

ФИЗИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ В ЭЛЕКТРОННЫХ ПРИБОРАХ

УДК 53.083

ОСОБЕННОСТИ РЕШЕНИЯ ФЕНОМЕНОЛОГИЧЕСКИХ УРАВНЕНИЙ БЛОХА ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ВРЕМЕНИ ПРОДОЛЬНОЙ РЕЛАКСАЦИИ T_1 В ПОТОКЕ ЖИДКОСТИ

© 2024 г. В. В. Давыдов^{а,*}, А. А. Гольдберг^а, В. И. Дудкин^б, Р. В. Давыдов^{а, б, с}

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

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

^сАлферовский университет,
ул. Хлопина, 8, корп. 3, Санкт-Петербург, 194021 Российская Федерация

*E-mail: Davydov_vadim66@mail.ru

Поступила в редакцию 25.10.2023 г.

После доработки 17.11.2023 г.

Принята к публикации 10.01.2024 г.

Рассмотрены особенности определения времен продольной T_1 и поперечной T_2 релаксации в конструкциях ЯМР-релаксометров с проточной и стационарной жидкой средой. Доказано, что полученное соотношение из уравнений Блоха с использованием приближений для определения T_1 по результатам двух измерений амплитуд сигнала ЯМР или резонансных частот имеет ряд ограничений по применению для контроля состояния текущей среды. Проведено исследование соотношения между частотами модуляции магнитного поля для определения T_1 и доказано, что для ряда соотношений между ними невозможно при измерениях определить значение T_1 . Полученные результаты позволяют исключить ошибку при определении состояния среды (соответствует стандарту (отсутствие в ней примесей) или нет) с использованием измеренных значений времен релаксации.

Ключевые слова: ядерно-магнитный резонанс, жидкость, конденсированная среда, модуляционная методика, сигнал ЯМР, ядерно-магнитный расходомер-релаксометр, уравнения Блоха, времена релаксации T_1 и T_2 , частота модуляции, погрешность измерения

DOI: 10.31857/S0033849424100122, EDN: HPQLAU

ВВЕДЕНИЕ

Метод ядерного магнитного резонанса (ЯМР) в современном мире является одним из основных способов исследования жидких сред, так как его применение не вносит необратимых изменений в химический состав и физическую структуру пробы любой среды, что особенно важно при работе с биологическими соединениями, медицинскими суспензиями, смесями из химически нестойких соединений и пр. [1–4]. Для реализации исследований с использованием ЯМР на промышленных и лабораторных приборах используются различные методы и методики регистрации сигнала [2, 3, 5, 6–10]. В большинстве проводимых ЯМР-исследований регистрируется спектр [3, 4, 6, 11–13]. Для этого используются конструкции спектрометров с различной индукцией постоянного магнитного поля. Наиболее востребованными являются

настольные ЯМР-спектрометры с частотой регистрации сигнала ЯМР от 80 МГц до спектрометров высокого разрешения с частотой 1.8 ГГц и выше. В ряде случаев регистрация спектра ЯМР при исследовании конденсированных сред затруднена, особенно в текущей жидкости или при проведении экспресс-контроля в слабых полях. В данной ситуации задачи по исследованию жидких сред, а также определению их состояния решаются на основе измерений продольного T_1 и поперечного T_2 времени релаксации [14–19].

При измерении значений T_1 и T_2 в жидких средах, которые находятся в стационарном состоянии, наибольшее предпочтение отдается импульсным методам [7, 8, 10–13, 20, 21]. Исключение составляют измерения T_1 и T_2 в слабых магнитных полях [22, 23]. При исследовании потоков жидких сред, особенно когда их скорость может изменяться на порядок и больше, импульсные методы

использовать сложно. Поэтому особое место среди методов регистрации сигнала ЯМР занимает модуляционная методика [9, 14–17, 22, 23], которая позволяет регистрировать сигнал ЯМР как в слабом поле, так и от потока жидкости в большом диапазоне изменения его расхода q .

При использовании модуляционной методики сигнал ЯМР регистрируется в форме непериодических затухающих колебаний (биений или, иначе говоря, вигглей — wiggles). В текущей жидкости и слабых полях времена релаксации T_1 и T_2 измеряются с использованием сигналов ЯМР, которые в основном регистрируются на резонансной частоте протонов (^1H). Это связано с тем, что протоны обладают наибольшей чувствительностью к методу ЯМР [2–8, 11–14, 22–26] и содержатся в 99.8% жидких средах и их смесях [18–27]. В редких случаях осуществляется отстройка частоты регистрации сигнала ЯМР на резонансные частоты других ядер (например, лития, фтора, фосфора, бора и пр.). По результатам этой отстройки формируется спектр, с помощью которого можно определить наличие этих ядер в исследуемой среде и их относительные концентрации. В этих случаях концентрация данных ядер в среде и индукция магнитного поля должны обеспечивать при регистрации определенное отношение сигнал/шум (С/Ш). Для стационарных сред в слабых полях $\text{С/Ш} > 1.3$, для текущих сред — $\text{С/Ш} > 2.5$. С учетом таких требований по С/Ш отстройка на резонансные частоты других ядер от резонансной частоты протонов осуществляется в основном в кислотах, щелочах, а также, где точно известно присутствие этих ядер в исследуемой среде, например фтора в зубной пасте. Расход жидкой среды измеряют только с использованием сигналов, регистрируемых на резонансной частоте протонов [5, 8–11, 15, 18, 19].

Одной из проблем, которая возникает при контроле состояния конденсированной среды с использованием сигнала ЯМР, регистрируемого с применением модуляционной методики, является отсутствие универсального метода измерения T_1 в основном для текущей жидкости (в стационарной среде ряд проблем можно решить, используя накопление сигнала ЯМР). Используемые соотношения не позволяют в ряде случаев определить время релаксации T_1 при наличии регистрируемого сигнала ЯМР, например, при определенном соотношении между частотами модуляции f_m магнитного поля H_0 . При других соотношениях между значениями f_m значения T_1 для конденсированных сред с использованием этих же соотношений успешно определяются, так как измеренные значения T_1 совпадают с результатами измерений T_1 на промышленном ЯМР-релаксметре Minispec mq 60M, что подтверждает достоверность проводимых измерений. Наличие отмеченного нами феномена

существенно ограничивает возможности применения ЯМР-расходомеров-релаксметров для проведения исследований потоков жидких сред и решения ряда технических задач.

Цель данной работы — подробное исследование причин возникновения данного феномена и поиск путей его решения при реализации различных исследований текущих сред и контроле параметров потоков.

1. МОДУЛЯЦИОННАЯ МЕТОДИКА ДЛЯ РЕГИСТРАЦИИ СИГНАЛОВ ЯМР ОТ ТЕКУЩЕЙ И СТАЦИОНАРНОЙ ЖИДКИХ СРЕД

В теории ЯМР движения компонент вектора намагниченности при регистрации сигнала с использованием различных методов и методик описывается феноменологическими уравнениями Блоха [27–29]. Для описания сигналов поглощения $v(t)$ и дисперсии $u(t)$, что особенно актуально при использовании модуляционной методики для регистрации сигнала ЯМР, осуществляется переход во вращательную систему координат по методу Вагнесса [27, 29]. Необходимо также отметить, что особенностью использования модуляционной методики в отличие от других методов является то, что сигнал ЯМР регистрируется на резонансной частоте протонов или других ядер. В этом случае значение отстройки частоты регистрации сигнала ЯМР от частоты резонанса $\Delta\omega$ в уравнениях Блоха равно нулю. С учетом этой особенности система уравнений Блоха во вращательной системе координат принимает следующий вид:

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

где ω_m — частота модуляции поля H_0 ; H_m — амплитуда поля модуляции H_0 ; H_1 — амплитуда радиочастотного поля, которое формируется в катушке регистрации сигнала ЯМР (частота данного при регистрации сигнала ЯМР совпадает с частотой $\omega_0 = \gamma H_0$), χ_0 — статическая магнитная восприимчивость, t — текущее время.

На рис. 1 и 2 представлены структурные схемы лабораторных макетов ЯМР-релаксметра (конденсированная среда находится в стационарном состоянии, регистрация сигнала осуществляется в слабом поле с индукцией $B_0 < 100$ мТл) и ЯМР-расходомера-релаксметра. На схемах обозначены магнитные поля и их направления при

регистрации сигнала ЯМР с использованием модуляционной методики [1, 9, 17, 22, 23].

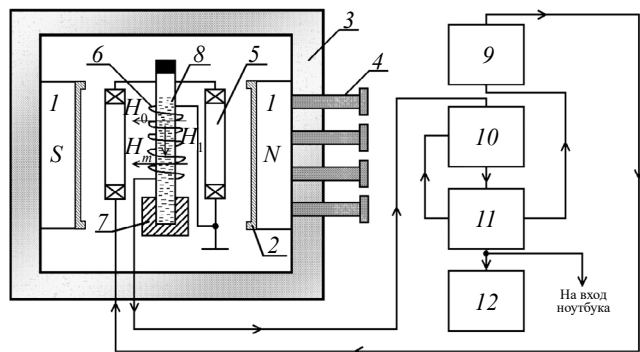


Рис. 1. Структурная схема малогабаритного мобильного ЯМР-релаксметра: 1 – постоянный магнит, 2 – специальные шимы, 3 – нейтраль для размещения и корректировки положения магнитов, 4 – регулировочные винты, 5 – катушка модуляции, 6 – катушка регистрации сигнала ЯМР, 7 – «танк» для контейнера с исследуемой средой, 8 – емкость с исследуемой средой, 9 – генератор модуляции магнитного поля, 10 – схема регистрации, включающая генератор слабых колебаний, 11 – блок обработки и управления, 12 – устройство индикации.

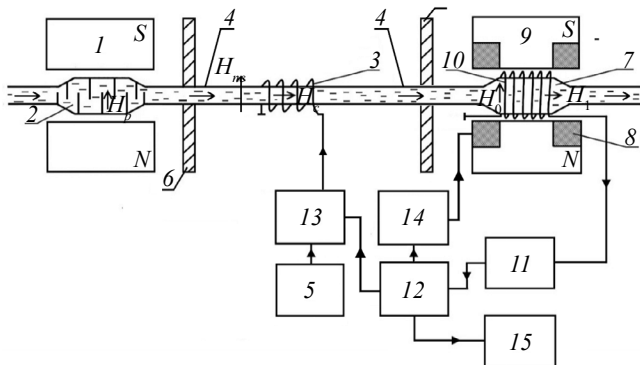


Рис. 2. Структурная схема ЯМР-расходомера-релаксметра: 1 – магнит-поляризатор; 2 – объем-поляризатор; 3 – катушка нутации; 4 – соединительный участок трубопровода; 5 – радиочастотный генератор; 6 – магнитный экран; 7 – сосуд-поляризатор; 8 – катушки модуляции поля H_0 ; 9 – электромагнит; 10 – катушка регистрации сигнала ЯМР; 11 – устройство регистрации сигнала ЯМР; 12 – устройство обработки и управления; 13 – электронный ключ; 14 – низкочастотный генератор; 15 – устройство индикации.

Сравнение двух конструкций систем регистрации сигнала ЯМР (см. рис. 1 и 2) показывает сходство в конструкциях их магнитных систем, совпадение по направлению применяемых магнитных полей, а также идентичное расположение относительно магнитных полей катушек регистрации сигнала ЯМР (см. 6 на рис. 1 и 10 на рис. 2) с конденсированной средой и пр. Сигналы ЯМР от

конденсированной среды (в двух состояниях) регистрируются в форме неперiodических затухающих колебаний (рис. 3 и 4).

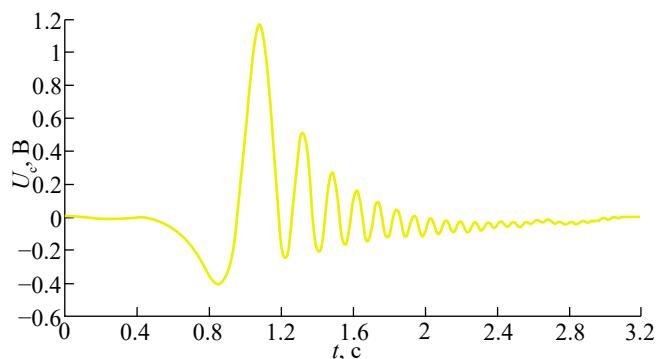


Рис. 3. Сигнал ЯМР от водопроводной воды при температуре $T = 289.4$ K, регистрируемый в малогабаритном ЯМР-релаксметре.

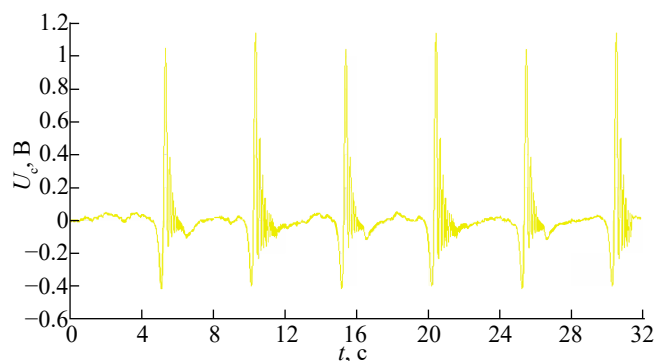


Рис. 4. Сигнал ЯМР от текущей жидкой среды (водный раствор $H_2O + H_3BO_3$) с нитрид-плутониевым наполнителем при температуре $T = 333.1$ K.

Отличия в регистрации сигналов ЯМР для двух состояний среды состоят в том, что сегмент намагниченной текущей жидкости, от которого происходит регистрация сигнала ЯМР, находится в катушке регистрации 10 (см. рис. 2) определенное время t_p . При этом должно выполняться соотношение $t_p > 1/f_m$. Для увеличения t_p трубопровод в зоне катушки регистрации 10 расширяют в 2...2.5 раза (сосуд-анализатор 7). Это приводит к тому, что значение H_0 уменьшается, компенсировать это уменьшение можно только увеличением размера магнитной системы (увеличить размер полюсов магнита и пр.). Это приведет к увеличению веса всей измерительной конструкции прибора. Поэтому размеры магнитных систем в проточных ЯМР-расходомерах-релаксметрах намного больше, чем в стационарных ЯМР-релаксметрах. Необходимо отметить, что значение t_p зависит от

расхода текущей конденсированной среды q и изменяется в пределах двух порядков (условия эксплуатации расходомеров различных типов [15, 19, 24]). Поэтому преобразование Фурье для решения системы (1) применить крайне сложно.

Измерения времен релаксации T_1 и T_2 в этих устройствах реализовано следующим образом. Время T_2 определяется по спаду огибающей, построенной по вершинам пиков зарегистрированного сигнала ЯМР (см. рис. 3). Число пиков и характер изменения амплитуды определяются однородностью магнитного поля в зоне размещения катушки регистрации (см. 6 на рис. 1 или 10 на рис. 2).

Проблемы возникают при измерении времени продольной релаксации T_1 . Классический вариант измерения T_1 с использованием частотных измерений метода Джулотто [27, 30] в конструкции малогабаритного ЯМР-релаксометра и проточного ЯМР-расходомера-релаксометра реализовать сложно. В слабом магнитном поле H_0 (см. рис. 1) резонансные частоты при изменении частоты модуляции магнитного поля H_0 отличаются друг от друга на доли герца. Регистрация этих частот требует высокой точности настройки резонанса, которая может быть достигнута только в лабораторных условиях измерений. В случае использования прибора в полевых условиях реализовать такой режим измерения крайне сложно. Кроме того, формула для определения T_1 в методе Джулотто [30] была получена из уравнений Блоха без учета особенностей регистрации сигнала ЯМР в слабом магнитном поле с использованием модуляционной методики [1]. Также при ее выводе не учитывались особенности регистрации сигнала ЯМР в текущей жидкости, которые связаны с временем нахождения жидкости в катушке регистрации t_p и частотой модуляции f_m , поэтому была выведена следующая формула:

$$M = M_0 [1 - (1 - \exp(-\tau / T_1)) / (1 + \exp(-\tau / T_1))], \quad (2)$$

где M_0 — намагниченность исследуемой среды до воздействия поля модуляции, M — намагниченность исследуемой среды, при которой регистрируется сигнал ЯМР.

Соотношение (2) было получено из (1) с учетом фактора термического равновесия для различных частот модуляции поля H_0 , когда величина намагниченности после внешнего воздействия не успевает восстановиться, для случая равенства двух времен релаксации T_1 и T_2 . Кроме того, было сделано предположение, что амплитуда регистрируемого сигнала ЯМР максимальна. В катушку регистрации поступает намагниченная жидкость с максимальным значением намагниченности M в направлении оси oZ (M_z), которое совпадает с направлением магнитного поля в магните-поляризаторе 1 (см. рис. 2). Остальные компоненты намагниченности M_x и M_y затухают в неоднородных магнитных полях между катушками 3 и 10 (см. рис. 2). Это позволяет считать, что в уравнениях (1) $dM_z/dt = 0$.

Как и в частотном методе Джулотто, для определения T_1 с использованием соотношения (2) необходимо измерить амплитуды сигнала ЯМР U_c на двух частотах модуляции $f_m = 1/\tau$ и через соотношение двух амплитуд U_c , которые пропорциональны M , определить T_1 . На разработанных экспериментальных установках (см. рис. 1 и 2) была выполнена проверка соотношения (2) для водного раствора ($H_2O + H_3BO_3$) с нитрид-плутониевым наполнителем (этот раствор используется в химии, биологии с другими наполнителями и системах охлаждения) для различных температур T . Дополнительно было исследовано изменение значения T_2 этого раствора. Результаты измерений значений T_1 и T_2 были сравнены с результатами измерений, полученных на промышленном ЯМР-релаксометре Minispec mq 20M (BRUKER), данные представлены в табл. 1.

Таблица 1. Результаты измерения времен релаксации T_1 и T_2 водного раствора ($H_2O + H_3BO_3$) с наполнителем из нитрида плутония при различных температурах T

T, K	Малогабаритный ЯМР-релаксометр и ЯМР-расходомер-релаксометр		Промышленный ЯМР-релаксометр Minispec mq 20M	
	T_1, c	T_2, c	T_1, c	T_2, c
288.1	1.029 ± 0.009	0.655 ± 0.006	1.0284 ± 0.0031	0.6536 ± 0.0018
293.2	1.064 ± 0.009	0.661 ± 0.006	1.0627 ± 0.0032	0.6585 ± 0.0018
303.2	1.139 ± 0.010	0.675 ± 0.006	1.1402 ± 0.0034	0.6731 ± 0.0019
317.6	1.213 ± 0.011	0.684 ± 0.006	1.2118 ± 0.0036	0.6824 ± 0.0020
323.2	1.252 ± 0.011	0.694 ± 0.006	1.2514 ± 0.0037	0.6951 ± 0.0021
333.5	1.343 ± 0.012	0.716 ± 0.006	1.3443 ± 0.0040	0.7143 ± 0.0021
338.6	1.387 ± 0.012	0.730 ± 0.007	1.3869 ± 0.0041	0.7284 ± 0.0022
343.4	1.445 ± 0.013	0.746 ± 0.007	1.4443 ± 0.0043	0.7474 ± 0.0022
348.2	1.621 ± 0.014	0.766 ± 0.007	1.6225 ± 0.0048	0.7646 ± 0.0023

Измерения T_1 выполнялись на двух частотах f_m , которые отличались между собой минимум на порядок. Анализ полученных результатов показал, что они совпадают в пределах погрешности измерений.

Вместе с тем экспериментально было установлено, что соотношение (2) не позволяет определить значение T_1 для случая, когда разница между частотами модуляции поля H_0 меньше чем на порядок. Установленный феномен для соотношения (2) необходимо исследовать более подробно.

2. РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 5 и 6 представлены сигналы ЯМР от водного раствора с ионами фтора (сигнал ЯМР регистрируется на резонансной частоте фтора ^{19}F).

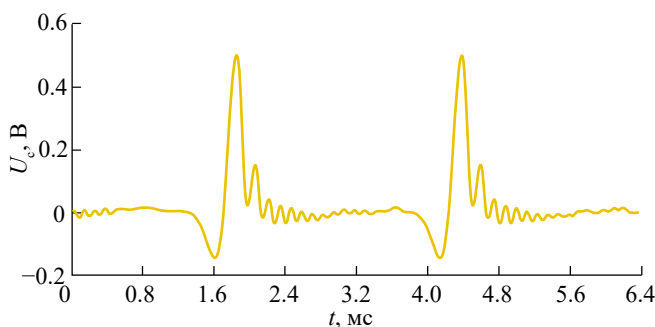


Рис. 5. Сигнал ЯМР от водного раствора с ионами фтора при температуре $T = 294.8 \text{ K}$, $f_m = 393.0 \text{ Гц}$.

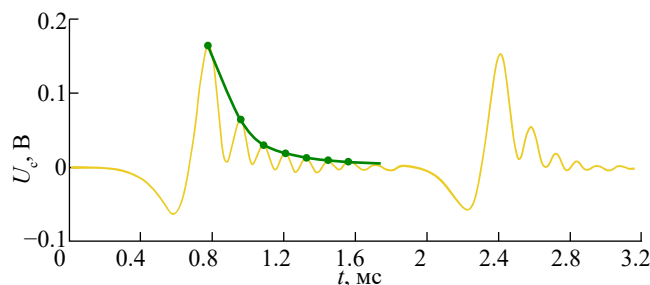


Рис. 6. Сигнал ЯМР от водного раствора с ионами фтора при температуре $T = 294.8 \text{ K}$, $f_m = 702.0 \text{ Гц}$.

Зеленой линией на рис. 6 показана огибающая по спаду пиков в зарегистрированном сигнале ЯМР (с ее использованием измеряется T_2). Отношение между частотами модуляции, при которых регистрируется сигнал ЯМР (см. рис. 5 и 6), составляет менее двух раз. При увеличении частоты f_m амплитуда регистрируемого сигнала уменьшается более чем в 2 раза. Проведенные измерения значений T_2 по двум сигналам показали, что

эти значения совпадают в пределах погрешности измерения с измерениями, выполненными с использованием промышленного ЯМР-релаксометра Minispec mq 20M. Однако, используя (2), определить значения T_1 невозможно. Докажем математически, что это так и рассмотрим соотношение (2) более подробно. Выполним в соотношении (2) некоторые преобразования. Приведем дробь в правой части к общему знаменателю. После преобразования получается следующее соотношение:

$$M = M_0 \left(\frac{1 - \exp(-\frac{\tau}{T_1})}{1 + \exp(-\frac{\tau}{T_1})} \right) = \quad (3)$$

$$= M_0 \frac{2 \exp(-\frac{\tau}{T_1})}{1 + \exp(-\frac{\tau}{T_1})} = M_0 \frac{2}{1 + \exp(\frac{\tau}{T_1})}.$$

Далее введем дополнительные обозначения и подставим A_1 и A_2 в (3):

$$A_1 = M_0 \frac{2}{1 + \exp(\frac{\tau_1}{T_1})}, \quad A_2 = M_0 \frac{2}{1 + \exp(\frac{\tau_2}{T_1})},$$

$$\frac{A_1}{A_2} = \frac{1 + \exp(\frac{\tau_2}{T_1})}{1 + \exp(\frac{\tau_1}{T_1})}.$$

После подстановки и умножения на знаменатель правой части получается следующее соотношение:

$$\frac{A_1}{A_2} + \frac{A_1}{A_2} \exp(\frac{\tau_1}{T_1}) = 1 + \exp(\frac{\tau_2}{T_1}). \quad (4)$$

Введем дополнительные обозначения для преобразования (4):

$$k = \frac{A_1}{A_2}, \quad \exp(\frac{1}{T_1}) = x, \quad x > 0.$$

В итоге (4) преобразуется в уравнение вида $f(x) = 0$, где функция $f(x)$ имеет вид:

$$f(x) = kx^{\tau_1} - x^{\tau_2} + k - 1. \quad (5)$$

Далее рассмотрим случай, когда $\tau_2 < \tau_1$. Так как $k > 0$, график функции $f(x)$ не имеет горизонтальной асимптоты:

$$f(x) \rightarrow +\infty \text{ при } x \rightarrow +\infty.$$

Далее необходимо определить промежутки возрастания и убывания функции, для этого найдем ее критические точки, т.е. вычислим $f'(x) = 0$:

$$f'(x) = k\tau_1 x^{\tau_1-1} - \tau_2 x^{\tau_2-1} = 0,$$

$$x_0 = \left(\frac{\tau_2}{k\tau_1} \right)^{\frac{1}{\tau_1-\tau_2}} - \text{критическая точка.}$$

С учетом ранее установленного условия имеем $x_0 > 0$. Рассмотрим два промежутка для x :

- 1) $x \in (0; x_0] : f'(x) < 0 \Rightarrow f(x)$
убывает на этом промежутке,
- 2) $x \in [x_0; +\infty) : f'(x) > 0 \Rightarrow f(x)$
возрастает на этом промежутке.

Полученный результат показывает, что точка x_0 является минимумом (единственным экстремумом). Число решений уравнения $f(x) = 0$ зависит от значения $f(0)$. Оно может быть нулем. Может быть одно численное решение или два. Для определения числа решений ищут экстремумы.

В общем случае, для всех вещественных C уравнение $f(x) = C$ имеет не более двух вещественных решений. Если уравнение имеет два различных вещественных решения, то они расположены по разные стороны от точки минимума, существование второго корня зависит от значения $f(0)$ (так как корни должны быть положительными, что следует из условий). Подставим критическую точку x_0 в (5). В итоге получается следующее соотношение:

$$f(x_0) = k \left(\frac{\tau_2}{k\tau_1} \right)^{\frac{\tau_1}{\tau_1-\tau_2}} - \left(\frac{\tau_2}{k\tau_1} \right)^{\frac{\tau_2}{\tau_1-\tau_2}} + k - 1. \quad (6)$$

Для уравнения (6) возможны три случая:

$f(x_0) > 0 \Rightarrow$ уравнение $f(x) = 0$ не имеет решений;

$f(x_0) = 0 \Rightarrow$ уравнение $f(x) = 0$ имеет одно решение;

$f(x_0) < 0 \Rightarrow$ уравнение $f(x) = 0$ имеет одно или два решения. Число решений зависит от значения $f(0)$.

Рассмотрим случай 1:

$$k \left(\frac{\tau_2}{k\tau_1} \right)^{\frac{\tau_1}{\tau_1-\tau_2}} - \left(\frac{\tau_2}{k\tau_1} \right)^{\frac{\tau_2}{\tau_1-\tau_2}} + k - 1 > 0,$$

$$k \left(\left(\frac{\tau_2}{k\tau_1} \right)^{\frac{\tau_1}{\tau_1-\tau_2}} + 1 \right) > \left(\frac{\tau_2}{k\tau_1} \right)^{\frac{\tau_2}{\tau_1-\tau_2}} + 1.$$

Сделаем степени отношений в скобках с каждой стороны одинаковыми и введем дополнительные обозначения:

$$k \left(\left(\frac{k\tau_1}{\tau_2} \right)^{\frac{\tau_1}{\tau_2-\tau_1}} + 1 \right) > \left(\frac{k\tau_1}{\tau_2} \right)^{\frac{\tau_1}{\tau_2-\tau_1}} + 1,$$

$$\frac{\tau_1}{\tau_2} = l, \quad \frac{\tau_1}{\tau_2 - \tau_1} = \frac{l}{1-l}, \quad \frac{\tau_2}{\tau_2 - \tau_1} = \frac{1}{1-l}.$$

После этого (6) примет следующий вид:

$$k \left((kl)^{\frac{l}{1-l}} + 1 \right) > (kl)^{\frac{l}{1-l}} + 1. \quad (7)$$

Рассмотрим ряд численных примеров с различными значениями k и l .

Пример 1.

$$\tau_1 = 300 < A, \quad \tau_2 = 200 < A \Rightarrow l = \frac{\tau_1}{\tau_2} = \frac{3}{2}.$$

После подстановки этих значений в (7) получается следующее неравенство:

$$k \left(\left(k \frac{3}{2} \right)^{-3} + 1 \right) > \left(k \frac{3}{2} \right)^{-2} + 1.$$

После преобразования перенесем все слагаемые в правую часть и получим следующую функцию:

$$g(k) = 27k^3 - 27k^2 - 4.$$

Неравенство теперь представлено в виде

$$g(k) > 0.$$

Дополнительно рассмотрим производную от $g(k)$:

$$g'(k) = 81k^2 - 54k = 27k \cdot (3k - 2)$$

Для определения наличия корня уравнения построим графики $g(k)$ и $g'(k)$ (рис. 7а и 7б).

Анализ зависимостей, представленных на рис. 7, показывает, что $k = 0$ — точка локального максимума, $k = \frac{2}{3}$ — точка локального минимума, $g(0) = -4$.

В этом случае $g(k) = 0$ имеет одно решение, которое находится в интервале $\left[\frac{2}{3}; +\infty \right)$. Преобразуем $g(k)$ в следующий вид:

$$g(k) = 27k^3 - 27k^2 - 4 = 27\left(k^3 - k^2 - \frac{4}{27}\right).$$

Для этого уравнения значение корня k_0 можно найти с использованием формулы Кардано:

$$k_0 = \sqrt[3]{-\frac{q}{2} + \sqrt{\frac{q^2}{4} + \frac{p^3}{27}}} + \sqrt[3]{-\frac{q}{2} - \sqrt{\frac{q^2}{4} + \frac{p^3}{27}}} - \frac{a}{3},$$

$$345 a = -1, p = -\frac{1}{3}, q = -\frac{4}{27} - \frac{2}{27} = -\frac{2}{9}.$$

$$k_0 = \sqrt[3]{\frac{1}{9} + \sqrt{\frac{1}{81} - \frac{1}{729}}} + \sqrt[3]{\frac{1}{9} - \sqrt{\frac{1}{81} - \frac{1}{729}}} + \frac{1}{3} = \\ = \sqrt[3]{\frac{1}{9} + \frac{1}{27}\sqrt{8}} + \sqrt[3]{\frac{1}{9} - \frac{1}{27}\sqrt{8}} + \frac{1}{3} \approx 1,118.$$

С учетом определенного интервала для k можно сделать вывод, что решений нет.

Проведенные эксперименты показали, что изменение частоты модуляции, (например, увеличение) может в случае регистрации сигнала ЯМР от различных типов ядер приводить как к увеличению амплитуды сигнала ЯМР на одних ядрах, так и к ее уменьшению на других ядрах, поэтому необходимо рассмотреть два разных варианта:

первый вариант: $A_1 = 1.14$ В, $A_2 = 0.89$ В. В этом случае $k = 1.281 > k_0$, что означает отсутствие решений в уравнении $f(x) = 0$;

второй вариант: $A_1 = 0.89$ В, $A_2 = 1.14$ В. В этом случае $k = 0.781 < k_0$, что означает наличие у уравнения $f(x) = 0$ по крайней мере одного решения. В качестве $f(x)$ рассматривается следующая функция:

$$f\left(\exp\left(\frac{1}{T_1}\right)\right) = k \exp\left(\frac{\tau_1}{T_1}\right) - \exp\left(\frac{\tau_2}{T_1}\right) + k - 1,$$

$$\tau_1 = 300 \text{ мкс}, \tau_2 = 200 \text{ мкс}, k = \frac{89}{114}.$$

После подстановки всех значений и ввода дополнительного обозначения $\exp\left(\frac{200}{T_1}\right) = t$ получается следующее уравнение:

$$F(t) = 89t^{\frac{3}{2}} - 114t - 25 = 0. \quad (8)$$

Можно (8) трансформировать в следующее уравнение:

$$F_1(t) = 7921t^3 - 12996t^2 - 5700t - 625 = 0. \quad (9)$$

На рис. 8 представлены результаты исследования двух функций (8) и (9).

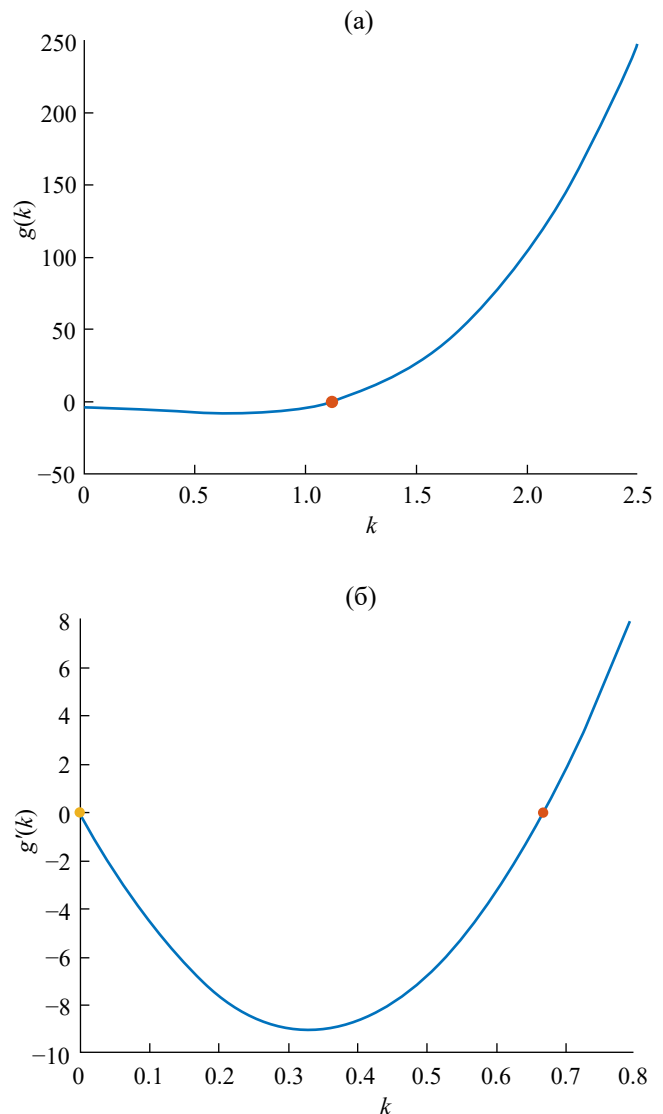


Рис. 7. Зависимость изменения $g(k)$ (а) и $g'(k)$ (б) от k на интервале существования возможного решения.

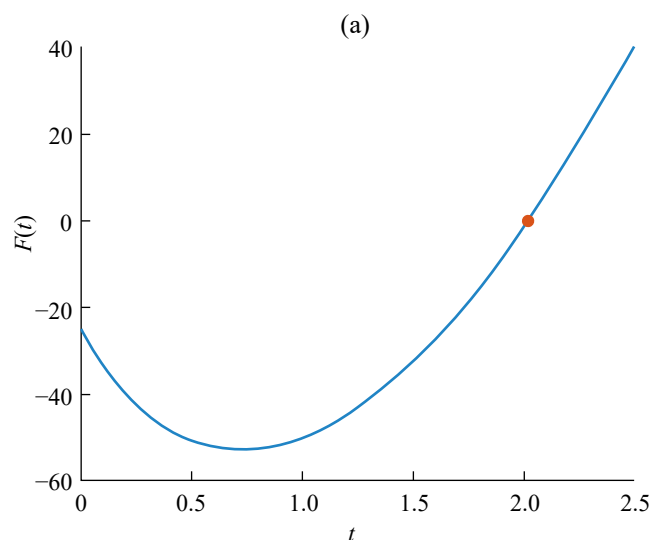
Для нахождения T_1 вернемся к исходным обозначениям и получим значение для $T_1 = 286$ мкс для корня уравнения (9), который соответствует $t = 2.017$. Допустимый интервал значений. Полученный результат показывает, что решение не подходит под ограничение, т.е. изначальное уравнение не имеет корней. Для рассмотрения других вариантов преобразуем выражение (7)

$$k((2k)^{-2} + 1) > (2k)^{-1} + 1,$$

$$4k^2 - 4k - 1 > 0,$$

$$(2k - 1)^2 - 2 > 0, k > 0.$$

Рассмотрим два случая:



$$f\left(\exp\left(\frac{1}{T_1}\right)\right) = k \exp\left(\frac{\tau_1}{T_1}\right) - \exp\left(\frac{\tau_2}{T_1}\right) + k - 1.$$

Для случая $\tau_1 = 2\tau_2$ при $k = 104/87$ получим следующее соотношение:

$$\frac{104}{87} \exp\left(\frac{2\tau_2}{T_1}\right) - \exp\left(\frac{2\tau_2}{T_1}\right) + \frac{104}{87} - 1 = 0.$$

В результате преобразования $e^{\frac{\tau_2}{T_1}} = t$ получается следующее уравнение:

$$F_2(t) = 104t^2 - 87t + 17 = 0.$$

На рис. 9 представлен график $F_2(t)$ в интервале возможного нахождения решения.

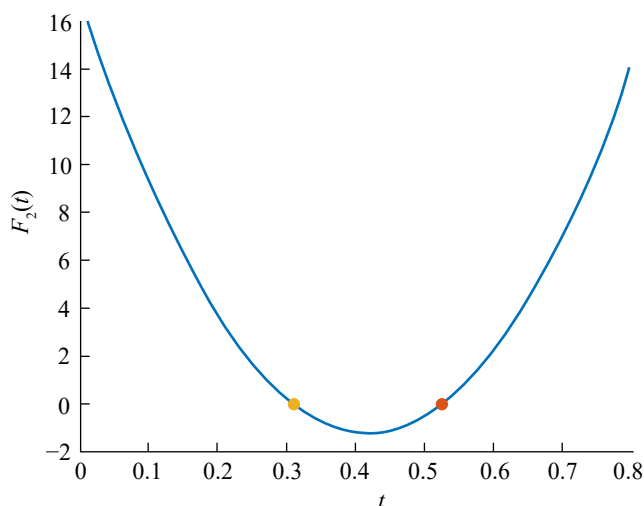
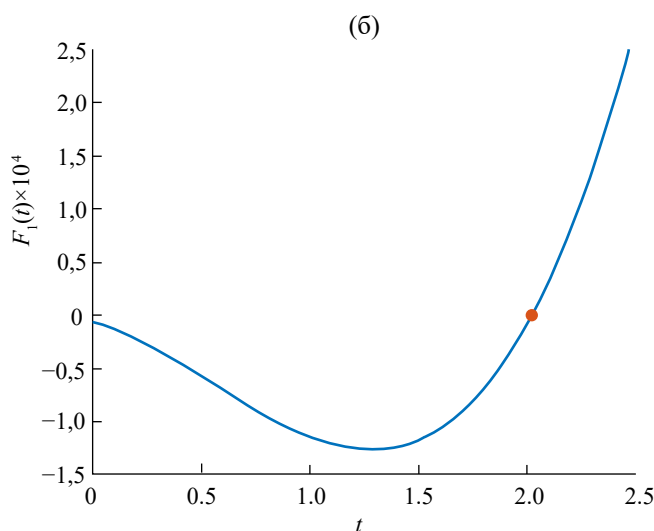


Рис. 8. Зависимость изменения функций $F(t)$ (а) и $F_1(t)$ (б) от t .

$$\begin{aligned} 2k - 1 &> \sqrt{2}, \\ 2k - 1 \langle -\sqrt{2}, k \rangle 0 &\Rightarrow k \in \emptyset, \\ k &> \frac{1 + \sqrt{2}}{2} \approx 1.207. \end{aligned}$$

С учетом ранее определенных значений амплитуд $A_1 = 1.14$ В, $A_2 = 0.89$ В зарегистрированных сигналов ЯМР для двух частот модуляции был получен $k = 1.195 < k_0 = 1/207$. Это означает, что уравнение имеет одно или два решения. Рассмотрим (5) с учетом ряда преобразований:

Рис. 9. Зависимость изменения функций $F_2(t)$ от t .

Соотношение $F_2(t)$ обладает двумя корнями: $t_1 = 0.525$, $t_2 = 0.311$. С учетом ранее выполненных обозначений получаются два значения T_1 . Эти значения меньше нуля:

$$T_1 = \frac{\tau_2}{\ln(0.525)} < 0,$$

$$T_1 = \frac{\tau_2}{\ln(0.311)} < 0.$$

Это позволяет сделать вывод, что полученное решение не подходит под ограничения и означает, что первое уравнение не имеет решений.

Рассмотрим еще один случай, когда частоты модуляции поля H_0 больше 200 Гц:

третий вариант:

$$\tau_1 = 0.0025 \text{ с}, \tau_2 = 0.0014 \text{ с} \Rightarrow l = \frac{\tau_1}{\tau_2} \approx 1.786,$$

$$A_1 = 1.04 \text{ В}, A_2 = 0.87 \text{ В} \Rightarrow k = \frac{A_1}{A_2} = \frac{104}{87} \approx 1.195 < k_0.$$

В этом случае $f(x) = 0$ имеет одно или два решения. Преобразуем (5) с учетом начальных данных в следующее соотношение:

$$f\left(\exp\left(\frac{1}{T_1}\right)\right) = k \exp\left(\frac{\tau_1}{T_1}\right) - \exp\left(\frac{\tau_2}{T_1}\right) + k - 1.$$

Для значений частот модуляции τ_1 и τ_2 , преобразовав данное уравнение, получим соотношение

$$F_3(t) = 104t^{25} - 87t^{14} + 17 = 0.$$

Уравнение $F_3(t)$ имеет один корень, который равен $t = -0.875$. Это решение не подходит под ограничения, т.е. первое уравнение не имеет решений. На рис. 10 для контроля рассуждений представлен график функции $F_3(t)$, который наглядно это подтверждает (нет пересечения с осью $F_3 = 0$). Остальные возможные варианты решения (2) при рассмотрении при определенных соотношениях между частотами также показывают отсутствие решений.

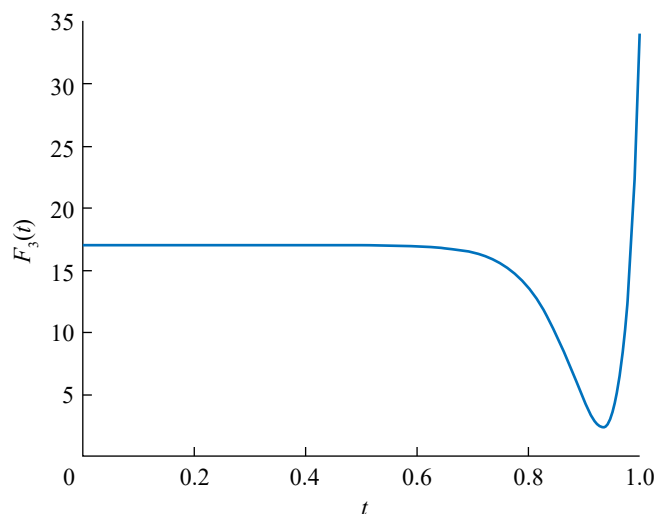


Рис. 10. Зависимость изменения функции $F_3(t)$ от t .

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Анализ данных результатов показал, что при использовании уравнения (2) для определения времени продольной релаксации T_1 есть ряд особенностей. Установлено, что эти особенности одинаковы

как для текущей, так и для стационарной жидкой среды, за исключением двух моментов, которые связаны с временем нахождения текущей среды в катушке регистрации сигнала ЯМР. В одном случае особенность связана с тем, что в катушке регистрации при регистрации сигнала ЯМР должна находиться больше одного периода $T_m = 1/f_m$. С учетом того, что скорость текущей среды может изменяться на порядок и более, это обстоятельство играет ключевую роль во многих исследованиях. Вторая особенность связана с изменением температуры потока жидкости. В стационарных исследованиях значение T конденсированной среды регулируется в необходимом диапазоне. В текущей среде, особенно в системах охлаждения, изменения T могут быть существенными и сложно контролируемые. Эти особенности должны быть учтены при выводе нового соотношения для определения T_1 из уравнений Блоха.

Кроме того, результаты проведенного анализа соотношения (2) показывают, что для получения значения T_1 из соотношения (2) необходимо частоту модуляции f_m изменять минимум в 5 раз при проведении измерения амплитуд U_c сигналов ЯМР. Дополнительно установлено, что разница между амплитудами регистрируемых сигналов ЯМР при двух изменениях частоты модуляции f_m зависит от того, на какой резонансной частоте ядер регистрируются сигналы ЯМР от конденсированной среды.

Проведенные нами исследования позволили установить, что соотношение (2) не является универсальной формулой для определения значения T_1 с использованием сигналов ЯМР, регистрируемых с применением модуляционной методики. Установленные нами ограничения на использование (2) при исследованиях жидких сред (особенно в потоках) на лабораторных установках, используя ручной режим настройки аппаратуры с подбором параметров магнитных полей и значений q в эксперименте под каждую конкретную среду, в ряде случаев можно «обойти» и провести измерения T_1 . При этом затрачиваются большие временные ресурсы и др. В промышленных приборах такое реализовать невозможно, так как необходима автоматическая подстройка, чтобы обеспечить измерения T_1 с использованием соотношения (2). Поэтому необходимо получить новое соотношение для определения T_1 из решения уравнения (1) без приближений, которое не требует определения ограничений на его использование при проведении измерений. Это будет являться следующей нашей научной задачей.

Авторы данной работы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Давыдов В.В., Дудкин В.И., Карсеев А.Ю. // Письма в ЖТФ. 2015. Т. 41. № 7. С. 103
2. Жерновой А.И., Комлев А.А., Дьяченко С.В. // ЖТФ. 2016. Т. 86. № 2. С. 146.
3. Gizatullin B., Gafurov M., Vakhin A. et al. // Energy and Fuels. 2019. V. 33. № 11. P. 10923.
4. Marusina M.Y., Karaseva E.A. // Asian Pacific J. Cancer Prevention. 2018. V. 19. № 10. P. 2771.
5. Марусина М.Я., Базаров Б.А., Галайдин П.А. и др. // Измерительная техника. 2014. №4. С. 62.
6. Gizatullin B., Gafurov M., Rodionov A. et al. // Energy and Fuels. 2018. V. 32. P. 11261.
7. Марусина М.Я., Базаров Б.А., Галайдин П.А. и др. // Измерительная техника. 2014. №5. С. 68.
8. O'Neill K.T., Brancato L., Stanwix P.L. et al. // Chem. Engineer. Sci. 2019. V. 202. P. 222.
9. Давыдов В.В. // Оптика и спектроскопия. 2016. Т. 121. № 1. С. 20.
10. Deng F., Xiao L., Wang M. et. al. // Appl. Magnetic Resonance. 2016. V. 47. № 10. P. 1239.
11. Kashaev R.S., Kien N.C., Tung T.V., Kozelkov O.V. // J. Appl. Spectroscopy. 2019. V. 86. № 5. P. 890.
12. Sadovnikova M.A., Murzakhanov F.F., Mamin G.V., Gafurov M.R. // Energies. 2012. V. 15. № 17. P. 6204.
13. Gizatullin B., Gafurov M., Murzakhanov M. et al. // Langmuir. 2021. V. 37. № 22. P. 6783.
14. Жерновой А.И., Дьяченко С.В. // ЖТФ. 2015. Т. 85. № 4. С. 118.
15. Davydov R., Davydov V., Myazin N., Dudkin V. // Energies. 2022. V. 15. № 5. P. 1748.
16. Дьяченко С.В., Жерновой А.И., // ЖТФ. 2016. Т. 86. № 12. С. 78.
17. Давыдов В.В., Величко Е.Н., Дудкин В.И., Карсеев А.Ю. // Метрология. 2014. №2. С. 32.
18. Кашаев Р.С., Козелкова В.О., Овсенко Г.А. и др. // Измерительная техника. 2023. № 5. С. 52
19. Deng F., Xiong C., Chen S. // Petroleum Exploration and Development. 2020. V. 47. P. 855.
20. Eremina R., Gippius A., Gafurov M. // Appl. Magnetic Resonance. 2023. V. 54. № 4-5. P. 435.
21. Giulotto L., Lanzi G., Tosca L. // J. Chem. Phys. 1956. V. 24. № 3. P. 632.
22. Давыдов В.В., Дудкин В.И., Карсеев А.Ю. // ПТЭ. 2015. № 6. С. 83.
23. Давыдов В.В., Дудкин В.И., Николаев Д.И. и др. // РЭ. 2021. Т. 66. № 10. С. 1017.
24. Zargar M., Johns M.L., Aljindan L.M. et. al. // SPE Production & Operation, 2021. V. 36. № 2. P. 423.
25. Fouilloux P., Assifaoui A., Rachocki A. et. al. // Int. J. Biological Macromolecules. 2023. V. 253. Pt. 1. Article No. 126307.
26. Cao G., Gao S., Xiong B. // Sci. Reports. 2023. V. 13. № 1. P. 4558.
27. Leshe A. Nuclear Induction. Berlin: Verlag Wissenschaften, 1963.
28. Abragam A. The Principles of Nuclear Magnetism. Oxford: Oxford Clarendon Press, 1961.
29. Jacobsohn B.A., Wangsness R.K. // Phys. Rev. 1948. V. 73. № 9. P. 942.
30. Chiarotti G., Cristiani G., Giulotto L., Lanzi G. // Il Nuovo Cimento. 1954. V. 12. № 4. P. 519.

FEATURES OF PHENOMENOLOGICAL BLOCH EQUATIONS SOLUTION FOR DETERMINING THE LONGITUDINAL RELAXATION TIME T_1 IN A LIQUID FLOW

V. V. Davydov^{a,*}, A. A. Gol'dberg^a, V. I. Dudkin^b, R. V. Davydov^{a,b,c}

^a*Peter the Great St. Petersburg Polytechnic University,*

Polytechnicheskaya Str., 29, Saint-Petersburg, 195251 Russian Federation

^b*The Bonch-Bruевич Saint-Petersburg State University of Telecommunications,
prosp. Bol'shevikov., 22, Saint-Petersburg, 193232 Russian Federation*

^c*Alferov University*

Khlopina Str., 8, Build., 3, Saint-Petersburg, 194021 Russian Federation

**E-mail: Davydov_vadim66@mail.ru*

Received October 25, 2023, revised November 17, 2023, accepted January 11, 2024

The article considers the features of determining the longitudinal T_1 and transverse T_2 relaxation times in the designs of NMR relaxometers with a flow-through and stationary liquid medium. The advantages of using the modulation technique for recording the NMR signal for flow-through NMR flowmeters-relaxometers and small-sized NMR relaxometers for express control of condensed media in comparison with other methods are noted. It is experimentally proven that the relationship obtained from the Bloch equations using approximations for determining T_1 based on the results of two measurements of the NMR signal amplitudes or resonance frequencies has a number of limitations in its application for monitoring the state of a flowing medium. Based on experimental data, a study was made of the relationship between the magnetic field modulation frequencies for determining T_1 and it was proven that for a number of relationships between them it is impossible to determine the T_1 value during measurements. In this case, the NMR signals from the flowing medium at these modulation frequencies are recorded, and the medium itself has relaxation times T_1 and T_2 . The results we obtained allow us to eliminate the error in determining the state of the medium (whether it complies with the standard (absence of impurities in it) or not) using the measured values of relaxation times. This is extremely important during conducting various experiments, especially using current flows, in which the use of other methods for solving this problem is difficult.

Keywords: nuclear magnetic resonance, liquid, condensed medium, modulation technique, NMR signal, nuclear magnetic flowmeter-relaxometer, Bloch equations, relaxation times T_1 and T_2 , modulation frequency, measurement error