расстояние от края осциллограммы до максимума сигнала и величину развертки и беря их отношение, находим $\frac{\tau_0}{T_m}$.

а затем, зная период модуляции T_m , определяем T_1 . Для быстрого определения T_1 удобно, подбирая частоту модуляции $f_m = \frac{1}{T_m}$, установить $\frac{\tau_0}{T_m} = 0,283$, тогда, как следует из (8), $T_1 = 0,5 T_m = 0,5 \frac{1}{f_m}$.

Известно [4, 16], что важным моментом при определении T_1 по точке инверсии является выбор величины в.ч. поля H_1 . Если при эксперименте созданы условия, при которых расстояние до точки инверсии практически не меняется, то можно считать, что условия адиабатически быстрого прохождения (1) выполнены.

Для проверки влияния поля H_1 и положения точки инверсии на измерение T_1 на спектрометре с использованием боковых полос было измерено время T_1 для одного и того же образца ($\sim 10^{-3}M$ водный раствор $NiSO_4$). Данные приведены в табл. 2.

Таблица 2

H_1 , усл. ед.	$\frac{\tau_0}{T_m}$	f_m , гц	T_1 , сек
25	0,20	0,20	1,6
25	0,29	0,37	1,4
25	0,35	0,50	1,5
30	0,20	0,21	1,5
30	0,25	0,29	1,5
30	0,35	0,53	1,5
35	0,21	0,20	1,6
35	0,27	0,33	1,4
35	0,30	0,35	1,6

Таблица 3

T_1 , сек	$T_{1\text{расч}}$, сек
1,27	1,20
1,23	1,15
1,14	1,10
1,10	1,05
1,05	1,00
1,00	0,95
0,96	0,90
0,88	0,85
0,79	0,80
0,68	0,75
0,68	0,70
0,59	0,65

Из таблицы 2 видно, что значения T_1 отклоняются от $T_{1\text{ср}} = 1,51$ сек не более, чем на 7%, следовательно, если созданы условия адиабатически быстрого прохождения, то выбор H_1 и $\frac{\tau_0}{T_m}$ не является критичным.

Для проверки точности измерения величины T_1 на созданном релаксометре для того же образца было измерено время $T_2 = 1,3$ сек. По данным работы [17], для водных растворов $NiSO_4$ $\frac{T_1}{T_2} = 1,1$, следовательно, вычисленное значение $T_{1\text{выч}} = 1,43$ сек. Это значение совпадает с $T_{1\text{ср}} = 1,51$ сек с точностью до 5%.

Для проверки методики были также измерены времена T_1 для ряда водных растворов $CuSO_4$.

Значения измеренных времен T_1 и $T_{1\text{расч}}$, рассчитанных для тех же концентраций по данным из литературы [6], приведены в табл. 3.

Сравнение T_1 и $T_{1\text{расч}}$ в табл. 3 дает совпадение с точностью до 10%.

Исследование влияния индекса модуляции β на измерение T_1 показало, что изменение β в 15 раз не изменяет положения точки инверсии с точностью до 10%, следовательно, β не влияет на измерение T_1 в пределах этой точности.

Были проведены также измерения T_1 по точке инверсии на спектрометре, работающем на боковой полосе и на том же спектрометре

при работе на основной частоте с использованием мостиковой схемы. Измерения T_1 также совпали в пределах 10%.

Таким образом, можно считать доказанной возможность применения метода боковых полос для измерения T_1 по точке инверсии. Созданная установка позволяет измерять времена T_1 в пределах от 0,1 сек до нескольких десятков сек.

ЛИТЕРАТУРА

1. Абрагам А. Ядерный магнетизм. М., ИЛ, 1963.
2. Гвоздовер С. Д., Магазаник А. А. ЖЭТФ, 20, 705, 1950.
3. Андерсон В. ЯМР и ЭПР-спектроскопия. М., «Мир», 1964.
4. Гвоздовер С. Д., Иевская Н. М. ЖЭТФ, 29, 5, 637, 1955.
5. Леше А. Ядерная индукция. М., ИЛ, 1963.
6. Эндрю Э. Ядерный магнитный резонанс. М., ИЛ, 1957.
7. Владимирский К. В., Лабзов Б. А. «Приборы и техника эксперимента», № 4, 1961.
8. Владимирский К. В. ЖЭТФ, 33, 529, 1957.
9. Hochstrasser G. Helv. Phys. Acta., 34, 189, 1960.
10. Powles J. G., Cutler D. Nature, Lond., 184, 1123, 1959.
11. Haupt J., Müller W. Zeit. Naturforsch., 17a, Nr. 5, 405, 1962.
12. Bonera G., Chiodi L., Lanzi G., Rigamondi A. Nuovo Cim., 17, 198, 1960.
13. Solomon I. J. Phys. Rad., 20, 768, 1959.
14. Solomon I. Phys. Rev. Lett., 2, 301, 1959.
15. Giulotto L. Hochfrequenzspektroskopie, Akad. Verlag, Berlin, 1961.
16. Иевская Н. М. «Изв. АН СССР», сер. физич., 20, 1226, 1955.
17. Pfeifer H. Hochfrequenzspektroskopie Akad. Verlag, Berlin, 1961.

Поступила в редакцию
10. 12 1966 г.

Кафедра
общей физики
для химфака