

ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНСТВО СВЯЗИ

Федеральное государственное бюджетное образовательное
учреждение высшего образования

«Санкт-Петербургский государственный университет
телекоммуникаций им. проф. М.А. Бонч-Бруевича»

На правах рукописи

Давыдов
Вадим Владимирович

**МЕТОДЫ УПРАВЛЕНИЯ ДВИЖЕНИЕМ ВЕКТОРА
ЯДЕРНОЙ НАМАГНИЧЕННОСТИ В ТЕКУЩЕЙ
ЖИДКОСТИ В СПЕКТРОМЕРАХ И МАГНИТОМЕТРАХ**

01.04.01 – Приборы и методы экспериментальной физики

Диссертация на соискание ученой степени
доктора физико–математических наук

Научный консультант
д. ф. – м. н., профессор
Дудкин Валентин Иванович

Санкт – Петербург - 2017

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	5
ГЛАВА 1. КРАТКИЙ ОБЗОР МЕТОДОВ ИССЛЕДОВАНИЯ ЖИДКИХ СРЕД И РАЗРАБОТАННЫХ НА ИХ ОСНОВЕ ПРИБОРОВ	26
1.1 Методы исследования жидких сред в стационарном состоянии	29
1.1.1 Оптические методы	29
1.1.2 Рентгеновские методы	29
1.1.3 Методы магнитного резонанса	30
1.1.3.1 Ядерно – магнитная спектроскопия	31
1.1.3.2 Уравнения движения вектора намагниченности в магнитном поле ЯМР спектрометра	34
1.1.3.3 Регистрируемые сигнала магнитного резонанса	40
1.2 Методы исследования жидких сред в текущем состоянии	44
1.2.1 Оптические методы исследования жидких сред в текущем состоянии	44
1.2.3 Ультразвуковые методы исследования жидких сред в текущем состоянии	47
1.2.3.1 Доплеровские ультразвуковые расходомеры	48
1.2.4 Электромагнитные методы исследования жидких сред в текущем состоянии	49
1.2.5 Механические методы исследования жидких сред в текущем состоянии	54
1.2.6 Ядерно - магнитные методы исследования жидких сред в текущем состоянии	55
1.3 Выводы	67
ГЛАВА 2. КРАТКИЙ ОБЗОР МЕТОДОВ КВАНТОВОЙ МАГНИТОМЕТРИИ	69
2.1 Классификация квантовых магнитометров и их основные метрологические характеристики	70
2.2 Цезиевый магнитометр	76
2.3 Квантовый магнитометр на переходе в сверхтонкой структуре	78
2.4 Ядерно – гелиевый магнитометр	81
2.5 Щелочно – гелиевый магнитометр	82
2.6 Калиевый магнитометр	84
2.7 Комбинированный калиевый магнитометр	89
2.8 Магнитометры на многофотонных переходах	93
2.9 Ядерно – резонансный магнитометр на текущей жидкости	99
2.10 Перспективные направления квантовой магнитометрии	102
2.11 Выводы	104

ГЛАВА 3. РЕЛАКСАЦИОННЫЕ ЯВЛЕНИЯ В ЖИДКИХ СРЕДАХ	105
3.1 Ядерная магнитная релаксация, возникающая в результате диполь – дипольного взаимодействия	106
3.2. Примеры экспериментальных исследований, связанных с временами релаксации, обусловленными диполь-дипольными взаимодействиями	121
3.3. Парамагнитный и квадрупольный механизмы релаксации	126
3.4 Методы управления константами релаксации T_1 и T_2 текущей жидкости	129
3.5 Выводы	136
ГЛАВА 4. ОСОБЕННОСТИ ЯВЛЕНИЯ ЯДЕРНОГО МАГНИТНОГО РЕЗОНАНСА В ТЕКУЩЕЙ СРЕДЕ И МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ ХАРАКТЕРИСТИК ПОТОКА	138
4.1 Особенности исследования потоков жидких сред методом ядерного магнитного резонанса	142
4.2 Ядерно – магнитные измерители расхода жидких сред	158
4.3 Уравнение движения вектора ядерной намагниченности в катушке нутации ядерно – магнитных измерителей расхода жидких сред	171
ГЛАВА 5. МЕТОДЫ УПРАВЛЕНИЯ ДВИЖЕНИЕМ ВЕКТОРА ЯДЕРНОЙ НАМАГНИЧЕННОСТИ В ТЕКУЩЕЙ ЖИДКОСТИ ДЛЯ КОНТРОЛЯ ПАРАМЕТРОВ МАГНИТНЫХ ПОЛЕЙ	183
5.1 Методика измерения чувствительности ядерно-резонансных магнитометров на текущей жидкости	184
5.2 Методы управления движением вектора ядерной намагниченности в текущей жидкости в слабых магнитных полях	197
5.3 Особенности управления движением вектора ядерной намагниченности в текущей жидкости в сильных неоднородных магнитных полях	207
5.4 Метод управления движением вектора ядерной намагниченности в текущей жидкости для определения магнитной восприимчивости парамагнитных веществ	224
ГЛАВА 6. МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЯ ЖИДКИХ СРЕД В СЛАБЫХ МАГНИТНЫХ ПОЛЯХ МЕТОДОМ ЯДЕРНОГО МАГНИТНОГО РЕЗОНАНСА	236
6.1 Особенности регистрации сигналов ЯМР в слабых магнитных полях	238

6.2 Малогабаритный ЯМР спектрометр и результаты экспериментальных исследований	247
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	269
ЛИТЕРАТУРА	273
ОСНОВНЫЕ ПУБЛИКАЦИИ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ.....	306
ПРИЛОЖЕНИЕ 1	315
ПРИЛОЖЕНИЕ 2	327
ПРИЛОЖЕНИЕ 3	329
ПРИЛОЖЕНИЕ 4	330
ПРИЛОЖЕНИЕ 5	332
ПРИЛОЖЕНИЕ 6	335
ПРИЛОЖЕНИЕ 7	337

ВВЕДЕНИЕ

Открытая в 1946 году область физических исследований – ядерный магнитный резонанс (ЯМР) в настоящее время является одним из обширных разделов квантовой электроники [1 – 6]. Огромные возможности метода ЯМР выяснились при первых измерениях с его помощью магнитных моментов ядер [1 - 11]. В отличие от метода Раби, с помощью которого в 1938 году были измерены магнитные моменты многих ядер, предложенный Ф. Блохом и Е. Перселлом метод ЯМР в конденсированных средах, оказался гораздо проще [9 - 14]. Кроме того, предложенный метод ЯМР превосходил по точности абсолютных и относительных измерений все существующие методы, так как измерения в большинстве случаев сводились к определению частоты прецессии ядер в магнитном поле [15 – 19].

В настоящее время разработано большое число методик, с использованием магнитных полей с индукцией от 7 до 12 Т, позволяющих исследовать форму линии ЯМР, получать многокомпонентные спектры высокого разрешения и измерять с высокой точностью положение отдельных линий в спектре, а также изучать процессы релаксации [20 - 36]. Большие преимущества ядерного магнитного резонанса перед другими методами обуславливают его широкое применение не только для различных определений параметров среды (например, нефти и продукции, изготовленной на её основе или различных водных растворов), но и для научных исследований, проводимых с целью изучения структуры молекул и кристаллов, кинетики химических реакций, процессов обмена, строения связей и т.д. [37 – 64]. Особое место метод ЯМР занимает в областях, связанных с медициной, как при исследовании самих клеток и тканей для выявления возможных отклонений, так и при разработке новых и совершенствовании применяемых лекарств [65 – 74]. Нашли повседневное применение в медицине ЯМР-томографы (МРТ). Кроме того, метод ЯМР нашел множество очень неожиданных применений для проведения измерений

с высокой точностью, например, при исследовании магнитных суспензий, феррожидкостей или фотомагнитных эффектов [75 – 81].

Стоит, также отметить, что с первых применений метода ЯМР Паккардом и Варианом [1 – 4, 9] в 1955 году для измерения магнитных полей близких к земным были также показаны его преимущества по сравнению с другими методами. Дальнейшее развитие ядерно – резонансных методов привело к разработке ЯМР систем непрерывного действия – таких как генераторы Бенуа, Скрипова, Фрейсона и Соломона. На их основе были разработаны высокочувствительные магнитометрические устройства, которые в себе объединяют качества высокочувствительных магнитометров и малоинерционных вариометров [4, 9, 15 – 19, 49, 68, 77, 82 - 89]. Это позволяет в настоящее время использовать квантовые магнитометры для обнаружения полезных ископаемых, при исследовании околоземного поля, при изучении палеомагнетизма, солнечных затмений, землетрясений и вулканической активности, а также для поиска различных объектов, особенно под водой и т.д.

Особое место в явлении ядерного магнитного резонанса занимает метод ЯМР в текущей жидкости [90 - 96]. Приборы (спектрометры, релаксометры, магнетометры, вариометры), принцип работы которых основан на этом методе, применяются для исследования структуры потоков агрессивных и опасных сред, биологических растворов с измерением их расхода и времен продольной T_1 и поперечной T_2 релаксации, для контроля сильных неоднородных и слабых магнитных полей (например, ускорителя частиц или внутри магнитных экранов) и т.д. [90 - 110].

Развитие атомной энергетики, а также отраслей промышленности, связанных использованием агрессивных сред (например, кислот или щелочей) или биологических растворов при работе с которыми необходимо соблюдать условия стерильности, требует постоянного совершенства бесконтактных измерителей расхода текущей жидкости [38, 54, 61, 64, 100, 104, 111 - 115]. Наибольшее применение в этих областях, а также для контроля

технологических процессов в нефтеперерабатывающей промышленности получили ядерно – магнитные спектрометры, а также ультразвуковые и магнитные расходомеры [4, 63, 64, 101, 102, 104, 109, 114, 115]. В отличие от ультразвуковых и магнитных расходомеров, ядерно – магнитные (ЯМР) спектрометры обладают некоторыми преимуществами, которые делают их использование в ряде случаев более предпочтительным, чем рассмотренные выше измерители. В ЯМР спектрометрах полностью исключен контакт измерительных систем с текущей средой по сравнению с ультразвуковыми расходомерами [100 - 110]. Кроме того, ЯМР спектрометры позволяют проводить измерения параметров среды при наличии в ней пузырей и нерастворимых примесей различного характера [107, 109]. Использование ультразвуковых расходомеров в таких условиях сильно затруднено.

Если сравнивать ЯМР спектрометры с другими типами расходомеров, то они позволяют проводить измерения в жидких средах с большой вязкостью, низкой прозрачностью и электропроводностью, где при использовании других измерителей возникают сложности [109, 114 - 117].

Единственным условием использования ЯМР спектрометров является наличие в среде ядер с магнитными моментами. Причем как их число в единицу объема среды, так и относительная чувствительность $I_{\text{ЯМР}}$ к методу ЯМР определяет возможности применения, как ЯМР спектрометров, так и магнитных расходомеров [117, 118]. Магнитные расходомеры можно применять, только если в жидкая среда обладает электропроводностью (например, жидкий литий). Это значительно ограничивает их возможности использования по сравнению с ЯМР спектрометрами.

Другое достоинство ЯМР спектрометров – измерение расхода q производится в реальном времени, а сам прибор не нуждается в постоянных градуировках при эксплуатации [100 – 110].

Еще одним преимуществом ЯМР спектрометров перед другими измерителями расхода является возможность реализовать в нем введением

дополнительных электронных блоков без изменения конструкции магнитной системы и схемы протекания жидкой среды, режим измерения констант релаксации (время продольной T_1 и поперечной T_2 релаксации). По измеренным значениям T_1 и T_2 можно контролировать изменение агрегатного состояния конденсированной среды (например, наличие примесей или изменение концентраций компонент) или физических условий (например, изменение температуры) [107, 110, 114 - 118].

Поэтому, проведенные исследования с использованием ЯМР измерителей, более информативны, чем другие. Кроме того, полученные результаты обладают высокой точностью, в отличие от измерений, проведенных другими методами. Это связано с тем, что значения, измеряемых этим приборами величин, определяются по частоте ядерного резонанса [1 – 6, 12, 13, 100, 109, 114 - 116]. Поэтому разработка новых методов и совершенствование используемых для обеспечения измерения физических величин в большом диапазоне изменения расхода текущей среды является очень актуальной задачей.

Необходимо отметить, что внесением незначительных изменений в электронную часть измерительной схемы можно преобразовать ЯМР спектрометр в нутационный ЯМР магнитометр (тесламетр) для измерения индукции и неоднородности магнитного поля [19, 98, 99, 105, 106, 110, 119 - 123]. Полученный прибор обладает высокой точностью (индукция магнитного поля определяется по частоте ядерного резонанса), осуществляет измерения в реальном времени, не нуждается при эксплуатации в градуировках и прост в работе. Высокие метрологические характеристики позволили его ранее использовать в качестве первичного [124] и вторичного [125] средства измерения магнитной индукции. На основе нутационного ЯМР тесламетра [126] был создан государственный специальный эталон единицы магнитной индукции [127]. В настоящее время для измерения индукции магнитного поля

применяется другой эталон [128], а в качестве вторичного используется эталон на основе ЯМР с текущей жидкости [127].

Основной характеристикой, определяющей технические параметры прибора, предназначенного для проведения измерений физических величин в ЯМР спектрометрах и магнитометрах с текущей жидкостью является линия нутации. Это зависимость амплитуды регистрируемого сигнала ЯМР в анализирующем устройстве от частоты f_n радиочастотного поля H_1 , создаваемого в катушке нутации, размещенной на некотором расстоянии от магнитной системы анализирующего устройства [100, 103, 105, 106, 109, 110, 117 - 129].

В последние десятилетия ЯМР магнитометры с текущей жидкостью получили широкое применение для контроля параметров сильного неоднородного поля с индукцией более 1 Т и неоднородностью 0.05 см^{-1} в ускорителях частиц, в спектрометрах высокого разрешения, в которых для создания магнитного поля применяется система, состоящая из магнитных квадрантов нуждающихся в центровке, а также в близи мощной компактной электростанции и специальных трансформаторов – преобразователей военного назначения на судах с атомной энергетической установкой [114, 120, 123]. Стоит отметить, что контроль параметров магнитного поля в отмеченных случаях приходится проводить в условиях сильных электромагнитных помех, так и помех различного рода. Кроме того, в некоторых местах ускорителя и военного кораблях контроль магнитного поля осуществляется в зонах с повышенным радиационным воздействием [120]. Все это исключает применение для измерений в таких условиях оптических датчиков, а также других типов магнетометров.

В силу своих конструктивных особенностей ЯМР магнитометры оказались в настоящий момент единственными приборами, которые позволяют в этих условиях проводить измерения параметров поля с погрешностью не выше 1 %. Так как датчик (катушка нутации) в котором

происходит определение параметров магнитного поля, может быть размещен на расстоянии до 100 м от места расположения остальной части магнетометра [119 - 123]. Информацию о параметрах магнитного поля от катушки нутации в систему регистрации переносит быстро протекающая намагниченная жидкость. Регистрация сигнала ЯМР от намагниченной жидкости осуществляется бесконтактным способом [19, 98, 99, 105, 110, 119 - 123]. Это обеспечивает развязку между катушкой нутации и остальной частью прибора, которая размещена в зоне, где влияние помех незначительно и нет радиационного воздействия.

При разработке новых или модернизации действующих ЯМР магнетометров необходимо выбрать оптимальные параметры катушки нутации (в первую очередь геометрические размеры), а также - параметры электронных схем, позволяющие создаваемым в ней полем H_1 осуществлять инверсию намагниченности текущей жидкости. Как показали проведенные мной исследования геометрические размеры катушки нутации, особенно в условиях сильных неоднородных магнитных полей, могут оказывать существенное влияние на погрешность измерений [118 - 123].

Используемая в настоящее время теория на основе уравнений Блоха для стационарного случая [9, 77, 93, 94, 98, 99, 130 – 133] в случае размещения катушки нутации в сильном неоднородном магнитном поле не отображает физические процессы явления нутации, наблюдаемые в эксперименте. Это не позволяет произвести достоверную оценку величины поля H_1 , которая необходима для расчета оптимальных параметров катушки нутации, обеспечивающих проведение измерений в сильном неоднородном магнитном поле с погрешностью не выше 1.0 %. А также использовать получаемый сигнал с инверсией намагниченности для определения расхода q текущей жидкости с отмеченной выше погрешностью.

Кроме того, установлено, что разработанная в 60 - ые годы модуляционная методика регистрации сигнала ЯМР с использованием

генератора слабых колебаний (автодинного детектора) не до конца исчерпала свои возможности. Она оказалась очень востребована при разработке метода экспресс – контроля конденсированных сред с использованием явления ядерного магнитного резонанса [135 – 142].

В настоящее время создание надежных и быстрых методов экспресс – контроля конденсированных сред, которые позволяют в месте проведения измерения получать информацию о степени отклонения исследуемой среды от стандартного состояния является одной из актуальнейших задач [139 - 148]. В условиях ухудшающейся экологической обстановки и выпуска большого количества различной продукции с низким качеством к методам экспресс – контроля, кроме требований по точности и надежности, добавилось еще одно, которое стало первостепенным. Проведенные исследования методом экспресс – контроля не должны вызывать изменения в химическом составе и физической структуре пробы среды [138 – 140, 142, 146 - 148]. Выполнение этого требования позволяет получать подтверждения выявленного отклонения в пробе методом экспресс - контроля при дальнейшем её исследовании в спектрометрах высокого разрешения (например, многофункциональные рентгеновские, оптические или магнито - резонансные), что особенно важно, например, при таможенном контроле или проверке качества продукции [138 – 140, 142, 146 – 152].

Приборы, для проведения экспресс – контроля, принцип работы которых основан на явлении ядерного магнитного резонанса (ЯМР) позволяют исследовать конденсированные среды с высокой точностью, и не вносят изменения в их химический состав и физическую структуру. Но при их использовании при экспресс – контроле регистрация сигнала ЯМР осуществляется в слабых магнитных полях (с индукцией $B_0 \leq 0.12$ Т), что определяет ряд особенностей возникающих как при регистрации сигнала ЯМР, так и при проведении самих исследований в отличие от выпускаемых промышленных стационарных ЯМР спектрометров [135 – 140, 147, 148, 153 -

156]. Поэтому определение особенностей присущих методу ЯМР спектроскопии в слабых магнитных полях, а также учет их в конструкции малогабаритного ЯМР спектрометра для улучшения его функциональных возможностей является также актуальной задачей, для решения которой необходимо проведение дополнительных исследований.

Цель работы.

Настоящая работа посвящена разработке новых методов и систем, а также развитию существующих, которые применяются для измерения вектора индукции и степени неоднородности магнитного поля, расхода, констант релаксации и концентраций жидких сред, основанных на использовании явления ядерного магнитного резонанса.

Основной целью работы было создание новых и развитие существующих методов и систем для измерения физических величин: индукции и неоднородности магнитного поля, а также расхода, констант релаксации, концентраций парамагнитных комплексов и магнитной восприимчивости жидкой среды, основанных на явлении ядерно – магнитного резонанса.

Исследования проводились как экспериментальными, так и теоретическими методами с использованием численного моделирования.

Актуальность темы диссертационной работы связана с необходимостью совершенствования применяемых и поиску новых методов, основанных на использовании явления ядерного магнитного резонанса, для исследования жидких сред, находящихся как в текущем, так и в стационарном состоянии. Стоит также отметить, что исследование механизмов ядерной магнитной

релаксации в потоке жидких сред является одной из актуальных задач фундаментальной физики. Кроме того, с учетом востребованности в настоящее время ЯМР расходомеров и спектрометров, разработка новых систем для измерения физических величин жидкой среды, также актуальна. С другой стороны, актуальность темы работы связана с тем, что среди квантовых магнетометров ЯМР измерители на текущей жидкости параметров магнитного поля занимают особое место. Эти устройства с одной стороны совмещают простоту и относительную доступность реализации с высокими точностными характеристиками, а с другой стороны зачастую противоречивые требования, которые предъявляются к квантовым магнитометрам, ограничивающие возможности их широкого применения. Поиск новых технических решений, а также исследование нутационной кинетики в сильном неоднородном магнитном поле позволит значительно расширить прикладное применение ЯМР магнитометров на текущей жидкости. Этой проблеме было уделено повышенное внимание в первой части введения. В условиях ухудшающейся экологической обстановки и падения качества производства выпускаемой продукции, в том числе из жидких сред разработки новых быстрых и надежных методов экспресс – контроль состояния среды очень актуальны. Решению этого вопроса в работе, также уделено большое внимание.

Научная новизна диссертационной работы определяется следующими основными результатами, полученных при реализации основной цели работы:

1. Проведены экспериментальные и теоретические исследования формирования линии нутации в условиях модуляции магнитного поля в зоне размещения катушки нутации. Определены соотношения между параметрами поля модуляции, временем нахождения жидкой среды в катушке нутации, а также амплитудой воздействия на жидкость радиочастотного поля H_1 , позволяющие получать регистрируемый сигнал ЯМР с инверсией намагниченности на уровне шумов. Полученный результат позволяет

исключить влияние на результат измерения q погрешностей, связанных с изменением фазы и амплитуды сигнала ЯМР в результате быстрого изменения расхода q .

2. Впервые предложена и экспериментально подтверждена методика определения чувствительности ЯМР магнитометра на текущей жидкости.

3. Впервые проведены экспериментальные и теоретические исследования нутационной кинетики в сильных неоднородных магнитных полях. На основании результатов исследований предложена и экспериментально подтверждена методика определения зоны воздействия радиочастотного поля H_1 на вектор намагниченности текущей жидкости, как в объеме катушки нутации, так и за его пределами в сильном неоднородном магнитном поле. Это позволило оптимизировать параметры катушки нутации, а также проводить измерения индукции и неоднородности сильного магнитного поля с погрешностью не выше 1 %.

4. Предложен и экспериментально реализован новый способ измерения нутационным методом магнитной восприимчивости коллоидных растворов, размещенных в герметичных феррофлюидных ячейках.

5. Предложена и экспериментально реализована методика контроля состояния текущей среды в трубопроводе методом ЯМР. Разработан новый метод измерения времени продольной релаксации T_1 текущей жидкости. Это позволило впервые осуществлять контроль состояния текущей среды по двум константам релаксации, что исключает ошибку.

6. Разработаны и экспериментально реализованы два новых способа определения относительных концентрации компонент текущей среды, ядра которых обладают магнитными моментами. Это позволяет значительно расширить функциональные возможности ЯМР спектрометров.

7. Впервые проведено экспериментальное исследование малых объемов (не более 1 мл) жидких и вязких сред в слабых магнитных полях (индукция менее 0.1 Т). Предложена и реализована новая методика экспресс – контроля

состояния жидких и вязких сред. Впервые разработан и реализован метод измерения времени продольной релаксации T_1 от малого объема жидкой среды в слабом магнитном поле.

8. Впервые в текущей жидкости наблюдалось изменение времени продольной релаксации T_1 в момент одновременного воздействия на неё сильного неоднородного магнитного и постоянного электрического поля. Это позволило получить новые сведения об особенностях ядерной магнитной релаксации, а также о возможностях практического применения наблюдаемого явления.

9. Предложена и экспериментально реализована конструкция ЯМР спектрометра с двумя, либо несколькими соединительными патрубками с независимыми катушками нутации. Исследована зависимость диапазона измерения скоростей жидкостей в этих патрубках одним анализирующим устройством от различных параметров.

Научная значимость диссертационной работы определяется тем, что полученные результаты в ходе выполнения исследований объясняют совокупность практически важных закономерностей техники ЯМР в текущей жидкости. В ходе исследований обнаружены и изучены новые физические явления - уменьшение времени продольной релаксации T_1 текущей жидкости, процессы насыщения линии нутации, формируемой в сильном неоднородном магнитном поле. Обнаруженное явление – уменьшение времени продольной релаксации T_1 может быть использовано как для получения новых веществ (например, релаксационный лёд и т.д.), так и для исследования потоков текущих сред. Разработанные новые методики для ЯМР магнетометров на текущей жидкости и предложенные для их реализации оригинальные технические решения позволяют проводить исследования структуры сильных неоднородных магнитных полей в различных устройствах и системах, где невозможно использование других типов магнетометров. Разработанный

новый метод измерения времени продольной релаксации T_1 в слабом магнитном поле, а также предложенные конструкторские решения с учетом особенностей регистрации сигнала ЯМР в таких полях, позволяют проводить исследования малых объемов жидких и вязких сред в поле с индукцией менее 0.1 Т вне помещений лаборатории.

Практическая значимость работы заключается в том, что её результаты использованы для разработки новых методов определения времени продольной релаксации T_1 жидких сред, находящихся как в стационарном, так и в текущем состоянии, а также для совершенствования конструкции ЯМР измерителей (расходомеров, спектрометров и магнетометров) с целью улучшения их метрологических характеристик и расширения функциональных возможностей. В работе также предложены решения некоторых актуальных задач – быстрый и надежный экспресс – контроль состояния жидкой или вязкой среды в месте взятия пробы, измерение слабых магнитных полей внутри малогабаритных магнитных экранов, контроль параметров сильных неоднородных магнитных полей в радиальной зоне ускорителей частиц, измерение магнитной восприимчивости коллоидного раствора внутри феррофлюидной ячейки, метод контроля качества изготовления магнитных систем, контроль одним измерительным устройством параметров магнитного поля в условиях большого числа сильных помех различного рода в зонах измерения. Предложенная методика определения чувствительности ЯМР магнетометра на текущей жидкости позволяет при разработке его конструкции, учесть особенности его эксплуатации и условия измерения параметров магнитного поля, что обеспечивает необходимую точность измерений. В ходе выполнения работы предложены новые схемы регистрации сигнала ЯМР с использованием модуляционной методики, а также схемы обработки информации и управления с использованием микроконтроллера. В работе также

рассмотрены возможности по уменьшению степени неоднородности магнитного поля минимум на порядок между полюсами магнитной системы без ухудшения значения индукции, которые были реализованы с помощью вставок специальной формы (шимов) из магнитомягкого материала. Разработанная конструкция ЯМР спектрометра дифференциального типа позволяет измерять расходы жидкой среды в нескольких трубопроводах одним анализирующим устройством. Полученные в диссертационной работе результаты применяются в учебном процессе в ФГАОУ ВО «Санкт – Петербургском политехническом университете Петра Великого» при подготовке бакалавров, магистров и аспирантов по направлению «Техническая физика», а также используются при подготовке бакалавров по направлению «Приборостроение» в ФГБОУ ВО «Санкт – Петербургский горный университет». При подготовке диссертации автором опубликовано два учебных пособия.

Публикации. Основное содержание диссертации изложено в 62 оригинальных статьях, одном учебном пособии и 56 тезисах докладов на международных конференциях. Список основных работ приведен в конце диссертации.

Апробация работы. Материалы диссертационной работы докладывались и обсуждались на следующих международных и всероссийских конференциях, симпозиумах и других научных встречах:

- Научно – техническая конференция «Методы и приборы спектроскопии» (Калининград, Россия, 16 – 18 мая 1992);
- XIV – Российская научно – техническая конференция «Неразрушающий контроль и диагностика» (Москва, Россия, 23 – 26 июня 1996);

- The Youth Ecology Forum of the Baltic Region Countries – “Ecobaltica – XXI century ” (Санкт – Петербург, Россия, 23 – 26 октября 1996);
- The 8th international congress “Metrology – 97” (Безансон, Франция, 20 – 23 октября 1997);
- II – ая Санкт – Петербургской Ассамблеи молодых ученых и специалистов, Симпозиум «Молодые ученые – экологии города» (Санкт – Петербург, Россия, 8 декабря 1997);
- Российская конференция «Оптимизация природопользования и охрана окружающей среды Южно – Уральского региона» (Оренбург, Россия, 24 – 25 марта 1998);
- V – ый международный семинар «Устойчивость течения гомогенных и гетерогенных жидкостей» (Новосибирск, Россия, 22 – 24 апреля 1998);
- Международная научная конференция «Магнитные материалы и их применение» (Минск, Беларусь, 30 сентября – 2 октября 1998);
- Всероссийская научно – техническая конференции «Состояние и проблемы технических измерений» (Москва, Россия, 24 – 26 ноября 1998);
- Третья Санкт – Петербургская ассамблея молодых ученых и специалистов (Санкт – Петербург, Россия, 4 – 11 декабря 1998);
- The International conference “ Investment in energy in the Baltic sea region ” (Рига, Латвия, 6 – 8 апреля 1999);
- The 10th International Symposium on electrics (ISE 10) (Афины, Греция, 22 – 24 сентября 1999);
- Scientific conference for universities in Barents region “NORDUNI - 99” (Лулео, Швеция, 18 – 19 ноября 1999);
- VII – ая международная конференция «Устойчивость течения гетерогенных жидкостей» (Новосибирск, Россия, 12 – 14 апреля 2000);

- International conference “ H₂O BIETTIVO – 2000 ” (Турин, Италия, 3 – 5 мая 2000);
- 14th International Congress of Chemical and Process Engineering (Прага, Чехия, 27-31 августа 2000);
- 14th International Zurich Symposium and Technical Exhibition “Electromagnetic compatibility” (Цюрих, Швейцария, 20-22 февраля 2001);
- 10th International Trade Fair and conference SENSOR – 2001 (Нюрнберг, Германия, 8-10 мая 2001);
- 11th IMEKO TC - 4 Symposium “ Trends in electrical measurement and instrumentation” (Лиссабон, Португалия, 13 - 14 сентября 2001);
- 8 – ая всероссийская научно – техническая конференция «Состояние и проблемы измерений» (Москва, Россия, 26 – 28 ноября 2002);
- International conference Evolutionary Methods for Design, Optimisation and Control with applications to Industrial and societal Problems “EUROGEN2003” (Барселона, Испания, 15 – 17 сентября 2003);
- The second IASTED international conference on BIOMEDICAL ENGINEERING (BIOMED2004) (Инсбрук, Австрия, 16 – 18 февраля 2004);
- International conference “BIONIK - 2004” (Ганновер, Германия, 22 – 23 апреля 2004);
- The 5th International Youth Environmental Forum “ЕСOBALTICA’2004” (Санкт – Петербург, Россия, 16 – 18 июня 2004);
- 15th IEEE international conference on dielectric liquids (Коимбра, Португалия, 26 июня – 1 июля 2005);
- International conference on Waste to Energy, Bioremediation and Leachate Treatment “ ECO – TECH’05 ” (Кальмар, Швеция, 28 – 30 ноября 2005);
- The 13th International Workshop on Thermal Investigations of ICS and Systems (Будапешт, Венгрия, 17 – 19 сентября 2007);

- The 6th International conference on Technologies for Waste and Wastewater Treatment, Energy from Waste, Remediation of Contaminated Sites and Emissions Related to Climate “ ECO – TECH’ 07 ” (Кальмар, Швеция, 26 – 28 ноября 2007);
- The VII international conference on non – equilibrium processes in nozzles and jets (NPNJ’2008) (Алушта, Украина, 24 – 31 мая 2008);
- The 15th International Workshop on Thermal Investigations of ICS and systems – THERMINIC 2009 (Льеж, Бельгия 7 – 9 октября 2009);
- The 10th Urban Environment Symposium – Urban Futures for a Sustainable World (Гётеборг, Швеция, 9 – 11 июля 2010);
- The 8th International Youth Science Environmental Forum “ЕСОВАЛТИСА’2011” (Санкт – Петербург, Россия, 29 сентября – 1 октября 2011);
- Международная конференция «Лазеры. Измерения. Информация - 2012» (Санкт – Петербург, Россия, 5 – 7 июня 2012);
- XX Международная конференция «Лазерно -информационные технологии в медицине, биологии и экологии - 2012» (п. Абрау – Дюрсо, Новороссийск, Россия, 11 – 15 сентября 2012);
- VI Санкт – Петербургский конгресс «Профессиональное образование, наука, инновации в XXI веке» (Санкт – Петербург, Россия, 21 – 22 ноября 2012);
- The 8th International conference on natural sciences and environmental technologies for waste and wastewater treatment, remediation emission related to climate environmental and economic effects “ Linnaeus ECO – TECH 2012 ” (Кальмар, Швеция, 26 – 28 ноября 2012);
- The XIV International Environmental Forum Baltic Sea Day “BSD’14” (Санкт – Петербург, Россия, 20 – 22 марта 2013);
- Международная научная конференция «Лазеры. Измерения. Информация» (Санкт – Петербург, Россия, 4 – 6 июня 2013);

- The 10th international symposium and summer school «Nuclear Magnetic Resonance in Condensed Matter» (Санкт – Петербург, Россия, 8 – 12 июля 2013);
- Международная конференция «Структура воды: физические и биологические аспекты» (Санкт - Петербург, Россия, 12 – 16 сентября 2013);
- International Scientific and Technical conference “Water treatment technologies – technical, biological and ecological aspects” (Киев, Украина, 3 – 5 декабря 2013);
- The 1st International School and Conference on Optoelectronics, Photonics, Engineering and Nanostructures «Saint – Petersburg OPEN 2014» (Санкт – Петербург, Россия, 25 – 27 марта 2014);
- Девятая международная научно – техническая конференция «Безопасность, эффективность и экономика атомной энергетики» (Москва, Россия, 21 – 23 мая 2014);
- Международная научная конференция «Лазеры. Измерения. Информация» (Санкт - Петербург, Россия, 9 – 11 июня 2014);
- The 11th international symposium and summer school «Nuclear Magnetic Resonance in Condensed Matter» (Санкт – Петербург, Россия, 7 – 11 июля 2014);
- XXII Международной конференции «Лазерно – информационные технологии в медицине, биологии и геоэкологии - 2014» (Новороссийск, Россия, 8 – 12 сентября 2014);
- The 9th International conference on Establishment of Cooperation between Companies and Institutions in the Nordic Countries, the Baltic Sea Region and the World “ Linnaeus ECO – TECH 2014 ” (Кальмар, Швеция, 24 – 26 ноября 2014);
- The 3th International conference Urban Civil Engineering and municipal Facilities. (Санкт – Петербург, Россия, 18 – 20 марта 2015);

- The 2st International School and Conference on Optoelectronics, Photonics, Engineering and Nanostructures «Saint – Petersburg OPEN 2015» (Санкт – Петербург, Россия, 5 – 7 апреля 2015);
- The 9th Friedmann Seminar and the 3rd Casimir Symposium (Санкт – Петербург, Россия, 2- 5 июля 2015);
- XXIII Международной конференции «Лазерно – информационные технологии в медицине, биологии, геоэкологии и транспорте - 2015» (Новороссийск, Россия, 7 – 11 сентября 2015);
- The 10th International Youth Science Environmental Forum “ECOBALTICA’2015” (Санкт – Петербург - Москва, Россия, 3 – 4 декабря 2015);
- The 3st International School and Conference on Optoelectronics, Photonics, Engineering and Nanostructures «Saint – Petersburg OPEN 2016» (Санкт – Петербург, Россия, 28 - 30 марта 2016);
- Международном симпозиуме «Магнитный резонанс: От фундаментальных исследований к практическим применениям», (Казань, Россия, 21 – 23 апреля 2016);
- Десятой международной научно – технической конференции «Безопасность, эффективность и экономика атомной энергетики», (Москва, Россия, 25 – 27 мая 2016);
- The 17st International Conference “Laser Optics 2016” (Санкт – Петербург, Россия, 27 июня – 1 июля 2016);
- The 10th International Conference on the Establishment of Cooperation between Companies and Institutions in the Nordic Countries, the Baltic Sea Region and the World «Linnaeus Eco – Tech - 2016» (Kalmar, Sweden, 21 – 23 November 2016);
- The 14th International Youth School-Conference «Magnetic resonance and its applications». (Saint-Petersburg, Russia, 23-29 April 2017);

- The International Youth Scientific Environmental Forum «Ecobaltica - 2017». (Republic of Belarus, Grodno 24-27 August 2017).

Личный вклад автора. Настоящая диссертация обобщает работы автора в лабораториях ФБГОУ ВО Санкт – Петербургский государственный университет телекоммуникаций им. проф. М.А. Бонч-Бруевича и ФБАОУ ВО Санкт – Петербургского политехнического университета Петра Великого за 30 летний период, посвященные проведению исследований, разработке и реализации новых концепций в технике ЯМР с текущей жидкостью и ядерно – магнитной спектроскопии в слабых магнитных полях. На начальном этапе диссертационной работы постановка ряда задач осуществлялась совместно с доктором физико – математических наук, профессором В.В. Семеновым, который в дальнейшем оказал большую консультационную помощь в ходе подготовки диссертации. Большую помощь в подготовке и проведении экспериментов по исследованию жидких сред в слабых магнитных полях, а также в разработке конструкции ЯМР магнетометра для измерения слабых полей оказал кандидат физико – математических наук, доцент С.В. Ермак. Анализ многих результатов экспериментальных исследований и теоретических расчетов выполнен совместно с доктором физико – математических наук, профессором В.И. Дудкиным, который также оказал большую помощь в подготовке диссертации. Но во всех случаях автору диссертации принадлежит решающая роль в выборе направления исследования, формулировании задач и выборе подхода к их решению. В обсуждении результатов исследований, а также в их обобщении вклад автора диссертации был определяющим.

Структура диссертации. Диссертация состоит из введения, семи глав, заключения, общего списка литературы, списка публикаций автора по теме диссертации и приложений. Каждая из глав в диссертации, которая посвящена

экспериментальным исследованиям, завершается параграфом «Выводы», в котором кратко суммируются полученные в ней результаты.

Работа содержит 96 рисунков, 13 таблиц и список литературы из 324 наименований. Её полный объем – 339 страниц.

Научные положения, выносимые на защиту:

1. В рамках теории нутационной кинетики определено условие получения максимального значения коэффициента инверсии вектора намагниченности в текущей жидкости, соответствующее следующему соотношению между напряженностями магнитных полей $10 \cdot H_1 \leq H_0$ в катушке нутации.
2. Введение в уравнения Блоха дополнительных членов, учитывающих неоднородность и модуляцию постоянного магнитного поля H_0 , позволяет получить форму линии нутации воспроизводящую движение вектора намагниченности текущей жидкости в катушке нутации ЯМР расходомера или магнитометра.
3. Метод измерения расхода жидкости, состоящий в регистрации сигнала ЯМР с инверсией намагниченности на уровне шумов, позволяет исключить влияние погрешностей, связанных с изменением амплитуды и фазы сигнала ЯМР при быстрых изменениях расхода на результат измерения q .
4. Новая методика, учитывающая пространственное разделение зон измерения магнитного поля и регистрации сигнала ЯМР, позволяет определять чувствительность ядерно – магнитного магнитометра на текущей жидкости с учетом неоднородности измеряемого поля.
5. Методы, основанные на учете характера изменения значения вектора ядерной намагниченности текущей жидкости, как при изменении времени её протекания от поляризатора до анализатора, так и частоты

модуляции при регистрации сигнала ЯМР, позволяют определять время продольной релаксации T_1 жидкой среды во всем диапазоне измеряемых расходов q с погрешностью не выше 1 %.

6. Методика, основанная на определении зоны воздействия поля H_1 на вектор ядерной намагниченности текущей жидкости в катушке нутации размещенной в сильном неоднородном магнитном поле H_0 , позволяет реализовать предельную разрешающую способность и точность ЯМР магнетометра при измерении параметров поля.
7. В момент одновременного воздействия на жидкость при турбулентном режиме её течения (число Рейнольдса не меньше 7000) электрического поля с напряженностью более 25 кВ/см и сильного магнитного поля с индукцией более 1.5 Т и неоднородностью 0.1 см^{-1} уменьшается время её продольной релаксации T_1 .
8. Новый метод, основанный на использовании зависимости изменения амплитуды регистрируемого с применением модуляционной методики сигнала ЯМР от времени, позволяет измерять время продольной релаксации T_1 жидкой среды в слабом магнитном поле для определения в экспресс – режиме степени её отклонения от стандартного состояния.
9. Новый метод, основанный на обработки регистрируемого с использованием модуляционной методики сигнала ЯМР, позволяет определять концентрации компонент смеси в экспресс - режиме, состоящей из жидких сред, не вступающих между собой в химическую реакцию.

По результатам научной работы получены два авторских свидетельства на изобретение и акт о внедрении, которые представлены в приложении 7.

ГЛАВА 1. КРАТКИЙ ОБЗОР МЕТОДОВ ИССЛЕДОВАНИЯ ЖИДКИХ СРЕД И РАЗРАБОТАННЫХ НА ИХ ОСНОВЕ ПРИБОРОВ.

В последние годы постоянно увеличивается количество методов и способов, используемых для исследования жидких сред [4, 22, 24, 25, 32, 34, 36, 38, 40, 51, 65, 75, 78]. Все их рассмотреть в главе невозможно, а также не имеет большого смысла по нескольким причинам. Первая из них – это разработано очень большое количество методов, которые предназначены для исследования определенных сред [75, 78, 104, 117, 143, 144]. Вторая - это специфика используемых методов, которая часто зависит от условий применения исследуемой среды (например, метод для контроля состояния моторного масла в условиях крайнего севера) [147, 151, 153, 157, 158]. Кроме того, в диссертации автором поставлены задачи, связанные с конкретными исследованиями и поиском новых решений для их реализации, что автоматически делает нецелесообразным рассмотрение части используемых методов.

Поэтому перед тем, как делать обзор методов для исследования жидких сред необходимо их разделить на две большие различающиеся между собой группы: бесконтактные (отсутствует непосредственный контакт с исследуемой средой) и методы, в которых происходит контакт измерительных элементов со средой (например, химические, механические и т.д.). В каждой из этих групп есть методы, которые обладают преимуществами и недостатками, но как показали многолетние исследования большинство бесконтактных методов значительно превосходят другие методы, как по точности измерений, так и по функциональным возможностям [4, 143, 145, 151 – 156, 159 – 162].

Для исследования конденсированных сред в стационарных лабораториях настоящее время в основном применяют только несколько бесконтактных методов, химические методы сейчас применяются в большинстве случаев при экспресс – контроле в передвижных лабораториях или для решения узкоспециализированных задач, где экономически нецелесообразно использовать дорогостоящие приборы, в которых реализованы бесконтактные методы [21 – 38, 78, 143 – 148, 151 – 156, 164 – 168]. Среди бесконтактных методов для исследования жидких сред необходимо выделить: ядерно – магнитную спектроскопию, оптическую спектроскопию (все диапазоны лазерного излучения и способы проведения измерений – на рассеянном отраженном или прошедшем сквозь среду лазерном излучении), а также рентгеновскую спектроскопию [4, 151 – 155, 164 – 169, 172 – 176]. Среди бесконтактных методов можно также отметить ультразвуковую и СВЧ спектроскопию, но эти методы, также как магнито – резонансная томография (МРТ) для исследований жидких сред в настоящее время почти не применяются. Электронный парамагнитный резонанс (ЭПР) для исследования жидких сред применяется достаточно редко, в основном его используют для исследований твердых тел и пленок [50, 52, 58, 143, 152]. Поэтому данному методу, о котором много информации представлено в различной литературе в данной главе диссертации будет уделено минимальное внимание. Это еще связано с тем, что при исследовании жидких сред рассмотренные ранее три метода дают более исчерпывающую информацию, как о состоянии среды, так и о её строении, чем другие, а также обладают высокими точностными характеристиками [23, 140, 143 – 145, 150, 152, 155].

Необходимо также отметить, что существует достаточно большой круг задач требующих проведения исследований жидкой среды в текущем потоке [38, 61, 64, 70, 75, 91, 95, 100, 104, 115, 117, 145, 155, 170 – 172, 176 – 179]. При рассмотрении потоков жидких сред необходимо произвести небольшую их классификацию, так как используемые для их исследования методы

значительно отличаются друг от друга. Потоки жидкой среды можно образно разделить на три вида: струя в открытом пространстве, протекание жидкости по желобам различной конфигурации и текущая жидкость в герметичных трубопроводах различной формы. Сразу оговорим, что методы исследования потоков жидких сред при течении их по каналам, рекам и шлюзам автором не рассматриваются. Также не рассматриваются методы исследования струи жидкости в пространстве.

В главе будут рассмотрены только методы исследования потоков жидких сред, протекающих в ограниченном пространстве, например, плазма или трубопровод, в исключительных случаях желоб. Контроль состояния параметров среды, а также определение скорости её протекания в некоторых случаях является достаточно сложно решаемой задачей. Методы, которые применяются для исследований потоков в рассматриваемых случаях резко отличаются друг от друга, как по физическим явлениям используемых для измерений, так и принципу самих измерений [36, 44, 61, 95, 104, 12, 117, 134, 159, 161, 170, 179 - 189]. В отличие от жидкой среды, находящейся в стационарном состоянии, методов исследования текущей среды намного меньше [117, 162, 163, 170, 178, 180, 184 - 186]. Также, как и в случае с жидкостью в стационарном состоянии, методы исследования текущей жидкости можно разделить на бесконтактные и те, в которых происходит контакт измерительных элементов с исследуемой средой. К бесконтактным относятся ядерно – магнитные, магнитные, электромагнитные, а также оптические и ультразвуковые. Последние два метода в настоящее время более успешно применяются в конструкциях расходомеров, где происходит контакт с измерительных элементов со средой [117, 158, 180, 185, 186]. Так как тема диссертации относится к области ядерно – магнитного резонанса, то в данной главе в основном буду рассмотрены ядерно – магнитные, магнитные и электромагнитные измерительные устройства, а остальные типы измерительных устройств будут кратко рассматриваться в сравнении с ними.

1.1 Методы исследования жидких сред в стационарном состоянии.

1.1.1 Оптические методы.

В настоящее время разработано большое количество приборов, в которых для исследования жидких сред применяют оптические методы. Эти методы часто называют оптической спектроскопией, которая состоит из спектроскопии в видимом, ультрафиолетовом и инфракрасном диапазоне длин волн [144, 145, 190 - 194]. При таком рассмотрении оптические методы для исследования жидких сред можно разделить следующим образом [144, 152, 153]:

1. Спектроскопия фотолюминесценции;
2. Люминесцентная и флуоресцентная микроскопия;
3. Конфокальная спектроскопия;
4. Зондовая спектроскопия ближнего поля.
5. Спектроскопия оптического поглощения;
6. Рамановская спектроскопия;

По регистрируемому спектру излучения определяется состав и структура жидкой среды [190 – 196]. Для примера в таблице 1.1 (приложение 1) представлены характеристики спектров для ИК спектроскопии. Данные методы обладают, как рядом достоинств, так и недостатками, которые исключаются при исследовании жидких сред в ЯМР спектрометрах высокого разрешения.

1.1.2 Рентгеновские методы.

Методы рентгеновской спектроскопии основаны на использовании спектров испускания (эмиссионных) и поглощения (абсорбционных) рентгеновского излучения в диапазоне длин волн от 10^{-2} до 100 нм [197 – 207]. Данные методы позволяют исследовать строение и природу химических связей и классифицировать с определением их количества элементы в

исследуемой жидкой среде (рентгеновский спектральный анализ (РСА)). В отличие от остальных измерительных приборов метод РСА обладает уникальными возможностями – в зависимости от конструкции спектрометра позволяет определять в соединениях все элементы, начиная с лития, находящиеся в любом агрегатном состоянии.

Единственным существенным недостатком метода РСА является то, что он в отличие от ядерно – магнитной спектроскопии вносит необратимые изменения, как в физическую, так и иногда в химическую структуру исследуемой среды, что не позволяет в последующем воспроизводить результаты исследований на данной пробе.

Как и в большинстве методов в РФА полученные спектры сравниваются с эталонными. Но при исследовании жидких сред, в которых растворены различные вещества, необходимо учитывать, интенсивность I_A флуоресцентного излучения от элемента, которая также зависит также от присутствия в жидкости других элементов. В оптических методах существует такая же проблема, но она менее ярко выражена. Это является достаточно сложной задачей, что значительно увеличивает размеры исследуемого прибора. Для решения возникающих подобных проблем увеличивают интенсивность излучения, которым воздействуют на вещество – это приводит, как уже было отмечено, к более интенсивным изменениям в физической и химической структуре исследуемого вещества [197 – 209].

Необходимо, также отметить, что именно по этой причине рентгеновские спектрометры применяются только для ограниченного числа сред определения их состава в экспресс – режиме.

1.1.3 Методы магнитного резонанса.

В настоящее время на основе методов магнитного резонанса разработано и выпускается приборы различного назначения, как для проведения исследований, так и для технических измерений. К этим приборам можно

отнести ЯМР и ЭПР спектрометры, ЯМР релаксомеры и МР – томографы [1 – 6, 45, 46, 75, 77, 143, 151, 154, 155, 155, 189, 210 – 213]. Но как было отмечено ранее для исследования жидких сред в основном широкое применение получил метод ядерного магнитного резонанса, хотя ЭПР в некоторых случаях также можно успешно применять для решения различных задач при исследовании жидких сред. Но в данной главе диссертации я ограничусь рассмотрением только приборов, принцип работы которых основан на явлении ядерного магнитного резонанса, остальные будут отмечены при сравнении возможностей или характеристик их с ЯМР измерителями. Необходимо отметить, что ЯМР измерители активно используется при исследовании различных жидких сред и в некоторых случаях, например, при изучении строения органических соединений или экспресс – контроле их применение гораздо эффективнее, чем ультрафиолетовая и ИК спектроскопия, а также РФА. К этим приборам относятся ЯМР спектрометры и релаксомеры. Магнитно – резонансные томографы, как уже было отмечено применять для исследования жидких сред неэффективно.

1.1.3.1 Ядерно – магнитная спектроскопия.

Ядерно – магнитная спектроскопия активно применяется в исследованиях строения молекул, изучения взаимодействия между ними, а также кинетики и динамики молекул. Кроме того, ЯМР спектроскопия является эффективным методом определения состава различных жидких сред. Этот метод эффективен как при его использовании для исследования низкомолекулярных органических соединений, так и биомолекул с молекулярной массой в десятки кДа. Его неоспоримым преимуществом перед другими методами, особенно при работе с биологическим и химически активными жидкостями, является неразрушающая способность (не вносятся необратимых изменений в физическую структуру и химический состав исследуемой среды). Это связано

с тем, что ЯМР спектроскопия основана на резонансном поглощении подводимой электромагнитной энергии системой магнитных моментов, помещенных во внешнее магнитное поле. В этом случае энергия W_μ магнитного момента μ в магнитном поле с напряженностью H_0 можно определить следующим образом [1 – 6, 210 - 213]:

$$W_\mu = - \gamma \hbar H_0 m_z \quad (1.1)$$

где m_z – проекция спина на ось z , которая совпадает с направлением внешнего магнитного поля H_0 .

Проекция спина в (1.1) на ось z с учетом квантового характера спина может принимать ряд значений от $-I$ до $+I$ отличающихся на единицу (всего $(2I + 1)$ значений). Только на ядрах, у которых спин отличается от нуля, можно наблюдать сигнал ЯМР. В настоящее время методом ЯМР исследовано около 90 ядер, но не все из них используются в ЯМР спектрометрах для определения состава и структуры жидкой среды [41, 117, 147, 148, 153, 212, 213]. Спиновое квантовое число (спин) ядра определяется число протонов и нейтронов в ядре. Для определения спина ядра используют эмпирическое правило:

1. I равно нулю для ядер с четным число протонов и нейтронов;
2. I равно целым числам (1, 2, 3) для ядер с нечетными числами протонов и нейтронов;
3. I равно полуцелым числам (1/2, 3/2, 5/2 ...) для ядер с четными числами протонов и нечетными числами нейтронов и наоборот.

В магнитном поле H_0 ядро может занимать $2I + 1$ уровней. Разность энергий двух соседних уровней определяется как:

$$\Delta W = \gamma H_0 \hbar / 2\pi \quad (1.2)$$

где γ – гиромагнитное отношение ядра, \hbar – постоянная Планка.

Частота наблюдения сигнала ядерного магнитного резонанса определяется из (1.2) следующим образом [1 – 6]:

$$\nu_0 = \frac{\gamma}{2\pi} H_0 \quad (1.3)$$

При исследовании жидких сред спектр сигнала ЯМР содержит множество линий различной интенсивности и ширины, которые части имеют тонкую структуру. Информация о составе, концентрациях и структуре вещества определяется с помощью измерения различных параметров. На рис. 1.1 представлен спектр сигнала ЯМР.

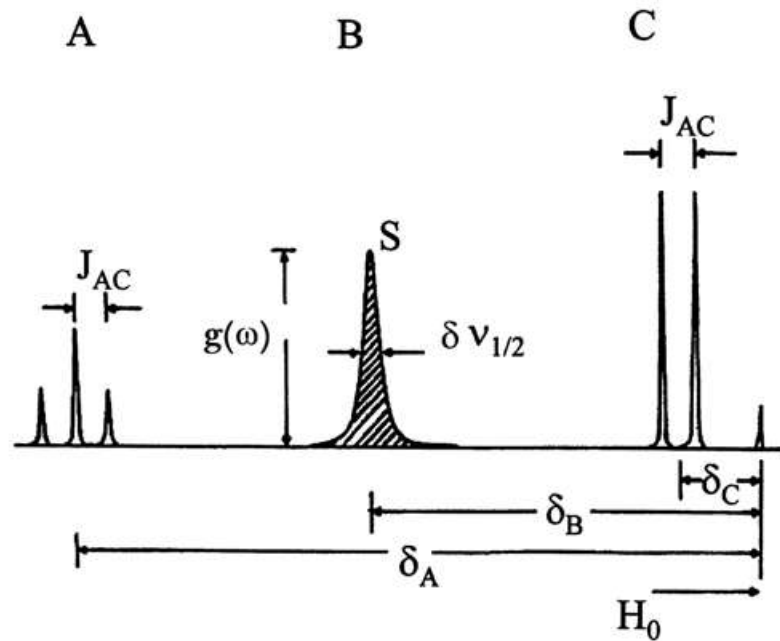


Рис. 1.1 Основные характеристики спектра сигнала ЯМР.

Основными параметрами регистрируемого спектра ЯМР является химический сдвиг δ , интенсивность регистрируемой линии $g(\omega)$, а также ширина линии $\delta \nu_{1/2}$, которая измеряется по половине амплитуды линии, а также константы спин-спин спинового взаимодействия (КССВ) J_{AC} . Наибольший интерес представляет химический сдвиг $\Delta \nu$, который возникает из-за экранирования приложенного внешнего магнитного поля электронным окружением ядер (константы экранирования σ), его определяют как [1 – 6]:

$$\Delta\nu = \frac{\gamma}{2\pi} \sigma H_0 \quad (1.4)$$

Но использовать измеренный химический сдвиг в герцах не удобно, так как $\Delta\nu$ зависит от величины H_0 и сравнивать его с эталоном проблематично. Поэтому вводят безразмерную величину химического сдвига δ с использованием частоты ν_0 . Необходимо отметить, что эталон для разных типов ядер, по которым происходит сканирование разный, что является особенностью ЯМР спектроскопии. Химический сдвиг δ в этом случае определяется как:

$$\delta = \frac{\Delta\nu}{\nu_0} = \frac{\nu_0 - \nu_{\text{э}}}{\nu_0} \quad (1.5)$$

В зависимости по каким линиям регистрируется спектр (рис. 1.1) определяется величина δ по (1.5), а дальше используя форму спектра линий и прочие параметры определяется состав и структура среды. Кроме того, ЯМР спектрометры при определенных режимах работы позволяют установить константы релаксации исследуемой среды, используя результаты теоретического описания вектора намагниченности во внешнем магнитном поле. В таблице 1.2 (приложение 1) представлены характеристики ядер, которые используются в ЯМР спектроскопии.

1.1.3.2 Уравнения движения вектора намагниченности в магнитном поле ЯМР спектрометра.

Уравнения движения компонент вектора намагниченности под действием постоянного и переменного магнитного поля с учетом процессов релаксации в исследуемой среде были предложены Феликсом Блохом [10 - 14]. Проведенные исследования показали, что предложенные феноменологические уравнения Блоха соответствуют квантовому рассмотрению задачи движения спина $\frac{1}{2}$ в магнитном поле. Впоследствии было показано, что уравнения Блоха соответствуют взаимодействию радиочастотного поля с двухуровневой

системой, размещенной в магнитном поле. Это определило задачу спектроскопии, как выяснение реакции системы на монохроматическое поле с изменяющейся частотой, как в окрестности резонанса, так и вне его области.

Рассмотрение движения магнитного момента в большинстве случаев рассматривают с использованием уравнения движения точечной массы:

$$\frac{dM_p}{dt} = M_F \quad (1.6)$$

где M_p – момент силы, M_F – момент количества движения.

Связь между магнитным моментом M и моментом количества движения устанавливается через гиромагнитное отношение: $M = \gamma M_p$. Тогда магнитное поле B , действуя на магнитный момент создает момент силы $[M \times B]$. Тогда, также как для момента количества движения (1.6) можно для магнитного момента можно записать следующее уравнение, описывающее его движение в магнитном поле B [1 – 6, 130, 143, 210]:

$$\frac{dM}{dt} = \gamma \cdot [M \times B] \quad (1.7)$$

В ЯМР спектрометрах постоянное магнитное поле B_0 направлено по оси z , поэтому можно считать, что $B_z = B_0$, а $B_x = B_y = 0$. В этом случае уравнение (1.7) по проекциям можно представить в следующем виде:

$$\begin{aligned} \frac{dM_x}{dt} &= \gamma M_y B_0 \\ \frac{dM_y}{dt} &= -\gamma M_x B_0 \\ \frac{dM_z}{dt} &= 0 \end{aligned} \quad (1.8)$$

Полученные уравнения показывают, что компонента магнитного момента вдоль оси z остается постоянной, а компоненты M_x и M_y описывают свободную прецессию момента с частотой $\omega_0 = \gamma B_0$. Для удобства рассмотрения взаимодействия магнитного момента с полем Вагнесс предложил перевести рассмотрение данного явления во вращающуюся

систему координат. В этом случае вводятся новая система координат x' , y' и z , которая вращается с угловой скоростью ω вокруг оси z . В этом случае любой вектор r в неподвижной системе координат будет связан с вектором r' во вращающейся системе координат следующим образом [1 – 6, 16 – 18, 130 – 132]:

$$\frac{dr}{dt} = \frac{dr'}{dt} + [\omega \times r] \quad (1.9)$$

Если использовать (1.7) в (1.9), то уравнения Блоха принимают следующий вид:

$$\frac{dM}{dt} = \gamma \cdot \left[M \times \left(B - \frac{\omega}{\gamma} \right) \right] = \gamma \cdot [M \times B'] \quad (1.10)$$

Полученное выражение (1.10) показывает, что вектор магнитного момента во вращающейся системе координат испытывает действие эффективного магнитного поля B' , которое меньше поля B на величину ω/γ . На рис. 1.2 представлена векторная диаграмма движения магнитного момента в постоянном магнитном поле B_0 под действием переменного магнитного поля B_1 , вращающегося с частотой ω вокруг оси z . При рассмотрении данной задачи предполагается, что в начальный момент времени $t = 0$ магнитный момент M_0 направлен вдоль оси z . Если перейти во вращающуюся систему координат с угловой скоростью ω , то в этой системе на момент будет действовать поле B' . Поле B' равно векторной сумме поля $(B_0 - \omega/\gamma)$ вдоль оси z и поля B_1 , направленного перпендикулярно оси z (вдоль оси y' вращающейся системы координат). В этом случае вектор M прецессирует вокруг направления поля B' с частотой ω' . В этом случае вектор M прецессирует вокруг направления поля B' с частотой ω' . Длина вектора M остается неизменной.

$$\omega' = [\Delta\omega^2 + \Omega^2]^{1/2} \quad (1.11)$$

где $\Delta\omega = \omega_0 - \omega$ – расстройка частоты переменного поля, $\omega_0 = \gamma B_0$ – частота магнитного резонанса, $\Omega = \gamma B_1$ – частота Раби переменного поля.

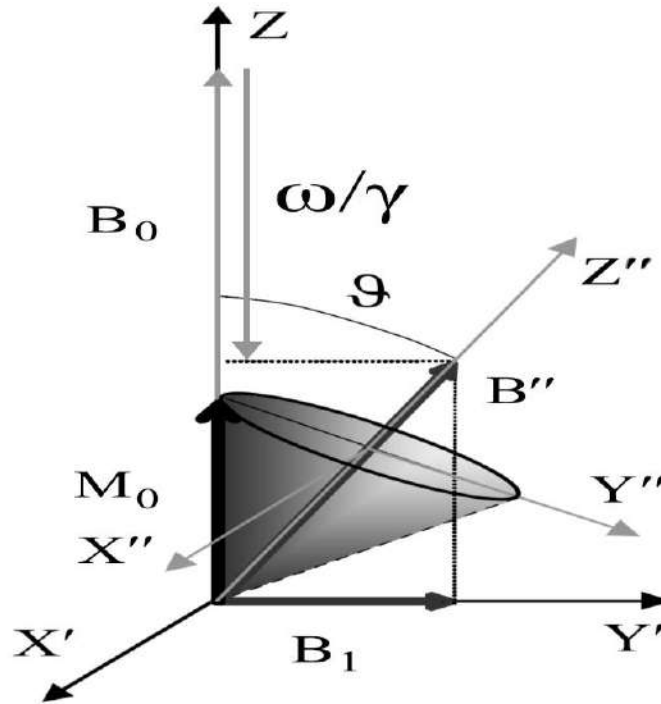


Рис. 1.2 Эволюция магнитного момента в переменном поле.

После различных преобразований с переходом из одной системы координат в другую и обратно, в исходной лабораторной системе координат x , y и z для проекции вектора намагниченности M_z с учетом (1.11) получается следующее значение:

$$M_z = M_0 \frac{\Omega^2 \cos \omega t + \Delta\omega^2}{\omega^2} \quad (1.12)$$

При настройке на резонанс $\Delta\omega = 0$ формула приобретает следующий вид:

$$M_z = M_0 \cdot \cos\Omega t \quad (1.13)$$

Кроме того, установлено, что в окрестности резонанса вектор магнитного момента вектор магнитного момента в лабораторной системе координат движется по спиралевидной кривой, лежащей на поверхности сферы. Поэтому, часто область точек, которые являются решением уравнений Блоха

(1.9) называют сферой Блоха. В этой сфере приняты следующие обозначения: верхний полюс сферы называют северным, нижний – южным, а плоскость $z = 0$ экватором [1 – 6, 130, 143, 210].

Считается, что проекция момента на плоскость экватора в лабораторной системе координат вращается с круговой частотой, равной частоте приложенного переменного поля. Движение от северного полюса сферы к южному и назад – гармоническое. Частота нутации ω' этого гармонического колебания определяется следующим образом $\omega' = [\Delta\omega^2 + \Omega^2]^{1/2}$. Частоты нутации стремятся к частоте переменного магнитного поля ω на значительном удалении от резонанса. Если частота переменного магнитного поля приближается к резонансу, то частота нутации снижается до частоты Раби $\Omega = \gamma V_1$. Но амплитуда нутации возрастает. В резонансе годограф вектора магнитного момента проходит всю сферу от северного до южного полюса. Но как показали экспериментальные исследования в уравнениях Блоха (1.9) не учитывается релаксация. Для учета релаксационных процессов в уравнения Блоха вводят дополнительные члены, моделирующие эти процессы. Блох предположил, что релаксация происходит по наиболее простому закону – экспоненциальному, а также то, что времена релаксации двух поперечных компонент не отличаются друг от друга, но отличаются от времени продольной релаксации. Экспериментально установлено, что в частном случае время поперечной релаксации равно продольному, но никогда не превышает его. Тогда уравнения Блоха можно записать следующим образом [1 – 6, 10 – 16, 39, 47, 130 – 132, 218]:

$$\begin{aligned} \frac{dM_x}{dt} &= \gamma (M_y B_0 - M_z B_y) - \frac{M_x}{T_2} \\ \frac{dM_y}{dt} &= \gamma (M_z B_x - M_x B_0) - \frac{M_y}{T_2} \\ \frac{dM_z}{dt} &= \gamma (M_x B_y - M_y B_x) - \frac{M_z - M_0}{T_2} \end{aligned} \quad (1.14)$$

В уравнениях (1.14) предполагается, что релаксационные процессы в отсутствие поперечных полей с константой релаксации T_1 приводят продольный магнитный момент к M_0 , поперечные составляющие магнитного момента стремятся к нулю с константой релаксации T_2 , причем выполняется следующее соотношение $T_1 \geq T_2$.

Во многих публикациях принято делать следующие обозначения $v = M_x$, $u = M_y$ в случае перехода во вращающуюся систему координат (x', y', z) . Также необходимо отметить, что вращающаяся компонента момента u направлена вдоль переменного магнитного поля B_1 , а v – перпендикулярно B_1 . Так как во вращающейся системе координат поля не зависят от времени, то (1.14) можно преобразовать в систему дифференциальных уравнений с постоянными коэффициентами:

$$\begin{aligned}\frac{dv}{dt} &= u \cdot \Delta\omega - M_z \cdot \Omega - \frac{v}{T_2} \\ \frac{du}{dt} &= -v \cdot \Delta\omega - \frac{u}{T_2} \\ \frac{dM_z}{dt} &= \gamma \cdot v \cdot B_1 - \frac{M_z - M_0}{T_1}\end{aligned}\tag{1.15}$$

Стационарное решение (1.15) относительно u , v и M_z получается приравниванием левых частей нулю, которое можно представить в следующем виде:

$$\begin{aligned}v &= -M_0 \frac{\Omega T_2}{1 + (\Delta\omega T_2)^2 + \Omega^2 T_1 T_2} \\ u &= M_0 \frac{\Delta\omega \cdot \Omega T_2^2}{1 + (\Delta\omega T_2)^2 + \Omega^2 T_1 T_2} \\ M_z &= M_0 \frac{1 + (\Delta\omega T_2)^2}{1 + (\Delta\omega T_2)^2 + \Omega^2 T_1 T_2}\end{aligned}\tag{1.16}$$

При точной настройке на резонанс $\Delta\omega = 0$, компонента u в соответствии с (1.16) равна нулю. Поперечная составляющая углового момента в этом случае прецессирует по отношению к направлению поля B_1 со сдвигом в 90 градусов. Значение намагниченности в зависимости от условий резонанса изменяется от максимального значения до нуля. Поглощение переменного магнитного поля в данном случае в единице объема определяется v составляющей:

$$P = \frac{1}{T} \int_0^T B \frac{dM}{dt} dt = \frac{\pi\omega}{2} B_1 v \quad (1.17)$$

В случае $\Delta\omega \neq 0$, компонента u определяет дисперсию

1.1.3.3 Регистрируемые сигнала магнитного резонанса.

Регистрируемые сигналы ЯМР разделяют три типа, которые соответствуют трем проекциям уравнения (1.16) для магнитного момента – M_z , u и v [1 – 17]. Наиболее часто используют сигнал связанной с намагниченностью M_z . Но в большинстве случаев наблюдают не саму намагниченность, а приращение ΔM_z , которое происходит по причине воздействия переменного магнитного поля B_1 [1 – 8, 15 – 19].

$$\Delta M_z = M_0 - M_z = \frac{M_0 \Omega^2 T_1 T_2}{1 + (\Delta\omega T_2)^2 + \Omega^2 T_1 T_2} \quad (1.18)$$

Если величина $\Omega^2 T_1 T_2 \ll 1$, то зависимость (1.18) имеет характерную форму, которую называют лоренцианом:

$$\Delta M_z = M_0 \Omega^2 T_1 T_2 L(\Delta\omega T_2) \quad (1.19)$$

где $L(\Delta\omega T_2) = 1/(1 + (\Delta\omega T_2)^2)$ - контур Лоренца (рис. 1.3).

Анализируя полученную зависимость можно утверждать, что линия магнитного резонанса обладает полушириной $\Delta\omega_0$ на половине высоты,

которая равна обратной величине времени фазовой (или поперечной) релаксации T_2 . Следует также отметить, что ядерный магнитный резонанс наблюдали впервые на сигнале связанным с поглощением энергии переменного магнитного поля, вызывающего резонанс. Поглощение имеет максимум при условии резонанса, а её величина связана с ν во вращающейся системе координат. Но в технике ядерного магнитного резонанса в большинстве случаев регистрируется сигнал, связанный с вынужденным движением поперечной компоненты намагниченности. Движение этой компоненты намагниченности приводит к появлению переменного напряжения на контуре, в котором размещен исследуемая среда.

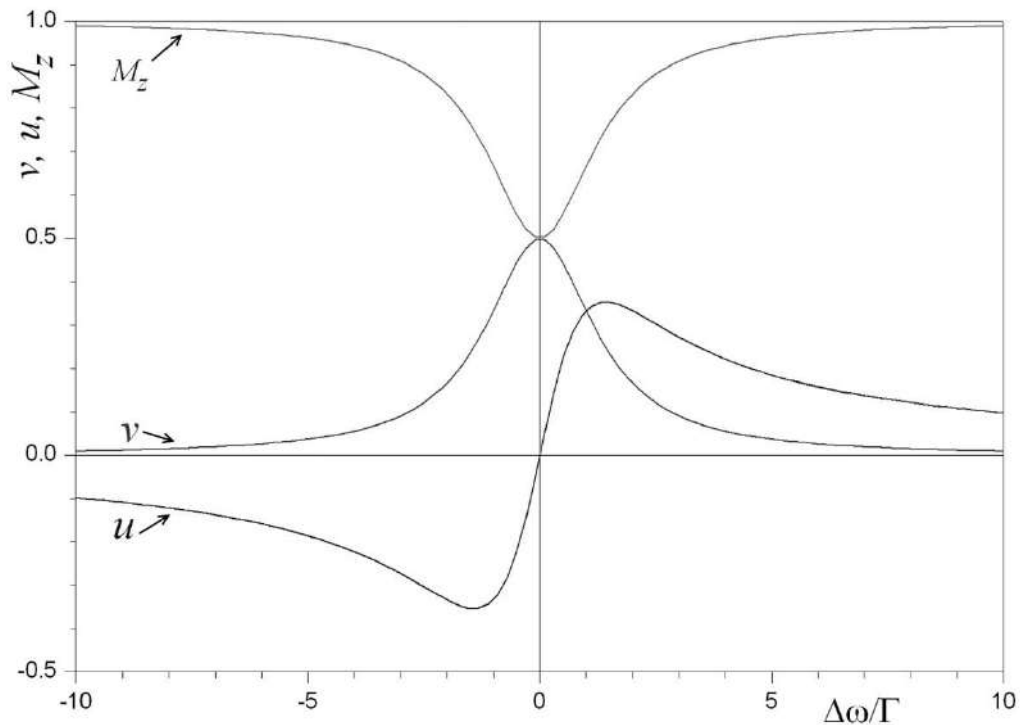


Рис. 1.3 Продольная M_z и поперечные u и ν компоненты магнитного момента от расстройки частоты и фазы наблюдения.

Причем, это напряжение можно зарегистрировать также в катушке, которая создает поле B_1 (генератор слабых колебаний – автодин). Далее это напряжение выделяют и анализируют. Впервые это сделал Феликс Блох, используя две ортогональные катушки [10 - 14].

В настоящее время в различных конструкциях ЯМР спектрометров используется система из двух ортогональных катушек, одна из которых служит для создания внешнего поля, индуцирующего резонанс, другая для регистрации поля индукции вращающихся магнитных моментов. Так как катушки ортогональны, то приемная катушка воспринимает только вторичное поле индукции и амплитуда этого поля пропорциональна M_{\perp} :

$$M_{\perp} = (u^2 + v^2)^{1/2} = M_0 \frac{\Omega T_2 [1 + (\Delta\omega T_2)^2]^{1/2}}{1 + (\Delta\omega T_2)^2 + \Omega^2 T_1 T_2} \quad (1.20)$$

Если при регистрации сигнала ЯМР применять метод синхронного детектирования, то кроме амплитуды регистрируется также её фаза. А это уже позволяет отдельно регистрировать компоненты u и v . В большинстве случаев в качестве опорного сигнала в методе синхронного детектирования применяется сигнал пропорциональный полю B_1 . Его фазу выбирают таким образом, чтобы выделить нужную компоненту намагниченности при регистрации. Это позволяет выделять сигнал пропорциональный u , контур которого от $\Delta\omega$ имеет дисперсионную форму, что позволяет использовать сигнал ЯМР в дискриминаторах частоты, о чем более подробно будет представлено в главе 2.

При регистрации сигнала методом синхронного детектирования в большинстве случаев требуется четкий контроль фазы сигнала (изменение формы, а также точки пересечения нуля при различных фазах его наблюдения – рис. 1.3). Но в большинстве действующих конструкции ЯМР спектрометров и релаксометров используют в качестве сигнала резонанса амплитуду сигнала индукции или величину поглощаемой мощности. В этом случае фазу контролировать не требуется, так как сигнал имеет четкий максимум при резонансе (рис. 1.3). Но при сканирование радиочастоты в достаточно больших пределах при решении различных задач, часто применяется

стандартная методика синхронного детектирования радиочастотного сигнала для определения величины и знака постоянной величины расстройки. На рис. 1.4 и 1.5 в качестве примера представлены одни из лучших ЯМР спектрометров и релаксометров:



Рис. 1.4 Внешний вид ЯМР спектрометра AVANCE II HD.



Рис. 1.5 Внешний вид ЯМР релаксометра minispec mq 20.

1.2 Методы исследования жидких сред в текущем состоянии.

1.2.1 Оптические методы исследования жидких сред в текущем состоянии.

Несмотря на большое число разработанных методов исследования потоков жидких сред к оптическим методам наблюдается повышенный интерес [159, 160, 171, 177, 185, 215]. Это обусловлено тем, что они не вносят изменений в структуру и состав потока текущей среды и позволяют проводить исследования высокоскоростных и высокотемпературных потоков, где большинство зондовых методов неприменимо или дает значительную погрешность измерения. По используемым в настоящее время оптические методы исследования потоков жидких сред в трубопроводах, камерах и желобах, а также в фиксированном пространстве (например, плазма) можно разделить на несколько групп:

1. Кинематические метод;
2. Метод с использованием оптической пространственной фильтрации;
3. Метод на эффекте Доплера.

В кинематическом методе для измерения скорости потока жидкой среды используются в настоящее время или фотоэлектронные умножители (ФЭУ), или скоростные видеокамеры [170]. Как можно отметить существует два варианта реализации данного метода – с использованием лазерного излучения отраженного от поверхности среды или использование излучения самой среды. В первом варианте данный метод имеет много общего с эффектом Доплера. При использовании второго варианта необходимо, чтобы излучение от движущейся среды было достаточно интенсивным – выше уровня световых шумов, что значительно ограничивает возможности применения этого метода.

Метод оптической пространственной фильтрации во многом аналогичен методу доплеровской локации и нашел большое число при исследовании различных сред в прямоугольных камерах или в жидко – газообразном состоянии. Его активно сейчас пытаются использовать для измерения скорости

потока в кровеносных сосудах [215], но для исследования потоков жидкости в трубопроводах его почти не используют. Исключение составляют многофункциональные оптические расходомеры, например, компании Burkar – DN 20 (рис. 1.6).



Рис. 1.6 Внешний вид оптического расходомера DN 20.

В данных моделях приборах используется датчик с вращающимися лопастями, скорость вращения которого определяется оптическим методом. Но так как прибор используется для измерения различных прозрачных сред, то возможно появление в фотоприемном устройстве дополнительных отраженных сигналов, поэтому для обеспечения точности измерения скорости потока применяется метод пространственной фильтрации сигналов. Но для исследований потоков жидкостей данные приборы непригодны, так как информация об изменении средней (массовой) скорости потока не дает сведений о нем, кроме как о характере течения (ламинарный или турбулентный) потока.

Наибольший интерес для исследования потоков жидкостей представляет метод основанный на эффекте Доплера. Открытую в 1842 году Христианом Допплером зависимость частоты регистрируемого излучения от скорости

движения источника излучения, относительно регистрирующего это излучения устройства до активного использования лазеров применяли для измерения скорости газового потока на выходе ракетного двигателя, потока плазмы и т.д. Создание оптических квантовых генераторов с высокой степенью когерентности излучения позволило использовать эффект Доплера для измерения локальных скоростей в потоке жидкости. Для обеспечения рассеяния излучения в большинство текущих потоков вводят частицы диаметром ~ 0.5 мкм. Стоит также отметить, что так как используется когерентное излучение, то концентрация этих частиц может быть ничтожно малой один к 10 000 и менее. Поэтому наличие таких частиц не изменяет динамические характеристики потока. Так как частицы обладают малыми размерами, то они в двухфазных потоках увлекаются пульсациями всех масштабов, которые могут быть в турбулентном потоке. Это позволяет в двухфазных потоках измерять скорости движения двух фаз.

Но данные приборы обладают существенным недостатком – высокая погрешность измерения, так скорость движения жидкости измеряется в одной точке, а таких по сечению может быть много, особенно сложно измерять v около стенок трубопровода круглого сечения. Для вычисления расхода определяют среднюю скорость в трубопроводе, а по ней q . Это приводит к большой погрешности – более 5 % и значительному увеличению времени измерения. Кроме того, такой метод мало применим в технологических процессах, где расход жидкости q необходимо контролировать за короткие промежутки времени (от 3 с до 8 с) с погрешностью не хуже 1 % [174 – 177, 215 - 217].

1.2.3 Ультразвуковые методы исследования жидких сред в текущем состоянии.

Ультразвуковые измерители расхода жидких сред q в настоящее время наиболее применяемые приборы в различных областях, где необходимо контролировать q . Их принцип работы основан на эффекте, возникающем при прохождении акустических колебаний через текущий поток жидкости. Современные ультразвуковые расходомеры можно подразделить на четыре типа [185, 186, 218 - 220]:

1. Измерения расхода, основанные на перемещении акустических колебаний по потоку среды и против него;
2. Измерения расхода, основанные на измерении степени отклонения акустических колебаний от первоначального направления при направлении их перпендикулярно потоку текущей жидкости;
3. Измерения расхода, основанные на эффекте Доплера;
4. Акустические длинноволновые расходомеры, работающие в звуковом диапазоне частот акустических колебаний.

Все рассмотренные типы приборов предназначены только для измерения расхода q для исследований потоков они не предназначены (за исключением одной модели на эффекте Доплера). Но данная модель в настоящее время не получила промышленной реализации.

Кроме того, в некоторых моделях ультразвуковых расходомерах их измерительные элементы вносят искажения в структуру текущего потока. Чтобы этого избежать были разработаны накладные бесконтактные ультразвуковые расходомеры (рис. 1.7) с погрешностью измерения расхода не более 3 %.

Необходимо также отметить недостатки ультразвуковых расходомеров – в жидкой среде не должно быть пузырей, а также крупных нерастворимых примесей, на которых возможно отражение и рассеяние акустических волн.



Рис. 1.7 Внешний вид и схема крепления накладного ультразвукового расходомера.

1.2.3.1 Доплеровские ультразвуковые расходомеры.

Принцип работы доплеровских расходомеров основан измерении доплеровской разности частот, как в оптическом расходомере, но только возникающей при отражении акустических колебаний неоднородностями потока. Для измерения расхода чистых жидкостей ультразвуковые доплеровские расходомеры не применимы, но их можно применять при наличии газовых пузырей в жидкой среде, если на них происходит отражение, а не рассеивание или другие эффекты [220 – 222]. Поэтому иногда перед измерениями расхода специальных смесей в них специально вдувают воздух на расстоянии до 0.5 м от места измерения расхода [222].

Но доплеровские расходомеры нашли себя, как бесконтактные приборы при измерении расходов загрязненных и абразивных жидкостей. В этом случае пьезоэлементы размещаются на внутренней поверхности трубопровода. Но в этом случае необходимо учитывать погрешности измерения, связанные с преломлениями луча на стенках трубопровода

Внешний вид одного из них представлен на рис. 1.8.



Рис. 1.8 Доплеровский ультразвуковой переносной расходомер.

1.2.4 Электромагнитные методы исследования жидких сред в текущем состоянии.

Если рассматривать по существу, то этими методами можно измерять расход q жидкой среды и по значению q определять характер течения в трубопроводе (турбулентный или ламинарный) [185, 186, 223, 224]. Но благодаря простоте своей конструкции электромагнитные расходомеры нашли большое применение в различных областях промышленности, энергетики и т.д. Принцип работы их достаточно прост и связан с взаимодействием движущейся электропроводной жидкости с магнитным полем, в результате чего на электродах появляется разность потенциалов [223 – 226]. Типичная структурная схема электромагнитного расходомера представлена на рис. 1.9. Почти во всех конструкциях электромагнитных расходомеров измеряется электродвижущая сила (ЭДС), возникающая при пересечении жидкости магнитного поля. Особенностью конструкции электромагнитных расходомеров является то, что участок трубопровода 1 (рис. 1.9) внутри покрыт неэлектропроводной изоляцией. В него введены два

электрода в направлении перпендикулярном силовым линиям магнитного поля, так и течению жидкости [223 – 226].

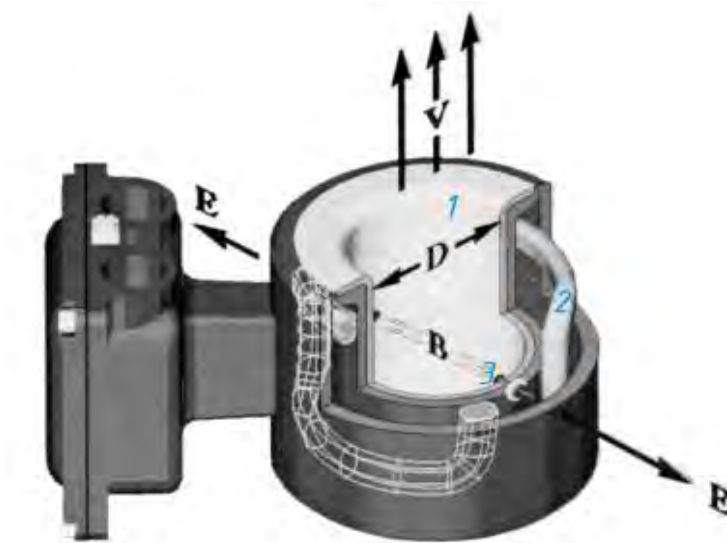


Рис. 1.9 Принципиальная схема электромагнитного расходомера: 1 – трубопровод из немагнитного материала, 2 – полюса магнитов, 3 – электроды для регистрации ЭДС.

Магнитное поле создается или постоянным магнитом, или электромагнитом. Разность потенциалов E возникающая на электродах определяется следующим образом [186, 187, 223 – 226]:

$$E = B D v = \frac{4BQ_0}{\pi D} \quad (1.21)$$

где B – индукция магнитного поля, D – расстояние между концами электродов (он совпадает с внутренним диаметром трубопровода 1), v – средняя скорость потока жидкости, Q_0 – объемный расход жидкости.

Из формулы (1.21) видно, что, можно измеряя разность потенциалов E , вычислять Q_0 . Но проведенные исследования показали, что в (1.21) необходимо вводить поправочный коэффициент k , который устанавливается при калибровке прибора. Тогда (1.21) преобразуется следующим образом:

$$Q_0 = \frac{\pi \cdot D \cdot E}{4 \cdot B \cdot k} \quad (1.22)$$

В применяемых в настоящее время конструкциях электромагнитных расходомеров различие в основном наблюдается по использованию магнитной системы (постоянное магнитное поле, переменное магнитное поле или импульсное магнитное поле). Там, где позволяют условия эксплуатации в данных расходомерах используется электромагнит, в котором для различных измерений реализованы три режима магнитного поля с управлением ими. Но в большинстве случаев это невозможно, поэтому данные приборы выпускают под определенные измерения расходов жидких сред, учитывая их физические свойства и структуру, а также характер потока.

Так как магнитное поле будет также применяться в устройствах, работающих на явлении ядерного магнитного резонанса рассмотрим эти моменты более подробно.

При использовании постоянного магнитного поля в электромагнитном расходомере имеет ряд преимуществ:

- относительная простота конструкции магнитной системы;
- возможность измерять расход, который быстро изменяется;
- отсутствие помех, которые возникают при использовании переменного магнитного поля;
- возможность измерения расхода веществ с низкой электропроводностью.

Но сильное магнитное поле создает поляризацию электродов, что приводит к дополнительным погрешностям. Поэтому электроды изготавливают из специальных материалов (угольные и т.д.) или применяют специальные покрытия для электродов (платиновые или танталовые). Это не позволяет использовать электромагнитные расходомеры с постоянным магнитным полем для измерения расхода жидкостей с ионной проводимостью. Их можно применять для измерения жидких металлов с электронной проводимостью.

Поэтому и разработан электромагнит для этих расходомеров, так как это позволяет использовать расходомер для кратковременных измерений, пока явление поляризации еще не существенно, что позволяет выполнять

измерения быстропеременных растворов, измерение которых в переменном магнитном поле невозможно.

Использование переменного магнитного поля позволяет минимизировать влияние поляризации на результат измерения расхода. Но, так как в преобразователе расхода совместно с токами проводимости протекают токи смещения, для жидкостей с малой электрической проводимости (менее 10^{-6} Ом/м) – например, легкие фракции нефти или спирты, электромагнитные расходомеры использовать нельзя. Также усложняется конструкция расходомера, так как в ней надо учесть различные согласования по сопротивлению нагрузки [222, 225]. Кроме того, в переменном магнитном поле вместе с полезным сигналом ЭДС наводится паразитная (трансформаторная) ЭДС. Её источником является первичная обмотка системы формирования магнитного поля. Для уменьшения этой ЭДС плоскость витка, образованного проводником, идущим от электродов, размещают параллельно силовым линиям магнитного поля. Это позволяет снизить её до уровня 20 – 30 % полезного сигнала, но конструкция электромагнитного расходомера усложняется. Переменное магнитное поле вызывает появление вихревых токов Фуко, как в магнитопроводе, так и в стенках трубопровода. В стенках трубопровода может возникнуть собственное магнитное поле, которое будет ослаблять поле В. При длительной работе электромагнита возможны изменения магнитного поля по причине изменения удельного сопротивления витков (разогрев). Это приведет изменению ЭДС и к ошибкам в измерении, поэтому индукция магнитного поля не превышает величину 0.3 Тл, что уменьшает точность измерения. Еще одна проблема в электромагнитном расходомере – паразитная ЭДС возникающая от тепловых шумов во внутреннем сопротивлении жидкости между электродами. Это не позволяет использовать этот тип электромагнитных расходомеров для измерения расходов жидкостей с большим удельным сопротивлением.

Чтобы исключить эти недостатки в электромагнитных расходомерах применяют импульсное магнитное поле низкой частоты. Единственным недостатком в этом случае является невозможность измерения быстроменяющихся расходов, так как частоту поля снижают до 50 Гц. Но при этом полностью исключается влияние внешних помех промышленной частоты и вихревых токов. Снижается влияние собственных индукционных и емкостных помех, а также потребление электроэнергии. Также исключается экранировка электродов и измерительных цепей, что упрощает конструкцию. Это позволяет получать при измерении расхода относительную погрешность от 0.2 до 0.5 %, которая гораздо меньше чем у других типов электромагнитных расходомеров.

К общим достоинства электромагнитных расходомеров можно отнести следующее:

1. Независимость измерения расхода Q_0 от вязкости и плотности измеряемого вещества.
2. Возможность измерения расхода Q_0 на трубопроводах большого диаметра и невнесения дополнительного гидравлического сопротивления в текущий поток.
3. Линейность шкалы при четком выборе коэффициента k , что возможно, если прибор изготавливается под измерение определенного типа жидкостей.
4. Высокое быстродействие.
5. Возможность измерения агрессивных, абразивных и вязких жидкостей.
6. Работоспособность при высоких давлениях среды до 100 МПа.

Среди недостатков уже отмечалась невозможность измерений для непроводящих сред (углеводороды, аммиак, кислоты и т.д.), а также наличие дополнительной погрешности измерения от электропроводности среды. В зоне размещения электродов возможны различные отложения. Кроме того, при наличии в воде окислов железа погрешность измерений значительно увеличивается. Конструкция прибора предполагает только включение его в

состав трубопровода (врезка с приваркой фланцев) – бесконтактное измерение не предусмотрено.

1.2.5 Механические методы исследования жидких сред в текущем состоянии.

Механических расходомеров и измерителей характеристик текущей жидкости выпускается в настоящее время достаточно много [186, 187, 227 - 231]. Их модельный ряд существенно отличается друг от друга, как по конструкции, так по принципу измерения, а также по условиям эксплуатации. Большинство моделей механических расходомеров отличаются простой как в конструкции, так в эксплуатации и предназначены только для измерения q .

До появления оптических, ультразвуковых и ядерно – магнитных измерителей для исследования структуры потока использовались механические нитевидные анализаторы течения жидкости, но они давали очень большую погрешность измерения [227, 228]. А при турбулентном течении жидкости их измерения не отражали физические процессы, происходящие в потоке жидкой среды. В настоящее время из находящихся в эксплуатации механических измерительных приборов к исследованию потока можно отнести проточные измерители вязкости текущей среды. На рис. 1.10 представлен внешний вид измерителя вязкости для сред средней плотности.



Рис. 1.10 Измеритель вязкости IP 54.

Но эти приборы вносят искажения в структуру потока, хотя при этом один из важнейших параметров потока измеряется с погрешностью от 2 до 4 %.

1.2.6 Ядерно - магнитные методы исследования жидких сред в текущем состоянии.

Приборы, принцип работы которых основан на явлении ядерного магнитного резонанса (ЯМР), также, как и некоторые модели ультразвуковых расходомеров, являются бесконтактными измерителями (исключен непосредственный контакт измерительных элементов с текущей средой). Как уже отмечалось в данной главе при рассмотрении стационарных ЯМР спектрометров для проточных измерителей, также необходимо наличие в измеряемой среде ядер с достаточно большими значениями магнитных моментов. Большинство жидких сред содержат в своем составе протоны, у которых наибольшая чувствительностью к методу ЯМР [1 – 6, 77].

Но в отличие от стационарных ЯМР спектрометров в проточных ядерно – магнитных измерителях очень важной характеристикой становится время продольной релаксации T_1 текущей среды. Величина T_1 определяет нижний предел измеряемого расхода q , а также возможность проводить исследования потока жидкой среды в трубопроводе, соответствующему этому значению q [232 – 233]. Что касается области применения ЯМР спектрометров на текущей жидкости, то с разработкой мощных магнитных систем с индукцией в зазоре более 5 Тл и надежных защитных конструкций от рассеянного магнитного поля, то стало возможным измерять расход q и проводить исследования потоков жидких сред у которых $T_1 > 0.02$ с. Ранее этот предел был $T_1 > 0.1$ с. В приложении 5 представлена таблица 1.5 значений времен продольной релаксации некоторых жидких сред. Данные таблицы 1.5 показывают, что достаточно большое количество жидких сред обладают временем продольной релаксации $T_1 > 0.02$ с, что позволяет в случае необходимости активно использовать ЯМР измерители для исследования потоков жидких сред.

Ограничение по значению T_1 является по сути единственным недостатком при использовании ЯМР измерителей, если их сравнивать с другими приборами (оптическими, ультразвуковыми и электромагнитными) [233 – 237].

К достоинствам ЯМР измерителей, кроме рассмотренной бесконтактности измерения, можно отнести, еще то что они могут измерять как расход жидкой среды, так и её константы релаксации, по которым возможно установить агрегатное состояние, в средах с низкой электропроводностью (например, аммиак, кислоты и т.д.), в которых исключено применение электромагнитных [238, 239]. Ядерно – магнитные измерители можно применять для исследования мало прозрачных сред с наличием небольших пузырей воздуха или газа. В таких средах применение оптических измерителей для исследования потоков, работающих на эффекте Доплера – исключено. Если сравнивать ядерно – магнитные измерители с ультразвуковыми расходомерами, то преимуществом по измерению расхода может быть следующее: в случае наличия пузырей или мелких нерастворенных примесей в текущем потоке ультразвуковые расходомеры не применимы, за исключением моделей, принцип работы которых основан на эффекте Доплера. Но модели, работающие на эффекте Доплера не пригодны для измерения быстрых потоков жидкости для каких в основном и используются ультразвуковые расходомеры. Кроме того, ультразвуковой расходомер не дает никакой больше информации о самом потоке и состоянии текущей среды. Можно по измеренному расходу рассчитать число Рейнольдса и определить характер течения (ламинарный или турбулентный).

На ранней стадии исследований явления ядерного магнитного резонанса в текущей жидкости было разработано несколько типов ЯМР спектрометров, причем некоторые из них могли измерять только расход жидкой среды. В последствие ввели классификацию для них, но уже переходя к ЯМР расходомерам. В итоге ЯМР спектрометры – расходомеры можно разделить на пять типов: амплитудные, меточные, нутационные, частотные и

импульсные [91 - 96]. Первые из них различаются по методике измерения расхода жидкости, но могут быть использованы для измерения констант релаксации. Импульсные ЯМР расходомеры были реализованы только в виде лабораторных макетов. Они подразделялись на два вида: импульсный спин – эхо расходомер и импульсный прецессионный расходомер. Обе конструкции обладали высокой погрешностью измерения более 2 % и требовали постоянной градуировки. Так как методика измерения скорости течения жидкости v заключалась в измерении сдвига фазы $\Delta\phi$ ядерной намагниченности относительно неподвижно жидкости [98, 103]:

$$\Delta\phi = \phi_1 - \phi_2 = v\tau^2\gamma \text{ grad } B \quad (1.23)$$

где τ – временной интервал между импульсами, $\text{grad } B$ – градиент индукции магнитного поля, направленного вдоль течения жидкости.

Данный метод с использованием формулы (1.23) пытались применить для исследования пульсирующих потоков, распределение скорости крови в сосудах, венах и других органах человека, но ничего не получилось. Более практическое применение получили остальные четыре типа ЯМР спектрометров – расходомеров. На рис. 1.11 представлена структурная схема ЯМР спектрометра, который можно включением дополнительных электронных блоков преобразовывать в один из четырех типов.

Текущая жидкость по трубопроводу поступает в сосуд – поляризатор 2, расположенный в магнитной системе 1, создающей сильное магнитное поле в зазоре между полюсными наконечниками. В этом сосуде жидкость приобретает вектор ядерной намагниченности M_p параллельный напряженности намагничивающего поля H_p . Далее из сосуда – поляризатора текущая жидкость по соединительному участку трубопровода с диаметром d_T поступает в катушку нутации 3. В ней под действием резонансного переменного радиополя H_1 происходит изменение ориентации вектора

намагниченности ядерных моментов M_p относительно направления постоянного магнитного поля H_p – жидкость получает «отметку» [105, 106, 109, 110]. Это изменение ориентации вектора M_p после прохождения жидкостью измерительного участка трубопровода фиксируется катушкой регистрации сигнала ЯМР 10, расположенной в однородном поле H_a магнита – анализатора 9, подключенной к высокочастотному генератору слабых колебаний (автодину), входящему в состав схемы регистрации 11 [109, 117 - 121].

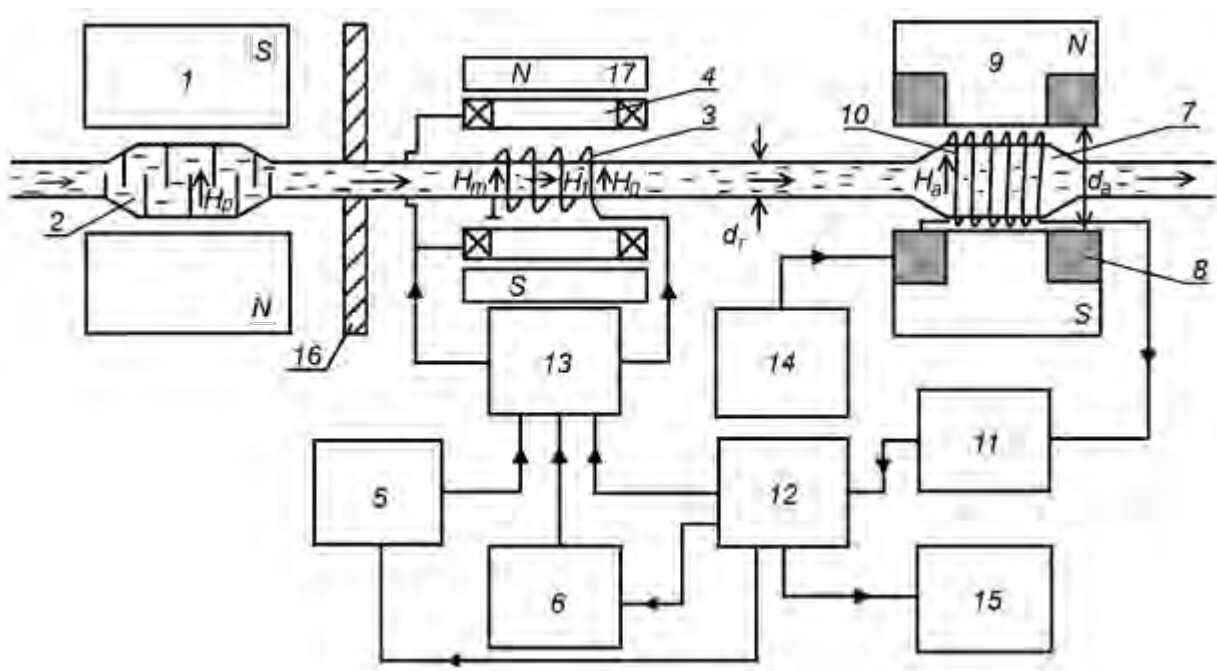


Рис. 1.11 Структурная схема ЯМР спектрометра - расходомера: 1 – магнит – поляризатор; 2 – сосуд – поляризатор; 3 – катушка нутации; 4 – катушки модуляции; 5, 6 – генераторы катушек нутации и модуляции; 7 – сосуд – анализатор; 8 – катушки модуляции поля магнита – анализатора; 9 – магнит – анализатор; 10 – катушка регистрации сигнала ЯМР; 11 – схема регистрации сигнала ЯМР; 12 – схема обработки и управления; 13 – электронные ключи; 14 – радиочастотный генератор; 15 – схема индикации; 16 – магнитный экран.

Для улучшения отношения сигнал/шум (S/N) регистрируемого сигнала ЯМР, а, следовательно, и точности измерений, конструкция сосуда –

анализатора 7 изготавливается, в соответствии с рекомендациями автора диссертации, специальной формы [109, 117, 119].

Полная инверсия намагниченности M_p – поворот вектора на 180° происходит на резонансной частоте f_n радиополя H_1 . Частота f_n связана с магнитным полем H_0 , в котором находится катушка нутации, следующим образом [9, 19, 117 – 128, 240, 241]:

$$f_n = \gamma H_0 / 2\pi \quad (1.24)$$

где γ - гиромагнитное отношение ядер.

Это означает, что при некоторой амплитуде радиополя H_1 в катушке нутации в схеме регистрации сигнала ЯМР наблюдается максимальный сигнал нутации при частоте этого поля (f_n), равной частоте прецессии ядер в поле H_0 . Схема АПЧ расположенная в устройстве обработки и управления 12 подстраивает частоту генератора нутации 5 под максимальный сигнал нутации.

В случае ЯМР расходомеров амплитудного типа катушка нутация с генератором не используется, регистрируется сигнал ЯМР без инверсии намагниченности. Измерения расхода жидкости q для этого типа основаны на том, что при выполнении некоторых условий зависимость амплитуды U_c регистрируемого сигнала ЯМР от q носит линейный характер. И выполнив, предварительную градуировку можно проводить измерения q . Теоретически зависимость U_c от различных параметров можно описать следующей формулой [91 - 96]:

$$U_c = \frac{M_A K_A t_m}{\gamma H_1 t_k t_p} [1 - \exp\{(\exp(-a_m) - 1) 2 \cdot t_k / t_m\}] \quad (1.25)$$

где t_p – время прохождения резонанса в результате модуляции, t_m – время между прохождениями резонанса ($t_m = T_m/2$), t_k – время пребывания жидкости в катушке регистрации ($t_k = V_k/q$, V_k – объем катушки регистрации), a_m –

коэффициент характеризующий прохождение проекции вектора намагниченности через резонанс на направление внешнего поля ($a_m = \pi\gamma H_1^2 / (2H_m \omega_m)$), K_A – коэффициент зависящий от параметров катушки регистрации 10 и напряженности поля H_a магнита – анализатора 9 (рис. 1.11), M_A – значение поперечной компоненты вектора намагниченности в момент её втекания в катушку регистрации.

Анализируя (1.25) видно, что получить условия, при которых зависимость U_c от q была линейно достаточно сложно. Кроме того, при изменении температуры жидкости, расход которой измеряется, изменяются её константы релаксации, что приводит к изменению параметров поля модуляции и генерации для получения максимального отношения S/N . В этом случае градуировку прибора необходимо делать заново, что крайне неудобно, а предварительно опять все подобрать, чтобы была линейная зависимость U_c от q . Очень часто это плохо получается, что приводит к большим погрешностям измерения. Поэтому данный тип ЯМР расходомеров больше не выпускается.

Ядерно – магнитные расходомеры меточного типа – это в настоящее время единственные из выпускаемых ЯМР измерителей для исследования текущей жидкости [109]. Добавлением в его конструкцию незначительных электронных узлов и компонент, данный прибор также можно использовать для измерения констант релаксации T_1 и T_2 текущей среды. В работах [109, 115 – 118, 238] автора диссертации показана возможность использовать данный прибор для регистрации сигналов ЯМР от различных ядер, содержащихся в текущей среде – спектрометр.

По принципу измерения данный тип расходомеров можно разделить на три вида: временные, амплитудо – частотные и фазово - частотные. В применяемых в настоящее время ЯМР спектрометрах – расходомерах меточного типа используется только временной принцип измерения q . Это принцип основан, на измерении интервала времени t_n прохождения жидкости от катушки нутации 3 до катушки регистрации 10 (рис. 1.11). Для проведения

измерений расхода q в меточных ЯМР спектрометрах - расходомерах используют зависимость амплитуды сигнала ЯМР, регистрируемой в анализаторе, от частоты радиополя H_1 в катушке нутации (линия нутации) [9, 19, 117 – 128, 240, 241, 243].

Чтобы уменьшить влияние рассеянного неоднородного магнитного поля поляризатора на ширину линии нутации между магнитом – поляризатором и катушкой нутации устанавливают магнитный экран 16. Но проведенные мной исследования показали, что в случае использования сильных магнитных полей для поляризации жидкости линия нутации имеет большое уширение. Поэтому для сужения линии нутации катушку нутации 3 я разместил в воздушном зазоре постоянного магнита 17.

Принцип измерения времени t_n в используемых конструкциях приборов отличается от предложенных ранее [9, 19, 117 – 128, 240, 241, 243]. При достижении катушки регистрации 10 сигнала с инверсией намагниченности происходит срабатывание ключевых схем, которые отключают генератор 5 от катушки нутации 3. Через некоторое время в катушку регистрации 10 поступает сигнал ЯМР без инверсии намагниченности – в момент его регистрации электронные ключи открываются и радиочастотное поле H_1 подается на катушку нутации 3 и т.д. Так временные интервалы между этими событиями одинаковые, то на одном из выходов электронных ключей получается прямоугольный импульс в виде меандра. Длительность этого импульса есть необходимое для измерений значение t_n . Объем трубопровода V_n между катушкой нутации 3 и катушкой регистрации 10 вычисляется заранее и экспериментально проверяется. Тогда в этом случае расход жидкости определяется следующим образом [101 – 106, 109]:

$$q = V_n / t_n \quad (1.26)$$

При такой схеме построения измерений погрешности связанные с релаксационной составляющей сигнала ЯМР, рассмотренные в [103, 104, 134], взаимно компенсируются. Также минимизируются погрешности связанные с уровнем срабатывания электронных ключей, так процесс измерения носит симметричный характер. Единственной проблемой остается погрешность, связанная с изменением амплитуды и фазы сигнала при быстром изменении q , но этому вопросу будет посвящена часть главы 4 диссертации.

В некоторых меточных расходомерах значение q определяется по частоте следования меток $f_{\text{мет}}$. По способу преобразования информации о следовании меток в расход жидкости q , этот тип расходомеров (его еще называют частотным) можно разделить на амплитудно – частотные и фазово – частотные.

В амплитудно – частотных расходомерах отметка жидкости регулируется срабатыванием ключевых элементов 13 (рис. 1.11), которое происходит при достижении амплитуды регистрируемого сигнала некоторого заданного значения. В этом случае расход находится по формуле:

$$q = 2V_{\text{и}} f_{\text{мет}} \beta \quad (1.27)$$

где β – поправочный множитель, который зависит от режима течения жидкости и настройки схемы.

В фазово – частотных расходомерах частота метки $f_{\text{мет}}$ (частота переключения ключевых элементов 13) связана с условием задания сдвига фаз $\Delta\varphi$ между сигналами, которые подаются на катушку нутации и огибающей сигнала ЯМР. Обычно устанавливают $\Delta\varphi = \pi/2$. В этом случае расход определяется по следующей формуле:

$$q = 4V_{\text{и}} f_{\text{мет}} \beta \quad (1.28)$$

Анализируя (1.27) и (1.28) можно сделать вывод, что при данных измерениях возникают погрешности, связанные со срабатыванием фронтов при включении и выключении электронных элементов, с неопределенностью установки уровня срабатывания ключевых элементов, а также с определением коэффициента β , который зависит от различных факторов. Это все делает неэффективным использование двух данных видов меточных ЯМР расходомеров.

В заключении можно выделить еще одно достоинство временных меточных расходомеров. В них отличие от других типов ЯМР расходомеров измерение q не зависит от сорта жидкости и типа ядер, по которым регистрируется сигнал ЯМР.

Ядерно – магнитные расходомеры нутационного типа по своей конструкции почти не отличаются от меточных расходомеров. Но принцип измерения q у них различный. В нутационном ЯМР расходомере для измерений используется зависимость амплитуды регистрируемого сигнала ЯМР от амплитуды радиополя H_1 в катушке нутации 5, которая регулируется током I . При изменении I (значение выходного напряжения колебаний на генераторе 5) изменяется амплитуда $A_{\text{ямп}}$ регистрируемого сигнала в катушке регистрации 10. При некотором значении H_1 значение $A_{\text{ямп}} = 0$. При изменении q значение изменит свое значение, так как коэффициент нутации зависит от расхода жидкости. В данном типе расходомера осуществляется автоматическая подстройка регистрируемого сигнала ЯМР в нулевое значение регулировкой I . Катушка нутации в этом случае размещается в однородном магнитном поле. Отградуировав значение расхода жидкости q от тока I производят соответствующие измерения. Расход q в этом случае определяется по формуле:

$$q = 2\gamma V_n H_1 / ((2n - 1)\pi) \quad (1.29)$$

где V_n – объем катушки нутации, n – целое число.

В большинстве случаев в (1.29) выбирают $n = 0$, что значительно упрощает вычисления. Но в этой формуле не учтены процессы, связанные с изменением констант релаксации жидкости от температуры. Экспериментально было установлено, что для каждой температуры жидкой среды необходимо делать свою градуировку нутационного ЯМР расходомера, что сделало использование данного типа неэффективным при использовании для измерения различных жидких сред.

Частотные ЯМР расходомеры, также, как и нутационные делятся на два вида. В одном из них измерение расхода основано на сдвиге резонансной частоты сигнала ЯМР в сечении регистрации, а другой – на зависимости ширины сигнала ЯМР от q . В обоих случаях также, как и в нутационных ЯМР расходомерах используется зависимость частоты переменного магнитного поля от q или в сечении регистрации, или в сечении нутации, при которой наблюдается максимум или ноль регистрируемого сигнала ЯМР.

В случае измерения q по сдвигу резонансной частоты $\Delta\omega_p$ – определяется средняя скорость жидкости v_{cp} в сечении трубопровода с диаметром d по следующей формуле:

$$\Delta\omega_p = v_{cp} (d\alpha/ds)_{cp} \quad (1.30)$$

где α – угол между направлением проекции $2B_{1xy} = 2B_1 \cos \omega t$ в некоторой точке катушки регистрации или нутации и осью x , s – координата ядра, отсчитываемая вдоль его траектории движения.

Так как значения $d\alpha/ds$ не одинаковы во всем объеме катушки, то происходит уширение сигнала $\delta\omega_p$. С учетом (1.30) уширение сигнала может быть выражена следующим образом:

$$\delta\omega_p = [(d\alpha/ds)_{max} - (d\alpha/ds)_{min}] \quad (1.31)$$

В случае если первоначально вектор скорости v текущей жидкости и индукции постоянного магнитного поля находятся в одной плоскости с переменным магнитным полем, то происходит положительный сдвиг частоты. При этом $(d\alpha/ds)_{cp} \approx \rho_{cp}$, где ρ_{cp} – средний радиус тороидального трубопровода (закругления катушки) [109, 134]. Но при этом конструкция катушки нутации или регистрации должны быть расположены определенным образом по отношению к трубопроводу [109, 134, 116, 237, 238]. Тогда с учетом (1.31) выражение (1.30) приобретает следующий вид:

$$\Delta\omega_p = v_{cp} / \rho_{cp} \quad (1.32)$$

Тогда с учетом (1.32) и сделанных ранее предположений $\delta\omega_p$ можно определить, как:

$$\delta\omega_p = d v_{cp} / \rho_{cp}^2 \quad (1.33)$$

где d – диаметр внутреннего сечения трубопровода.

Но проведенные испытания первых конструкций расходомеров данного типа показали, что, чтобы проводить измерения с погрешностью не хуже 1 % необходимо высокое отношение S/N , которое невозможно обеспечить в диапазоне расхода жидкости, который отличается друг от друга на порядок. Кроме того, в случае даже незначительного дрейфа магнитного поля анализатора измерения становятся не адекватными, так как в этом методе измерения $v(q)$ текущей жидкости система АПЧ поля H_a не предусмотрена. Тоже самое относится и к неоднородности магнитного поля в зоне размещения катушек нутации и регистрации. Поэтому данный тип ЯМР расходомера, также не нашел промышленного применения и не выпускается.

В частотных расходомерах, некоторыми авторами предлагалось измерять скорость течения жидкости по ширине сигнала ЯМР. При этом предлагалось

использовать любой сигнал ЯМР: абсорбцию (поглощение), дисперсию или нутацию. С учетом того, что настоящее время в выпускаемых ЯМР расходомерах при регистрации применяют модуляционную методику (генератор слабых колебаний – автодин) и регистрируемый сигнал представляет собой сумму сигналов поглощения и дисперсии, авторы этого метода решили отказаться от использования при измерении сигнала ЯМР поглощения или дисперсии. Так как при модуляционной методике регистрации сигнала ЯМР при заводском исполнении прибора чистый сигнал поглощения или дисперсии в широком диапазоне изменения q (не меньше порядка) не получить. Поэтому все усилия были обращены на сигнал нутации, получаемый в однородном магнитном поле. В этом случае данный сигнал более или менее, но хорошо описан [106 – 128, 134].

Если рассматривать ширину линии нутации Δf_n по уровню нуля сигнала ЯМР, то значение Δf_n определяется естественной шириной линии ЯМР ($1/T_2$), временем пребывания жидкости в переменном поле катушки нутации, если оно много меньше T_2 и аппаратным уширением по причине искривления линий индукции магнитного поля катушки нутации на пути движения жидкости. Если предположить, что на эффективной длине катушки нутации l_k амплитуда переменного магнитного поля $2H_1$ одинакова, ширину сигнала нутации можно оценить, как:

$$\Delta f_n = 5\nu / l_k \quad (1.34)$$

Но экспериментально установлено, что зона действия катушки нутации зависит от соотношения между длиной намотки l_{k0} и диаметром намотки d_k . [9, 77, 238]. Поэтому стали использовать следующую формулу для оценки Δf_n :

$$\Delta f_n = 5.5 \nu \cdot (l_{k0}^2 + 3.3d_k^2)^{-1/2} \quad (1.35)$$

В дальнейшем формулу (1.35) преобразуют для двух случаев, когда $l_{k0} \ll d_k$, тогда $\Delta f_n \approx \pi v / d_k$. Другой случай, когда $l_{k0} \gg d_k$, тогда $\Delta f_n \approx \pi v / l_{k0}$. Промежуточный вариант считается по (1.35).

Но при таком рассмотрении необходимо, чтобы отсутствовал аппаратный сдвиг частоты, было обеспечено высокое отношение S/N (с учетом того, что при нутации амплитуда сигнала уменьшается на 30 %) в широком диапазоне изменения q . Кроме того, идеальных магнитных систем не бывает и при достаточно большой величине l_{k0} значение неоднородности магнитного поля будут давать вклад в Δf_n . То же самое относится и к d_k . Еще одним недостатком данного метода является зависимость времени нахождения жидкости в катушке нутации, как от её сорта (у каждой жидкой среды своё T_2), так и агрегатного состояния (температуры, а в некоторых случаях давления). Все это значительно усложняет измерение q с погрешностью не выше 1 %. В настоящее время данный тип прибора не выпускается. На рис. 1.12 представлен внешний вид конструкции меточного ЯМР расходомера, выпускаемого в настоящее время компанией BRUKER.



Рис. 1.12 Внешний вид магнитной системы меточного ЯМР расходомера.

1.3 Выводы

На основании выполненного обзора современных методов исследования жидких сред, как в текущем, так и в стационарном состоянии, можно

утверждать, что приборы, принцип работы которых основан на явлении ядерного магнитного резонанса нашли большое число приложений, как для проведения исследований, так и технических измерений. В большинстве случаев измерения, выполненные с их использованием по точности и надежности превосходят измерения, сделанные с использованием измерителей других типов.

ГЛАВА 2. КРАТКИЙ ОБЗОР МЕТОДОВ КВАНТОВОЙ МАГНИТОМЕТРИИ.

К сожалению, в рамках данной работы невозможно провести обзор всех методов квантовой магнитометрии, особенно тех, которые разрабатываются на перспективу в настоящее время, например, с использованием лазерного охлаждения атомов. В этих методах благодаря отсутствию доплеровского и столкновительного уширения оптических линий появляются большие возможности для измерения частоты ядерного магнитного резонанса. Также интересен метод, связанный с коэффициентом пленения населенности (КПН), который открывает также большие возможности для частотных измерений, которые может быть найдут и применение в магнитометрии.

Поэтому мой обзор в этой главе будет посвящен в основном рассмотрению квантовых магнитометров, как оптических, так ядерно – резонансных магнитометров на текущей жидкости, которые также относятся к квантовым и успешно применяются для измерения параметров магнитного поля. Сравнение оптических и ядерно – резонансных магнитометров необходимо, так как оптические квантовые магнитометры в процессе своего развития во многих областях исследований и практических измерений вытеснили ранее успешно применяемые в них ядерно – резонансные магнитометры на текущей жидкости. Но в настоящее время наблюдается обратный процесс – ядерно – резонансные магнитометры на текущей жидкости активно используют для тестирования магнитных экранов (измерение слабых полей, особенно неоднородных), а также для измерения сильных неоднородных полей в различных условиях. Кроме того, ядерно – резонансным магнитометрам находят в силу их специфических свойств достаточно интересные приложения, например, измерение константы Кюри и магнитной восприимчивости [240, 241], образование конгломератов в золях парамагнитных частиц [242] или создание датчиков с использованием коллоидных растворов для измерения термодинамической температуры [243].

Причем первоначально для этих целей пытались использовать оптические квантовые магнитометры.

2.1 Классификация квантовых магнитометров и их основные метрологические характеристики.

Можно на основе многих определений данных в различных публикациях утверждать следующее: квантовым магнитометром считается устройство для измерения индукции (напряженности) магнитного поля, принцип действия основан на измерении частоты магнитного резонанса [15, 83 – 90, 110, 118, 120 – 123, 244 - 247]. Если исходить из этого определения, то квантовые магнитометры можно разделить на несколько типов:

1. Магнитометры, в которых сигналом является величина пропорциональная продольной компоненте магнитного момента (M_z – сигнал). Эти устройства называют M_z – магнитометрами.

2. Магнитометры, которые отслеживают фазу осциллирующей поперечной компоненты магнитного момента. Эти устройства – M_x – магнитометры.

3. Магнитометры, в которых отслеживается инверсия намагниченности текущей жидкости в магнитном поле. Эти устройства – нутационными ЯМР магнитометрами на текущей жидкости.

Если сравнивать данные типы магнитометров, то даже по принципу работы видно их существенное различие, которое в дальнейшем и определяет их практическое применение [15, 121 – 123, 247 - 249]. Но, несмотря на такое различие, при определении точности и вариационной чувствительности (разрешающая способность) у этих устройств есть много общего. Первую очередь точность и вариационная способность данных устройств лимитируется отношением сигнал/шум регистрируемого сигнала, шириной и симметрией линии [15, 121 – 123, 247 - 254]. На этом общие признаки по этим характеристикам в рассмотренных типах магнетометров заканчиваются. В магнитометрах 1 и 2 типа точность и вариационная чувствительность

ограничивается симметрией линии и величиной сдвига резонансной частоты. В нутационных ЯМР магнетометрах – шириной линии нутации, стабильностью и скоростью потока жидкости, временами релаксации текущей жидкой среды, коэффициентами заполнения катушек нутации и регистрации и т.д. Факторов, влияющих на точность и вариационная чувствительность гораздо больше чем в квантовых магнетометрах с оптической накачкой (КМОН). Еще одной отличительной особенностью между этими приборами можно выделить изменение точности измерения и величины вариационной чувствительности от степени неоднородности измеряемого магнитного поля в нутационных ЯМР магнетометрах в отличие от КМОН [121 – 123, 255, 256]. Поэтому в диссертации данные характеристики будут рассмотрены отдельно для M_z и M_x магнетометров и нутационных ЯМР магнетометров.

Но если рассматривать стабильное поле, то для всех трех типов оценка вариационной чувствительности магнитометра начинается с дисперсии σ_τ^2 его показаний. Измеренные значения индукции магнитного поля B усредняются по заданному интервалу времени T , при этом величина τ является временем единичного измерения ($T \gg \tau$). Тогда величину σ_τ^2 можно определить следующим образом:

$$\sigma_\tau^2 = \langle B^2(t, \tau) - B_T^2(t, \tau) \rangle \quad (2.1)$$

где $B(t, \tau)$ – текущее значение измеренной магнитометром индукции в момент времени t , $\langle B_T \rangle$ – среднее значение индукции за время T . Если предположить, что полученные значения индукции B подчиняются гауссовой статистике (достоверными считаются измерения выполненные за время $T \geq 20\tau$), то можно показать, что на разных временах измерения чувствительность определяется разными факторами, которые характеризуются различными критериями статистики. В этом случае предложенная формулой (2.1) чувствительность не может быть полной характеристикой измерения во всем временном диапазоне. Поэтому более корректно в этом случае для

представления зависимости чувствительности от времени использовать аллановские диаграммы [15, 87, 244, 246]. Данные диаграммы представляют собой зависимость от времени аллановских вариаций $\sigma_A^2(\tau)$ или аллановской девиации $\sigma_A(\tau)$:

$$\sigma_A^2(\tau) = \frac{1}{2} \langle (B_{i+1}(\tau) - B_i(\tau))^2 \rangle = \frac{1}{2(n-1)} \sum_i (B_{i+1}(\tau) - B_i(\tau))^2 \quad (2.2)$$

где $B_i(\tau)$ – последовательность результатов смежных по времени измерений, выполненных с усреднением за время τ . Для случая нормального распределения результатов измерений аллановская вариация совпадает со стандартной вариацией (2.1).

Но для измерения магнитных полей важно знать не саму вариацию, определенную по (2.1) или (2.2), а предельную вариационную чувствительность (ограниченную только принципиально физическими причинами). Её можно получить, вычислив для прибора минимальную вариацию магнитного поля, которую можно зарегистрировать данным типом магнетометра за время τ . И в этом случае начинаются различия для рассмотренных типов магнетометров.

Для КМОН данная вариация может быть выражена как [87, 246, 247, 251]:

$$\delta B_{\min} = \frac{1}{\gamma} \cdot \frac{N}{\left(\frac{dS(\omega)}{d\omega}\right) / \Delta\omega=0} = \frac{k_F}{\gamma} \cdot \frac{N \Gamma_{full}}{S} \quad (2.3)$$

где $\Delta\omega = \omega_0 - \omega$ – расстройка от частоты резонанса, ω_0 – частота резонанса, k_F – форм – фактор резонанса, Γ_{full} – полная ширина линии резонанса с учетом всех уширяющих факторов, N – среднеквадратичный уровень шума за время усреднения τ , $\left(\frac{dS(\omega)}{d\omega}\right) / \Delta\omega=0$ – крутизна склона резонанса.

Огромное влияние на неё оказывают два типа шумов: дробовой и квантовый. Эти шумы принципиально не устранимы схеме оптической накачки и

детектирования магнитного резонанса. В стандартных схемах накачки, входящий в (2.3) шум определяется дробовыми флуктуациями фотоприемника. Эти флуктуации описываются гауссовой статистикой:

$$P[k = n(t + \tau) - n(t)] = \frac{e^{-\langle N_{ph} \rangle \tau}}{k!} \cdot (\langle N_{ph} \rangle \tau)^k \quad (k = 0, 1, 2 \dots) \quad (2.4)$$

где $P[k]$ – вероятность попадания на фотоприемник k – фотонов за интервал времени τ , $\langle N_{ph} \rangle$ - среднее число фотонов в единицу времени.

Такое статистическое распределение фотонов N_{ph} , которые попадают на фотодетектор может перейти в нормальное распределение или гауссову статистику, которая соответствует белому шуму фототока I_{ph} .

В случае преобладания дробовых шумов фототока над другими шумами, минимально измеряемая вариация поля записывается как:

$$\delta B_{min}^F = \frac{k_F}{\gamma} \cdot \frac{P_N}{S} \cdot \Gamma \sqrt{\Delta f} = \frac{1}{Q} \cdot \frac{1}{\sqrt{2\pi} \cdot \tau} \quad (2.5)$$

где P_N – спектральная плотность дробового шума, $Q = (\gamma/2\pi k) \cdot \frac{S}{\Gamma_{full} \cdot P_N}$ – фактор качества резонанса, Δf – полоса частот, соответствующая времени изменения τ (принято считать, что $\tau = 1/2\pi\Delta f$).

Необходимо отметить, что (2.5) может быть использована в большинстве схем квантовых магнитометров, в схемах которых доминирует световой шум. Но существуют некоторые схемы квантовых магнитометров, в которых существенную роль играет квантовый шум. В этом случае чувствительность квантового магнитометра можно определить следующим образом:

$$\delta B_{min}^{At} = \frac{1}{\gamma} \cdot \frac{1}{\sqrt{\langle N_{At} \rangle T_2 \tau}} \quad (2.6)$$

где T_2 – поперечное время релаксации, $\langle N_{At} \rangle$ – количество атомов.

Рассматривая формулу (2.6) необходимо отметить, что это выражение получено, предполагая неопределенность фазы прецессии отдельного атома при измерении 1 рад в течении времени τ [244, 245]. Необходимо также отметить, что атомный шум становится очень значимым в плотных средах. При использовании этих сред достигается почти 100 % эффективность оптического детектирования. Кроме того, в оптических схемах с высокой эффективностью детектирующих сигналов люминесценции атомный шум также доминирует [244 – 247].

Обязательно в этом параграфе надо отметить, что кроме вариационной чувствительности и быстродействия квантовых магнитометров, их важнейшей характеристикой является абсолютная точность. Понятие абсолютной точности можно еще сформулировать так – это точность, с которой может быть выражено значение индукции измеряемого поля с использованием фундаментальных констант. Самым точным среди квантовых магнитометров принято считать калиевый. Его предельная абсолютная точность определяется погрешностями величин g_j , μ_B и h [248, 249]. В типичном магнитном поле Земли (~ 50 мкТ) предельная абсолютная точность калиевого магнетометра может составлять примерно 10 пТл. Отметим, что систематические погрешности измерения частоты магнитного резонанса в калиевом магнетометре могут также быть уменьшены до 10 пТл, так как ширина линии магнитного резонанса калия порядка 1 нТл. Остальные квантовые оптические магнитометры обладают меньшей абсолютной точностью. Поэтому данный магнитометр часто используют в качестве эталонного для измерения отмеченных параметров других магнетометров, так как у эталона характеристики должны быть выше, чем у исследуемых устройств.

Еще к квантовым магнитометрам (КМ) иногда причисляют СКВИД магнитометры, но эти устройства измеряют приращение магнитного потока через контур и очень чувствительны к изменению температуры. Данные приборы очень востребованы для измерения слабых магнитных полей (например, исследование магнитных полей человека), так как обладают высокой кратковременной чувствительностью порядка 10^{-14} – 10^{-15} Тл. Точность данных устройств значительно ниже чем у калиевого магнитометра порядка 10^{-8} Тл. Но по сути принцип работы СКВИДом значительно отличается от оптических квантовых магнитометров. Кроме того, при измерениях квантовые фундаментальные константы в них почти не используются.

Также очень существенно отличается от оптических квантовых магнитометров – ЯМР магнитометры на текущей жидкости. Так как магнитное поле измеряется в одной точки пространства, а сигнал магнитного резонанса регистрируется в устройстве, которое может быть расположено на значительном расстоянии (более 100 м) от места измерения поля. Для измерений используются две линии: линия нутации и линия магнитного резонанса. Этот факт делает уже не применимыми формулы (2.3), (2.5) и (2.6), которые успешно используются в оптических квантовых магнитометрах для определения чувствительности, ЯМР магнитометров с текущей жидкостью. Методики для определения чувствительности ЯМР магнитометров с текущей жидкостью не было, что создавало определенные трудности. Этот вопрос был решен автором диссертации и подробно рассмотрен в главе 5. А пользовались в основном методикой для определения точности регистрации ЯМР сигнала с помощью модуляционной методики подробно рассмотренной в [9, 77]. В главе 5 будет показано, что использовать данную оценку точности измерений, разработанную для ЯМР спектрометров со стационарным образцом в ЯМР магнитометрах не целесообразно, так как она не отображает принцип измерения магнитного поля в данном приборе. Что касается быстроедействия,

то в эта величина у ЯМР магнитометров с текущей жидкостью сильно зависит в первую очередь от способа измерения магнитного поля, величины индукции и неоднородности магнитного поля. Она может изменяться от десятка секунд до нескольких мс. Данному вопросу также будет уделено внимание в главе 5.

2.2 Цезиевый магнитометр.

Идея создания M_x – магнитометра была впервые рассмотрена в работах Демельта, далее её развили Беллом и Блюм. Этот магнитометр еще называется самогенерирующим. Первым веществом, на котором он был реализован, был рубидий. Но в настоящее время в большинстве магнитометрах этого типа используется цезий, хотя цезий обладает самой сложной структурой магнитных подуровней в основном состоянии. Но тем не менее, самогенерирующие квантовые магнитометры в настоящее время – самые простые измерительные устройства из КМ, как по принципу действия, так и по условиям эксплуатации. Самогенерирующие квантовые магнитометры обладают рядом достоинств: высокое отношение сигнал-шум и как следствие большая чувствительность, широкий динамический диапазон, высокое быстродействие, необходимое, например, для аэромагнитных измерений и при регистрации короткопериодных вариаций магнитного поля. На рис. 2.1 представлена простейшая схема самогенерирующего квантового магнитометра (СГКМ).

Принцип работы данной схемы СГКМ подробно рассмотрен в [15, 18, 77, 87, 90]. Но данная схема имеет ряд недостатков. Наиболее существенный из них – это несоответствие частоты генерации частоте центра линии магнитного резонанса из-за неизбежных фазовых погрешностей в петле обратной связи. Получаемые в данной ситуации ориентационные сдвиги частоты генерации - ухудшают метрологические характеристики СГКМ. Погрешности измерения цезиевого СГКМ также зависят от качества ячеек

поглощения, конструкции датчика и схемного выполнения узлов электроники. В данной схеме удалось достичь погрешностей измерения на уровне 2 - 3 нТл в пределах зоны генерации.

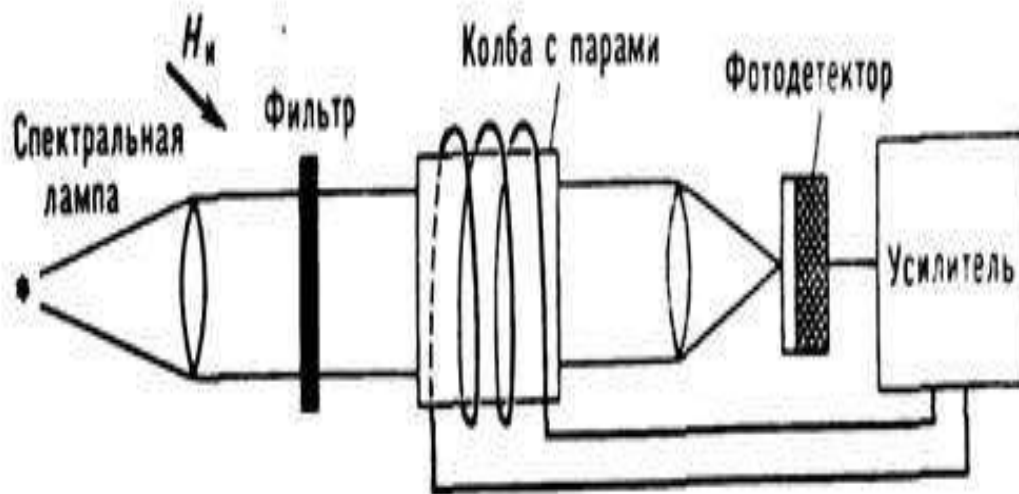


Рис. 2.1 Структурная схема СГКМ.

Данное обстоятельство не устраивает современные системы измерения магнитного поля, поэтому СГКМ в настоящее время выпускаются с более сложной схемой конструкции, состоящей из двух ячеек поглощения, облучаемых светом противоположной круговой поляризацией. Более подробно данная конструкция рассмотрена в [87, 246]. Такое построение датчика СГКМ позволяет снизить ориентационные погрешности до $\pm 0,01$ нТл в угловом растворе $\pm 15^\circ$ относительно оптимального положения датчика в пространстве. Необходимо также отметить, что если магнитометр будет жестко зафиксирован в пространстве, то при времени наблюдения $\tau = 10 - 100$ с в нем можно реализовать разрешающую способность порядка 1 пТл/Гц^{1/2}. Такая высокая разрешающая способность связана в первую очередь с тем, что в таких интервалах измерения τ шумы цезиевого СГКМ определяются дробовыми шумами фототока.

В последние годы началась с активным использованием лазерной накачки новая эра цезиевых СГКМ. Последние разработки новых источников лазерной накачки для Cs позволили группе ученых под руководством профессора А.

Вайса (университет Фибурга) разработать кардио-градиометр с чувствительностью на уровне $100 \text{ фТл/Гц}^{1/2}$ [246].

Но наибольшим применением получили СГКМ как переносные измерители или устройства на различных подвижных носителях [15, 87, 249 – 254, 257]. На рис. 2.2 в качестве примера представлена конструкция переносного компактного цезиевых СГКМ.



Рис. 2.2 Цезиевый СГКМ Scintrex CS – L.

2.3 Квантовый магнитометр на переходе в сверхтонкой структуре.

Первый магнитометр с применением СВЧ – резонанса в сверхтонкой структуре (СТС) основного состояния атомов щелочных металлов был разработан группой ученых под руководством академика РАН Е.Б. Александрова [251 - 253]. С первых экспериментов было установлено, что предложенный магнитометр обладает большими преимуществами перед традиционными схемами КМОН. Так как g – фактор нижнего и верхнего сверхтонких уровней основного состояния щелочных металлов обладают противоположными знаками. В этом случае зеемановская структура СТС – переходов будет уже разрешена в сверхслабых магнитных полях

(около 10^{-7} Т), что позволяет использовать прибор для измерения магнитных полей с индукцией от 10^{-3} до 10^{-7} Тл. Кроме того, длина волны СВЧ перехода для Cs и Rb лежит в сантиметровом диапазоне, а для атомов К – в дециметровом. Это позволяет, используя различные конфигурации СВЧ поля в магнитометре, исключить «мертвые» зоны при его работе. Систематическая ошибка такого магнетометра может быть подавлена до уровня 1 пТл, если осуществить в нем балансовую модификацию.

На рис. 2.3 представлена одна из схем СТС магнетометра.

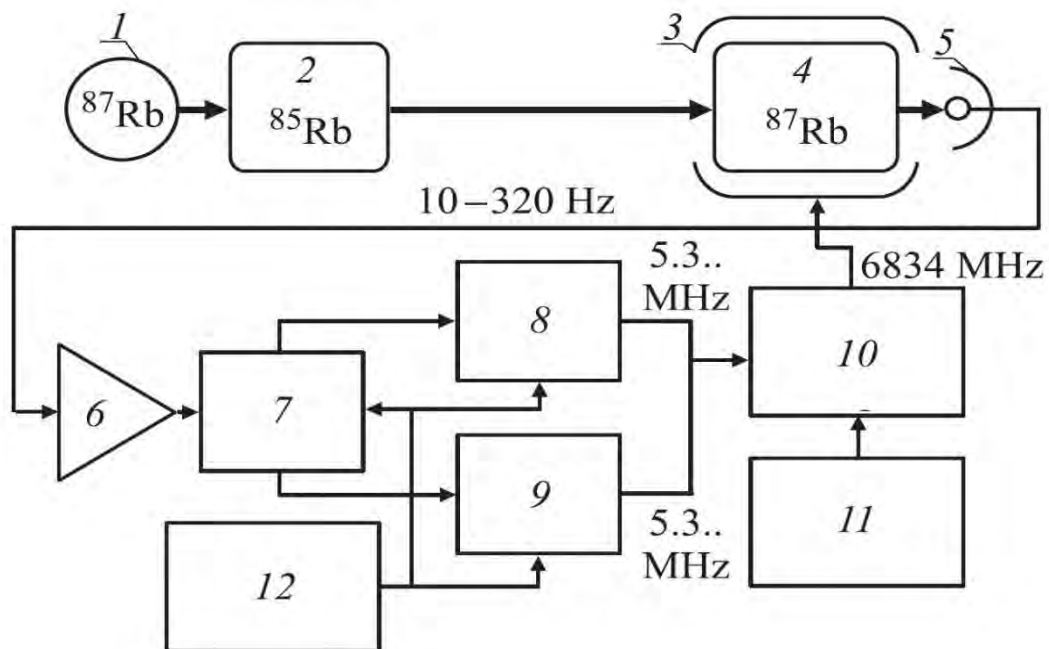


Рис. 2.3 Структурная схема балансового СТС магнетометра: 1 – лампа с парами рубидия ^{87}Rb ; 2 – изотопический фильтр; 3 - СВЧ – резонатор; 4 – ячейка; 5 – фотоприемник; 6 – усилитель фототока; 7 – микроконтроллер с аналоговым входом; 8, 9 – синтезаторы частоты; 10 – умножитель/смеситель частоты; 11 – высокостабильный опорный генератор 90 МГц; 12 – опорный генератор 20 МГц.

Сверхтонкая оптическая накачка атомов ^{87}Rb осуществляется методом изотопической фильтрации. Неполаризованный свет лампы, содержащий изотоп ^{87}Rb , проходит фильтр, представляющий собой нагретую кювету с парами ^{85}Rb . Свет накачки по многожильному световоду поступает в датчик.

В датчике наполненная буферным газом ячейка цилиндрическая ячейка диаметром около 40 мм и длиной 50 мм помещена в открытый резонатор, представляющий собой согласованный с антенной-излучателем участок цилиндрического волновода. Для обеспечения температурной стабилизации, ячейку размещают в термостате, в котором температура поддерживается от 30 до 45 °С. Такое построение схемы позволяет получить ширину линии магнитного резонанса порядка 6 – 7 нТл (200 – 300 Гц).

В данных схемах СТС магнитометров используется мощность света накачки порядка 30 – 50 мкВт на $\lambda = 780$ и 795 нм, при мощности СВЧ поля 200 – 400 мкВт. Более подробно работа данных магнитометров рассмотрена в [254, 257].

На рис. 2.4 в качестве примера представлена одна из моделей СТС магнитометра.



Рис. 2.4 Высокочувствительный магнитометр на основе паров цезия MagMapper G – 858.

Но, как и все приборы, СТС – магнитометры обладают рядом недостатков. СТС магнитометр обладает худшим быстродействием по сравнению с M_z – магнитометром. Так как СТС магнитометр работает в СВЧ диапазоне, и производит измерение двух частот переходов, то его схема достаточно сложна по сравнению с другими КМОН даже при использовании современных методов частотного синтеза.

2.4 Ядерно – гелиевый магнитометр.

В настоящее время данный тип магнитометров не выпускается в виде заводским образцов промышленными предприятиями и фирмами для различных потребителей. Это связано в первую очередь с тем, что его конструкция обладает большими размерами и весом. Для регистрации сигнала магнитного резонанса требуются большие индукционные катушки, вес которых превышает несколько десятков килограмм. Кроме того, данный магнитометр обладает очень низким быстродействием по сравнению с другими типами квантовых магнитометров.

На рис. 2.5 представлен внешний вид лабораторного макета данного магнитометра.



Рис. 2.5 Лабораторный макет ядерного гелиевого магнитометра.

Использование в магнитометре катушек больших размеров приводит к в случае наличия радиочастотных помех к неустойчивой работе прибора по причине высокой чувствительности катушек к помехам. Также вследствие низкой частоты ядерной прецессии атомов гелия ($\gamma/2\pi = 0.032435$ Гц/нТ) возникает большая гироскопическая ошибка измерений [258], которая приводит к появлению сдвига на 0.25 нТл. Данный факт оказывает существенное влияние на погрешность измерения магнитного поля.

В сложившейся ситуации даже очень узкая линия (её считают бесконечно узкой), а также способность после завершения цикла накачки работать автономно в невозмущенных условиях (этот автономный режим может составлять время более суток) не могут перекрыть отмеченные ранее недостатки.

Поэтому более подробно останавливаться на его рассмотрении в этой главе нет смысла. Единственное, для справки можно дать информацию, что наиболее интенсивно разработки ядерного гелиевого магнитометра ведутся во Франции (Laboratoire CIRIL – ISMRA, Caen). В данной лаборатории созданы макеты СТС магнитометров с использованием полупроводникового лазера для накачки. В настоящее время ученым этой лаборатории удалось получить чувствительность 50 пТл в полосе 70 Гц. Кроме изотопов ^3He в конструкции ядерных магнитометров французские ученые используют также изотопы ртути ^{199}Hg и ^{201}Hg [259].

2.5 Щелочно – гелиевый магнитометр.

Основной вклад в разработку этой очень перспективной модели магнитометров, особенно для измерения геомагнитных полей и их вариаций внесла группа ученых ФТИ им. А.Ф. Иоффе под руководством профессора Житникова Р.А. В их работах [260 - 263] были экспериментально продемонстрированы высокие возможности данного магнитометра. Предложенный ими метод ориентации спиновых моментов 2^3S_1 – атомов гелия позволяющий исключить прямую накачку резонансным гелиевым светом атомных ансамблей позволяет устранить большие световые сдвиги частоты магнитного резонанса. Данные световые сдвиги происходят в возбуждаемой системе зеемановских подуровней 2^3S_1 состояния атома гелия. Устранение этих сдвигов позволило существенно увеличить точность измерения

магнитного поля и их вариаций. На рис. 2.6 в качестве примера представлена структурная схема данного магнитометра.

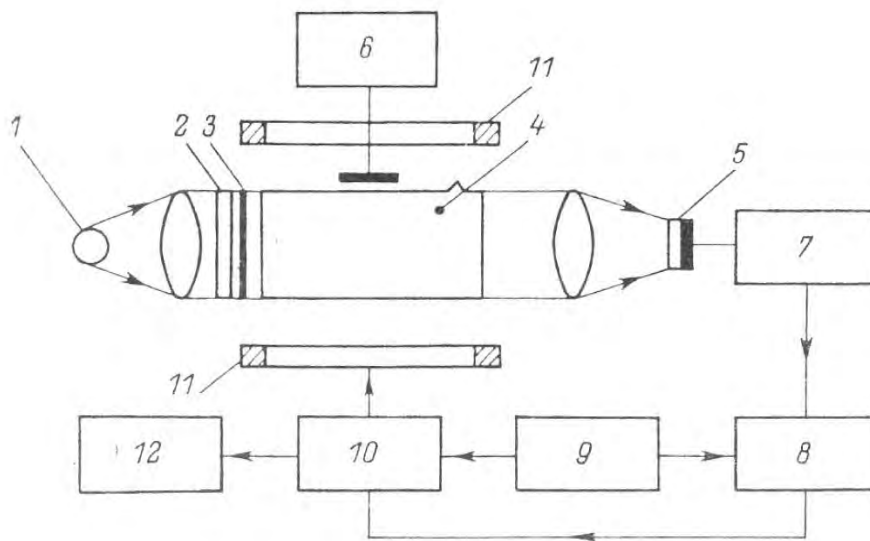


Рис. 2.6 Структурная схема щелочно – гелиевого магнитометра: 1 – цезиевая лампа накачки; 2 – поляриод; 3 – пластинка $\lambda/4$; 4 – камера поглощения; 5 – фотодетектор; 6 – генератор возбуждения разряда; 7 – узкополосный усилитель; 8 – синхронный детектор; 9 – генератор модуляции; 10 – опорный генератор; 11 – радиочастотная катушка; 12 – частотомер.

Резонансное радиополе для возбуждения магнитного резонанса между зеемановскими подуровнями 2^3S_1 состояния He^4 создается с помощью радиочастотной катушки 11. Возбуждение резонанса 2^3S_1 атомов гелия приводит к изменению поглощения света накачки атомов цезия. Частота радиополя модулируется звуковой частотой с помощью генератора 9. При попадании частоты генератора 10 в пределы кривой магнитного резонанса в проходящем свете накачки появляется составляющая на частоте модуляции, которая регистрируется фотодетектором. По частоте магнитного резонанса метастабильных атомов гелия определяется магнитное поле.

В настоящее время схема построения щелочно – гелиевых магнитометров не претерпела принципиальных изменений, но поляризация 2^3S_1 атомов гелия с помощью передачи спиновой ориентации от оптически ориентированных атомов щелочного металла происходит в условиях Cs – He, Rb – He или K – He

газоразрядной плазмы. В современных конструкциях данных магнитометров систематическая погрешность не превышает 0.15 нТл во всем диапазоне земных полей. Средне квадратичное отклонение – случайная погрешность 0.02 нТл. На рис. 2.7 в качестве примера представлена одна из выпускаемых моделей канадской фирмой GEM Systems Inc. рассмотренного магнитометра.



Рис. 2.7 Цезиевый магнитометр G - 859

2.6 Калиевый магнитометр.

В настоящее время это лучший магнитометр для измерения слабых магнитных полей. Его основным преимуществом перед другими магнитометрами на щелочных металлах является особенность калия. Этот элемент имеет полностью разрешенную систему магнитных резонансов в основном состоянии в магнитном поле Земли. Поэтому можно для работы прибора использовать одну изолированную линию и игнорировать остальные линии в спектре. На рис. 2.8 представлен спектр магнитного резонанса линий калия.

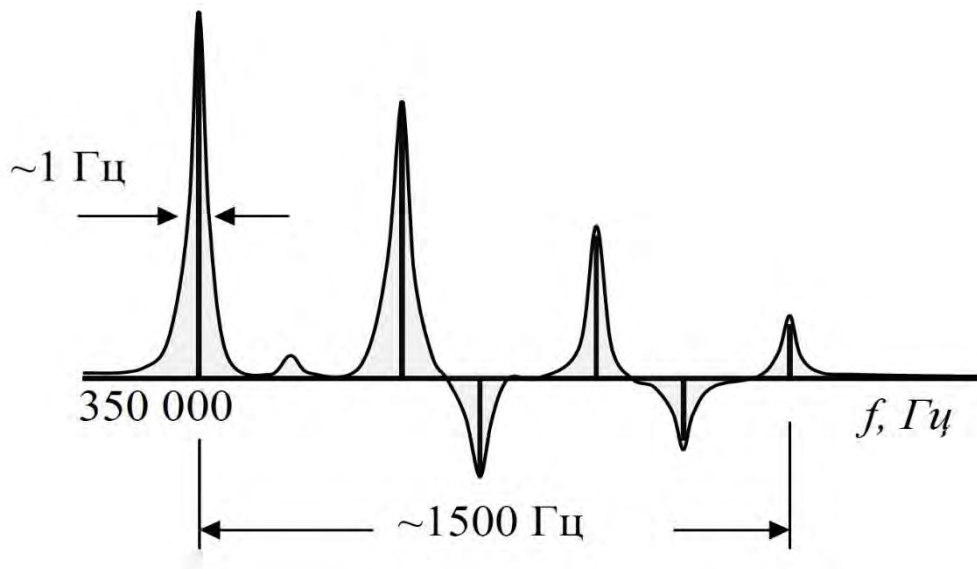


Рис 2.8 Спектральные линии магнитного резонанса калия.

Анализ спектральных линий показывает, что их вершины не имеют такой яркой выраженной зависимости от условий накачки, как в цезии и других щелочных металлах. Но с другой стороны наличие такого количества линий вызывает большие сложности при работе с такой структурой. Поэтому только в 80 – ые годы в ГОИ им. С.И. Вавилова под руководством академика РАН Е.Б. Александрова был впервые создан магнитометр на изолированной узкой линии калия.

Достаточно сложна оценка точности и чувствительность калиевого магнитометра. Это связано с тем, что каждый резонанс в зеемановской структуре калия подвержен влиянию соседних резонансов. Оценки осложняются еще тем фактором, что линии спектра имеют разную ширину. Кроме того, влияние соседних линий спектра зависит от типа резонанса.

Если в магнитометре используются сигналы M_x – типа, то существуют формулы, позволяющие оценить влияние соседних резонансов на частоты используемого для измерений резонанса. Данную оценку $\Delta\omega$ можно произвести, используя формулу лоренцева контура. В этом случае:

$$\Delta\omega = \alpha\Gamma \cdot \Gamma/\Delta \quad (2.7)$$

где α – относительная величина соседнего резонанса (основной резонанс выбирается так, чтобы $\alpha < 1$), Γ – ширина соседнего резонанса, Δ – расстояние до ближайшей соседней линии.

Необходимо отметить, что (2.7) справедливо, когда расстояние $\Delta \gg \Gamma$. Если для измерений применяется M_z сигнал, то влияние соседнего резонанса меньше, чем для M_x и пропорционально $(\Gamma/\Delta)^2$. При проведении измерений стараются уменьшить величину Γ/Δ . Можно разделить этот процесс на две составляющие – это уменьшение Γ или увеличение Δ . Для увеличения Δ в магнитометрах используют различные изотопы, например, для изотопа калия ^{39}K расстояние Δ составляет около 500 Гц, для изотопа калия ^{41}K – около 900 Гц. Почти для всех изотопов ширину линии можно довести до 1 Гц. Поэтому максимальная ошибка измерения магнитного поля может составлять порядка 0.3 пТ. Но на практика она выше, так как в магнитометре еще присутствуют ошибки другого рода, которые уже определяются конструкционными особенностями прибора. Но получаемый результат все равно значительно меньше чем у цезиевого магнитометра.

С конструкционными особенностями калиевого магнитометра можно связать еще следующий факт, в M_z – магнитометре при ширине линии в 1 Гц уменьшается быстродействие, а в M_x – магнитометре быстродействие не ограничено шириной линии.

Под руководством академика РАН Е.Б. Александрова были реализованы на узкой линии самогенерирующие и несамогенерирующие калиевые M_x – магнитометры. Их отличия и особенности рассмотрены в [264 - 267]. Если быть кратким, то принцип работы самогенерирующего калиевого M_x – магнитометра аналогичен принципу работы цезиевого магнитометра. Но наличие в спектре калия нескольких резонансных линий создают ограничения по быстродействию (скорости измерения на уровне расстояния между соседними резонансами). При быстрой модуляции частоты в спектре

радиополя могут образоваться гармоники, которые могут совпасть по частоте с контуром соседней резонансу линии. Чтобы этого не происходило в M_x – магнитометре искусственно ограничивают полосу обратной связи, что ограничивает скорость измерения. Но при измерении частоты зашумленного сигнала эта проблема возникает более остро. Так как точность данного измерения δF зависит от времени измерения τ и отношения S/N в полосе $1/\tau$. При временах τ порядка $0.01 - 0.1$ с подобные измерения с технической точки зрения реализовать достаточно сложно. Поэтому была разработана схема несамогенерирующего M_x – магнитометра с ФАПЧ. Структурная схема данного магнитометра представлена на рис. 2.9.

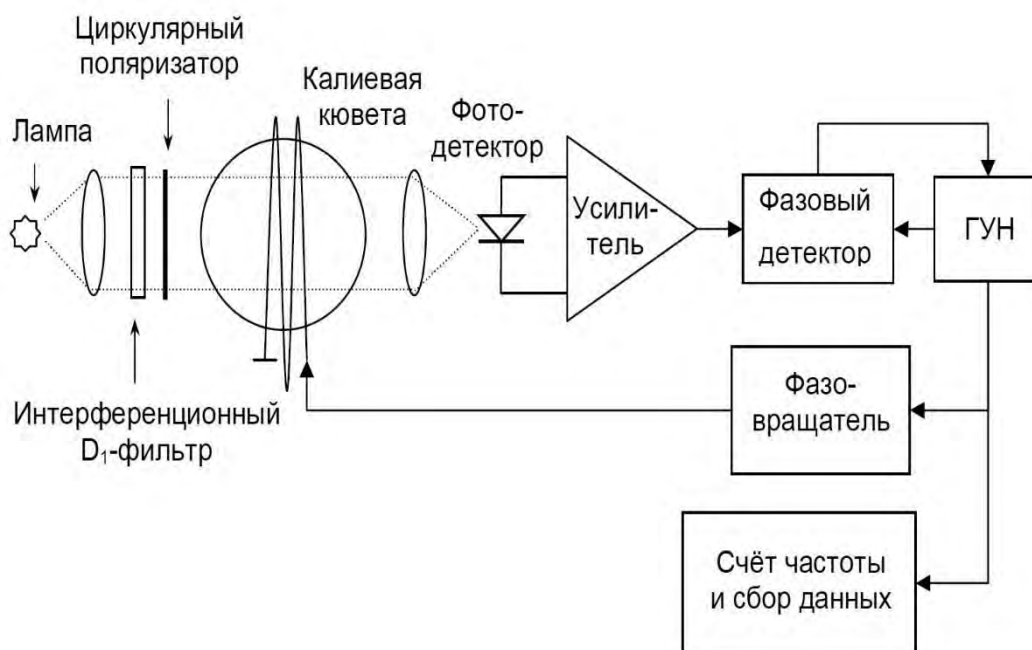


Рис. 2.9 Несамогенерирующий калиевый магнитометр.

В данной схеме ключевым элементом является перестраиваемый по частоте генератор, который управляет выходным напряжением фазового детектора. На фазовый детектор подается сигнал с фотодетектора, который дает информацию о амплитуде и фазе модуляции света накачки после прохождения рабочей кюветы. На другой вход фазового детектора подается напряжение

генератора переменного магнитного поля. Необходимо отметить, что начальная фаза опорного напряжения должна быть выставлена заранее. При выполнении этих условий частоту опорного генератора можно настроить на любой резонанс, в окрестность которого она была введена. В этом случае возникает задача по предварительному отбору резонанса для проведения измерений.

При проведении измерений в земном поле обычно выбирают сильнейший резонанс $|F = 2 m_F = 1\rangle \rightarrow |F = 2 m_F = 2\rangle$. В этом резонансе линия максимально изолирована от других.

К особенностям работы магнитометра можно отнести тот факт, что фазовращатель (фазовый корректор) в данной схеме используется для выставления начальной фазы. Данная фаза должна быть такой, чтобы поступающий на фазовый детектор сигнал совпадал по фазе с M_y . В этом случае сигнал ошибки будет минимальным и определяется ошибкой выставления фазы $\delta\varphi$. Ошибка в измерении частоты $\delta\omega$ будет определяться как:

$$\Delta\omega = \Gamma \cdot \operatorname{tg}\varphi \quad (2.8)$$

Для случая, когда $\varphi \ll 1$, соотношение (2.8) можно преобразовать в следующий вид $\Delta\omega \approx \Gamma \cdot \varphi$.

Более подробно все основные моменты работы калиевого магнитометра, а также принципы построения ФАПЧ рассмотрены в [251, 252, 266, 269]. Я в этой главе хочу еще немного остановиться на метрологических характеристиках данного прибора. Разрешающая способность калиевого магнитометра в настоящий момент достигает величины порядка $100 \text{ фТ/Гц}^{1/2}$. При использовании лазерной накачки для большой ячейки разрешающая способность может достичь величины $2 \text{ фТ/Гц}^{1/2}$. Кроме того, точность последних разработанных лабораторных калиевых магнитометров (например, в Пристонском университете – США) превосходит точность определения

индукции магнитного поля. На рис. 2.10 в качестве примера приведена конструкция одной из моделей калиевого магнитометра.



Рис. 2.10 Калиевый магнитометр на изолированной узкой линии.

2.7 Комбинированный калиевый магнитометр.

В последние десятилетие с развитием электроники, а также технологий по производству ячеек и лазерной техники появились различные модификации калиевого магнитометра, разработанные под конкретные измерения. В этих модифицированных конструкциях для данных условий измерений решаются отмеченные в калиевом магнитометре в предыдущем параграфе недостатки. Один из таких вариантов – это объединение цезиевого и калиевого магнитометра в одном приборе – $M_z - M_x$ тандем. Данное устройство состоит из двух КМОН. Причем один из них построен по схеме спинового генератора (« M_x - КМОН»). Его схема обеспечивает слежение частоты генератора за частотой внешнего поля. Второй (« M_z - КМОН») работает по схеме радиоспектрометра в пассивном режиме. Его частота подстраивается с помощью обратной связи по линии выбранного магнитного резонанса с разрешенной структурой. Это обеспечивает высокую точность определения

частоты резонанса. Первым предложила использовать тандем цезия в M_x – схеме и калия в M_z – схеме группа ученых под руководством профессора Е. Пульца. Им удалось получить сигналы, исключая интерференцию соседних линий в спектре. В работе [271, 272] рассмотрены некоторые схемы тандемов, разработанные учеными в ФТИ им. А.Ф. Иоффе и других научных исследовательских центрах. Стоит отметить, что в этих устройствах получена разрешающая способность 1 пТл, абсолютная точность 0.1 нТл при времени отклика 100 мкс. Кроме того, в магнитометре, разработанном в ФТИ им. А.Ф. Иоффе вместо одного датчика был использован один, что сделало конструкцию прибора очень компактным. На рис. 2.11 представлен внешний вид одного из отечественных магнитометров данного типа.



Рис. 2.11 Калиевый магнитометр ПКМ – 1С с модулем интеграции данных.

Другая модификация калиевого магнитометра – это комбинированный калиевый магнитометр с подавленным спин – обменным уширением. В работах академика РАН Е.Б. Александрова было показано, что спин – обменные процессы разрушают когерентности в системе. А при увеличении температуры спин – обменное уширение растет пропорционально концентрации атомов в рабочей ячейке. Но проведенные исследования показали, что в сверх – слабых магнитных полях спин – обменное уширение

можно уменьшить увеличивая концентрацию атомов. Это может происходить, когда скорость спин – обмена превышает Ларморовскую частоту.

С 2002 года очень успешно разработками данных магнитометров занимается группа ученых из Пристонского университета под руководством профессора М. Ромалиса. Ею был предложена новая конструкция высокочувствительного магнитометра в которой при определенных условиях влияние спин – обменного уширения линии на чувствительность была минимизирована. Это им удалось сделать благодаря выполненным математическим расчетам, которые в настоящее время используются при разработке подобных магнитометров. Суть данного метода заключается в следующем. Матрица плотности, которая связывает между собой подуровни в сверхтонком состоянии, в отсутствие радиочастотных полей, может быть записана суммой вкладов. При этом используются компоненты с $F = I + 1/2$ и $F = I - 1/2$, при $p = p_a + p_b$. В этом случае суммарный угловой момент каждого из рассмотренных состояний можно выразить как:

$$F_a = T_r [F_{\rho_a}] \text{ и } F_b = T_r [F_{\rho_b}] \quad (2.9)$$

В магнитном поле моменты этих состояний будут прецессировать с частотой ω_0 в противоположных направлениях:

$$\frac{dF_a}{dt} = -\omega_0 [B \times F_a] \quad (2.10)$$

$$\frac{dF_b}{dt} = -\omega_0 [B \times F_b]$$

Спин – спиновые столкновения направлены на то, чтобы выровнять степень поляризации в двух сверхтонких состояниях при этом сохраняя полный угловой момент системы. Рассмотрим прецессию полных моментов вокруг поля B_z параллельных оси z . При условии, что время между спин – обменными столкновениями T_{se} будет меньше много меньше чем период частоты прецессии моментов, можно написать уравнение для y – компоненты момента,

вращающегося с общей угловой скоростью ω . Необходимо отметить, что угол между F_a и F_b будет достаточно мал:

$$-\omega_0 dt F_{ay} + \omega_0 dt F_{by} = \omega dt (F_{ay} + F_{by}) \quad (2.11)$$

Тогда выполнив в (2.11) преобразования – можно получить следующую формулу:

$$\omega = \omega_0 \frac{F_{ay} - F_{by}}{F_{ay} + F_{by}} \quad (2.12)$$

Используя (2.12) можно скорость прецессии выразить через скорость поляризации вещества. Тогда с учетом выполненных расчетов в [87, 252, 266, 271] можно скорость поперечной релаксации выразить следующим образом:

$$T_2^{-1} = \frac{1 - \cos(\omega_0 T_{se})}{T_{se}} \approx \omega_0^2 T_{se} \quad (2.13)$$

Анализ полученной зависимости (2.13) показывает, что в слабых магнитных полях T_2 уменьшается пропорционально H^2 .

Разработанный группой профессора М. Ромалиса магнитометр работает в основном в режиме мультисканального градиентометра. Это позволяет исключить общие шумы поля. Для замедления диффузии в ячейке к калию еще добавляют ^4Ne под давлением несколько атмосфер. Кроме того, в ячейку для тушения люминесценции вводят азот под давлением 30 – 32 Торр. Данной группой ученых утверждается, что ими в объемах ячейки 0.3 см^3 и при магнитных полях не превышающих 0.02 мкТл были получены чувствительности $1 \text{ фТл/Гц}^{1/2}$ в диапазоне частот от 10 до 150 Гц. Но данный результат был получен в лаборатории при условии полного обнуления двух компонент магнитного поля и снижения третьей компоненты до 20 нТл . В

полевых условиях данное действие выполнить невозможно, что исключает применение данного магнитометра в геофизике.

Но необходимо отметить, что предложенная профессором М. Ромалисом и его коллегами схема магнитометра является прекрасным экспериментальным макетом, позволяющим показать улучшение метрологических характеристик приборов уменьшением ширины линии.

2.8 Магнитометры на многофотонных переходах.

В настоящее время существует большое число научных публикаций с описанием экспериментальных установок по использованию в магнитометрических схемах многофотонных резонансов в оптическом диапазоне. В основном многочисленные авторы делают упор на использования эффекта электроиндуцированной прозрачности и когерентного пленения населенности.

Если рассматривать эффект электроиндуцированной прозрачности, то необходимо выделить, что уширение линии магнитного резонанса прямо пропорционально интенсивности накачки. Кроме того, с определенных значений интенсивности света накачки, которые характеризуются частотой Раби $\Omega_d \approx (\Gamma \cdot \Gamma_0)^{1/2}$ (где Γ – ширина оптического перехода, а Γ_0 – ширина магнитного перехода), уширение света накачки может быть равным ширине линии или даже превосходить её. При достижении этого процесса согласно (2.3) фактор качества квантового магнитометра прекращает увеличиваться с увеличением света накачки. При дальнейшем увеличении света накачки фактор качества начинает уменьшаться, так как растет интенсивность дробовых шумов. Две различные группы ученых из Германии и США, чтобы преодолеть данную проблему предложили использование трехуровневой (Λ – схемы) и измерение задержки фазового пробного луча вместо традиционного сигнала поглощения [266 - 270]. В этих работах было показано, что уширение линии

резонанса мощным излучением накачки можно компенсировать фазовым методом измерения в Λ – схемах с электромагнитно – индуцированной прозрачностью (ЭИП). Также, как и в стандартных схемах в предложенной конструкции уширение магнитного перехода начинается при $\Omega_d \approx (\Gamma \cdot \Gamma_0)^{1/2}$. Но ЭИП переход обладает уникальностью, которая связана с тем, что отношение дисперсии пробного перехода определяется обратной шириной магнитного перехода Γ_0 и не зависит от мощности сильного поля. Если $\Omega_d > (\Gamma \cdot \Gamma_0)^{1/2}$ и при выполнении условия однофотонного резонанса $\Delta = 0$ и малой двухфотонной расстройке δ можно получить следующие формулы для действительной χ' и мнимой χ'' части дисперсии:

$$\chi' \approx \frac{-\delta}{|\Omega_d|^2 + \Gamma\Gamma_0} \text{ и } \chi'' \approx \frac{\Gamma_0}{|\Omega_d|^2 + \Gamma\Gamma_0} \quad (2.14)$$

Полученные выражения (2.14) показывают, что уменьшение дисперсии при увеличении мощности накачки может быть компенсировано увеличением плотности вещества при постоянном уровне поглощения. Использование фазового метода не уширяет резонанс, а сдвигает его на некоторую величину. Но при увеличении оптической плотности и мощности оптической накачки появляется новый фактор, который ухудшает чувствительность квантового магнитометра – это квантовые шумы. Они возникают из –за неоднородного по длине ячейки штарковского сдвига. Максимальная чувствительность данной схемы достигается при $\Omega_d \approx (\Delta_0 \cdot \Gamma_0)^{1/2}$ (Δ_0 – эффективная расстройка пробного поля). Но в открытой печати есть только информация о значении ширины линии резонанса – 3 кГц. Этот резонанс получен на переходах в сверхтонкой структуре. Эта ширина намного хуже достигаемых в настоящее время ширин в цезиевых и калиевых магнитометрах, что показывает, как далеко этот проект от окончательного завершения.

Очень интересной является работа научной группы под руководством академика РАН Е.Б. Александрова, в которой рассмотрен четырехуровневый

переход между крайними подуровнями магнитной структуры сверхтонкого уровня в основном состоянии атома калия [87, 271, 272]. Предложенная этой группой ученых схема магнитометра позволяет проводить измерения модуля магнитной индукции с высокой точностью и быстродействием. В новой схеме магнитометра (Cs – K тандем на четырехквантовом резонансе в ^{39}K) ученым из ФТИ им. А.Ф. Иоффе удалось успешно соединить быстродействие и разрешающую способность цезиевого M_x – магнитометра с абсолютной точностью и воспроизводимостью результатов исследований при использовании узких линий калия. Кроме того, в разработанной схеме магнитометра была обеспечена линейность связи измеряемой частоты резонанса с индукцией магнитного поля.

Необходимо отметить, что предложенный учеными новый тандем [271, 273] существенно отличается от ранее реализованных прототипов двумя основными особенностями:

1. Калиевый M_z – магнитометр реализован на линии четырехквантового магнитного перехода $|F = 2, m_F = 2\rangle \rightarrow |F = 2, m_F = -2\rangle$.
2. В магнитометре используется единая рабочая кювета со смесью паров цезия и калия, когда как в других магнитометрах используются по две кюветы.

Предложенные решения позволили существенно снизить световые сдвиги, которые оказывают негативное влияние на регистрацию резонансной частоты. Кроме того, использование авторами резонанса высшей кратности 4 для уровня $F = 2$ позволяет исключить любые смещения, вызванные переменным магнитным полем. На рис. 2.12 представлена структурная схема предлагаемого магнитометра.

Новым элементом в рассматриваемой конструкции данного магнитометра можно считать сферическую ячейку с парафиновым покрытием. В боковом отростке ячейки размещено маленький объем сплава калия и цезия.

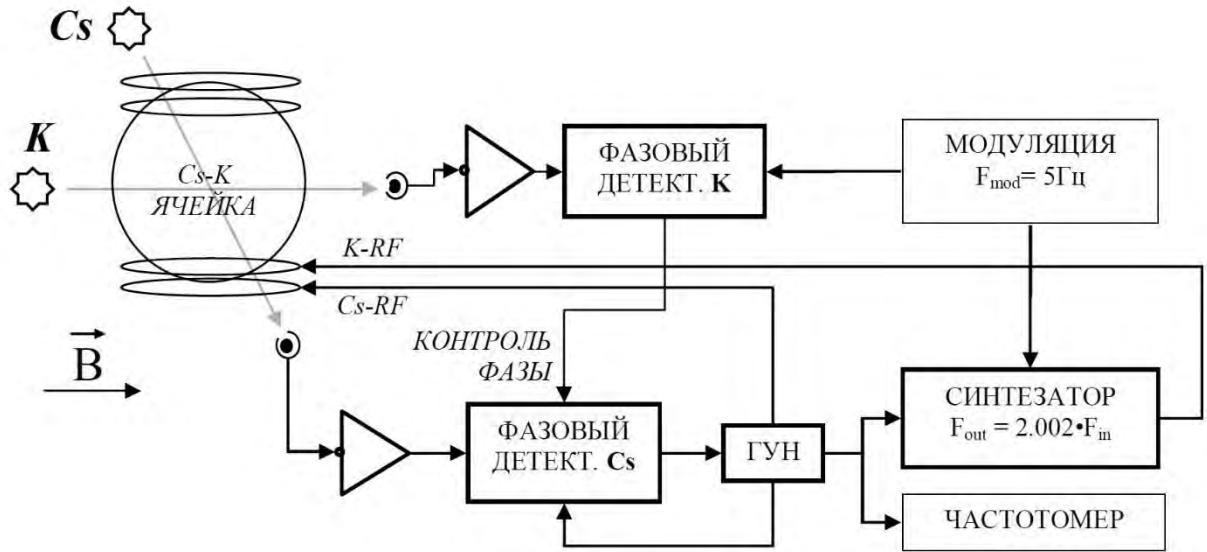


Рис. 2.12 Структурная схема Cs – К тандема.

Концентрация этих элементов выбрана так, чтобы была обеспечена равная плотность их паров в ячейке при разогреве до температуры 50°C . На ячейку подается от цезиевой и калиевой газоразрядной лампы циркулярно – поляризованный свет. В этом свете используются только D_1 – линии резонансных дуплетов. В рассматриваемой конструкции магнитометра газоразрядные лампы размещены следующим образом. Сфокусированный пучок излучения калиевой лампы направлен вдоль вектора постоянного магнитного поля. А сфокусированный пучок цезиевой лампы отклонен от направления этого поля на угол 45° . После прохождения ячейки оба луча детектируются. Далее с выходов фотоприемников после усиления эти лучи поступают на входы двух фазовых детекторов.

Частота калиевого резонанса синтезируется с применением ГУН. Синтез частоты заключается в умножении частоты ГУН на постоянный множитель $\beta = 2.002395\dots$. Множитель β определяется из соотношения между гиромангнитными соотношениями калия и цезия. Значение частоты четырех квантового резонанса калия f_k связано с индукцией измеряемого магнитного поля B следующим соотношением:

$$f_k = B \cdot \mu_B (g_j + 3g_i)/4h \quad (2.15)$$

где μ_B – магнетон Бора, g_j и g_i – электронный и ядерный фактор калия.

Используя таблицы в [1 – 3, 5] для определения констант, можно (2.15) преобразовать в следующий вид:

$$f_k/B = 7.00466641 (83) \text{ Гц/нТ} \quad (2.16)$$

Полученная зависимость (2.16) показывает, что абсолютная точность предложенной схемы при определении B ограничена только точностью определения коэффициента между f_k и B . Соотношение (2.16) связывает выходную частоту магнитометра с индукцией поля через фундаментальные константы, что исключает формально наличие ограничений на воспроизводимость. Но в реальных условиях данные ограничения обязательно возникают, и они связаны с такими факторами, как спектральный состав смеси, интенсивность света накачки, плотность паров калия и т.д.). Кроме того, систематические ошибки могут возникать по причине намагниченности различных элементов магнитометра и т.д.

Но показанные ранее достоинства делают этот магнитометр очень перспективным прибором стационарного базирования.

Для полноты картины, также необходимо рассмотреть эффект когерентного пленения населенности (КПН), который тоже относится к явлению электроиндуцированной прозрачности. Впервые о реализации магнитометра на эффекте КПН заявили в 1998 году группа ученых из университета Бонна. На экспериментальной установке данная научная группа получила резонансную линию шириной 10 кГц с шириной асимметричного провала в центре линии в 1 кГц. Отношение $S/N \sim 15$ при гармонической модуляции

внешнего поля с амплитудой 7 пТл. Из чего они сделали вывод о разрешающей способности магнитометра ~ 500 фТл. Но выпускаемого образца магнитометра на эффекте КПН до сих пор нет.

В настоящее время работы по созданию магнитометра на эффекте КПН ведутся в ФТИ им. А.Ф. Иоффе, ФИАН им. П.Н. Лебедева, институте лазерной физике Сибирского отделения РАН и многих зарубежных научно – исследовательских центрах и университетах. Причем сейчас упор делается на создании на эффекте КПН микроминиатюрного стандарта частоты. Предполагается создать рубидиевой или цезиевый атомный стандарт объемом порядка 1 см^3 при объеме датчика 10 мм^3 . Данный стандарт будет обладать кратковременной стабильностью на уровне $2 \cdot 10^{-10}$ за время порядка секунды. Этой тематике посвящено очень большое число научных публикации и докладов на различных конференциях. И в рамках этого проекта, предполагалось, что схема квантового стандарта частоты может быть использована для магнитометрических измерений. Для этого в ней надо обеспечить двухфотонный переход между двумя магнитозависимыми подуровнями вместо магнитонезависимыми. И предполагалось контролировать индукцию магнитного поля в ячейке. Но проведенные эксперименты группой ученых под руководством профессора Д. Будкера (университет Калифорнии, Беркли) показали, что расположенные с ячейкой на расстоянии порядка 1 мм лазер, фотоприемник и нагреватель сами создают в ней достаточно сильное поле. Что не позволяет использовать в настоящее эффект КПН для измерения магнитного поля. Хотя исследования, особенно по созданию микроминиатюрных стандартов частоты (в настоящее время нет даже опытных образцов) продолжаются.

Гораздо более интересен с практической точки зрения магнитометр на эффекте нелинейного магнитооптического вращения (нелинейный эффект Фарадея). Для измерения магнитного поля используется зависимость угла вращения поляризации квази – резонансного света от магнитного поля и от

интенсивности света. Нелинейный эффект Фарадея возникает, когда мощный резонансный свет изменяет свойства среды, в результате чего могут регистрироваться достаточно узкие резонансы. Профессор Д. Будкер с коллегами в [273 - 276] предложил применять для измерения индукции магнитного поля эффект вращения поляризации, возникающий при резонансной модуляции частоты света накачки. Данный эффект пересекается по своей сути с явлением параметрического резонанса, который возникает при воздействии на гармоническую систему с частотой кратной резонансной частоте системы.

Особым преимуществом предложенного метода можно считать, то, что регистрация сдвига поляризации может быть осуществлено на ларморовской частоте. В этом случае не требуется использование поляриметрических схем для подавления дрейфов и низкочастотных флуктуаций с применением дополнительных модуляторов поляризации.

Если обобщить данные представленные в работах [273 - 276] по экспериментальному макету магнитометра на эффекте нелинейного магнито - оптического вращения в магнитном поле Земли, то можно сделать следующий вывод – продемонстрирована методика, позволяющая при создании мощного малошумящего лазерного излучения получить чувствительность порядка $60 \text{ фТл/Гц}^{1/2}$.

2.9 Ядерно – резонансный магнитометр на текущей жидкости.

Ядерно – резонансные (ядерно – магнитные) магнитометры на текущей жидкости были разработаны достаточно давно и в свое время благодаря высокой точности, надежности конструкции и простоты эксплуатации нашли большое число применений. В ведении было отмечены, что на их основе многие годы находились в эксплуатации первичные и вторичные средства измерения магнитной индукции, создан государственный специальный эталон

магнитной индукции. В настоящее время для измерения индукции магнитного поля в качестве первичного эталона разработано другое устройство на физических принципах, не связанных с ЯМР [128], но в качестве вторичного - используется эталон на основе ЯМР с текущей жидкости [127].

Но разработках новых моделей магнитометров, в основном более компактных, а также обладающих более высокой точностью измерений (это в первую очередь относится к КМОН) существенно сузило рамки использования ядерно – резонансных магнитометров с текущей жидкостью. Но применяемый в них для измерения магнитного поля метод нутации дает возможность проводить некоторые оригинальные измерения, которые недоступны многим другим методам [9, 15, 19, 98, 105, 110, 118, 120 – 127, 255, 256]. Особенно, если измерения проводятся в сильных неоднородных магнитных полях.

Для измерения магнитного поля в ядерно – резонансных магнитометрах с текущей жидкостью использовали следующее соотношение:

$$f_n = \frac{\gamma}{2\pi} H_0 \quad (2.17)$$

где f_n - частота нутации, соответствующая инверсии намагниченности текущей жидкости в поле H_0 , в котором размещена катушка нутации, γ – гиромагнитное отношение ядер на которых регистрируется сигнал ЯМР.

На рис. 2.13 представлена один возможных вариантов структурной схема ядерно – резонансного магнитометра с текущей жидкостью. В зависимости от условий эксплуатации и решаемых задач данная схема существенно преобразовывается, но неизменными остаются два блока - это поляризатор и анализатор. Из сосуда – поляризатора 3 намагниченная текущая жидкость по соединительному участку трубопровода 6 поступает в катушку нутации 4. В ней под действием радиополя H_1 происходит изменение ориентации вектора намагниченности ядерных моментов M_n относительно направления

постоянного магнитного поля H_0 , а именно, достигается инверсия намагниченности [19, 77, 98, 99, 104 – 106, 109, 118 - 127].

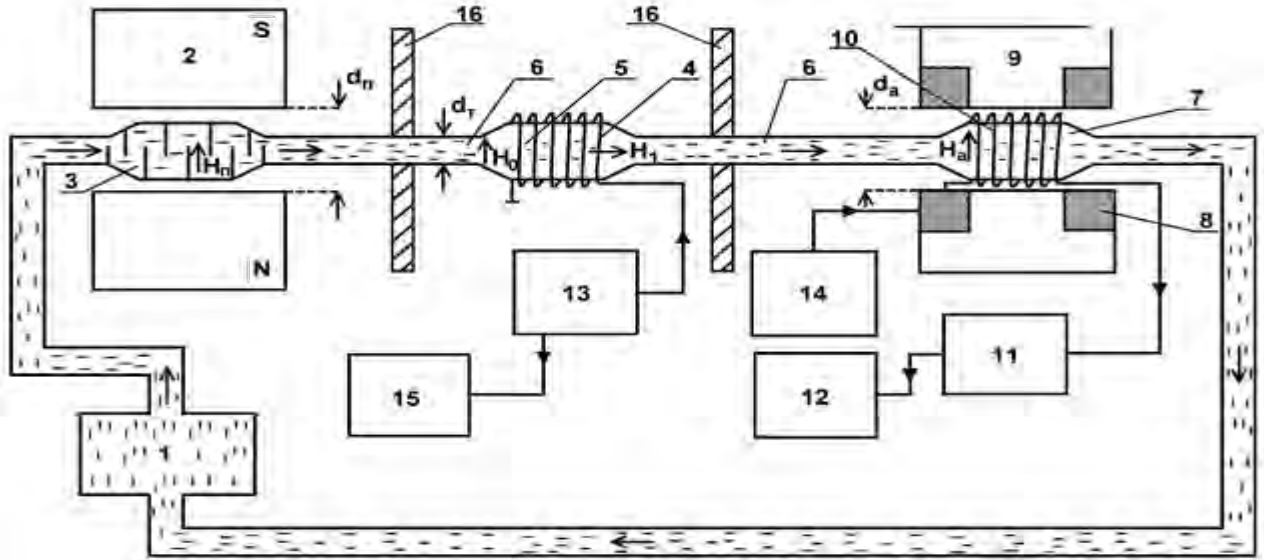
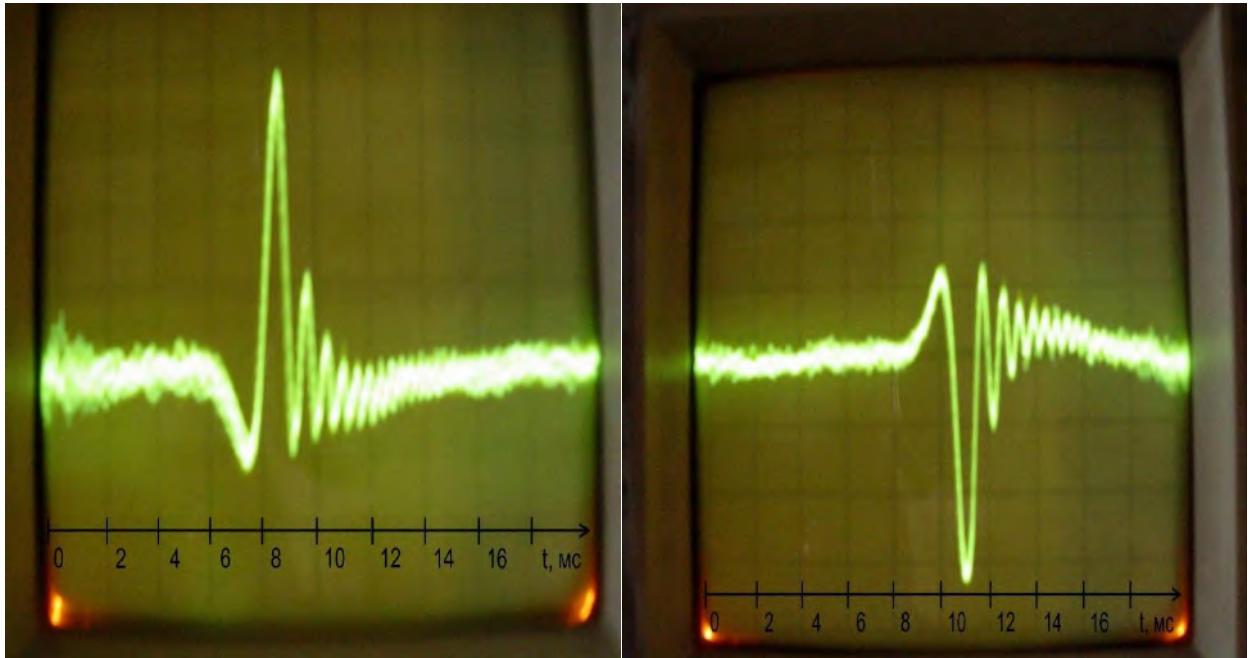


Рис. 2.13 Структурная схема нутационного ЯМР магнитометра: 1 – помпа; 2 – магнит – поляризатор; 3 – сосуд - поляризатор; 4 – катушка нутации; 5 – объем катушки нутации; 6 – соединительный участок трубопровода; 7 – сосуд – анализатор; 8 – катушка модуляции; 9 – магнит – анализатор; 10 – катушка регистрации; 11 – устройство регистрации сигнала ЯМР; 12 – осциллограф; 13,14 – радиочастотные генераторы, 15 – частотомер, 16 – магнитный экран.

Катушка нутации размещена в магнитном поле H_0 . Это изменение ориентации вектора M_n после прохождения жидкостью соединительного участка трубопровода 6 фиксируется катушкой регистрации сигнала ЯМР 10 с использованием модуляционной методики [4, 9, 77, 106, 109, 120, 121, 181, 188, 237]. Катушка регистрации 10 располагается в поле магнита – анализатора 9. Частота модуляции поля магнита – анализатора выбирается в зависимости от значения времени поперечной релаксации T_2 текущей жидкости, амплитуда модулирующего поля должно быть значительно больше ширины линии магнитного резонанса [108, 120, 121, 181, 278]. В приложении 2 для примера (в таблицах 2.1 – 4) представлены значения констант релаксации и вязкости различных сред.

На рис. 2.14 в качестве примера представлены зарегистрированные сигналы ЯМР при $H_1 = 0$ (рис. 2.14.а) и при H_1 и f_n при которых амплитуда сигнала ЯМР с инверсией намагниченности максимальна (рис. 2.14.б).



а)

б)

Рис. 2.14 Вид сигнала ЯМР в детекторе анализирующего устройства: а) без инверсии намагниченности; б) с инверсией намагниченности на частоте $f_n = 0.482$ Гц.

Приведенные результаты измерений показывают, что точность измерения частоты f_n , по которой определяется значение индукции B_0 зависит от отношения S/N в схеме регистрации сигнала ЯМР. Для увеличения отношения S/N используют схемы накопления сигнала ЯМР, но при этом ухудшается быстродействие данного прибора. Более подробно это будет рассмотрено в главе 6 данной диссертации.

2.10 Перспективные направления квантовой магнитометрии.

К этим направлениям можно отнести разрабатываемые магнитометры на квантовых биениях с когерентным возбуждением уровней зеемановской

структуры, а также квантовые магнитометры с использованием методов квантовой оптики и лазерного охлаждения атомов.

В работах научной группы профессора М. Ромалиса из Пристонского университета предложен один метод позволяющий улучшить характеристики квантового магнитометра, принцип работы которого основан на использовании сложного зеемановского спектра. Этот метод основан на использовании квантовых биений при возбуждении модулированным светом. Этот метод обладает неоспоримым преимуществом, связанным с тем, что из-за наличия симметрии структуры центральный резонанс не подвержен сдвигу. Причем его свойства сохраняются при любых наклонах луча накачки по отношению к магнитному полю. Но данная схема имеет большой недостаток, связанный с необходимостью привязки к центральному резонансу, что сделать достаточно сложно, так как разрешенная структура содержит большое число резонансов одинаковой амплитуды. Преодолеть данную проблему пока не удается.

Большой интерес в квантовой магнитометрии представляет применение оптической накачки в быстро развивающейся области лазерного охлаждения атомов. Так как на холодных атомах полностью отсутствуют многие характерные для «теплых» атомов механизмы магнитного момента, то реализованные на них магнитометрические схемы могли бы обладать очень узкими линиями. В работе [275] представлены экспериментальные данные показывающие, что в дипольной нерезонансной оптической ловушке было достигнуто время хранения атомов лития около 300 с при температуре 0.3 мК. Но проведенные эксперименты показали, что в схемах лазерного охлаждения (даже в импульсных – все оптические и магнитные поля выключаются после завершения цикла оптической накачки), в дипольных ловушках, где атомы втягиваются в градиент переменного нерезонансного поля, возникает большая проблема. Крайне сложно добиться магнитной «чистоты» окружающего

атомы пространства. Поэтому данные устройства являются перспективой этого столетия.

2.11 Выводы.

Представленный материал в этой главе показывает, что разработанные и реализованные в настоящее время квантовые магнитометры с оптической накачкой и на текущей жидкости можно использовать для решения различных задач для измерения параметров магнитного поля. Причем в них сочетается для решения поставленной задачи в каждом конкретном случае необходимое соотношение между высокой точностью, быстродействием и воспроизводимостью измерений. Квантовые магнитометры с оптической накачкой покрывают своим диапазоном измерений наиболее обширную область исследования магнитных полей, где проводится более 75 % всех измерений. Магнитометры на ЯМР с текущей жидкостью успешно дополняют КМОН, особенно при измерении сильных неоднородных магнитных полей при наличии большого числа помех различного рода. На эту область в настоящее время приходится более 5 % всех требуемых измерений. Причем между двумя этими типами квантовых магнитометров при рассмотрении генерального направления совершенствования систем измерения есть общее. В КМОН – совершенствование – это сужение линии магнитного резонанса и применение комбинационных методов оптической накачки, а в ЯМР с текущей жидкостью – это повышение S/N и изготовление специальных растворов с большим T_1 и малым T_2 (уменьшение естественной ширины линии магнитного резонанса). Это еще раз показывает, что ядерно – резонансные (ядерно – магнитные) магнитометры на текущей жидкости являются квантовыми устройствами.

ГЛАВА 3. РЕЛАКСАЦИОННЫЕ ЯВЛЕНИЯ В ЖИДКИХ СРЕДАХ.

Рассмотрению данного явления посвящено большое число работ [1 – 14, 16, 20, 21, 31, 37, 45, 50, 91, 93, 94, 96, 236, 279 - 284], в которых представлены как общие вопросы релаксационной теории конденсированных сред, так и частные её приложения. Но почти во всех источниках авторы осуществляют постоянный переход, особенно при описании констант релаксации T_1 и T_2 , то переходя от газов к жидкостям, потом к твердым телам, потом опять наоборот. Причем в большинстве случаев происходит переход от макроскопической теории к микроскопической, при этом не оговариваются принципиальные различия между, особенно между газами и жидкостями. Необходимо также отметить, что приведенные в некоторых источниках формулы для вычисления констант релаксации T_1 и T_2 содержат коэффициенты или значения некоторых величин, зависящих от температуры, которые при проведении экспериментов без наличия дорогостоящего оборудования померить достаточно сложно [21, 31, 37, 45, 51, 55, 64, 91, 93]. Табличные значения этих величин представлены в основном для чистых сред для определенных значений температуры. Для смесей жидких производить оценку этих величин, а потом констант релаксации T_1 и T_2 , придется с достаточно высокой погрешностью более 5 %, что очень редко удовлетворяет условиям эксперимента.

Поэтому в данной главе будет рассмотрены (достаточно кратко) теория ядерной магнитной релаксации с микроскопической точки зрения. Наибольшее внимание при её рассмотрении будет уделено магнито – дипольному механизму релаксации. В отличие от этого механизма релаксации квадрупольный и парамагнитный механизм будут рассматриваться менее подробно.

3.1 Ядерная магнитная релаксация, возникающая в результате диполь – дипольного взаимодействия.

Будем рассматривать жидкую среду, размещенную в постоянном магнитном поле H_0 , направленном по оси z (система координат прямоугольная). Так как ядра входят в состав атомов молекул, то при изучении магнитных свойств образца для получения теоретической «картины», отображающей эксперимент необходимо учитывать, как ядерный, так и электронный магнетизм. Ядерный магнетизм обусловлен постоянными магнитными моментами ядер $\mu_{\text{я}}$, электронный — магнитными моментами электронов (парамагнитный вклад) и орбитальным движением электронов (диамагнитный вклад). Если предположить, что молекулы жидкости не парамагнитны (данный случай в природе встречается достаточно часто для чистых жидкостей – для смесей реже). В молекуле в этом случае нет неспаренных электронов. Кроме того, если считать, что при описании релаксационных процессов диамагнитным вкладом вследствие его малости можно пренебречь, то весь образец можно считать совокупностью ядерных магнитных диполей $\sum_{i=1}^N \mu_{\text{я}i}$, хаотически движущихся относительно друг друга. В сделанных предположениях более логично рассмотреть систему N частиц (ядер), взаимодействующих друг с другом и с постоянным магнитным полем H_0 , в которой спины ядер равны $1/2$. Для данной системы в общем случае нужно решать зависящее от времени уравнение Шредингера [1 – 9, 16, 77, 181 - 183]:

$$i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} = \mathcal{H} \psi \quad (3.1)$$

где ψ — ядерная волновая функция спиновых координат; \mathcal{H} — гамильтониан изучаемой системы ядер.

В рассмотренной системе гамильтониан \mathcal{H} можно представить в виде суммы двух частей $\mathcal{H} = \mathcal{H}_0 + \mathcal{H}'$, где \mathcal{H}_0 характеризует энергию

взаимодействия ядерных спинов с постоянным магнитным полем \mathcal{H}_0 и является гамильтонианом невозмущенной задачи [1 - 9], а \mathcal{H}' определяет энергию взаимодействия ядер между собой [1 - 9, 131 - 133]. Будем считать, что они взаимодействуют как магнитные диполи. Так как молекулы в жидкости (а значит и ядра) движутся хаотически, независимо друг от друга, тогда можно считать, что внутреннее локальное магнитное поле H_{jk} создаваемое каким-либо ядром j в точке расположения какого-либо ядра k , является случайной функцией времени, которая одинакова для всех ядер k (по крайней мере для среднеквадратичных величин [1 - 3]). Эти величины будут использоваться в дальнейших рассмотрениях. Поэтому достаточно рассмотреть взаимодействие лишь одной пары ядер. Учет взаимодействия остальных ядер не меняет качественной картины явления.

При рассмотрении произвольно выбирается пара ядер j и k . Для определенности рассмотрение проводится при $\gamma_j > \gamma_k$. Как показано в [1, 5], можно найти матричные элементы H'_{mn} оператора $\mathcal{H}'(t)$. Для этого вводятся следующие обозначения:

$$\begin{aligned} \gamma_j \gamma_k \hbar^2 r_{jk}^{-3} &\equiv Q \\ Q(1 - \cos^2 \theta) &\equiv Y_0 \\ -\frac{3}{2} Q \sin \theta \cos \theta \exp(\pm i \phi) &\equiv Y_1^\pm \\ -\frac{3}{4} Q \sin^2 \theta \exp(\pm 2i \phi) &\equiv Y_2^\pm \end{aligned} \quad (3.2)$$

Так как функции Y_0 , Y_1^\pm , Y_2^\pm не зависят от спиновых переменных [1, 5], то можно перейти от матричных элементов оператора H'_{mn} к матричным элементам H''_{mn} , которые зависят только от спиновых переменных, используя формулу:

$$H'_{mn} =$$

$$\begin{aligned} Y_0 \left[H''_{mn}(A) - \frac{1}{4} H''_{mn}(B) \right] + Y_1^- H''_{mn}(C) + \\ + Y_1^+ H''_{mn}(D) + Y_2^- H''_{mn}(E) + Y_2^+ H''_{mn}(F) \end{aligned}$$

Тогда матрица $\|H''_{mn}\|$ принимает следующий вид [1, 5, 133]:

$$\|H''_{mn}\| = \begin{vmatrix} \frac{1}{4}(A) & \frac{1}{2}(C) & \frac{1}{2}(C) & 1(E) \\ \frac{1}{2}(D) & -\frac{1}{4}(A) & 1(B) & -\frac{1}{2}(C) \\ \frac{1}{2}(D) & 1(B) & -\frac{1}{4}(A) & -\frac{1}{2}(C) \\ 1(F) & -\frac{1}{2}(D) & -\frac{1}{2}(D) & \frac{1}{4}(A) \end{vmatrix}$$

Буквы в скобках рядом с матричными элементами указывают какой из членов гамильтониана даёт отличный от нуля вклад в данный матричный элемент [1, 3, 5, 6]. Элементы матрицы $\|H''_{mn}\|$ не зависят от r, θ и ϕ , поэтому и для движущихся ядер они постоянны во времени. Для движущихся ядер $H'(t)$ – случайная функция времени, определяющая локальные магнитные поля и переходы между исходными (если $H'(t)$ не содержит постоянную часть). Эти переходы под действием $H'_{\text{лок}}(t)$ называют релаксационными. Для проведения теоретических исследований необходимо установить связь между T_1, T_2 и вероятностями релаксационных переходов W . Вероятности переходов в единицу времени в квантовой механике определяются следующим образом [1, 6, 131]:

$$W_{nk} = \frac{1}{\hbar^2} \frac{1}{t} \left| \int_0^t \langle k | \mathcal{H}'(t') | n \rangle * \text{Exp}(-i\omega_{nk}t') dt' \right|^2,$$

где ω_{nk} определяется энергетическим интервалом E_{nk} между уровнями n и k

$$E_{nk} = \hbar\omega_{nk}$$

Учитывая вид гамильтониана \mathcal{H}' , W_{nk} , можно записать в виде

$$W_{nk} = W_{nk}(A) + W_{nk}(B) + W_{nk}(C) + W_{nk}(D) + W_{nk}(E) + W_{nk}(F),$$

где

$$\begin{aligned}
W_{nk}(A) &= \frac{1}{\hbar^2} |H''_{nk}(A)|^2 * \frac{1}{t} * \left| \int_0^t Y_0(t') * \text{Exp}(-i\omega_{nk}t') dt' \right|^2 \\
W_{nk}(B) &= \frac{1}{\hbar^2} |H''_{nk}(B)|^2 * \frac{1}{t} * \left| \int_0^t Y_0(t') * \text{Exp}(-i\omega_{nk}t') dt' \right|^2 \\
W_{nk}(C) &= \frac{1}{\hbar^2} |H''_{nk}(C)|^2 * \frac{1}{t} * \left| \int_0^t Y_1^-(t') * \text{Exp}(-i\omega_{nk}t') dt' \right|^2 \\
W_{nk}(D) &= \frac{1}{\hbar^2} |\mathcal{H}''_{nk}(D)|^2 * \frac{1}{t} * \left| \int_0^t Y_1^+(t') * \text{Exp}(-i\omega_{nk}t') dt' \right|^2 \\
W_{nk}(E) &= \frac{1}{\hbar^2} |\mathcal{H}''_{nk}(E)|^2 * \frac{1}{t} * \left| \int_0^t Y_2^-(t') * \text{Exp}(-i\omega_{nk}t') dt' \right|^2 \\
W_{nk}(F) &= \frac{1}{\hbar^2} |\mathcal{H}''_{nk}(F)|^2 * \frac{1}{t} * \left| \int_0^t Y_2^+(t') * \text{Exp}(-i\omega_{nk}t') dt' \right|^2
\end{aligned} \tag{3.3}$$

При $n = k$ вероятность перехода $W = 0$, так как $\text{Exp}(-i\omega_{nk}t') = 1$, а $\int_0^t Y(t') dt' = 0$.

Для нахождения вероятностей переходов, как видно из (3.3), нужно вычислить интегралы типа

$$\frac{1}{t} \int_0^t Y(t') \text{Exp}(-i\omega_{nk}t') dt',$$

где $Y(t')$ – случайная функция времени.

Поэтому вводят функцию спектральной плотности случайного процесса $J(\omega)$, которую рассчитывают, используя функцию корреляции $K(\tau)$. Функция

корреляции $K(\tau)$ количественно характеризует вероятностную связь между случайными событиями в случайном процессе во времени и для нашего случая имеет вид

$$K(\tau) = \overline{Y(t)Y^*(t + \tau)}$$

Из статистической физики известно, что

$$\frac{1}{t} \left| \int_0^t Y(t') * \text{Exp}(-i\omega t') dt' \right|^2 \sim \int_{-\infty}^{\infty} K(\tau) * \text{Exp}(-i\omega\tau) d\tau \equiv J(\omega) \quad (3.4)$$

Эти выражения могут не равняться друг другу, но для каждого значения W_{nk} они будут отличаться одним и тем же множителем. Это отличие несущественно, так как вероятности относительны и сумма их нормируется на единицу. Конкретный вид $K(\tau)$ зависит от характера случайного процесса. Для нашего случая $K(\tau)$ может быть записано в следующей форме [1 – 6, 9, 77, 131]:

$$K(\tau) = K(0)\text{Exp}\left(-\frac{|\tau|}{\tau_c}\right), \text{ где } K(0) = \overline{|Y|^2}, \quad (3.5)$$

τ_c – время корреляции. Подставляя (3.5) в (3.4), получаем:

$$J(\omega) = \overline{|Y(t)|^2} * \frac{2\tau_c}{1 + \omega^2\tau_c^2} \quad (3.6)$$

Вычисляя вероятности переходов и устанавливая правила отбора для них, т.е. условия, при которых вероятности не равны нулю, можно показать, что для релаксации разрешены все переходы. Обозначим через W_0 вероятности переходов между уровнями $2 \rightleftharpoons 3$, через W_1 – вероятности

переходов $1 \rightleftharpoons 2$ и $3 \rightleftharpoons 4$, через W_1' – вероятности переходов $1 \rightleftharpoons 3$ и $2 \rightleftharpoons 4$ и через W_2 – вероятности переходов $1 \rightleftharpoons 4$.

Тогда для разных ядер получается:

$$W_0 = \frac{1}{16} \frac{1}{\hbar^2} \overline{|Y_0|^2} * \frac{2\tau_c}{1 + (\omega_j - \omega_k)^2 \tau_c^2},$$

$$W_1 = \frac{1}{4} \frac{1}{\hbar^2} \overline{|Y_1|^2} * \frac{2\tau_c}{1 + \omega_k^2 \tau_c^2},$$

(3.7)

$$W_1' = \frac{1}{4} \frac{1}{\hbar^2} \overline{|Y_1|^2} * \frac{2\tau_c}{1 + \omega_j^2 \tau_c^2},$$

$$W_2 = \frac{1}{\hbar^2} \overline{|Y_2|^2} * \frac{2\tau_c}{1 + (\omega_j + \omega_k)^2 \tau_c^2};$$

для одинаковых ядер ($\gamma_j = \gamma_k, \omega_j = \omega_k$)

$$W_0 = \frac{1}{16} \frac{1}{\hbar^2} \overline{|Y_0|^2} * 2\tau_c,$$

$$W_1 = W_1' = \frac{1}{4} \frac{1}{\hbar^2} \overline{|Y_1|^2} * \frac{2\tau_c}{1 + \omega^2 \tau_c^2},$$

(3.8)

$$W_2 = \frac{1}{\hbar^2} \overline{|Y_2|^2} * \frac{2\tau_c}{1 + 4\omega^2 \tau_c^2}.$$

Далее найдём связь между вероятностями релаксационных переходов W_i и временем спин-решеточной релаксации T_1 . Из уравнений Блоха можно использовать соотношение [10 – 14, 16]:

$$\frac{dM_z}{dt} = -\frac{1}{T_1}(M_z - M_0). \quad (3.9)$$

Для описания продольной составляющей намагниченности введём \bar{I}_z – средний макроскопический спин, характеризующий преобладание количества ядер в состоянии с $m = +\frac{1}{2}$ над ядрами $m = -\frac{1}{2}$, т.е. макроскопический магнитный момент образца. В этом случае некоторые соотношения можно представить в следующем виде:

$$M_z = \gamma * \hbar * \bar{I}_z, \quad (3.10)$$

$$\bar{I}_{zj} = \frac{1}{2}(N_{++} + N_{+-}) - \frac{1}{2}(N_{-+} + N_{--}), \quad (3.11)$$

$$\bar{I}_{zk} = \frac{1}{2}(N_{++} + N_{-+}) - \frac{1}{2}(N_{+-} + N_{--}),$$

где N_{++} – заселенность первого уровня ($m_j = +\frac{1}{2}, m_k = +\frac{1}{2}$); N_{+-} – заселенность второго уровня ($m_j = +\frac{1}{2}, m_k = -\frac{1}{2}$); N_{-+} – заселенность третьего уровня ($m_j = -\frac{1}{2}, m_k = +\frac{1}{2}$); N_{--} – заселенность четвертого уровня ($m_j = -\frac{1}{2}, m_k = -\frac{1}{2}$); $N_{++} + N_{+-}$ – число ядер j с $m_j = +\frac{1}{2}$; $N_{-+} + N_{--}$ – число ядер j с $m_j = -\frac{1}{2}$; $N_{++} + N_{-+}$ – число ядер k с $m_k = +\frac{1}{2}$; $N_{+-} + N_{--}$ – число ядер k с $m_k = -\frac{1}{2}$.

Тогда в соответствии с (3.9), (3.10) и (3.11) изменение \bar{I}_z во времени определяется изменением заселенностей уровней энергии:

$$\frac{d\bar{I}_{zj}}{dt} = \frac{1}{2} \left(\frac{dN_{++}}{dt} + \frac{dN_{+-}}{dt} - \frac{dN_{-+}}{dt} - \frac{dN_{--}}{dt} \right) \quad (3.12)$$

$$\frac{d\bar{I}_{zk}}{dt} = \frac{1}{2} \left(\frac{dN_{++}}{dt} - \frac{dN_{\pm}}{dt} + \frac{dN_{\mp}}{dt} - \frac{dN_{--}}{dt} \right)$$

Изменение заселенности любого из уровней равно разности между количеством спинов, которые перешли на этот уровень с остальных, и количеством спинов, перешедших с этого уровня на другие

$$\frac{dN_{++}}{dt} = N_{++}(W_1 + W'_1 + W_2) + N_{+-}W'_1 + N_{-+}W_1 + N_{--}W_2,$$

$$\frac{dN_{+-}}{dt} = N_{++}W'_1 + N_{+-}(W_1 + W'_1 + W_0) + N_{-+}W_0 + N_{--}W_1,$$

$$\frac{dN_{-+}}{dt} = N_{++}W_1 + N_{+-}W_0 + N_{-+}(W_1 + W'_1 + W_0) + N_{--}W'_1,$$

$$\frac{dN_{--}}{dt} = N_{++}W_2 + N_{+-}W_1 + N_{-+}W'_1 + N_{--}(W_1 + W'_1 + W_2),$$

$$\begin{aligned} \frac{1}{2} \left(\frac{dN_{++}}{dt} + \frac{dN_{\pm}}{dt} - \frac{dN_{\mp}}{dt} - \frac{dN_{--}}{dt} \right) &= \\ &= -N_{++}(W_1 + W_2) - N_{\pm}(W_0 + W_1) + N_{\mp}(W_0 + W_1) + N_{--}(W_1 + W_2) = \\ &= -W_1(N_{++} + N_{+-} - N_{-+} - N_{--}) + W_2(N_{++} - N_{--}) + W_0(N_{+-} - N_{-+}). \end{aligned}$$

Выполнив преобразования в (3.12) учетом (3.11) и (3.12), а также полученной системы уравнений для населенностей можно получить следующее соотношение:

$$\frac{d\bar{I}_{zj}}{dt} = -(W_0 + 2W_1 + W_2)\bar{I}_{zj} - (W_2 - W_0)\bar{I}_{zk} \quad (3.13)$$

аналогично для ядер k

$$\frac{d\bar{I}_{zk}}{dt} = -(W_0 + 2W'_1 + W_2)\bar{I}_{zk} - (W_2 - W_0)\bar{I}_{zj} \quad (3.14)$$

Отклонение количества частиц на уровне от равновесного значения:

$$\begin{aligned}
n_{++} &= N_{++} - N_{++}^0, \\
n_{+-} &= N_{+-} - N_{+-}^0, \\
n_{-+} &= N_{-+} - N_{-+}^0, \\
n_{--} &= N_{--} - N_{--}^0,
\end{aligned}
\tag{3.15}$$

где $N_{++}^0, N_{+-}^0, N_{-+}^0, N_{--}^0$ — равновесные значения заселенностей соответствующих уровней.

Полученные соотношения позволяют записать уравнения (3.13) и (3.13) с учетом (3.15) следующим образом:

$$\begin{aligned}
\frac{d\bar{I}_{zj}}{dt} &= -(W_0 + 2W_1 + W_2)(I_{zj} - I_{j0}) - (W_2 - W_0)(\bar{I}_{zk} - I_{k0}) \\
\frac{d\bar{I}_{zk}}{dt} &= -(W_0 + 2W_1' + W_2)(\bar{I}_{zk} - I_{k0}) - (W_2 - W_0)(\bar{I}_{zj} - I_{j0})
\end{aligned}
\tag{3.16}$$

где I_0 — равновесное значение среднего макроскопического спина, $dI_0/dt=0$.

В равновесном состоянии $\bar{I}_z = I_0$ и, следовательно, $\frac{d\bar{I}_z}{dt} = 0$, т. е. в равновесном состоянии, например для двухуровневой системы, число частиц, переходящих с верхнего уровня на нижний, равно числу частиц, переходящих с нижнего уровня на верхний

$$N_{\uparrow}W_{\downarrow} = N_{\downarrow}W_{\uparrow}$$

где N_{\uparrow} , и N_{\downarrow} — заселенности верхнего и нижнего уровней, а W_{\downarrow} и W_{\uparrow} — вероятности переходов с верхнего уровня на нижний и с нижнего уровня на верхний соответственно. При больцмановском распределении заселенностей

$$W_{\uparrow} = W_{\downarrow} \exp\left(-\frac{\hbar\omega}{kT}\right)$$

т. е. вероятности релаксационных переходов с нижнего уровня на верхний и с верхнего на нижний не равны.

Учитывая это обстоятельство, из уравнений (3.16) следует, что в общем случае $\frac{d\bar{I}_z}{dt} \neq c(\bar{I}_z - I_0)$, т. е., зависимость \bar{I}_z от времени не описывается экспонентой, однако в двух практически важных случаях это имеет место.

1. Случай одинаковых ядер, $\gamma_j = \gamma_k$. Для одинаковых ядер макроскопические величины \bar{I}_{zj} и \bar{I}_{zk} отдельно не проявляются. Наблюдаемой величиной является $\bar{I}_z = \bar{I}_{zj} + \bar{I}_{zk}$, при этом $W_1 = W_1'$ из уравнения (5.15) принимают вид:

$$\frac{d(\bar{I}_{zk} + \bar{I}_{zj})}{dt} = -(W_1 + W_2)[(\bar{I}_{zk} + \bar{I}_{zj}) - (I_{j0} + I_{k0})]$$

С учетом (5.9) получим

$$\frac{dM_z}{dt} = -2(W_1 + W_2)(M_z - M_0) \quad (3.17)$$

Принимая во внимание (5.8), находим связь T_1 с вероятностями релаксационных переходов

$$\frac{1}{T_1} = 2(W_1 + W_2) \quad (3.18)$$

2. Случай, когда I_j — ядерный спин, а I_k — электронный. Электронный спин имеет свой мощный механизм релаксации. Время релаксации электронного спина в большинстве случаев много меньше времени релаксации ядерного спина, поэтому можно считать, что в процессе релаксации ядерной спиновой системы электронная находится в состоянии равновесия, т. е. $(\bar{I}_{zk} - I_{k0}) = 0$. Тогда время продольной (спин – решеточной) релаксации можно представить следующим образом:

$$\frac{1}{T_1} = W_0 + 2W_1 + W_2$$

Теперь необходимо найти общее выражение через вероятности переходов для времени поперечной (спин-спиновой) релаксации T_2 , т. е. времени

установления поперечной компоненты суммарного макроскопического спина \bar{I}_x или \bar{I}_y . Соответствующий расчет принципиально не отличается от предыдущего (для $T_1(W_i)$), но является еще более громоздким, поэтому я буду рассматривать лишь схему вывода и представлю окончательный результат.

Если $M_{\perp} = \sum_{i=1}^N \mu_{\perp i} \neq 0$ и система не находится в стационарном состоянии и её не описывают в приближении волновыми функциями стационарных состояний, которые были мной использованы для вычисления T_1 . Система в этом состоянии описывается другими волновыми функциями: для ядра j функциями α_j и β_j для ядра k функциями α_k и β_k

$$\begin{aligned} I_{xj}\alpha_j &= \frac{1}{2}\alpha_j, & I_{xj}\beta_j &= -\frac{1}{2}\beta_j \\ I_{xk}\alpha_k &= \frac{1}{2}\alpha_k, & I_{xj}\beta_j &= -\frac{1}{2}\beta_k \end{aligned}$$

Энергии состояний в этом случае не являются собственными значениями соответствующих операторов, и состояния нельзя представлять в виде уровней энергий. Однако эти функции можно разложить в ряд по функциям, для которых энергии являются собственными значениями.

Для ядер со спином $\frac{1}{2}$ эти функции имеют вид [1 – 9]:

$$\begin{aligned} \alpha_j &= \frac{1}{\sqrt{2}}(\varphi_j - \psi_j), & \beta_j &= \frac{1}{\sqrt{2}}(\varphi_j - \psi_j) \\ \alpha_k &= \frac{1}{\sqrt{2}}(\varphi_k + \psi_k), & \beta_j &= \frac{1}{\sqrt{2}}(\varphi_k - \psi_k). \end{aligned}$$

Используя эти волновые функции, можно получить вероятности U_i различных переходов аналогично тому, как это делалось для T_1 , и по аналогичным формулам. Так же как при расчете T_1 , вводят заселенности состояний $N_{\alpha\alpha}, N_{\alpha\beta}, N_{\beta\alpha}, N_{\beta\beta}$ и получают:

$$\begin{aligned} \frac{d\bar{I}_{xj}}{dt} &= -(U_0 + 2U_1 + U_2)\bar{I}_{xj} - (U_2 - U_0)\bar{I}_{xk} \\ \frac{d\bar{I}_{xk}}{dt} &= -(U_0 + 2U_1 + U_2)\bar{I}_{xk} - (U_2 - U_0)\bar{I}_{xj} \end{aligned}$$

где (U_0 — вероятность релаксационного перехода между состояниями $\alpha\beta$ и $\beta\alpha$; U_1 — вероятность переходов $\alpha\alpha \rightleftharpoons \beta\alpha$ и $\alpha\beta \rightleftharpoons \beta\beta$; U'_1 — вероятность переходов $\alpha\alpha \rightleftharpoons \alpha\beta$ и $\beta\alpha \rightleftharpoons \beta\beta$; U_2 — вероятность переходов $\alpha\alpha \rightleftharpoons \beta\beta$).

Для одинаковых ядер получается следующее выражение:

$$\frac{d(\overline{I_{xj}} + \overline{I_{xk}})}{dt} = -(U_1 + U_2)(\overline{I_{xj}} + \overline{I_{xk}})$$

$$\frac{1}{T_2} = 2(U_1 + U_2)$$

Для случая, когда I_j — ядерный спин, а I_k — электронный, выражение для времени поперечной релаксации преобразуется в следующее:

$$\frac{1}{T_2} = U_0 + 2U_1 + U_2.$$

Аналогично расчетам W_i находим U_0 , $U_1 = U'_1$ и U_2 для случая одинаковых ядер:

$$U_0 = \frac{\tau_c}{8\hbar^2} \left[\frac{1}{4} \overline{|Y_0|^2} + \overline{|Y_2|^2} \frac{2}{1 + 4\omega^2\tau_c^2} \right],$$

$$U_1 = U'_1 = \frac{\tau_c}{8\hbar^2} \left[\overline{|Y_1|^2} \frac{2}{1 + 4\omega^2\tau_c^2} + \overline{|Y_2|^2} \frac{2}{1 + 4\omega^2\tau_c^2} \right], \quad (3.19)$$

$$U_2 = \frac{\tau_c}{8\hbar^2} \left[\frac{9}{4} \overline{|Y_0|^2} + 4\overline{|Y_1|^2} \frac{2}{1 + 4\omega^2\tau_c^2} + \overline{|Y_2|^2} \frac{2}{1 + 4\omega^2\tau_c^2} \right].$$

Таким образом, и для T_1 , и для T_2 , нужно рассчитать величины $\overline{|Y_0|^2}$, $\overline{|Y_1|^2}$, $\overline{|Y_2|^2}$ ((3.5)—(3.7)) и выразить τ через параметры вещества:

$$\overline{|Y_0|^2} = Q^2(1 - \cos^2\theta),$$

$$\overline{|Y_1|^2} = \frac{9}{4} Q^2 \overline{\sin^2\theta \cos^2\theta}, \quad (3.20)$$

$$\overline{|Y_2|^2} = \frac{9}{16} Q^2 \overline{\sin^4\theta}.$$

Известно, что среднее значение величины x определяется следующим

образом:

$$\bar{x} = \frac{\int xf(x) dx}{\int f(x) dx},$$

где $f(x)$ — вероятность того, что величина x находится в пределах от x до $x+dx$.

Для примера приведу вычисления для угла θ :

$$\overline{\cos^2\theta} = \frac{\frac{1}{2} \int_0^\pi \cos^2\theta \sin\theta d\theta}{\int_0^\pi \sin\theta d\theta} = \frac{1}{3}.$$

Производя вычисления, аналогичные предыдущему, можно получить, что:

$$\overline{|Y_0|^2} = \frac{4}{5} Q^2, \quad \overline{|Y_1|^2} = \frac{3}{10} Q^2, \quad \overline{|Y_2|^2} = \frac{3}{10} Q^2. \quad (3.21)$$

При рассмотрении молекулу лучше сначала рассмотреть только так называемую внутримолекулярную долю $1/T_1$, и $1/T_2$. Движение молекулы в этом случае сводится к ее вращению. Так как r_{ij} зафиксировали, усреднение нужно проводить в $\overline{|Y|^2}$ только по углам. После подстановки (3.8) и (3.21) в (3.18) получим для ядер со спином $1/2$

$$\frac{1}{T_{1\text{вращ}}} = \frac{3}{10} \gamma^4 \hbar^2 r^{-6} \left[\frac{\tau_c}{1 + 4\omega^2 \tau_c^2} + \frac{4\tau_c}{1 + 4\omega^2 \tau_c^2} \right],$$

$$\frac{1}{T_{2\text{вращ}}} = \frac{3}{20} \gamma^4 \hbar^2 r^{-6} \left[3\tau_c + \frac{5\tau_c}{1 + 4\omega^2 \tau_c^2} + \frac{2\tau_c}{1 + 4\omega^2 \tau_c^2} \right]; \quad (3.22)$$

для произвольного спина

$$\frac{1}{T_{1\text{вращ}}} = \frac{2}{5} I(I+1) \gamma^4 \hbar^2 r^{-6} \left[\frac{\tau_c}{1 + \omega^2 \tau_c^2} + \frac{4\tau_c}{1 + 4\omega^2 \tau_c^2} \right],$$

(3.23)

$$\frac{1}{T_{2\text{вращ}}} = \frac{1}{5} I(I+1) \gamma^4 \hbar^2 r^{-6} \left[3\tau_c + \frac{5\tau_c}{1 + \omega^2 \tau_c^2} + \frac{2\tau_c}{1 + 4\omega^2 \tau_c^2} \right].$$

Для многих практически важных случаев $\omega\tau_c \ll 1$ формулы (3.22) принимают следующий вид:

$$\frac{1}{T_{1\text{вращ}}} = \frac{3}{2}\gamma^4\hbar^2r^{-6}\tau_c, \quad \frac{1}{T_{2\text{вращ}}} = \frac{3}{2}\gamma^4\hbar^2r^{-6}\tau_c \quad (3.23a)$$

т. е. при $\omega\tau_c \ll 1$ времена релаксации $T_{1\text{вращ}}$ и $T_{2\text{вращ}}$ равны. Это в основном справедливо для маловязких жидкостей.

Взаимодействие между одинаковыми спинами сильнее влияет на затухание поперечной намагниченности значительно сильнее, чем взаимодействие между разными спинами. Отношение обратных времен релаксации для одинаковых и разных спинов равно $3/2$.

Для расчета и $T_{1\text{вращ}}$ и $T_{2\text{вращ}}$ необходимо знать τ_c . В случае жидкостей это значение изменяется от 10^{-6} до 10^{-12} с [1 – 9, 279 – 286].

Будем считать, что два спина I_j и I_k принадлежат одной молекуле. Молекулу рассматриваем как твердую сферу, находящуюся в вязкой среде с коэффициентом вязкости η . Вводим функцию $\Psi(\theta, \varphi, t)$, которая описывает вероятность ориентации оси, соединяющей спины в момент времени t .

Вращение твердой сферы радиусом a в среде с коэффициентом вязкости η описывается диффузионным уравнением [1 – 6, 9, 77, 285, 286]

$$\frac{\partial\Psi}{\partial t} = \frac{D_s}{a^2}\Delta_s\Psi \quad (3.24)$$

где Δ_s — оператор Лапласа для поверхности сферы; $D_s = \frac{kT}{8\pi a\eta}$ — коэффициент диффузии для вращающейся сферы. Решение диффузионного уравнения (3.24) можно представить в виде ряда [1 – 6, 77]:

$$\Psi(\Omega, t) = \sum_l c_l(t)Y_l(\Omega) \quad (3.25)$$

Известно, что

$$\Delta_s Y_l(\Omega) = l(l+1)Y_l(\Omega) \quad (3.26)$$

Подставив (3.25) в (3.24) с учетом (3.26), получим

$$\frac{dc_l(t)}{dt} = \frac{-D_s}{a^2} l(l+1)c_l(t)$$

Решение этого уравнения имеет вид

$$c_l(t) = c_l(0) \exp\left(\frac{-t}{\tau_c}\right)$$

где $\tau_c = \frac{a^2}{D_s l(l+1)}$.

Для диполь-дипольного взаимодействия $l=2$, тогда

$$\tau_c = \frac{4}{3} \pi a^3 \frac{\eta}{kT}. \quad (3.27)$$

После подстановки (3.25) в (3.23а) получим явное выражение для вращательной части времени спин-решеточной релаксации

$$\frac{1}{T_{1\text{вращ}}} = 2\pi a^3 \gamma^4 \hbar^2 r^{-6} \frac{\eta}{kT}.$$

Для воды при 293 К расчет по этой формуле дает $\frac{1}{T_{1\text{вращ}}} = 0.26 \text{ с}^{-1}$. Для

вычисления полного времени спин-решеточной релаксации нужно учесть и межмолекулярный вклад, т. е. вклад в T_1 за счет поступательного движения молекул. Для этого решают диффузионное уравнение вида

$$\frac{\partial \Psi(r, t)}{\partial t} = D \Delta \Psi(r, t)$$

где $\Psi(r, t)$ описывает вероятность того, что в момент времени t радиус-вектор имеет значение r , $D = \frac{kt}{6\pi a \eta}$ — коэффициент трансляционной диффузии жесткой сферы.

Находим τ_c для поступательного движения, и тогда

$$\frac{1}{T_{1\text{пост}}} = \frac{6}{5} \pi^2 \gamma^4 \hbar^2 N_0 \frac{\eta}{kT},$$

где N_0 — число ядер в единице объема. Отметим, что $\frac{T_{1\text{пост}}^{-1}}{T_{1\text{вращ}}^{-1}} = \frac{3}{5} \frac{N_0 r^6}{a^3}$ не зависит от типа ядер.

Полное время спин-решеточной релаксации с учетом и поступательного и вращательного движений

$$\frac{1}{T_{1\text{полн}}} = \frac{1}{T_{1\text{пост}}} + \frac{1}{T_{1\text{вращ}}} = \frac{2\pi a^3 \gamma^4 \hbar^2 \eta}{r^6 k T} \left(1 + \frac{3}{5} \pi \frac{N_0 r^6}{a^3}\right) \quad (3.28)$$

Для воды при 293К вычисленное по этой формуле время спин-решеточной релаксации $T_{1\text{полн}} = 3.7$ с. Учет поступательного движения сокращает время релаксации. Экспериментальное значение $T_{1\text{полн}}$ для химически чистой воды 3.6 с [1 – 6, 282, 283 – 286]. Такое хорошее совпадение теоретических экспериментальных величин отчасти случайное. Так как использовалась приближенная модель диффузии, но совпадение по порядку величины для диполь-дипольного механизма релаксации получается всегда для всех чистых жидкостей.

3.2. Примеры экспериментальных исследований, связанных с временами релаксации, обусловленными диполь-дипольными взаимодействиями.

Из теории, представленной в параграфе 3.1, можно сделать следующий вывод - обратное время спин-решеточной релаксации $\frac{1}{T_1}$ пропорционально отношению коэффициента вязкости к температуре $\frac{\eta}{T}$. Для проверки этого соотношения Бломберген, Перселл и Паунд измерили зависимость T_1 этилового спирта от температуры [132, 133]. Согласно теории, зависимость $\lg T_1$ от $\lg \frac{\eta}{T}$ изображается прямой линией с наклоном. Экспериментальные точки хорошо легли на эту прямую.

Мною также были проведены исследования времен продольной T_1 и поперечной T_2 релаксации опасных жидких сред. На рис. 3.1 и 3.2 представлены результаты экспериментальных исследований констант релаксации T_1 и T_2 модифицированного раствора и гептана от температуры.

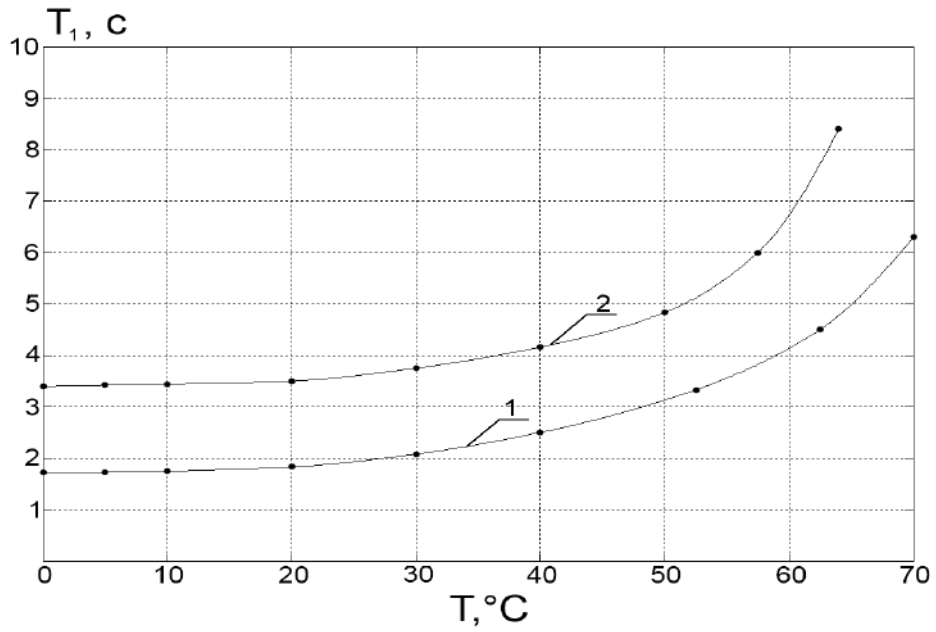


Рис. 3.1 Зависимость времени продольной релаксации T_1 жидкой среды от температуры. Графику 1 соответствует гептан, графику 2 – модифицированный раствор.

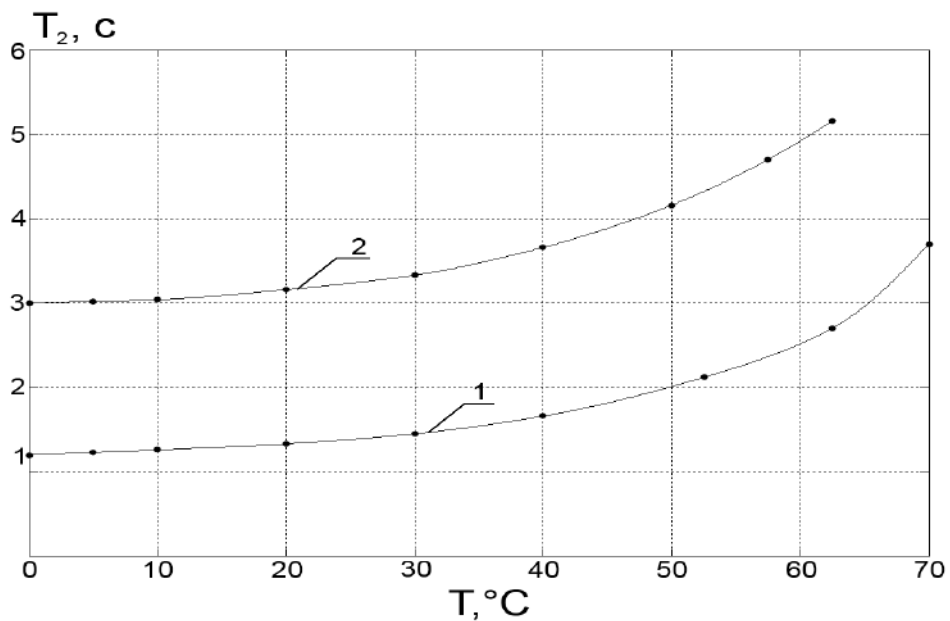


Рис. 3.2 Зависимость времени поперечной релаксации T_2 жидкой среды от температуры. Графику 1 соответствует гептан, графику 2 – модифицированный раствор.

Модифицированный раствор был изготовлен для ядерно – резонансного магнитометра сотрудниками лаборатории «Химических и биотехнологий» Химико – технологического факультета Национального технического университета Украины (НТУУ) «КПИ» с использованием гидроксиданта ниобия [119, 121, 122].

Полученные мною результаты, как для чистой жидкости (гептан), так и для сложной модифицированной жидкости, полученной из нескольких компонент, полностью подтверждают представленную теорию релаксации.

Интересная зависимость T_2 и T_1 , от η/T была обнаружена в веществах, вязкость которых сильно зависит от температуры. Например, в глицерине и парафине путем изменения температуры можно варьировать η в очень широких пределах, достигая больших величин τ_c , сравнимых или даже больше периода прецессии в магнитном поле, в котором размещены ядра. Зависимость T_1 от τ_c имеет минимум. Физически это можно объяснить рассматривая спектральную плотность локального поля частоты при различных временах корреляции τ_c . На рис. 3.3 представлена в качестве примера зависимость спектральной плотности локального поля от частоты магнитного поля ω .

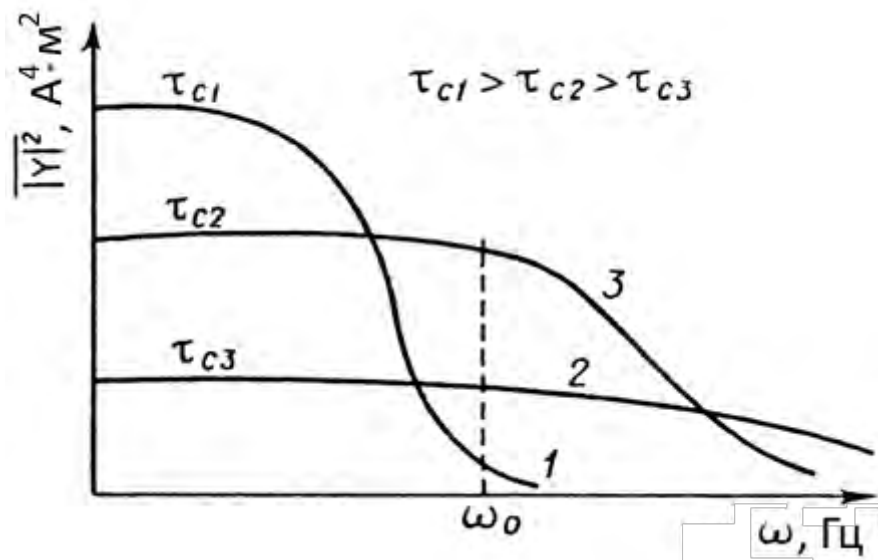


Рис. 3.3 Зависимость средней случайной функции времени (спектральная плотность локального поля) от частоты магнитного поля.

Анализируя представленную зависимость, можно отметить, что график 2 на рис. 3.3 соответствует малой вязкости образца, т. е. большой подвижности молекул. Спектр сплошной, но плотность его на частоте прецессии ядер ω_0 невелика, что обеспечивает большое значение T_1 , (случай $\omega\tau_c \ll 1$). График 3 соответствует большему τ_c ($\omega\tau_c \sim 1$). В этом случае спектральная плотность локального магнитного поля на частоте ω_0 максимальна, и T_1 принимает минимальное значение.

Наибольший интерес представляет график 1, которому соответствует большие значения τ_c ($\omega\tau_c > 1$), т. е. малая подвижность молекул. Время релаксации T_1 в этом случае возрастает, так как спектральная плотность локального поля на частоте ω_0 убывает и спин-решеточная релаксация становится менее эффективной. При $\omega\tau_c \ll 1$ в соответствии с теорией (3.22) и (3.23) константы релаксации могут быть равны $T_1 = T_2$.

При дальнейшем увеличении τ_c время релаксации T_2 убывает и достигает предельного значения, которое определяет диполь-дипольное уширение линии ядерного резонанса неподвижных молекул в твердом теле.

На рис. 3.4 в качестве примера представлены результаты экспериментальных исследований вязкости модифицированного раствора, гептана и воды от температуры.

Полученные экспериментальные результаты, также подтверждают рассмотренную ранее теорию.

Следует также отметить, что в некоторых соединениях времена релаксации химически неэквивалентных протонов даже одной и той же молекулы различны. Так, T_1 для протонов группы CH_3 толуола 9 с, а для кольцевых протонов 16 с.

Время релаксации T_1 чистого бензола, свободного от растворенного кислорода, 19,3 с. При разбавлении бензола сероуглеродом время спин-решеточной релаксации увеличивается, достигая для 10-процентного раствора C_6H_6 в CS_2 значения 60 с. Это объясняется тем, что молекулы CS_2 содержат

очень мало магнитных ядер (спины основных изотопов углерода и серы равны нулю). Столь значительное увеличение времени спин-решеточной релаксации протонов бензола указывает на большую роль межмолекулярного вклада в спин-решеточную релаксацию чистого бензола.

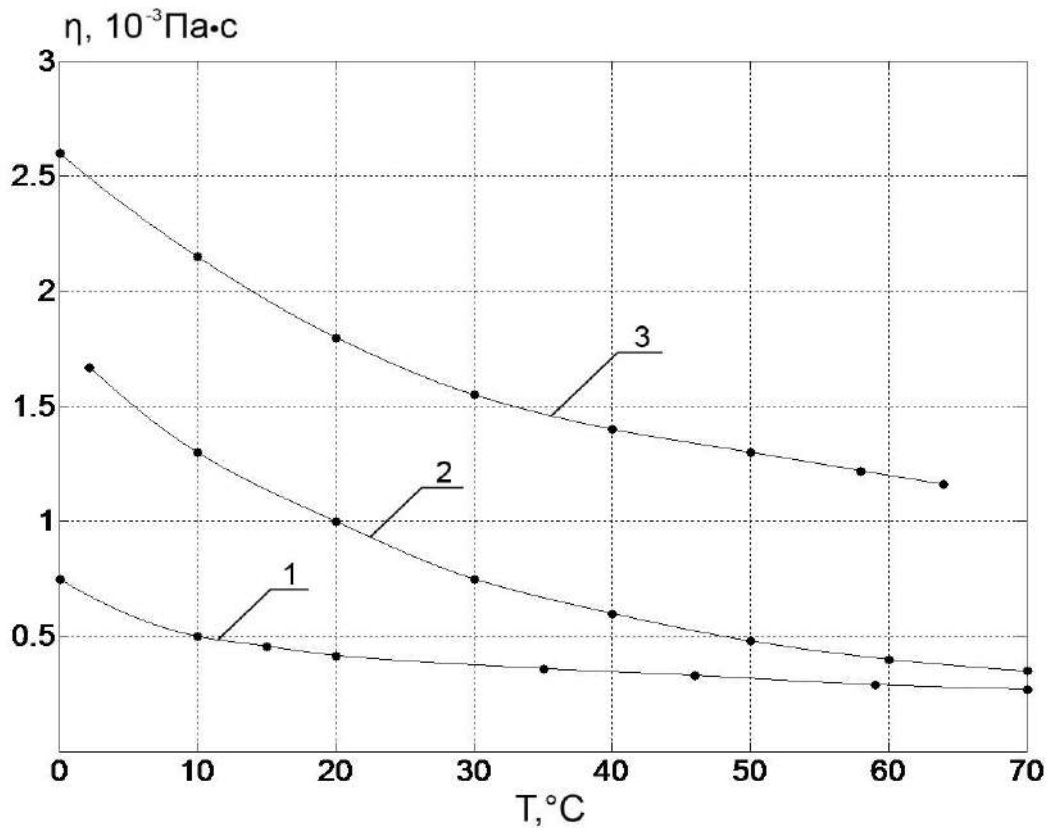


Рис. 3.4 Зависимость вязкости η жидкой среды от температуры. Графику 1 соответствует гептан, графику 2 – вода, графику 3 - модифицированный раствор.

Это объясняется тем, что молекулы CS_2 содержат очень мало магнитных ядер (спины основных изотопов углерода и серы равны нулю). Столь значительное увеличение времени спин-решеточной релаксации протонов бензола указывает на большую роль межмолекулярного вклада в спин-решеточную релаксацию чистого бензола.

При изучении растворов электролитов методом ЯМР релаксации было обнаружено, что при некоторых соотношениях между количеством молекул растворителя и растворенного вещества меняется время релаксации как ядер

растворителя, так и ядер растворенного вещества. Исходя из этого были получены координационные числа для различных ионов в растворе [9, 21, 77, 50 – 53]. В таблица 3.1 (приложение 3) в качестве примера представлены значения времени продольной релаксации T_1 различных сред.

3.3. Парамагнитный и квадрупольный механизмы релаксации.

Взаимодействие ядерных и электронных магнитных моментов дает новый мощный механизм релаксации, вследствие чего присутствие в растворе парамагнитных частиц сильно уменьшает времена релаксации [1, 3, 77, 147, 149, 238, 239, 283, 284]. Носителями электронного магнитного момента могут служить либо свободные радикалы, т. е. молекулы или части молекул, обладающие неспаренными электронами (O_2NO , $[(SO_3)_2NO]^{2-}$ и др.), либо парамагнитные ионы (Cu^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , Cr^{3+} и др.).

Но в этом случае также необходимо отметить, что рассматриваются вещества, которые образовались в том числе после химических реакции. Смеси, в которых не произошло растворение некоторых веществ или образовался осадок в данном случае не рассматриваются.

Для таких веществ с помощью рассмотренного ранее механизма спин-решеточной релаксации были получены формулы [1, 3, 77, 147, 149, 238, 239, 283 - 286]:

$$\frac{1}{T_1} = \frac{1}{10} \gamma_I^2 \gamma_S^2 \hbar^2 r^{-6} \left[\frac{\tau_c}{1 + (\omega_I - \omega_S)^2 \tau_c^2} + \frac{3\tau_c}{1 + \omega_I^2 \tau_c^2} + \frac{6\tau_c}{1 + (\omega_I + \omega_S)^2 \tau_c^2} \right] \quad (3.29)$$

$$\frac{1}{T_1} = \frac{4\pi^2 \gamma_I^2 \eta N_0}{kT} \mu_{\text{эф}}^2 \quad (3.30)$$

N_0 — число парамагнитных молекул или ионов в единице объема; $\mu_{\text{эф}}^2$ — средний квадрат эффективного магнитного момента неспаренного электрона. Формула (3.30) получается из (3.29) при замене среднего квадрата ядерного магнитного момента $\frac{3}{4} \gamma^2 \hbar^2$ на $\mu_{\text{эф}}^2$. Рассматриваемый механизм релаксации в большинстве случаев значительно эффективней механизма ядерной диполь-дипольной релаксации, потому что магнитный момент неспаренного электрона на три порядка превышает магнитные моменты ядер. Основной вклад в T_1 дает $T_{1\text{пост}}$. Протонное время релаксации протонов в растворе парамагнетика обратно пропорционально концентрации ионов и квадрату эффективного магнитного момента $\mu_{\text{эф}}^2$.

В качестве примера на рис. 3.5 представлена расчетная зависимость $1/T_{1\text{пост}}$ от N .

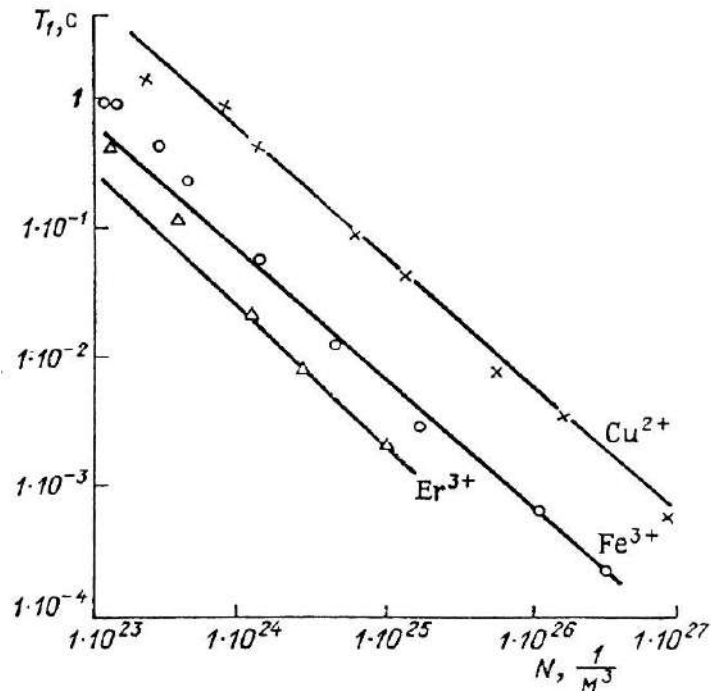


Рис. 3.5 Расчетная зависимость времени продольной релаксации T_1 от концентрации N .

Характер данной зависимости полностью подтверждается экспериментальными результатами за исключением малых концентраций. Пропорциональность между T_1^{-1} и проверяется сравнением величин $\mu_{эф}^2$, полученных из данных по магнитной восприимчивости и из данных по ЯМР. Соответствие этих величин наблюдается далеко не всегда. Основной причиной несоответствия является наше предположение об одинаковой подвижности ядерных и электронных спинов, что противоречит действительности. Время корреляции электронных спинов часто много меньше τ_c и в формулы для T_1 , при этом нужно вместо τ_c подставлять τ_s .

Из представленной зависимости видно, что наличие в растворе даже небольшой примеси парамагнетика существенно укорачивает время релаксации протонов растворителя. Особенно этот факт важен при исследовании нефти, где по укорачиванию времени продольной релаксации определяют в ней наличие асфальтенов и их относительные концентрации.

Очень сильно изменяется время жидких сред после взаимодействия их с кислородами, так, например, время релаксации T_1 бензола, очищенного от молекул кислорода, 19.3 с. А после взаимодействия бензола с воздухом, в нем растворился кислород - $T_1 = 2.7$ с.

Необходимо также отметить, что для ядер, у которых спин $I \geq 1$, возможен дополнительный мощный механизм релаксации за счет взаимодействия квадрупольного момента ядра с флуктуирующими электрическими полями в жидкостях. Почти всегда этот механизм релаксации, если он присутствует, является основным

$$\frac{1}{T_1} = \frac{3}{8} \left(1 + \frac{\eta^2}{3}\right) \left(\frac{eQ}{\hbar} \frac{\partial^2 V}{\partial z^2}\right) \tau_c \quad (3.31)$$

Времена спин-решеточной релаксации дейтонов ($I = 1$) и протонов в образце, содержащем поровну тяжелую и легкую воду (по 50%), существенно

различны. Поскольку магнитный момент дейтона значительно меньше магнитного момента протона, то при учете только диполь-дипольного механизма релаксации T_1 для дейтонов должно быть значительно больше, чем для протонов, но эксперимент дает обратную картину. Отсюда следует, что релаксация дейтонов в данном случае осуществляется главным образом за счет квадрупольного механизма релаксации.

3.4 Методы управления константами релаксации T_1 и T_2 текущей жидкости.

В настоящее время разработано несколько методов управления константами релаксации жидкой среды. Основные из них связаны с изменением температуры. В зависимости от структуры и состава среды данный процесс может привести иногда к различным необратимым последствиям, особенно в комплексных соединениях. В этих средах изменяется физическая структура и химический состав, некоторые соединения при нагреве разлагаются на составляющие, часть из которых выпадает в осадок. В однородных средах процесс разогрева идет по – другому, даже после достижения точки кипения среда возвращается в исходное состояние после отключения нагрева. Необходимо отметить, что изменение температуры оказывает более значительное влияние на время продольной релаксации T_1 жидкой среды, чем на время поперечной релаксации T_2 (рис. 3.1 и 3.2). Для некоторых сред, например, для чистой воды изменение времени T_1 при нагреве её до температуры кипения может составлять почти порядок. На рис. 3.6 представлена экспериментальная зависимость рассмотренного изменения T_1 .

Сравнивая полученные результаты значений T_1 с полученным ранее в [1, 2, 5, 77, 91, 134, 279, 280, 282 - 287], а также с результатами определения времени продольной релаксации $T_1 = 3.2$ с. (при $T = - 1.5$ °С) чистого льда [288, 289], можно убедиться в том, что в контрольных точках полученные в работе значения совпадают с измеренными ранее, а характер построенной

зависимости отображает физические процессы, происходящие при изменении температуры в чистой воде.

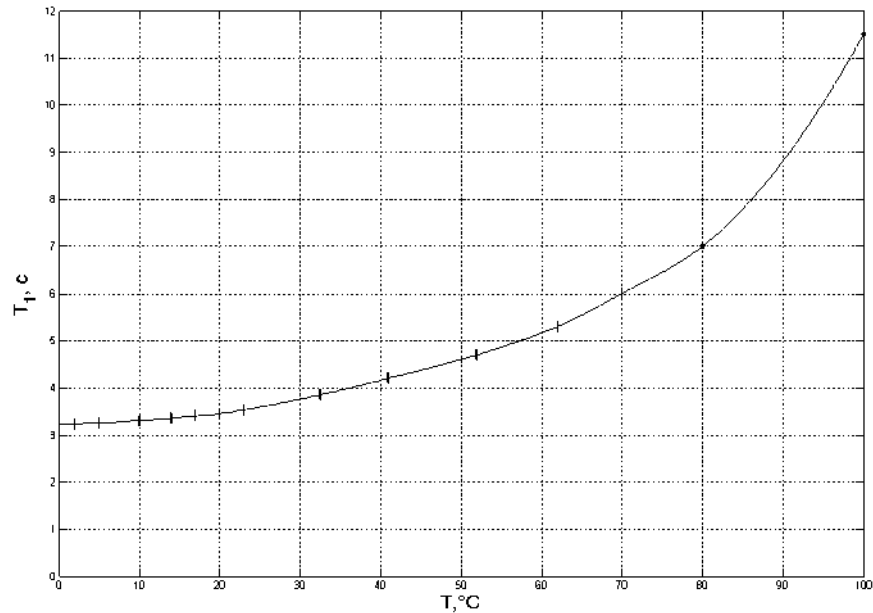


Рис. 3.6 Зависимость времени продольной релаксации T_1 чистой воды от температуры.

Кроме того, полученный результат подтверждает расчеты констант релаксации, выполненные на основании (3.22) и (3.28).

Методы изменения констант релаксации, связанные с добавлением в жидкую среду различных ингредиентов и добавок, используются в основном в фармацевтической и биологической промышленности. Среда в этом случае изменяет свое агрегатное состояние (изменяется её химический состав и физическая структура). Для проведения физических экспериментов наибольший интерес представляют метод управления константами релаксаций, при использовании которых химический состав и физическая структура среды остается неизменной. В моей диссертационной работе рассматриваются на примере воды два метода уменьшения времени продольной релаксации T_1 текущей жидкой среды. Для проведения экспериментальных исследований вода выбрана не случайно, так как её молекула является одна из самых устойчивых в мире среди жидких сред к различным воздействиям [279, 282, 286, 287, 290]. Кроме того, чистая вода

обладает достаточно большим временем продольной релаксации $T_1 = 3.6$ с при комнатной температуре $T = 20$ °С по сравнению с другими жидкими средами. При незначительных колебаниях температуры (не более 2 °С), что возможно при проведении экспериментов, изменения в её T_1 несущественны [1, 2, 5, 282, 285 - 287].

На рис. 3.7 представлена структурная схема экспериментальной установки для проверки предложенных мною методов уменьшения времени продольной релаксации T_1 текущей жидкой среды.

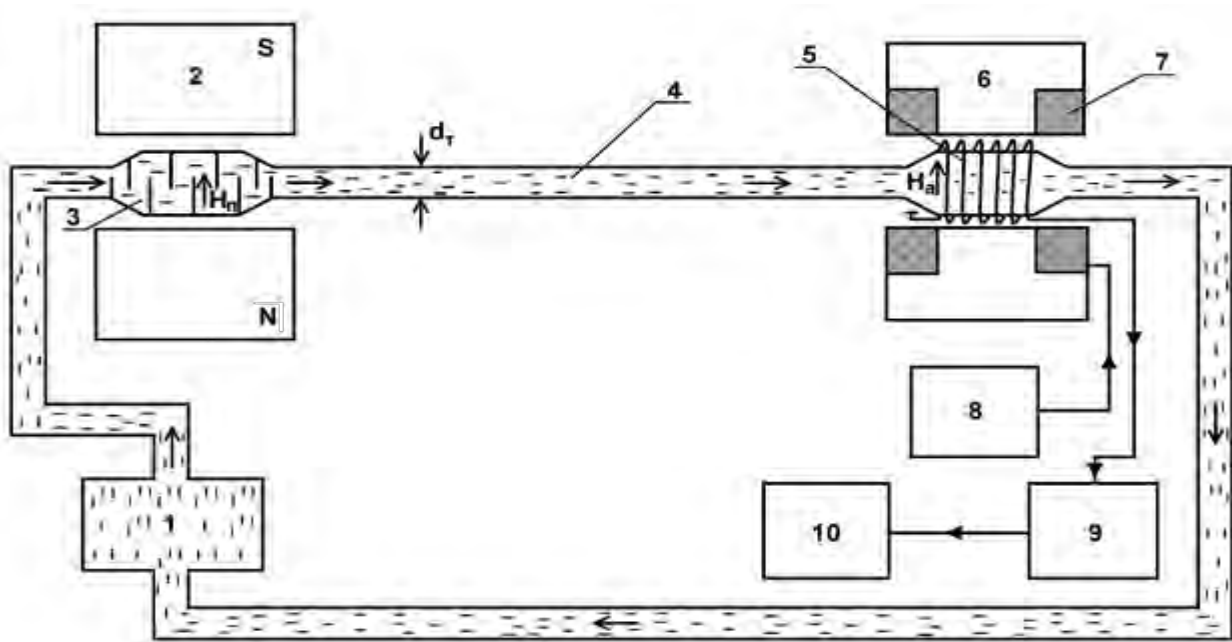


Рис. 3.7 Структурная схема ЯМР спектрометра: 1 – насос; 2 - магнит – поляризатор; 3 – сосуд – поляризатор; 4 – соединительный трубопровод; 5 – катушка регистрации сигнала ЯМР; 6 – магнит - анализатор; 7 – катушки модуляции; 8 – РЧ генератор; 9 – схема регистрации сигнала ЯМР; 10 – осциллограф.

При разработке этих методов использовались следующие экспериментальные и теоретические данные. Механизм формирования времени продольной релаксации T_1 для чистой воды обусловлен вращательным и поступательным (трансляционным) движением ее молекул, вызванным диполь-дипольным взаимодействием протонов [1 – 7, 279, 281]. Экспериментально установлено, что вклад в величину T_1 при вращательном

движении молекул в три раза больше, чем при поступательном. Время продольной релаксации T_1 для жидких сред, содержащих молекулы с двумя одинаковыми спинами, равными $1/2$, рассчитывается с помощью (3.28). При постоянных значениях температуры и скорости потока жидкости изменение T_1 согласно (3.28) будет связано с изменением вязкости или с факторами, влияющими на нее, а также с изменением компонент отвечающих за вращательное и поступательное движение молекулы.

Для изменения вклада вращательной компоненты в T_1 в момент намагничивания текущей жидкости в магните – поляризаторе 2 (рис. 3.7), была разработана новая конструкция сосуда – поляризатора 3, представленная на рис. 3.8.

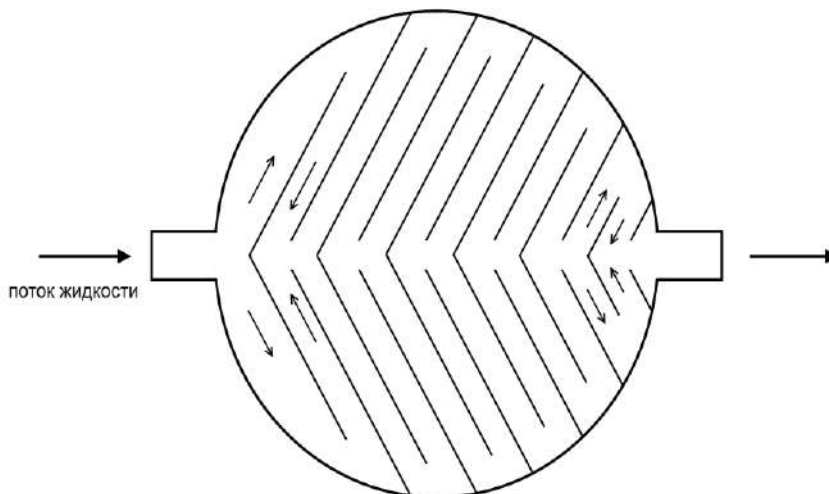


Рис. 3.8. Конструкция сосуда поляризатора со схемой течения жидкости.

В разработанной конструкции сосуда – поляризатора происходит перемешивание двух встречных потоков жидкости. Молекулы сталкиваются друг с другом, увеличивается их вращательная составляющая, но уменьшается компонента во времени T_1 , связанная с поступательным движением. Чем выше скорости смешивающихся потоков жидкости, тем больше будет разница между изменениями в компонентах T_1 от вращательного и поступательного движения молекул. На рис. 3.9 представлены результаты экспериментальных

исследований движения вектора ядерной намагниченности в сосуде – поляризаторе 2 от скорости потока жидкости (расхода q).

Полученный результат показывает, что происходит смещение максимума кривой намагниченности жидкости в сторону увеличения расхода, что в соответствии с методами измерения продольной релаксации T_1 , которые более подробно будут рассмотрены в главе 4, означает уменьшение значения T_1 . Но как показали проведенные эксперименты, предложенная конструкция значительно (более чем на 40 %) увеличивает гидравлическое сопротивление измерительного прибора, что приводит к ограничению его функциональных возможностей по применению, особенно для больших расходов.

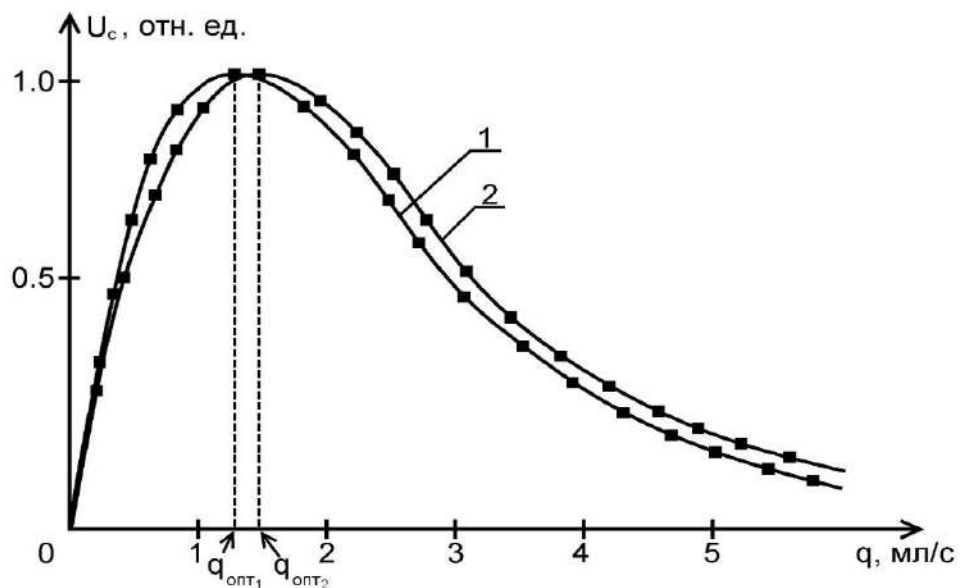


Рис.3.9 Зависимость амплитуды U_c регистрируемого сигнала ЯМР от расхода жидкости q .

График 1 соответствует ранее используемой конструкции сосуда - поляризатора, график 2 – новой разработанной.

Поэтому мною был разработан следующий метод, связанный с изменением вязкости η жидкой среды в момент её нахождения в магните – поляризаторе 2. Для его реализации была разработана новая конструкция устройства для намагничивания текущей жидкости, её структурная схема представлена на рис. 3.10. В разработанной конструкции между полюсными наконечниками постоянного магнита с $B_n = 0.862$ Тл ($H_n = 685\,954$ А/м) расположены две

пластинки, на которые подается постоянное напряжение U .

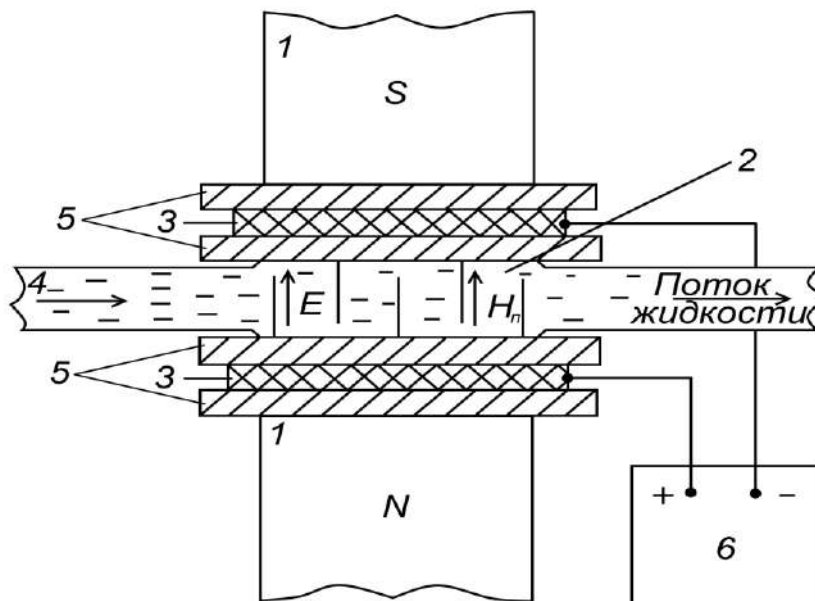


Рис. 3.10 Структурная схема новой конструкции поляризатора: 1 — полюса постоянного магнита; 2 — сосуд - поляризатор; 3 — проводящие пластины; 4 — участок трубопровода; 5 — изолирующие прокладки; 6 — источник постоянного напряжения.

Расстояние между пластинками 14 мм. В результате в сосуде - поляризаторе, расположенном между пластинками, на поток чистой воды оказывает воздействие, кроме сильного переменного магнитного поля, еще и постоянное электрическое поле. Под действием сильного электрического поля изменяется средняя ядерная конфигурация молекул: электрический дипольный момент молекул воды выстраивается по полю E , а также смещаются электронные облака отрицательного заряда в пространстве вокруг ядер [1, 3, 5, 6, 284, 285, 289]. Для того чтобы наблюдать уменьшение T_1 , необходимо, регулируя расход воды, переместить «точку регистрации» сигнала ЯМР на спадающий участок кривой намагниченности [107, 108, 134, 285, 286], расположенный после прохождения максимума, соответствующего q_{opt} в области увеличения расхода (рис. 3.9). Было установлено, что при таком расходе для данного трубопровода в диапазоне температур от 15 до 26 °С число Рейнольдса превышает 7000. Это означает, что поток жидкости — турбулентный [134, 184

- 186]. В этом случае основное влияние на вязкость потока чистой воды оказывает динамический коэффициент турбулентной вязкости η_T . При дальнейшем увеличении скорости и температуры потока влияние других компонентов вязкости на T_1 снижается [184].

Турбулентная вязкость сложным образом зависит от многих параметров потока, в частности от турбулентной пульсации скорости, на которую влияют энергии вращения и колебания в молекуле [134, 285, 286, 290]. В сильном электрическом поле увеличивается дипольный момент молекулы, что приводит к уменьшению этих энергий [1, 5, 280, 283, 290]. Для нескольких значений комнатной температуры (при этих температурах омагниченную чистую воду используют для производства «тяжелой» воды и приготовления биологических растворов) было исследовано влияние электрического поля на время продольной релаксации T_1 . Для измерений T_1 с минимальной погрешностью экспериментальная установка была сконструирована таким образом, чтобы все измерения проводились при оптимальном расходе жидкости $q_{\text{опт}}$ и отношении сигнал/шум, равном 40 и выше. В соответствии со стандартной методикой, используемой, например, в минитомографах при измерении времени релаксации [157, 158, 188, 213, 279 – 281, 291, 292], цикл измерения времени продольной релаксации повторялся 10 раз для усреднения данных по значениям T_1 и оценки погрешности измерения. На рис. 3.11 представлены результаты исследований изменения времени продольной релаксации T_1 потока чистой воды при различных температурах от изменения напряжения U между пластинами 3 (рис. 3.10), которое определяет величину E в момент воздействия на текущую жидкость переменного магнитного поля $H_{\text{п}}$.

На основе полученных экспериментальных результатов можно сделать следующий вывод: под действием сильного электрического поля (близкого по величине напряжению пробоя воздуха) значение T_1 уменьшается, что позволяет его достоверно зарегистрировать.

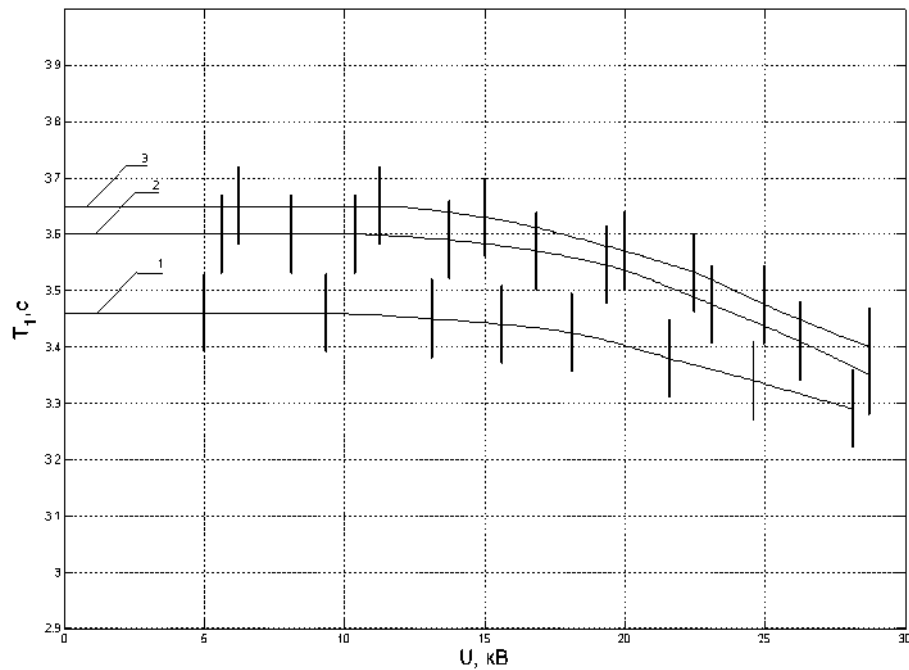


Рис. 3.11 Зависимость времени продольной релаксации T_1 от U для различных значений температуры потока чистой воды в $^{\circ}\text{C}$: 1 – 16.2; 2 – 19.4; 3 – 25.1.

Экспериментальные данные согласуются с теоретическими представлениями о том, что при увеличении температуры чистой воды измеренные величины T_1 при одинаковом воздействии электрического поля будут увеличиваться.

3.5 Выводы.

Из представленного в главе материала можно сделать следующий вывод: предложенный метод расчета T_1 и T_2 позволяет с высокой точностью оценить порядок значений констант релаксации. Но точное значение этих констант позволяет определить только экспериментальное измерение. Расчет в некоторых случаях необходим, чтобы удостовериться в правильности показаний прибора, если для проверки его работы нет тест – образцов. Для сложных смесей рассчитать константы релаксации даже примерно достаточно сложно.

Предложенный метод уменьшения T_1 и разработанные конструкции поляризатора и сосуда-поляризатора представляют интерес для исследований в области физики магнитных явлений, а также структуры турбулентных потоков.

Кроме того, перспективными представляются исследования по структуре льда, полученного с использованием разработанных методов из чистой воды. Такой лед может быть получен, например, путем быстрой заморозки чистой воды сразу после воздействия на нее этих полей на выходе из поляризатора как в кювете, так и в ответвлении трубопровода. Лед представляет собой поликристаллическое тело, в котором кристаллическая структура определяется строением молекул воды и некоторыми ее макроскопическими свойствами — вязкостью, модулем упругости и др. [288, 289]. Значительное уменьшение времени продольной релаксации T_1 в жидкой среде, связанное с увеличением вязкости среды, может вызвать изменения в кристаллической структуре льда.

В настоящее время известны 3 аморфные разновидности и 15 кристаллических модификаций льда. Возможное появление новых модификаций льда представляет несомненный, как научный, так и практический интерес.

ГЛАВА 4. ОСОБЕННОСТИ ЯВЛЕНИЯ ЯДЕРНОГО МАГНИТНОГО РЕЗОНАНСА В ТЕКУЩЕЙ СРЕДЕ И МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ ХАРАКТЕРИСТИК ПОТОКА.

Исследования состояния текущей жидкой среды, а также структуры её потока являются одной из актуальных задач фундаментальной физики [64, 91 – 93, 96, 100, 106, 115, 159, 160 – 162, 171, 178, 179, 184]. Полученные результаты исследований необходимы для совершенствования конструкций различных измерителей физических величин потока (расходомеров, спектрометров, пульсоксиметров и т.д.), приборов искусственного жизнеобеспечения человека, а также систем охлаждения с движущейся жидкостью и т.д. [67 – 70, 105, 109, 113 – 116, 119 – 123, 134, 163, 181 – 184, 187, 188, 215, 218 - 225]. Активное использование автоматических систем управления, например, на химических или фармацевтических производствах, или в системах с атомной энергетической установкой, требует получения результатов контроля состояния среды в реальном времени [218 – 225, 232, 233, 235 – 237, 293 - 296]. Это создает дополнительные сложности при использовании различных методов контроля параметров текущей среды.

Наиболее сложным является проведение исследований в потоках агрессивных и опасных средах (например, бензол, гептан или концентрированная серная кислота), а также в биологических растворах и медицинских суспензиях, где требуется соблюдение условий стерильности. Исследования в таких средах желательно проводить приборами, в которых при измерениях отсутствует непосредственный контакт со средой. В настоящее время разработано большое число бесконтактных методов, особенно оптических, для исследования агрессивных или опасных сред, а также биологических растворов, медицинских суспензий и т.д. [38, 61, 70, 100, 117, 159, 161, 180, 188, 215, 220]. Но большую часть оптических приборов, принцип работы которых основан на регистрации интенсивности сигнала поглощения или рассеяния лазерного излучения, воздействующего на среду для

исследований потоков жидких сред использовать сложно. В большинстве случаев для исследования потока жидкой среды с учетом его особенностей протекания, а также свойств самой среды, можно использовать только определенные оптические приборы [4, 161, 170, 171, 215, 238]. Например, для измерения температуры и скорости частиц в потоках плазмы применяют высокоскоростные видеокамеры [170], для исследования неоднородностей текущей поверхности среды используется отраженное лазерное излучение [4, 160, 171, 296] и т.д.

При использовании оптических методов для исследования жидких сред текущих по трубопроводу возникает ряд проблем. Трубопроводы, применяемые для транспортировки рассматриваемых ранее опасных сред или медицинских суспензий, изготавливаются из мало прозрачного материала. Это значительно затрудняет использование оптических методов для исследования в них потоков жидких сред. Включение в трубопроводы для проведения исследований вставок из прозрачных материалов, в основном из стекла повышенной прочности, приводит к искажению фронта текущего потока на стыках вставки и трубопровода [172]. При работе с медицинскими суспензиями или биологическими растворами на таких стыках в трубопроводах происходит скопление различных микроорганизмов. Это может привести к непредсказуемым последствиям. Кроме того, в круглом стеклянном трубопроводе с текущей средой возникает намного больше различных явлений, связанных с многократным отражением и преломлением лазерного излучения, как на стеклянных стенках, так и на границе текущая среда – стекло, чем в случае использования прямоугольного стеклянного контейнера при исследовании жидких сред в стационарном состоянии [144, 146, 147, 155, 173 - 175]. Возникающие явления сложным образом зависят от режима течения (ламинарный или турбулентный) жидкой среды по трубопроводу. Этот факт, а также короткое время взаимодействия лазерного излучения с сегментом жидкой среды, от которого, например, регистрируется

сигнал рассеяния при больших расходах жидкости q , не позволяют построить для исследования распределения молекул по скоростям автокорреляционные функции в отличие от стационарного случая [4, 117, 234, 238, 298, 299].

Для измерения скорости потока жидких сред разработаны различные оптические расходомеры. Но каждая из моделей оптических расходомеров обладает рядом ограничений в использовании, связанных, как прозрачностью исследуемой среды, так и с применяемыми в них методами измерения расхода. Например, если проводить измерения расхода жидкости q , используя зависимость распределения скорости потока жидкости по сечению трубопровода, то вычисляется среднее значение q . Кроме того, так измерения профиля скоростей текущей жидкости проводятся методом, основанным на эффекте Доплера, то необходимо, чтобы в среде присутствовали частицы, на которых происходит рассеяние лазерного излучения. Размер этих частиц должен быть не меньше λ , используемого лазерного излучения [171, 177 – 179, 215 – 217, 300]. Также для успешного проведения измерений в магистральном тракте трубопровода должен присутствовать прозрачный участок и должны отсутствовать пузыри. В реальных условиях производства данные требования обеспечить достаточно сложно, поэтому оптические расходомеры, принцип работы которых основан на эффекте Доплера, в настоящее время почти не используются, так как их погрешность измерения расхода не меньше 5 %. Если мутность среды более 15 FNU, то погрешность измерения расхода в некоторых случаях увеличивается до 10 % и выше. Лучший из выпускаемых сейчас оптических расходомеров optical fluid control system 8039 (компания BRUKER) для измерения нейтральных и агрессивных сред (погрешность измерения не выше 1.0 %) по сути не является бесконтактным прибором. Поток жидкости, протекая в нем, вращает турбину специальной формы. Скорость вращения турбины определяется оптическим методом с использованием лазерного излучения. По скорости вращения турбины определяется расход жидкой среды. Полученное значение расхода жидкости

никакой информации об изменении состояния текущей среды дать не может. Кроме того, для измерения расхода вязких сред данный прибор использовать не рекомендуется.

При использовании электромагнитных расходомеров возможно только измерение среднего значения q по текущему потоку. По измеренному q , зная диаметр трубопровода и вязкость жидкости (для этого надо измерить температуру T текущего потока), можно определить характер режима течения (ламинарный или турбулентный). Стоит также отметить, что как все измерительные приборы, электромагнитные расходомеры обладают рядом ограничений в применении, которые в первую очередь связаны с электропроводностью текущей среды, а также наличием электромагнитных помех в зоне размещения самого прибора и т.д. Кроме того, для измерения температуры текущего потока, необходимо будет установить дополнительный датчик (сделать врезку в трубопровод, что не всегда возможно).

Ультразвуковые расходомеры в отличие от электромагнитных могут использоваться без врезок в трубопроводы. На рис. 1.7 (Глава 1) представлен внешний вид одной из моделей накладных бесконтактных ультразвуковых расходомеров. Принцип измерения расхода в них построен на разности частот, что позволяет проводить определения расхода q с погрешностью 3 - 5 % при небольших диаметрах и до 10 % в случае его увеличения.

В некоторых работах рассматривалась возможность в случае многоканального ультразвукового расходомера (осуществляется установка датчиков во внутрь трубопровода – бесконтактность измерений нарушается) по измеренным значениям, используя преобразование Фурье, построить профиль скоростей для исследования потока [213 – 221]. Но промышленного исполнения данные работы не получили. Кроме того, сами датчики вносят существенные изменения в профиль скоростей в случае их размещения в сечении трубопровода.

Кроме того, у рассмотренных расходомеров есть ряд существенных недостатков – их нельзя использовать при наличии в жидких средах пузырей и нерастворенных примесей, на которых может происходить рассеяние или отражение акустических волн.

В случае использования при наличии пузырей или примесей в среде ультразвукового расходомера (одноканального) на эффекте Доплера, то погрешность измерений может быть очень большой, так как пузыри и примеси имеют разные размеры и формы, движутся в потоке неравномерно, вращаются при движении и т.д.

Измерители, принцип работы которых основан на явлении ядерного магнитного резонанса (ЯМР), в отличие от ранее рассмотренных приборов обладают большими функциональными возможностями и позволяют восполнить те пробелы в исследованиях, которые возникают при использовании других измерителей. Но при их использовании возникает ряд особенностей, которые необходимо учитывать, как в конструкции, так и при проведении измерений.

4.1 Особенности исследования потоков жидких сред методом ядерного магнитного резонанса.

Перед рассмотрением особенностей исследования потоков жидких сред методом ядерного магнитного резонанса необходимо отметить функциональные возможности, которые присущи только ЯМР измерителям. Это связано с тем, что часть исследований, представленных в данной главе, будет направлена как на расширение этих функциональных возможностей, так и на улучшение точностных характеристик измеряемых параметров физических величин при исследовании потоков жидких сред. К ним следует отнести то, что ядерно – магнитные спектрометры являются единственными устройствами, которые позволяют определять кроме ρ времена продольной T_1 и поперечной T_2 релаксации с погрешностью менее 1 %, как при ламинарном, так и при турбулентном режимах течения жидкости [63, 64, 91 – 96, 107, 108,

115 - 117, 189, 238, 239, 283, 284, 297]. По измеренным бесконтактным способом T_1 и T_2 можно контролировать температуру T и рН потока жидкой среды. Это часто необходимо во время контроля технологических процессов на производстве, особенно при работе с опасными средами или биологическими растворами, а также при контроле работы системы охлаждения атомной энергетической установки [111, 112, 114, 115].

Стоит также отметить, что исследования с использованием явления ядерного магнитного резонанса в отличие от большинства других применяемых методов не вносят необратимых изменений в физическую структуру и химический состав среды [1 – 10, 105, 106, 300 - 302]. Основным условием применения метода ЯМР для исследования сред является наличие в них ядер, обладающих отличным от нуля магнитным моментом [107, 108, 301 - 304]. Почти во всех жидких средах содержатся ядра водорода, обладающие наибольшей чувствительностью к методу ЯМР [117, 157, 187 – 189, 301 - 304].

Особенностью исследования текущих жидких сред методом ЯМР в отличие от сред, находящихся в ЯМР спектрометрах в стационарном состоянии является то, что время нахождения текущей жидкости t_p в магните спектрометра может изменяться в больших пределах в зависимости от q , который, например, при технологических процессах изменяется минимум на порядок [109, 110, 114, 189, 219, 238]. Чтобы текущая жидкость полностью намагнитилась в поле магнита спектрометра должно выполняться следующее условие [19, 100, 105, 106, 107, 108, 119, 120]:

$$t_p \geq 3 \cdot T_1 \quad (4.1)$$

Но значения T_1 исследуемых жидких сред могут изменяться от сотен микросекунд (медицинские суспензии) до 20 секунд (бензол). Возникающий большой временной интервал между значениями t_p и T_1 делает неэффективным применение для исследований текущей жидкости одного магнита, который одновременно выполнял бы функцию поляризатора и

анализатора, как это происходит при исследовании жидких сред в стационарном состоянии [2, 9, 25 – 29, 142, 147, 148]. Поэтому в ЯМР спектрометрах на текущей жидкости применяются два независимых магнита, разнесенных на некоторое расстояние. Один из них для намагничивания жидкости – поляризатор, другой – для регистрации сигнала ЯМР от намагниченной текущей жидкости – магнит – анализатор. Такое разделение магнитных систем позволяет для намагничивания жидкости использовать достаточно большой объем V_p в магните – поляризаторе, чтобы выполнялось условие (4.1) при больших изменениях q . Кроме того, в этом случае для намагничивания текущей жидкости можно использовать сильное магнитное поле с индукцией $B \approx 1$ Т и выше с достаточно большой неоднородностью (порядка 10^{-2} см $^{-1}$). Требования к неоднородности магнитного поля при регистрации сигнала ЯМР значительно выше (не хуже $0.5 \cdot 10^{-3}$ см $^{-1}$).

Еще одной из особенностей исследования текущей среды является то, что при большом расходе q время нахождения среды t_k в катушке регистрации ЯМР спектрометра будет очень коротким – десятки миллисекунд. Поэтому традиционные методы ЯМР спектроскопии (сканирование магнитного поля или частоты радиоимпульсов) для регистрации спектра от исследуемой текущей среды применять нецелесообразно. Так как за время сканирования $t_s \gg t_k$ сегмент намагниченной жидкой среды, от которого происходит регистрация сигнала ЯМР, может много раз измениться в катушке регистрации, особенно в случае большого расхода q . Увеличение размеров катушки регистрации, чтобы исключить данный факт, как показали экспериментальные исследования неэффективно. Так как это приводит к значительному уширению линии ЯМР из – за увеличения неоднородности магнитного поля в зоне регистрации сигнала ЯМР, что уменьшает точность измерений и разрешающую способность спектрометра.

Поэтому для регистрации сигналов в ЯМР спектрометрах с текущей жидкостью применяют модуляционную методику с амплитудой модуляции

больше ширины линии магнитного резонанса [77, 91 – 95, 105 - 110, 117]. В этом случае регистрируемый в однородном магнитном поле сигнал ЯМР представляет собой затухающее во времени гармоническое колебание в форме “виглей”. Это создает ряд особенностей, как при исследовании самих сред, так и при регистрации сигнала ЯМР.

Для исследования этих особенностей была разработана и собрана экспериментальная установка на основе разработанных автором диссертации конструкций ЯМР измерителей с текущей средой [105 - 110, 117, 119 - 123]. На рис. 4.1 представлена структурная схема данной экспериментальной установки.

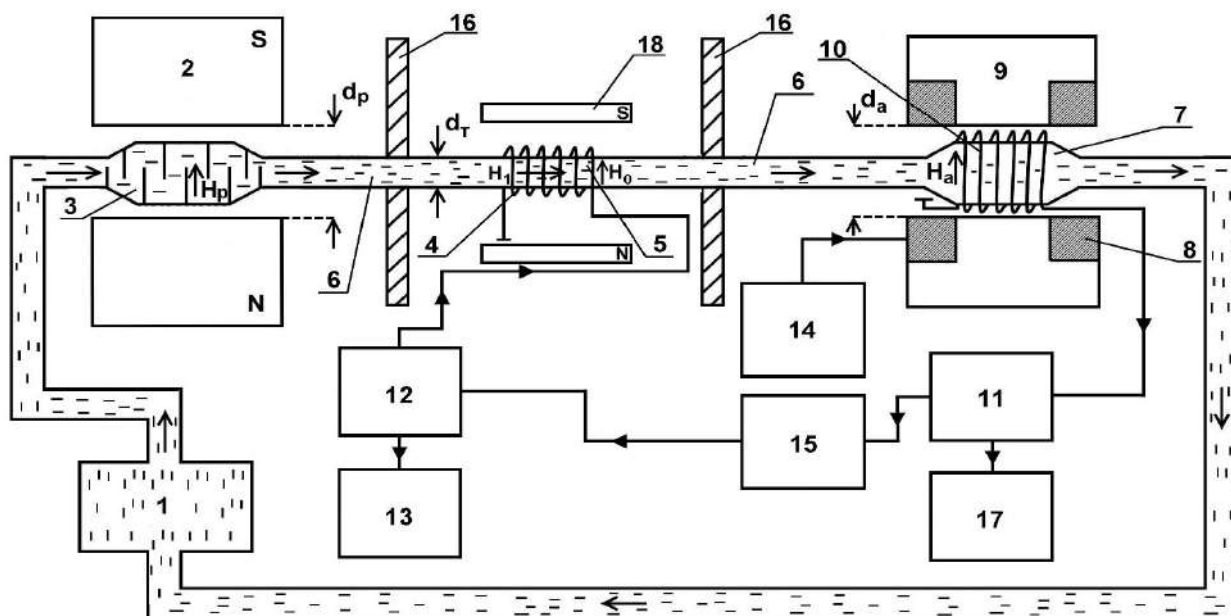


Рис. 4.1 Структурная схема экспериментальной установки: 1 – герметичный химический насос FTI – MSVK4 с кюветой; 2 – магнит – поляризатор; 3 – сосуд – поляризатор; 4 – катушка нутации; 5 – объем катушки нутации; 6 – соединительные участки трубопровода; 7 – сосуд – анализатор; 8 – катушки модуляции; 9 – магнит – анализатор; 10 – катушка регистрации сигнала ЯМР; 11 – устройство регистрации сигнала ЯМР; 12 – радиочастотный генератор; 13 – частотомер; 14 – генератор модуляции; 15 – устройство обработки и управления; 16 – магнитный экран; 17 – осциллограф; 18 – постоянный магнит.

Жидкая среда от насоса 1 поступает в сосуд – поляризатор 3, расположенный в магните – поляризаторе 2 с индукцией $B_p = 0.87 \text{ Т}$, с расстоянием между полюсами $d_p = 14 \text{ мм}$ и неоднородностью $0.5 \cdot 10^{-2} \text{ см}^{-1}$. На выходе из магнита – поляризатора жидкость приобретает намагниченность M_p ориентированную по направлению поля H_p [4, 118 – 122, 124 - 128] перпендикулярно направлению течения жидкости (рис. 4.2). Далее по соединительному участку трубопровода б с внутренним диаметром $d_T = 1.5 \text{ мм}$ жидкость поступает в катушку нутации 4.

В катушке нутации под действием радиочастотного поля H_1 вектор M_p поворачивается на некоторый угол φ_n относительно направления постоянного магнитного поля H_p [4, 113 – 123, 127, 128]. Это изменение ориентации вектора M_p сохраняется на всем пути течения жидкости от катушки нутации 4 до катушки 10 регистрирующего устройства по соединительному участку трубопровода б. Регистрирующее устройство в данном случае - это катушка регистрации сигнала ЯМР 10, расположенная в однородном поле H_a магнита – анализатора 9 (с индукцией $B_a = 0.352 \text{ Тл}$ и неоднородностью 10^{-4} см^{-1} , $d_a = 14 \text{ мм}$), подключенная к высокочастотному генератору слабых колебаний (автодину), входящему в состав схемы регистрации 11. Частота $f_{\text{ямр}}$ регистрации сигнала ЯМР связана с магнитным полем анализатора следующим соотношением [1 - 9]:

$$f_{\text{ямр}} = \gamma \cdot H_a \quad (4.2)$$

где γ – гиромагнитное отношение.

Необходимо также отметить, что на всем пути протекания жидкой среды от магнита – поляризатора 2 до катушки нутации 4, а потом от катушки нутации 4 до магнита – анализатора 9 выполняется условия адиабатической теоремы (вектор намагниченности текущей жидкости не изменяет своего направления).

На рис. 4.2 представлены зарегистрированные сигналы ЯМР от водопроводной воды при $T = 16.4$ °С с инверсией и без инверсии намагниченности.

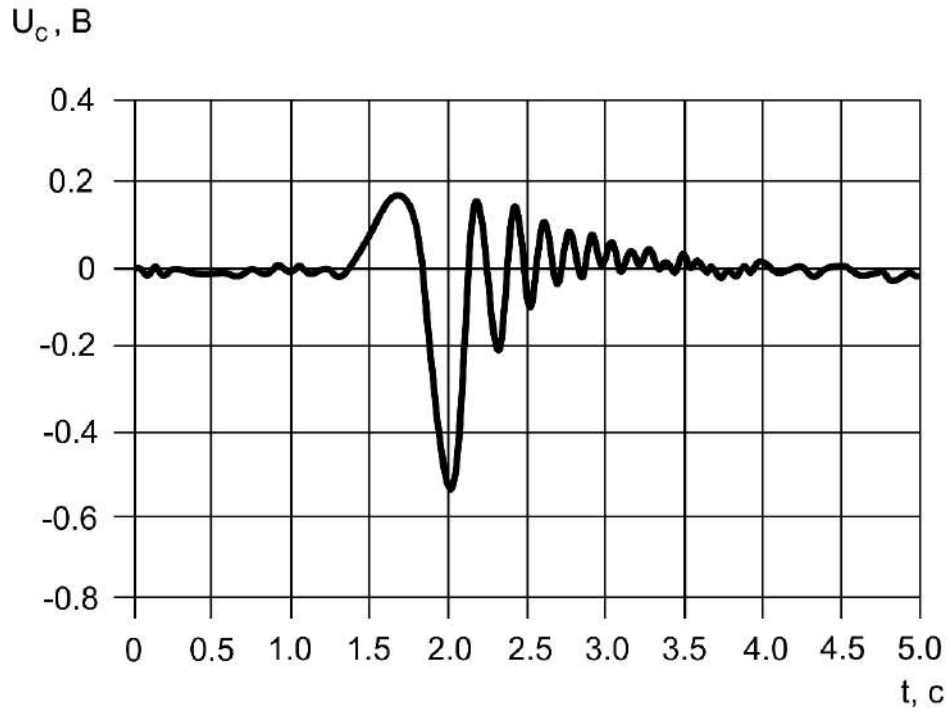


Рис. 4.2.1 Форма регистрируемого сигнала ЯМР от воды с инверсией намагниченности при $T = 16.4$ °С; $f_m = 50$ Гц, $f_n = 37280$ Гц, $H_1 = 15.2$ А/м.

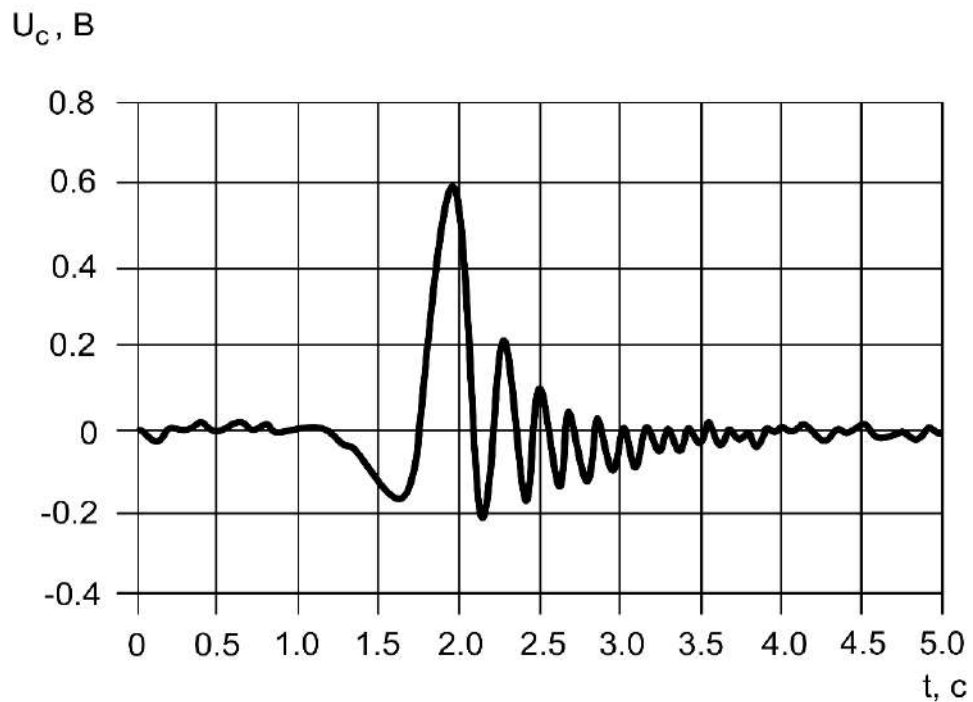


Рис. 4.2.2 Форма регистрируемого сигнала ЯМР от воды при $T = 16.4$ °С; $f_m = 50$ Гц.

Рис. 4.2.1 соответствует $\varphi_n = 180^0$ (максимальный сигнал ЯМР с инверсией намагниченности), а рис. 4.2.2 – $\varphi_n = 0$. Угол поворота φ_n вектора намагниченности в катушке нутации 4 задается частотой и амплитудой H_1 радиочастотного поля, создаваемого в ней генератором 12. В случае $\varphi_n = 90^0 = 270^0$ компоненты вектора намагниченности $M_z = M_x = M_y = 0$, поэтому амплитуда ЯМР сигнала в регистрирующем устройстве равна нулю. Остальные значения угла φ_n определяются по линии нутации - зависимость амплитуды регистрируемого сигнала ЯМР от частоты f_n генератора 12 [118 - 128].

Еще одной из особенностей метода ядерного магнитного резонанса при исследовании текущей жидкости по сравнению с традиционной методикой ЯМР является то, что для определения T_1 и T_2 с погрешностью не выше 0.5 % я предлагаю в процессе измерения констант релаксации дополнительно использовать сигнал ЯМР с инверсией намагниченности (рис. 4.2.1). Это связано с тем, что форму регистрируемого сигнала ЯМР (рис. 4.2.1) при однократном прохождении через резонанс можно аппроксимировать следующей зависимостью [297]:

$$U_c(t) = U_0 \exp(-t/T_2^*) F(t)$$

где $F(t)$ – функция, описывающая процесс формирования гармонических колебаний, T_2^* - эффективное время поперечной релаксации, U_0 – максимальное значение амплитуды регистрируемого сигнала ЯМР.

Эффективное время поперечной релаксации T_2^* вычисляется по спаду огибающей, построенной по вершинам пиков затухающих гармонических колебаний [1 – 9, 140, 142].

Время поперечной релаксации T_2 исследуемой среды определяется по формуле [1 - 9]:

$$\frac{1}{T_2^*} = \frac{1}{T_2} + \frac{\gamma \Delta H}{\pi},$$

где ΔH – неоднородность магнитного поля в зоне размещения катушки регистрации сигнала ЯМР 10 (рис. 4.1).

Для измерения времени продольной релаксации T_1 текущей среды в разработанной экспериментальной установке - макете ЯМР спектрометра была реализована методика на основе метода Джулотто [2, 3, 271 - 278], так как удалось подобрать соотношение между временем нахождения жидкости в катушке регистрации и частотой сканирования магнитного поля H_0 . Данный метод успешно применяется в спектрометрах высокого разрешения при исследовании конденсированных сред в стационарном состоянии, и позволяет проводить более точные измерения T_1 по сравнению с другими методами, которые реализованы в ЯМР измерителях, так как в нем для определения T_1 используются только измерения частот [279 - 283]:

$$T_1 = \frac{|\tau_2 - \tau_1|}{\left| \ln \left(\frac{(f_0 - f_1)(f_0 - f_2)}{(f_0 + f_1)(f_0 + f_2)} \right) \right|} \quad (4.3)$$

где f_1 и f_2 – частоты регистрации сигнала ЯМР соответствующие его максимальной амплитуде при двух различных частотах модуляции или τ (τ - время между двумя последовательными прохождением через резонанс) магнитного поля анализатора $\theta, f_0 = \gamma H_a$.

Отношение S/N регистрируемого сигнала ЯМР (рис. 4.3.1) значительно выше 5, число пиков затухающих колебаний гармонических колебаний, также больше 5 – это уже позволяет проводить измерения T_2 с погрешностью не выше 0.5 % [140 – 142, 146 - 148], а дополнительное использование сигнала ЯМР с инверсией намагниченности, который более чувствителен к различным изменениям (система подверглась воздействию), чем сигнал ЯМР с $\phi_n = 0$, позволяет подтвердить сделанные измерения и точнее определить

погрешность измерения. А в случае измерения T_1 – подтвердить частоту настройки на резонанс по максимальной амплитуде регистрируемого сигнала ЯМР, которая не должна измениться при регистрации сигнала с инверсией намагниченности. Дополнительное использование сигнала ЯМР с инверсией намагниченности при определении T_1 и T_2 будет более существенно для подтверждения настройки на резонанс в случае регистрации сигналов ЯМР от ядер с более низкой чувствительностью к методу ЯМР чем у протонов (отношение S/N значительно ниже рассмотренного, например, 1.7).

Сравнив измеренные значения T_1 и T_2 с табличными, можно определить температуру T текущей жидкости. Используя калибровочные графики скорости релаксации ν_p от рН для исследуемых жидких сред, определяем кислотность среды. Скорость релаксации ν_p определяется по измеренным значениям T_1 и T_2 .

Проведенные мною экспериментальные исследования методом ЯМР изменения ν_p от концентрации парамагнитных ионов N в текущей жидкости показали, что полученные графики ν_p от N имеют линейную зависимость. Используя отмеченную особенность, можно методом ядерного магнитного резонанса в текущей жидкости определять насколько изменились концентрации N в исследуемом растворе при добавлении в него одной из компонент.

Степень влияния парамагнитного иона на времена продольной T_1 и поперечной T_2 релаксации в растворе жидкой среды, описывается уравнениями [1, 5, 21]:

$$\frac{1}{T_1} = K_{\nu 1} N \tag{4.4}$$

$$\frac{1}{T_2} = K_{\nu 2} N$$

где $K_{\nu 1}$ и $K_{\nu 2}$ – коэффициенты релаксационной эффективности (КРЭ) парамагнитного иона, N – его мольная концентрация.

Каждая такая частица создает вокруг себя локальное магнитное поле, независимо от присутствия других парамагнитных частиц, которое влияет на скорость релаксации протонов. В этом случае время релаксации на каждом сорте парамагнитных частиц определяется следующим соотношением:

$$\frac{1}{T_1} = \sum_0^M K_{\varepsilon 1(m)} N_m \quad (4.5)$$

$$\frac{1}{T_2} = \sum_0^M K_{\varepsilon 2(m)} N_m$$

где $K_{\varepsilon 1(m)}$ и $K_{\varepsilon 2(m)}$ – КРЭ данной m – ой комплексной частицы, N_m – равновесные молярные концентрации различных комплексных форм.

В большинстве используемых медицинских суспензиях для систем искусственного жизнеобеспечения человека доминируют лишь две комплексные формы, часть биологических растворов также содержит только две формы. То же самое можно отнести к части кислот и гидроксидам. Это позволяет предлагаемым мною методом, на основе явления ядерного магнитного резонанса в текущей жидкости, измеряя константы релаксации, и, зная КРЭ, вычислять, используя (4.3), (4.4) и (4.5), концентрации комплексных форм, что особенно актуально при промышленном производстве медицинских суспензии или биологических растворов и т.д.

На рис. 4.3 в качестве примера представлены зарегистрированные сигналы ЯМР от протонов и ядер хлора соляной кислоты HCl при комнатной температуре $T = 18.3$ °C. Разработанные в настоящее время ЯМР спектрометры - расходомеры на текущей жидкости настроены на регистрацию сигнала ЯМР от протонов (что соответствует гиромагнитному отношению $\gamma = 42.57637513$ МГц/Т). Но существует небольшое число жидких сред, которые применяются на опасных производствах (например, ртуть или жидкие соли металлов с температурой плавления до 100 °C) не содержащие протонов. В этих средах присутствуют ядра с магнитными моментами. Проведенные авторами исследования показали, что существует возможность регистрация

сигнала ЯМР в текущей жидкости от ядер фтора, фосфора, лития, бора, натрия, хлора (гиромангнитные отношения 40.106214 МГц/Тл; 17.253987 МГц/Тл; 16.561322 МГц/Тл; 13.675834 МГц/Тл; 11.277214 МГц/Тл и 4.192008 МГц/Тл, соответственно), а также ртути ($\gamma = 7.740854$ МГц/Тл) для проведения исследований в исключительных случаях.

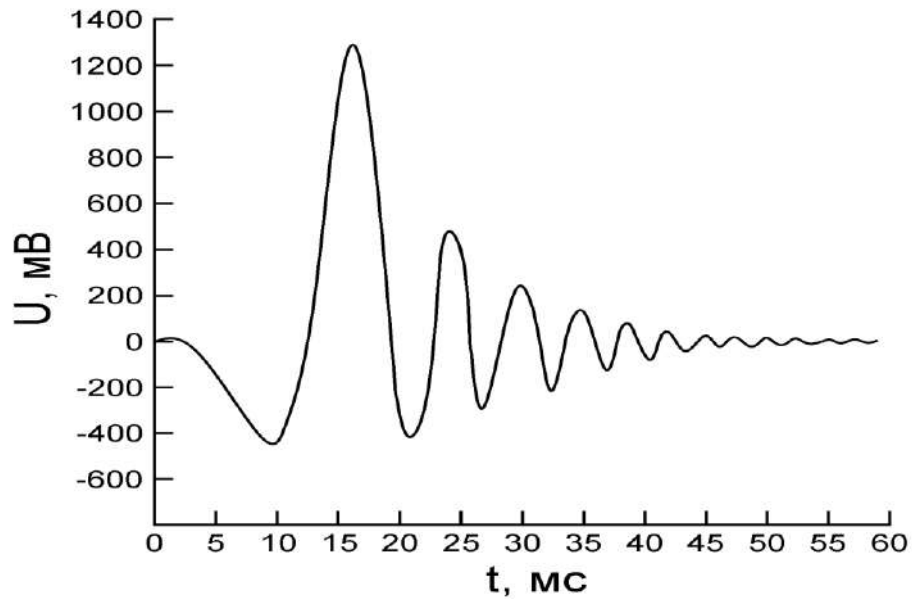


Рис. 4.3.1 Форма регистрируемого сигнала ЯМР на частоте резонанса протонов от соляной кислоты при $T = 18.6$ °С, $f_m = 5$ Гц.

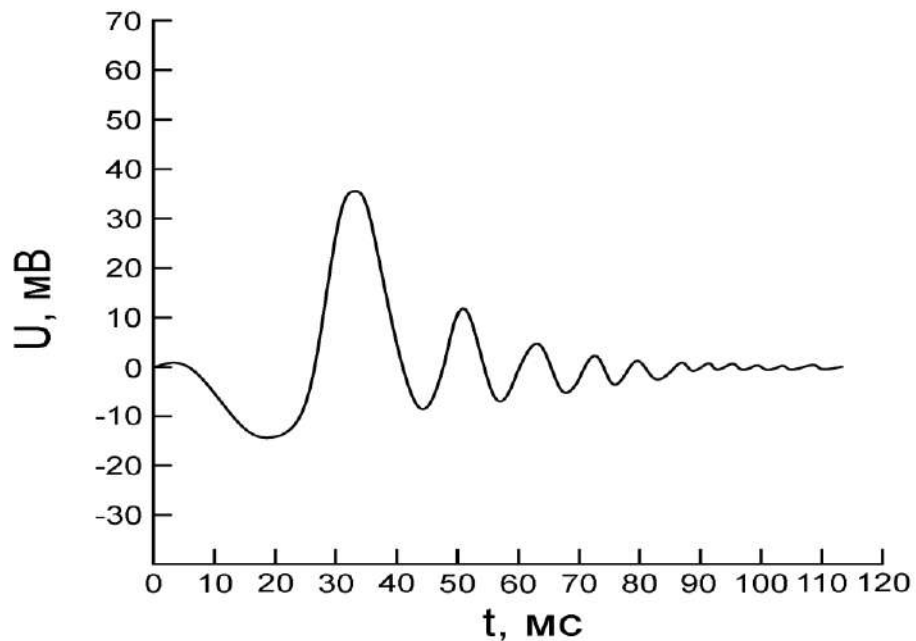


Рис. 4.3.2 Форма регистрируемого сигнала ЯМР на частоте резонанса ядер хлора от соляной кислоты при $T = 18.6$ °С, $f_m = 5$ Гц.

В экспериментальной установке для регистрации сигнала ЯМР от этих ядер была реализована перестройка частоты $f_{\text{ЯМР}}$. В таблице 4.1 (приложении 4) представлены характеристики ядер, от которых возможна регистрации сигнала ЯМР.

Полученные результаты в ходе проведенных экспериментальных исследований позволяют сделать следующий вывод. Амплитуда регистрируемого сигнала ЯМР в первую очередь зависит от величины относительной чувствительности ядер к методу ЯМР, а также от количества ядер в объеме катушки регистрации V_k , от которых регистрируется резонанс. Представленный пример (рис. 4.3) показывает возможность регистрации сигнала ЯМР от ядер хлора обладающих наименьшим гиромагнитным отношением γ и чувствительностью к методу ЯМР по сравнению с другими ранее рассмотренными ядрами. Низкое значение чувствительности ядер хлора удалось компенсировать достаточно большими магнитными полями магнитов поляризатора и анализатора, что привело к повышению отношения сигнал/шум $(S/N) > 3$ регистрируемого сигнала ЯМР. Полученный результат обеспечивает погрешность измерение не выше 0.5 % [2 – 4, 9, 117 - 127]. До этого, в экспериментальной установке с магнитом – поляризатором с $B_p = 0.47$ Тл и магнитом – анализатором с $B_a = 0.18$ Тл сигнал ЯМР от ядер хлора регистрировался на уровне шумов. В этом случае невозможно использование схемы накопления сигнала ЯМР, которая успешно применяется в ЯМР спектрометрах при исследовании стационарных образцов. Это связано с тем, что при перестройке частоты регистрации сигнала ЯМР система АПЧ может эффективно работать только в случае если $S/N > 1.3$. И только после точной настройки на резонанс, особенно при низком отношении S/N , происходит накопление сигнала ЯМР.

Но так как в большинстве случаев исследуется текущий поток жидкости с большой скоростью, то делать более 100 накоплений нежелательно, так как это может существенно увеличить процесс измерения по времени. А,

например, при технологических процессах или в системах охлаждения АЭУ необходимо контролировать состояние среды через каждые 3 – 10 с [114 – 116, 187, 294, 297].

Еще одной отличительной особенностью ЯМР спектрометра с текущей жидкостью от исследований сред, находящихся в стационарном состоянии, этими приборами является отсутствие режима термостабилизации. В стационарных ЯМР спектрометрах с неподвижным образцом исследования проводятся при фиксированной температуре в зоне размещения измерительных элементов и кюветы со средой. Пока после разгрузки кюветы с исследуемой средой температура в замкнутом объеме, в котором расположены кювета, магнитные системы и другие измерительные части конструкции ЯМР спектрометра, не стабилизируются по температуре, измерения не проводятся. В ЯМР спектрометрах с текущей средой данный режим реализовать достаточно сложно, так как температура жидкой среды при измерении может изменяться в больших пределах, особенно в системах охлаждения. Колебания температуры приводят к изменению магнитного поля и сдвигу резонансной частоты регистрации сигнала ЯМР. Поэтому без использования системы АПЧ работа ЯМР спектрометров на текущей среде мало эффективна. А использование АПЧ требует, чтобы S/N был больше 1.3. И только разделение магнитной системы на поляризатор и анализатор позволяет решать задачу регистрации спектра жидкой среды по ядрам с магнитными моментами, если их концентрация в исследуемой среде обеспечивает $S/N > 1.3$, с использованием схемы накопления.

В стационарных ЯМР спектрометрах требования к концентрации ядер с магнитными моментами в исследуемой среде значительно ниже, так как при регистрации сигналов ЯМР используется поле с индукцией не ниже 7 Т, режим термостабилизации и схема накопления (минимум 1000 накоплений).

В таблице 4.2 (приложение 4) в качестве примера представлены результаты измерений констант релаксации T_1 и T_2 различных растворов,

приготовленных смешиванием водопроводной воды и хлорида железа – 3 в различных концентрациях при температуре $T = 17.4$ °С. В соответствии с ранее разработанными методиками [114 – 117, 137, 140 - 142] на экспериментальной установке (рис. 4.2) в текущем потоке были измерены T_1 и T_2 изготовленных растворов, и проведено их сравнение со значениями T_1 и T_2 полученными при исследовании этих растворов на стационарном ЯМР релаксometре Minispec mq 20 (компания BRUKER).

В соответствии с (4.5) по измеренным константам T_1 и T_2 на экспериментальной установке были вычислены концентрации компонент, из которых приготовлены данные растворы. Полученные значения концентраций полностью совпали с теми, которые использовались при приготовлении растворов. Данные результаты, подтверждает отмеченную особенность предложенного метода.

Но необходимо также отметить, что если жидкие среды при смешивании вступили между собой в химическую реакцию с образованием новых веществ, то определить по измеренным константам релаксации первоначальные компоненты, из которых образованы наблюдаемые в настоящее время смеси крайне сложно. А если в химической реакции образовалось несколько веществ, то предлагаемые формулы (4.5) не позволяют идентифицировать первоначальные вещества.

Еще одной особенностью исследования текущей жидкости методом ядерного магнитного резонанса является возможность определения изменения режима течения (переход с ламинарного на турбулентный).

Во время данного перехода наблюдается изменение формы регистрируемого сигнала ЯМР. Ядерно – магнитный спектрометр, также позволяет контролировать в реальном времени расход q , при котором происходит это изменение.

На рис. 4.4 в качестве примера представлены зарегистрированный сигнал ЯМР от водопроводной воды при $T = 19.5$ °С.

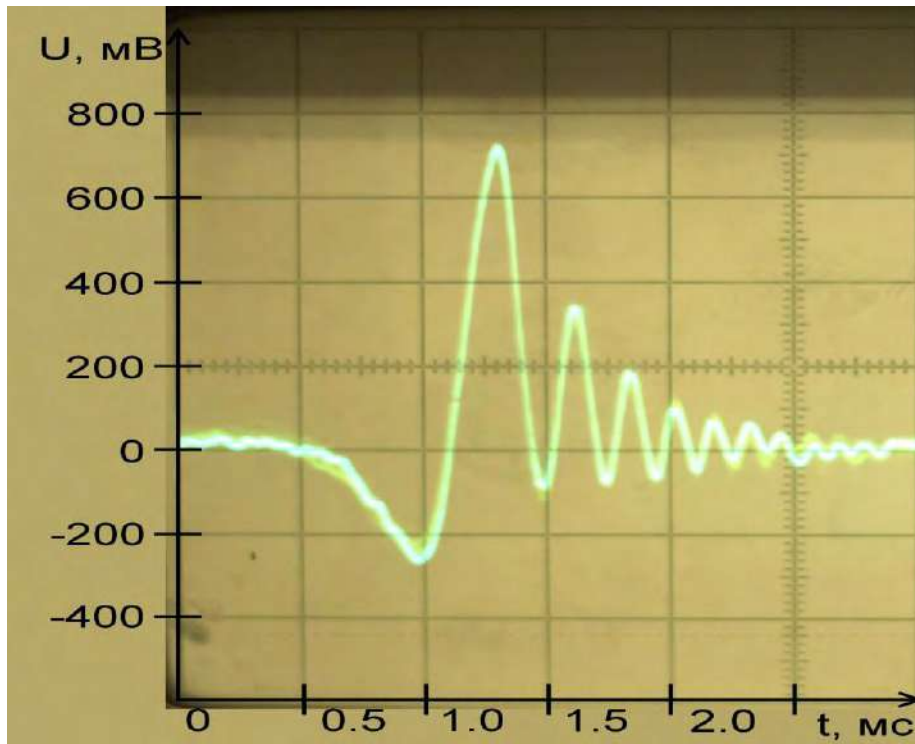


Рис. 4.4.1 Форма регистрируемого сигнала ЯМР от водопроводной воды на выходе схемы регистрации 11 при $T = 19.5$ °C, $f_m = 50$ Гц, при ламинарном режиме течения в сосуде – анализаторе 7

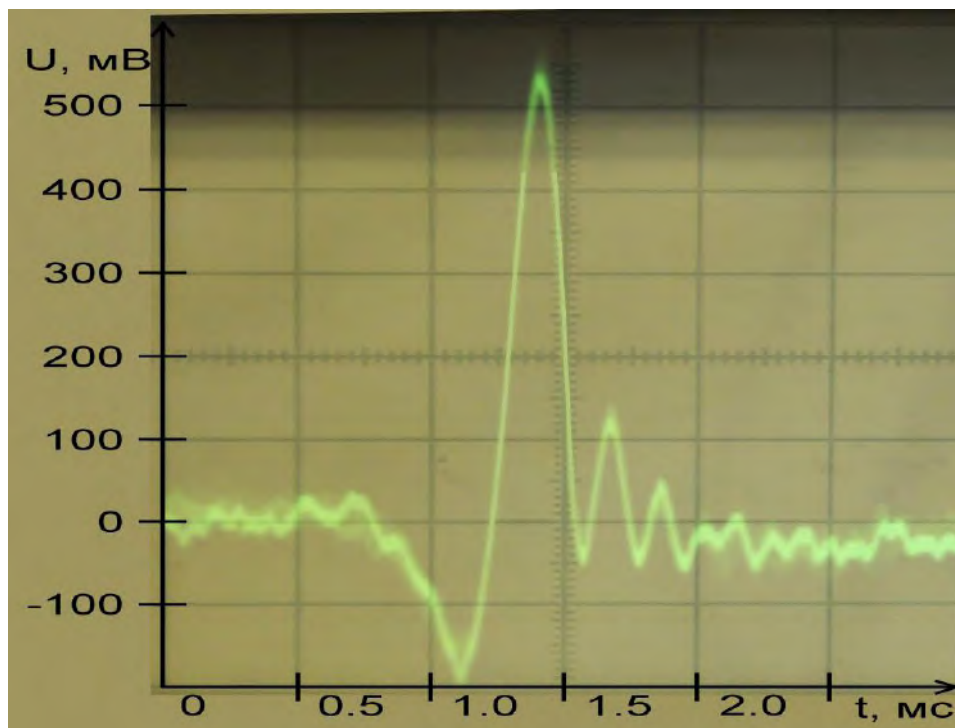


Рис. 4.4.2 Форма регистрируемого сигнала ЯМР от водопроводной воды на выходе схемы регистрации 11 при $T = 19.5$ °C, $f_m = 50$ Гц, при турбулентном режиме течения в сосуде – анализаторе 7.

При расходе воды $q = 0.22 \pm 0.01$ мл/с, что соответствует турбулентному режиму течения в соединительных трубопроводах 6 и ламинарному в сосуде – анализаторе 7 (рис. 4.1), регистрируемый сигнал ЯМР (рис. 4.4.1) представляет собой гармоническое затухающее во времени колебаний.

При увеличении расхода до $q = 0.42 \pm 0.02$ мл/с наблюдаются искажения формы регистрируемого сигнала ЯМР (рис. 4.4.2) - режим течения жидкости в сосуде – анализаторе 7 становится турбулентным.

Полученный экспериментальный результат совпадает с результатами расчета ($q_c = 0.44$ мл/с) выполненными в соответствии с [184, 185, 186].

Выводы:

Проведенные исследования показали, что учет рассмотренных особенностей в конструкции ЯМР спектрометра позволяет увеличить функциональные возможности метода ядерного магнитного резонанса при исследовании потоков жидких сред.

Особый интерес будут представлять исследования потока жидкой среды с регистрацией сигналов ЯМР по всем ядрам с магнитными моментами, которые могут присутствовать в текущей среде – регистрация полного спектра. Такой режим работы ЯМР спектрометра позволит проводить более сложные исследования текущих потоков жидких сред. Но многие ядра с магнитными моментами, особенно углерод – 13 (^{13}C) и азот - 15 (^{15}N), которые активно используются при исследованиях в стационарных ЯМР спектрометрах, обладают очень низкой чувствительностью к методу ЯМР, несмотря на то, что их γ сравнимы с гиромангнитными отношениями, например, ядер хлора или натрия. Но для реализации данных исследований необходимы магнитные системы с более высокой индукцией поля.

4.2 Ядерно – магнитные измерители расхода жидких сред.

В настоящее время ЯМР измерители (расходомеры – релаксометры) применяются для измерения малых расходов и контроля состояния (по константам релаксации) агрессивных сред (например, кислоты и щелочи), а также биологических растворов, при работе с которыми требуется соблюдение условий стерильности [4, 198, 297, 304]. Большое применение ЯМР расходомеры – релаксометры получили в различных системах контроля: например, работы контуров охлаждения ядерных энергетических установок и технологических процессов в нефтеперерабатывающей промышленности.

В условиях неослабевающей конкуренции из пяти существующих типов ЯМР расходомеров сейчас применяются только меточные, потому что они весьма просты в эксплуатации, работают в реальном масштабе времени, не нуждаются в градуировке в процессе эксплуатации и обладают высокой точностью измерения (погрешность 0.3 – 0.4 %). Остальные типы ЯМР расходомеров (амплитудные, нутационные, фазовые и импульсные) нуждаются в постоянной градуировке и поверке в процессе их применения. Кроме того, «градуировочные» кривые амплитудных, нутационных, фазовых и импульсных ЯМР расходомеров (например, амплитудный – зависимость изменения амплитуды регистрируемого сигнала ЯМР от расхода жидкости q) для различных жидких сред при одной и той же температуре среды значительно отличаются друг от друга. Это связано с тем, что для полного намагничивания жидкости в поле магнита поляризатора H_p до величины $M_p = \chi_0 H_p$ (χ_0 – статическая ядерная магнитная восприимчивость) необходимо выполнение соотношения (4.1). Если жидкая среда находится в поляризаторе время меньше $t_p = V_p/q$ (V_p - объем сосуда – поляризатора), то это приводит к её неполному намагничиванию (M_p меньше величины $\chi_0 H_p$) и, как следствие, уменьшение амплитуды регистрируемого сигнала ЯМР. Далее после выхода из поляризатора на намагниченность жидкости по всему пути её протекания действуют релаксационные процессы, уменьшающие величину

намагниченности по следующему закону $M_p \exp(-t_s/T_1)$, где t_s – время течения жидкости от поляризатора до момента регистрации сигнала ЯМР.

Время T_1 является характеристикой среды и изменяется от температуры T [1 - 9, 134 - 138]. Поэтому, что проводить измерения расхода необходимо для каждого типа ЯМР расходомера для всех возможных жидкостей, расход которых будет измеряться этим ЯМР расходомером, сделать «градуировочные» кривые в диапазоне температур, при которых жидкость используется и т.д. При проведении самих измерений q необходимо постоянно контролировать температуру текущей жидкой среды, чтобы в случае изменения T , использовать для измерения q другую «градуировочную» кривую. Это создает большие проблемы при измерениях. Кроме того, если по причинам, не связанным с изменением T у текущей среды изменяется T_1 , то измерения расхода становятся некорректными. В такой ситуации – данные типы ЯМР расходомеров (кроме меточного) были выведены из эксплуатации и сняты с производства.

Режим работы релаксометра в меточном ЯМР расходомере обеспечивается введением дополнительных электронных блоков без изменения конструкции магнитной системы и схемы протекания жидкой среды. Динамический диапазон измерений этого прибора с погрешностью не хуже 0.5 % составляет более двух порядков и определяется по уровню отношения сигнал/шум (S/N) равному 3.

Чтобы обеспечить диапазон измерения расхода более двух порядков для большого количества жидких сред в меточном ЯМР расходомере в поляризаторе стали применять, разработанные новые магнитные материалы, которые создают индукцию магнитного поля в зазоре 15 мм между полюсами магнита порядка 1.8 – 1.9 Тл. Причем размеры полюсов новых магнитов меньше, чем ранее использованные в работах [1 – 9, 38, 40, 106, 108]. Использование таких полей в поляризаторах позволяет даже в случае

невыполнения условия (4.1) на оптимальном расходе q_{opt} в схеме регистрации сигнала ЯМР получить отношение S/N более 200.

Но при использовании таких магнитных систем стали возникать трудности связанные с тем, что расстояние между ними (поляризатор и анализатор) в ЯМР расходомерах – релаксометрах не превышает 30 см, а в случае измерения малых расходов еще меньше, иначе релаксационные процессы ухудшают отношение S/N , что уменьшает диапазон измерений q с погрешностью не выше 0.5 %. Поэтому увеличение индукции магнитного поля B_p до 1.9 Тл поляризатора приводит к увеличению неоднородности магнитного поля в зоне расположения катушки нутации, что уширяет линию нутации, увеличивая погрешность измерения. С другой стороны, указанная ранее погрешность измерения расхода в меточном ЯМР расходомере, также достигается за счет высокой крутизны линии нутации [106 – 108, 118 - 123].

Кроме того, при быстром изменении расхода жидкой среды q при высокой крутизне линии нутации может произойти изменение амплитуды и фазы регистрируемого сигнала ЯМР, что приведет к значительному увеличению погрешности измерения - вплоть до 5%.

Для решения возникших в ходе измерений расхода жидкости q проблемно было собрана экспериментальная установка. Разработанная конструкция позволяет проводить исследования формы линии нутации в меточном ЯМР расходомере от величины неоднородности магнитного поля, частоты и амплитуды поля модуляции в зоне размещения катушки нутации. На рис. 4.5 представлена её структурная схема.

Текущая жидкость по трубопроводу поступает в сосуд – поляризатор 2, расположенный в магнитной системе 1, создающей сильное магнитное поле в зазоре между полюсными наконечниками. В этом сосуде жидкость приобретает вектор ядерной намагниченности M_p параллельный напряженности намагничивающего поля H_p (с индукцией $B_p = 1.732$ Тл, неоднородность $2 \cdot 10^{-2}$ см $^{-1}$). Величина намагниченности M_p согласно (4.1)

определяется временем t_p и значением V_p . Далее из сосуда – поляризатора текущая жидкость по соединительному участку трубопровода $d_T = 6$ мм поступает в катушку нутации 3. В ней под действием резонансного переменного радиополя H_1 происходит изменение ориентации вектора намагниченности ядерных моментов M_p относительно направления постоянного магнитного поля H_p – жидкость получает «отметку».

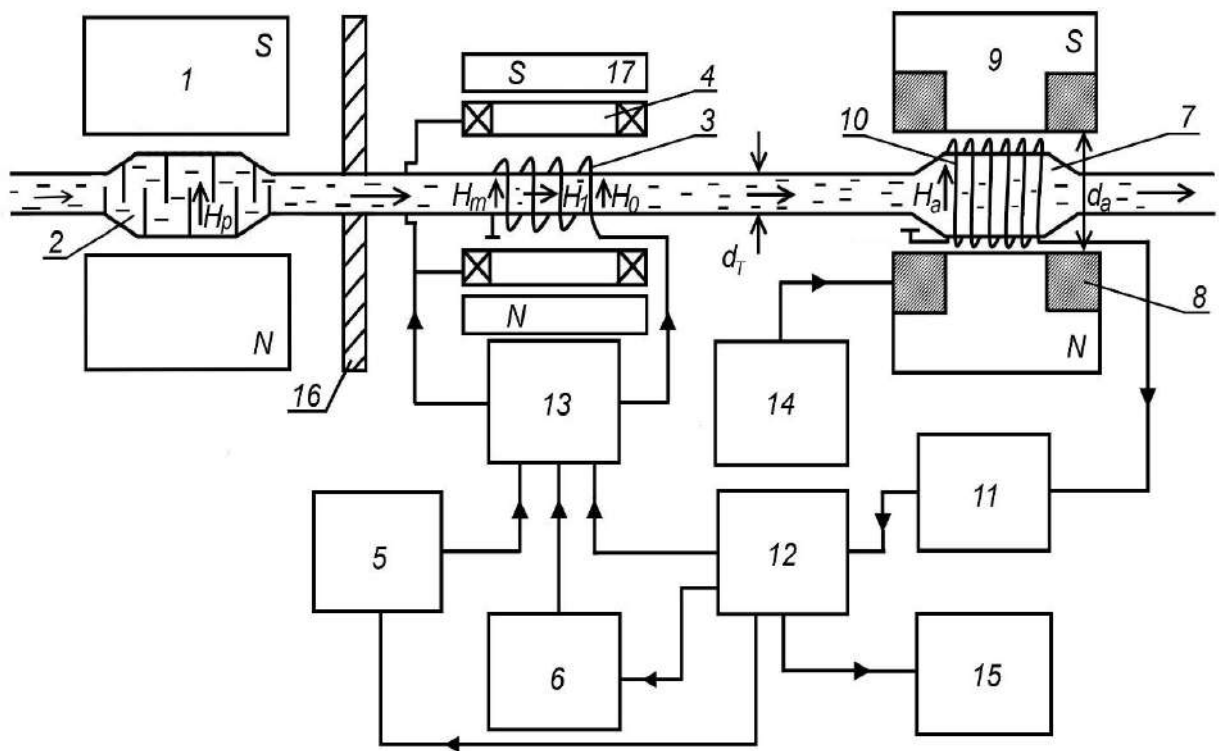


Рис. 4.5 Структурная схема ядерно – магнитного спектрометра: 1 – магнит – поляризатор; 2 – сосуд – поляризатор; 3 – катушка нутации; 4 – катушки модуляции; 5, 6 – генераторы катушек нутации и модуляции; 7 – сосуд – анализатор; 8 – катушки модуляции поля магнита – анализатора; 9 – магнит – анализатор; 10 – катушка регистрации сигнала ЯМР; 11 – схема регистрации сигнала ЯМР; 12 – схема обработки и управления; 13 – электронные ключи; 14 – радиочастотный генератор; 15 – схема индикации; 16 – магнитный экран.

Это изменение ориентации вектора M_p после прохождения жидкостью измерительного участка трубопровода фиксируется катушкой регистрации

сигнала ЯМР 10, расположенной в однородном поле H_a магнита – анализатора 9 (с индукцией $B_a = 0.352$ Тл и неоднородностью $0.5 \cdot 10^{-3} \text{см}^{-1}$, $d_a = 12$ мм), подключенной к высокочастотному генератору слабых колебаний (автодину), входящему в состав схемы регистрации 11 [117 – 128, 238]. Для улучшения отношения S/N регистрируемого сигнала ЯМР, а, следовательно, и точности измерений, сосуд – анализатор 7 был изготовлен специальной формы (в виде цилиндра с диаметром 8 мм) в зоне расположения на нем катушки регистрации 10 и переходами на соединительный трубопровод [114 - 123].

Полная инверсия намагниченности M_p – поворот вектора на угол $\theta = 180^\circ$ происходит на резонансной частоте f_n радиополя H_1 . Частота f_n связана с магнитным полем H_0 , в котором находится катушка нутации, следующим образом [114 - 123]:

$$f_n = \gamma H_0 \quad (4.6)$$

где γ - гиромагнитное отношение ядер.

Это означает, что при некоторой амплитуде радиополя H_1 в катушке нутации в схеме регистрации сигнала ЯМР наблюдается максимальный сигнал нутации ($\theta = 180^\circ$) при частоте этого поля (f_n), равной частоте прецессии ядер в поле H_0 . Схема АПЧ расположенная в устройстве обработки и управления 12 подстраивает частоту генератора нутации 5 под максимальный сигнал нутации.

На рис. 4.6 представлены зарегистрированные сигналы ЯМР от водопроводной воды при $T = 16.4$ °С, $f_{\text{мод}} = 50$ Гц с инверсией намагниченности и при значении поля $H_1 = 0$. В разработанной экспериментальной установке (рис. 4.7) измерение расхода жидкости q , основано на регистрации моментов времени прихода в анализатор инвертируемого на угол $\theta = 180^\circ$ сигнала ЯМР (рис. 4.8.2) и сигнала ЯМР без инверсии (рис. 4.8.1).

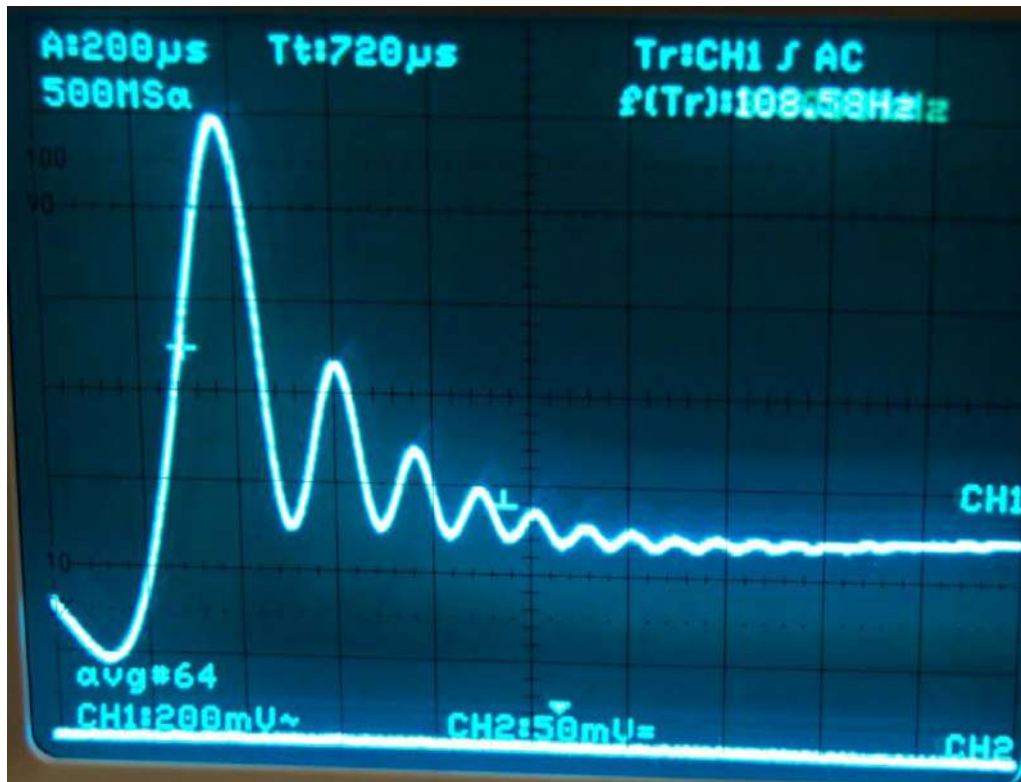


Рис 4.6.1 Форма регистрируемого сигнала ЯМР от воды.

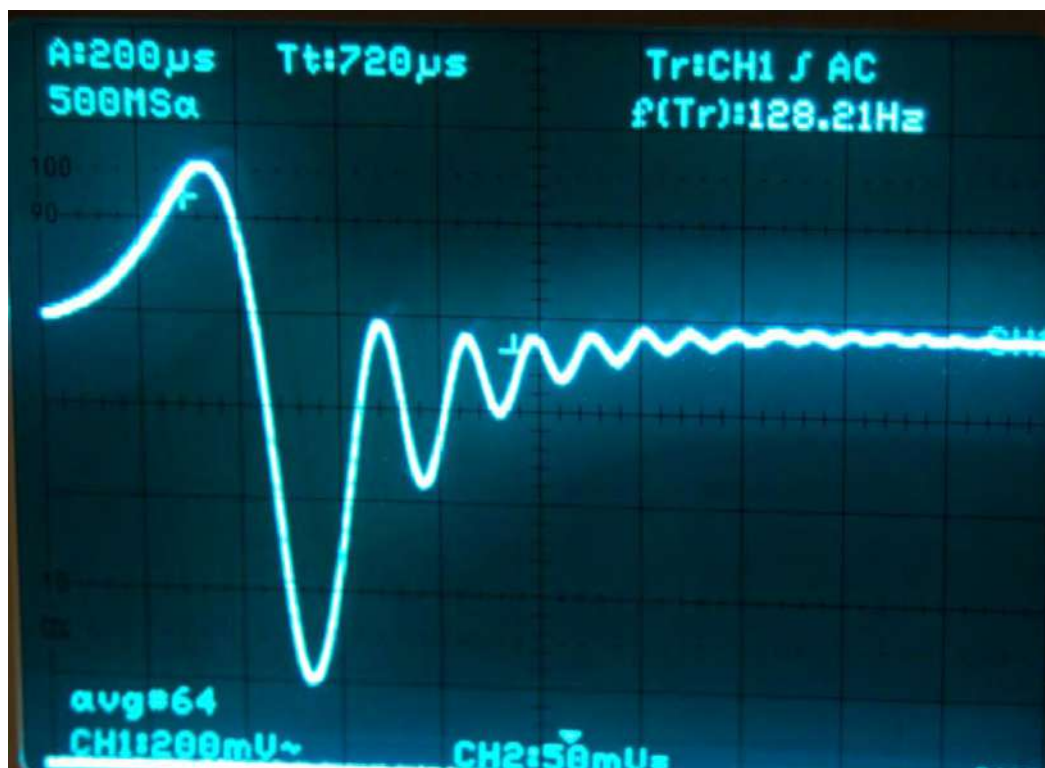


Рис 4.6.2 Форма регистрируемого сигнала ЯМР от воды с инверсией намагниченности

$$f_n = 37280 \text{ Гц}, H_1 = 15.2 \text{ А/м.}$$

До момента запуска измерения расхода электронный ключ 13 открыт и в анализаторе регистрируется сигнал ЯМР с инверсией. На выходе триггера, который управляет ключом 13 высокий уровень - 1. На другом выходе триггера также – высокий уровень. Запуск измерения расхода – создает на выходах триггера нулевой уровень. В этом случае электронный ключ закрывается (генератор 5 отключается от катушки нутации) – инверсия намагниченности прекращается. С другого выхода триггера «ноль» поступает на схему измерителя интервалов. Через некоторое время, которое зависит от расхода жидкости q и расстояния между катушками нутации и регистрации в анализаторе фиксируется сигнал ЯМР без инверсии намагниченности. В момент его регистрации (по уровню срабатывания компаратора) на вход триггера схема обработки сигнала ЯМР подает управляющее напряжение, которое преобразует нули на выходах триггера в единицу. Электронный ключ 13 открывается и на катушку нутации поступает радиочастотное поле H_1 и намагниченность поворачивается на угол $\theta = 180^\circ$. В схему измерителя интервалов с другого выхода триггера поступает единица. Через некоторое время инвертируемый сигнал ЯМР приходит в катушку регистрации, в момент его регистрации (по уровню срабатывания компаратора) на вход триггера подается управляющее напряжение, которое сбрасывает единицы с выходов триггера в нули. Электронный ключ закрывается и т.д. Измерив длительность сформированного таким образом импульса, и зная объем участка соединительного трубопровода между катушками нутации и регистрации – вычисляется расход q .

Для проведения измерений расхода q в меточных ЯМР расходомерах – релаксометрах используют зависимость амплитуды сигнала ЯМР, регистрируемой в анализаторе, от частоты радиополя H_1 в катушке нутации (линия нутации) [105, 106, 108, 109, 114 - 116].

Чтобы уменьшить влияние рассеянного неоднородного магнитного поля поляризатора на ширину линии нутации Δf_n , был разработан и установлен

магнитный экран 16. Но проведенные измерения показали, что линия нутации и в этом случае имеет большое уширение. Поэтому, чтобы полностью исключить влияние рассеянных неоднородных магнитных полей на Δf_n катушку нутации поместили в воздушный зазор постоянного магнита (магнит 17) с индукцией $B_0 = 0.038$ Тл с неоднородностью $1.4 \cdot 10^{-2} \text{см}^{-1}$. В этом случае значение Δf_n будет определяться только неоднородностью магнитного поля ΔB_0 в зоне размещения катушки нутации. Линия нутации в этом случае многократно сужается по сравнению со случаем размещения катушки без магнита, и её шириной можно будет управлять, если изменять величину ΔB_0 магнита 17.

На рис. 4.7 представлены полученные экспериментальные линии нутации в отсутствие магнитного экрана 16, после его установления и при расположении катушки нутации в постоянном магните 17 (рис. 4.5) с индукцией B_0 . В качестве рабочей жидкости использовалась водопроводная вода при температуре 14.5 °С с временами продольной $T_1 = 1.23$ с и поперечной $T_2 = 1.38$ мс релаксации. Частота модуляции поля магнита – анализатора $f_{\text{мод}} = 50$ Гц. Максимальное отношение S/N регистрируемого сигнала ЯМР при данных временах релаксации и технических характеристиках экспериментальной установки (объемах V_p и V_T – соединительного участка трубопровода между поляризатором и анализатором) соответствует расходу воды $q_{\text{opt}} = 29$ мл/с (этот расход для данного случая считается оптимальным). В случае увеличения температуры воды (например, до 20 °С) времена релаксации увеличатся ($T_1 = 1.54$ с, $T_2 = 1.79$ мс), оптимальный расход q_{opt} уменьшится амплитуда регистрируемого сигнала ЯМР, по сравнению со случаем с $T = 14.5$ °С, но характер зависимостей (положение частот нулей и максимума линии нутации) представленных на рис. 4.9 не изменится. При уменьшении температуры воды – времена релаксации уменьшаются, q_{opt} увеличится, но положение нулей относительно максимума линии нутации не изменяется.

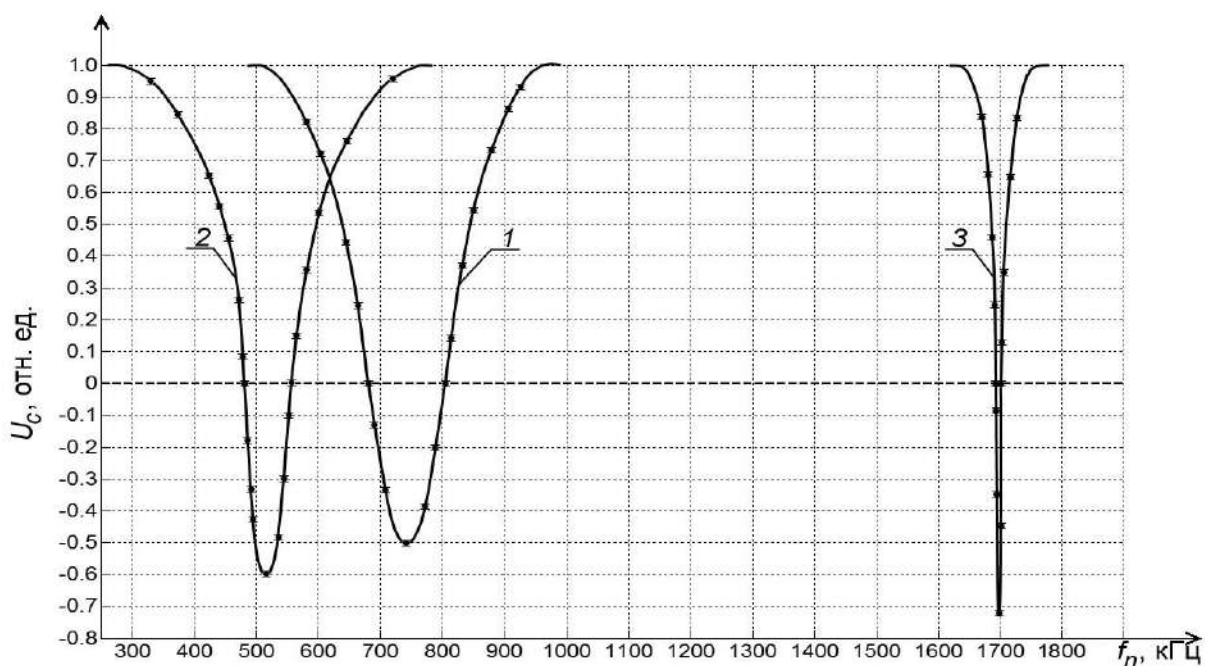


Рис. 4.7 Форма линии нутации регистрируемого сигнала ЯМР. График 1 соответствует размещению катушки нутации на трубопроводе с $H_1 = 13.16$ А/м, график 2 – с $H_1 = 12.43$ А/м при наличии экрана 16, график 3 – с $H_1 = 15.11$ А/м в магните 17 при наличии экрана 16.

Полученные экспериментальные результаты показывают, что использование магнитного экрана (с толщиной 1.8 см) уменьшает ширину линии нутации (увеличивается крутизна склона), но необходимая величина крутизны склона линии нутации для проведения измерений с погрешностью 0.5 % не достигается. В случае размещения катушки нутации в магните с полем B_0 крутизна склона линии нутации (график 3) увеличивается по сравнению с использованием экрана (график 2) минимум на порядок. Также увеличивается в три раза частота нутации f_n , на которой происходит 180° инверсия намагниченности. Кроме того, установлено, что амплитуда инвертируемого сигнала ЯМР увеличивается с уменьшением ΔH_0 и достигает максимального значения при размещении катушки нутации в магните 17 (рис. 4.5). Причем ширина линии нутации в этом случае определяется следующим образом $\Delta f_n \approx \gamma^* \Delta H_0$.

Полученный результат показывает, что такое размещение катушки нутации позволяет полностью исключить влияние рассеянных магнитных полей поляризатора и анализатора, как на форму линии нутации, так и на величину f_n .

В разработанной экспериментальной установке (рис. 4.5) катушка нутации 3 располагается на трубопроводе в магните 17 таким образом, чтобы создаваемое в ней поле H_1 было перпендикулярно H_0 и направлено по течению жидкости. Длина катушки нутации $l_n = 3.5$ мм (провод ПЭВ - 2, диаметр 0.17 мм, 28 витков). В межполюсном пространстве этого же магнита размещена катушка модуляции 4. Диаметр витков 7 мм (провод ПЭВ - 2, диаметр 0.17 мм, по 9 витков с каждой стороны трубопровода). Постоянное магнитное поле H_0 модулируется переменным магнитным полем H_m с частотой f_m , которое создается катушкой модуляции 4. В этом случае форма линии нутации напоминает линию магнитного резонанса, детектируемую в технике атомно – молекулярных пучков, где для уменьшения градиента магнитного поля используют метод пространственного разделения зон взаимодействия атомного пучка с высокочастотным полем [4, 5, 107, 108, 305 - 307].

Гребенчатость структуры линии нутации в виде линий – сателлитов различной амплитуды и ширины получаемую при модуляции поля H_0 , также можно сопоставить с явлением параметрического резонанса в экспериментах с оптически ориентированными атомами и ЯМР с модулированным эффективным магнитном полем [106, 107, 306 - 311]. В спектре поглощения «одетого» радиочастотным полем атома происходит параметрическая конверсия частоты с образованием боковых полос от несущей частоты и наблюдается сдвиг несущей частоты от своего первоначального значения.

Единственным отличием нашего случая с модуляцией магнитного поля H_0 переменным полем от случаев, рассмотренных в [308 - 311], может быть только то, что жидкость в катушке нутации под действием переменных полей находится ограниченный интервал времени, а в работах [308 - 311] – все

воздействия носят постоянный характер. Оценим временные величины для разработанного лабораторного макета ЯМР расходомера – релаксометра. Период поля модуляции $T_m \approx 0.144$ мс, период поля нутации $T_n \approx 0.6$ мкс, а время нахождения сегмента жидкости в катушке нутации, на который действуют эти переменные поля для q_{opt} составляет 10.146 мс. Разница - почти два порядка и более. Тогда, согласно [106, 107, 306 - 311] данные воздействия полей на сегмент жидкости в первом приближении для описания явления параметрического резонанса в катушке нутации можно рассматривать как «постоянные».

На рис. 4.8 и 4.9 представлены экспериментальные записи линий нутации, полученные в условиях сканирования частоты генератора 5 при различных амплитудах и частотах поля модуляции при различных значениях q_{opt} на различных экспериментальных установках.

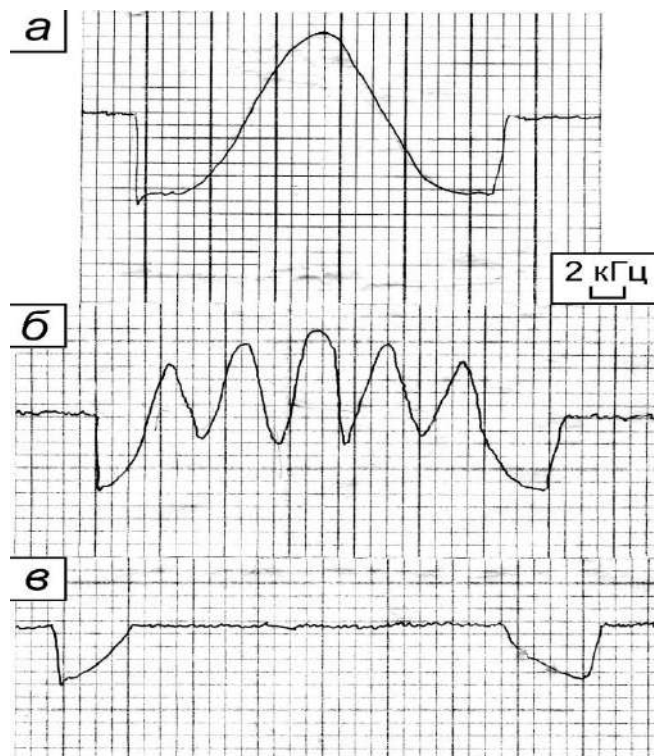


Рис. 4.8 Экспериментальная запись линии нутации при $T = 18.1$ °С, $q = 29.2$ мл/с, $H_1 = 15.11$ А/м. Представленным графикам а, б и в соответствуют значения H_m (А/м), f_m (кГц): 0, 0; 20.15, 7.0; 25.54, 2.8.

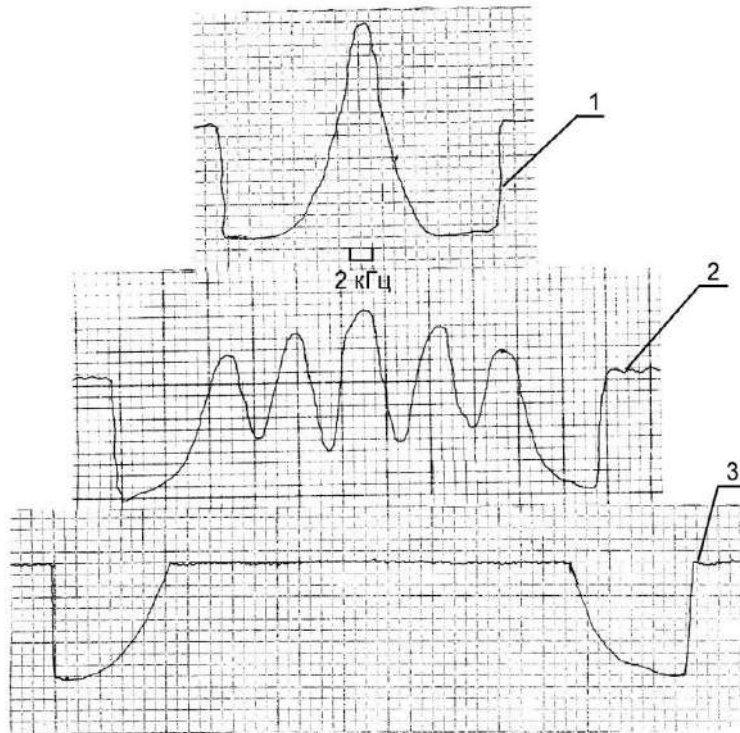


Рис. 4.9 Экспериментальная запись линии нутации при $T = 17.5^{\circ}\text{C}$, $q = 16.2$ мл/с. Представленным графикам 1, 2 и 3 соответствуют значения H_1 (А/м), H_m (А/м), f_m (кГц):
18.14, 0, 0; 18.32, 23.15, 7.6; 19.42, 27.54, 3.2.

В качестве рабочей жидкости использовалась водопроводная вода с ранее указанными параметрами.

На основе методики, предложенной в работах [4, 5, 305, 306, 309, 311] и, учитывая результаты, полученные в работах [106, 107], удалось, подбирая параметры поля модуляции (H_m и f_m) уменьшить амплитуды линий – сателлитов (график б) до уровня шумов (график в).

Полученный результат позволил меточному ЯМР расходомеру работать в новом режиме измерения от U_c до 0, где U_c – амплитуда сигнала ЯМР при $H_1 = 0$, а значение 0 в сечение регистрации дает «отмеченная» жидкость (инвертированный сигнал). До этого в меточных ЯМР – расходомерах

использовался для измерения расхода инвертированный на 180° сигнал ЯМР, амплитуда которого пропорциональна $k_n * U_c$, где k_n – коэффициент нутации, который зависит от частоты и амплитуды поля H_1 , а также от неоднородности магнитного поля в зоне размещения катушки нутации. Максимальное значение k_n не превышает величину 0.74. Кроме того, использование инвертированного сигнала создает дополнительные сложности, связанные с минимизацией влияния на результат измерения q погрешностей, обусловленных сдвигом сечения отметки и определения порога срабатывания электронных ключей [76, 77, 90 – 95, 100, 103, 104, 107, 108, 134].

Из представленных на рис. 4.8 и 4.9 экспериментальных зависимостей следует, что работа ЯМР расходомера в предложенном модуляционном режиме в центре линии нутации (рис. 4.8 - график в и рис. 4.9 – график 3) позволяет полностью исключить влияние на результат измерения расхода погрешностей, связанных с изменениями амплитуды и фазы инвертированного на 180° сигнала ЯМР при быстрых изменениях расхода жидкости q . Кроме того, полученный режим позволяет установить оптимальное значение пороговой амплитуды сигнала ЯМР $U_n = U_c/2$ для срабатывания компараторов в новой разработанной авторами схеме 12 (рис. 4.5). Информация о расходе жидкости q получается в виде прямоугольного импульса (меандра), полупериод которого равен времени протекания жидкой среды от катушки нутации 3 до катушки регистрации 10. Это полностью исключает погрешности связанные со сдвигом сечения отметки (в силу симметричности формирования измерительного импульса) и минимизирует погрешность, связанную с уровнями срабатывания компараторов.

Выводы

Разработанный новый модуляционный режим работы меточного ЯМР расходомера позволил получать информацию о расходе q в новом режиме измерения в виде прямоугольного импульса (меандра), что фактически

представляет собой цифровой код (1,0). Это дало возможность отказаться от применяемой ранее, очень надежной, но обладающей невысоким быстродействием традиционной схемы преобразователя сигнала ЯМР, а разработать на базе 8 разрядного микроконтроллера PIC 18C442/JW с тактовой частотой 40 МГц новую схему обработки и управления 12. Данная схема позволяет обрабатывать сигналы с минимальной длительностью 0.2 мкс и выдавать информацию о расходе на экран в реальном времени с необходимой частотой.

Предложенные конструкторские решения (размещение катушки нутации в магните и экран), использование модуляционного режима, применение новой конструкции сосуда – анализатора для регистрации сигнала ЯМР позволило увеличить диапазон измерений расхода q на 30 % по сравнению с традиционной схемой. Данное увеличение связано с тем, что амплитуда сигнала ЯМР с инверсией намагниченности более чем на 25 % меньше амплитуды сигнала ЯМР без инверсии. При изменении расхода отношение S/N инвертируемого сигнала быстрее достигнет значения ниже уровня 3, чем не инвертируемый сигнал, после чего проводить измерения с необходимой погрешностью невозможно. Модуляционный режим дает возможность не использовать отношение S/N инвертируемого сигнала ЯМР для измерений q . Это дает основной вклад в увеличение диапазона измерений q . Оставшаяся часть увеличения диапазона измерений получается за счет улучшения отношения S/N регистрируемого сигнала ЯМР при использовании новой конструкции сосуда – анализатора.

4.3 Уравнение движения вектора ядерной намагниченности в катушке нутации ядерно – магнитных измерителей расхода жидких сред.

Явление ЯМР в текущей жидкости имеет ряд отличительных особенностей по сравнению с традиционной методикой исследования ЯМР с неподвижным

образцом. Для проведения измерений физических величин в ЯМР измерителях с текущей жидкостью используется зависимость амплитуды регистрируемого сигнала ЯМР в анализирующем устройстве от частоты f_n радиочастотного поля H_1 (линия нутации), создаваемого в катушке нутации, размещенной на некотором расстоянии от магнитной системы анализирующего устройства [4, 77, 103, 106, 107, 157, 178]. Крутизна склона S_n линии нутации определяет погрешность измерений и зависит от многих факторов [4, 19, 77, 103, 105, 106, 109, 110, 118, 123]. Основными из них являются величина намагниченности текущей жидкости и неоднородность магнитного поля в зоне размещения катушке нутации. При проведении исследований, разработке новых или модернизации действующих приборов основной задачей является уменьшение погрешности измерений, поэтому решению задач, связанных с увеличением S_n уделяется повышенное внимание.

Используемая в настоящее время теория, как будет показано ниже, не позволяет описать получаемую в эксперименте форму линии нутации, как в условиях модуляции магнитного поля, так и в случае размещения катушки нутации в сильном неоднородном магнитном поле. Данный факт значительно усложняет проведение исследований и т.д.

Вывод уравнения движения вектора намагниченности в катушке нутации с учетом неоднородности магнитного поля H_0 в зоне её размещения в условиях модуляции поля H_0 переменным магнитным полем и обоснование методики расчета линии нутации позволит более тщательно изучить особенности механизма формирования линии нутации в зависимости от различных параметров. Это даст дополнительные возможности, как при разработке новых методов измерений, так и при совершенствовании конструкций действующих приборов с целью улучшения их метрологических характеристик.

Для подробного исследования процесса формирования линии нутации в условиях модуляции поля H_0 переменным магнитным полем была собрана экспериментальная установка (рис. 4.10).

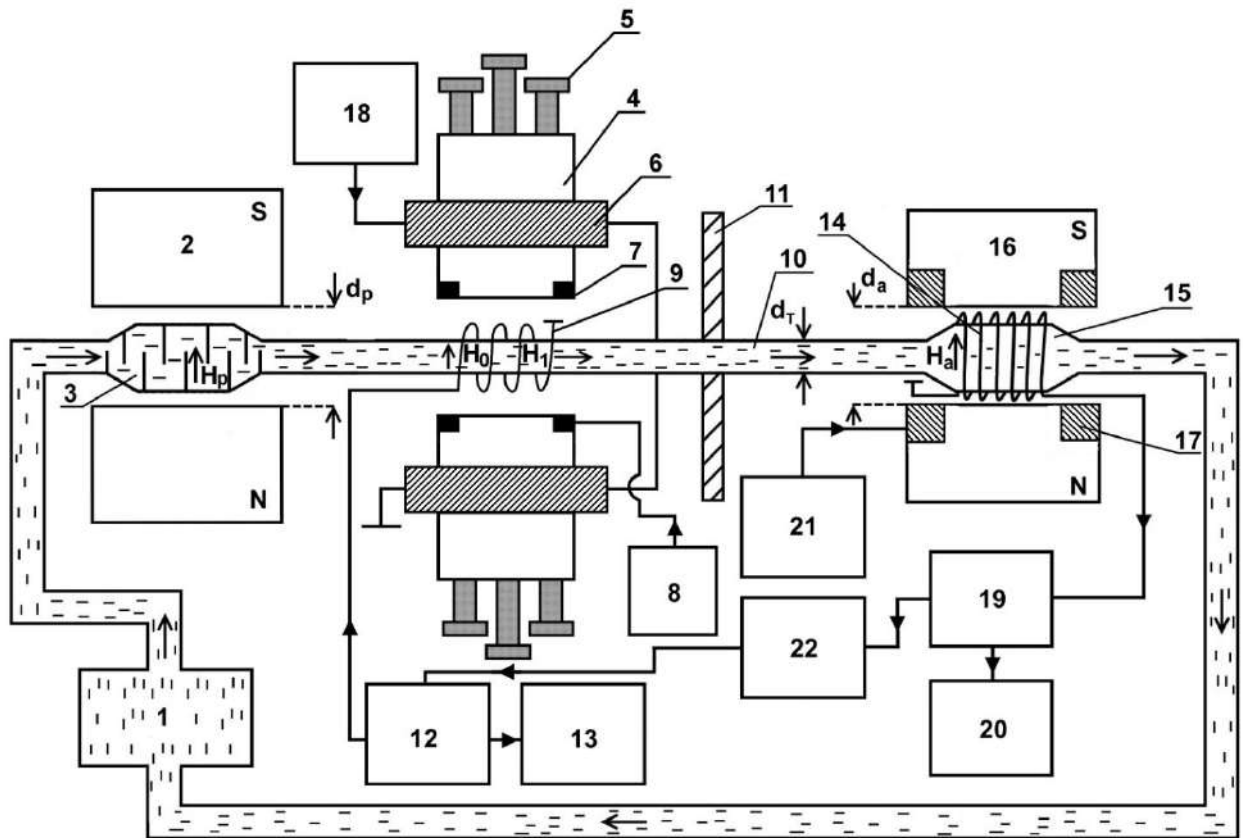


Рис. 4.10 Структурная схема экспериментальной установки: 1 – помпа; 2 – магнит – поляризатор; 3 – сосуд – поляризатор; 4 – полюсные наконечники электромагнита; 5 – регулировочные винты электромагнита; 6 – катушки электромагнита; 7 – катушки модуляции поля H_0 ; 8 – источник питания; 9 – катушка нутации; 10 – соединительный участок трубопровода; 11 – магнитный экран; 12, 21 – радиочастотные генераторы; 13 – частотомер; 14 – катушка регистрации; 15 – сосуд – анализатор; 16 – магнит – анализатор; 17 – катушки модуляции; 18 – источник питания; 19 – устройство регистрации сигнала ЯМР; 20 – осциллограф; 22 – устройство управления и обработки.

Жидкость от помпы 1 поступает в сосуд – поляризатор 3, расположенный в магните – поляризаторе 2 с индукцией $B_p = 0.781$ Тл, расстоянием между полюсами $d_p = 15$ мм и неоднородностью $0.5 \cdot 10^{-2}$ см $^{-1}$. На выходе из магнита – поляризатора жидкость приобретает намагниченность M_p ориентированную по направлению поля H_p перпендикулярно направлению течения жидкости (рис. 4.10). Далее по трубопроводу с внутренним диаметром $d_T = 6$ мм жидкость поступает в катушку нутации 9, размещенную в электромагните с

индукцией $B_0 = 1.118$ Тл и минимальной неоднородностью 10^{-4} см $^{-1}$ при расстоянии между полюсами $d_e = 24$ мм (диаметр полюсов 150 мм). Расстояние между полюсами можно изменять от 4 до 32 мм. Регулировочные винты 5 (рис. 4.10) позволяют устанавливать различные значения неоднородности магнитного поля между полюсами. Использование электромагнита дает возможность воспроизводить реальные условия, при которых выполняются измерения ЯМР спектрометром, магнетометром и т.д.

В катушке нутации под действием радиочастотного поля H_1 вектор намагниченности M_p поворачивается на некоторый угол φ_n относительно направления постоянного магнитного поля H_p . Это изменение ориентации вектора M_p сохраняется на всем пути течения жидкости от катушки нутации до катушки регистрирующего устройства по соединительному участку трубопровода 10 для всех магнитных полей в зоне протекания жидкости (выполняется условие адиабатической теоремы).

Регистрирующее устройство - это катушка регистрации сигнала ЯМР 14, расположенная в однородном поле H_a магнита – анализатора 16 (с индукцией $B_a = 0.352$ Тл и неоднородностью 10^{-4} см $^{-1}$, $d_a = 14$ мм), подключенная к высокочастотному генератору слабых колебаний (автодину), входящему в состав схемы регистрации 19 [19, 114 - 127].

На рис. 4.11 в качестве примера представлены экспериментальные линии нутации водопроводной воды при $T = 18.1$ °С при расходе $q = 3.12$ мл/с для различных значений неоднородности ΔH_0 магнитного поля в зоне размещения катушки нутации, значение H_1 соответствует максимальной амплитуде регистрируемого сигнала ЯМР с инверсией намагниченности. Величина магнитного поля H_0 регулировкой тока в обмотках электромагнита поддерживается постоянной в зоне размещения катушки нутации.

Контроль H_0 осуществляется по резонансной частоте f_0 генератора 12, на которой происходит инверсия намагниченности в катушке нутации ($f_0 =$

$\gamma \cdot H_0 / 2\pi$). В этом случае амплитуда регистрируемого сигнала ЯМР в 19 с инверсией намагниченности максимальна.

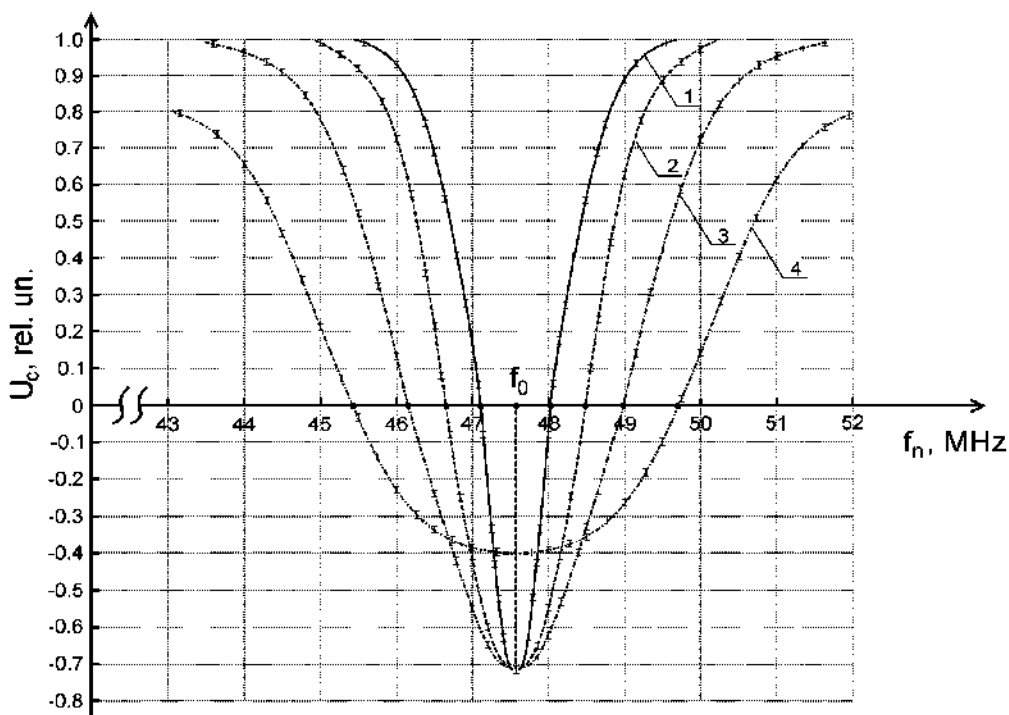


Рис. 4.11 Форма линии нутации регистрируемого сигнала ЯМР от водопроводной воды.

Напряженность поля $H_0 = 899670.86$ А/м. Графикам 1, 2, 3, 4 соответствует напряженность поля H_1 в А/м и неоднородность магнитного поля в зоне размещения катушки нутации в см^{-1} : 11.68, 0.0296; 14.58, 0.0616; 19.27, 0.0945; 21.73, 0.1442.

На основе полученных экспериментальных данных установлено, что амплитуда регистрируемого сигнала ЯМР с инверсией намагниченности уменьшается с увеличением ΔH_0 , компенсировать данное уменьшение до какого – то момента можно увеличением H_1 (пока позволяют параметры катушки нутации - график 4, рис. 4.11). Кроме того, увеличение ΔH_0 уширяет линию нутации – Δf_n возрастает. Также установлено, что для определенного диапазона изменения неоднородности магнитного поля существуют оптимальные значения параметров катушки нутации (длина, число витков и т.д.), позволяющие, изменяя H_1 , получать максимальное значение S_n линии нутации, которое обеспечивает проведение измерений с погрешностью не выше 0.5 %.

В настоящее время поведение продольных и поперечных компонент вектора намагниченности текущей жидкости в катушке нутации описывается уравнениями Блоха [1 – 16, 19]:

$$\begin{aligned}dM_x/dt + M_x / T_2 + \Delta\omega \cdot M_y &= 0 \\dM_y/dt + M_y / T_2 - \Delta\omega \cdot M_x + \gamma \cdot H_1 \cdot M_z &= 0 \\dM_z/dt + M_z / T_1 - \chi_0 \cdot H_0 / T_1 - \gamma \cdot H_1 \cdot M_y &= 0\end{aligned}\tag{4.7}$$

где $\Delta\omega = \omega_0 - \omega_n$ — расстройка частоты генератора, подключенного к катушке нутации ω_n от частоты прецессии намагниченности в поле H_0 ($\omega_0 = \gamma \cdot H_0$), в котором располагается катушка нутации, γ - гиромагнитное отношение ядер, t – время.

Максимальная амплитуда регистрируемого сигнала ЯМР с инверсией намагниченности соответствует повороту вектора M_p на 180° на частоте нутации f_n радиочастотного генератора подключенного к катушке нутации только в случае её совпадения с f_0 , на которой магнитный момент осуществляет движение по сфере Блоха, прецессируя с частотой $f_0 = \gamma \cdot H_0 / 2\pi$ вокруг вектора поля H_0 . Амплитуда регистрируемого сигнала ЯМР с инверсией намагниченности также зависит от величины радиополя H_1 в объеме катушки нутации. Значения H_1 , соответствующие максимальной амплитуде регистрируемого сигнала ЯМР с инверсией намагниченности получают приближенным решением уравнения (4.7) при $\Delta\omega = 0$:

$$\gamma \cdot H_1 \cdot t_n = \pi + 2\pi n,\tag{4.8}$$

где n – принимает целые значения, включая 0.

Далее при теоретических рассмотрениях намагниченности многие авторы берут $n = 0$, а остальные значения n не используют. В этом случае радиополе

оценивается по формуле $H_1 = \pi / (\gamma \cdot t_n)$, которое соответствует воздействию π -импульса, где время t_n протекания жидкости по катушке нутации определяются как $t_n = V_n / q$ (V_n – объем катушки нутации).

Сравнение экспериментальных значений H_1 представленных на рис. 4.13 линий нутации, а также значений H_1 при которых получены экспериментальные записи линий нутации (рис. 4.10 и 4.11), с результатами расчетов H_1 по формуле (4.8) для различных n показывает, что различие между ними составляет порядок и более для любых n . Кроме того, в случае расчета формы линии нутации по (4.7) её ширина Δf_n не изменяется (например, при увеличении неоднородности магнитного поля H_0 (рис. 4.9)), что противоречит эксперименту. Также, применяя уравнения (4.7), невозможно получить гребенчатую структуру линии нутации в виде линий – сателлитов при модуляции поля H_0 переменным магнитным полем. Последнее можно объяснить, используя теоретическое описание явления параметрического резонанса, представленное в работах [307 - 311], для случая, когда на атомную систему одновременно действует несколько полей в оптически ориентированных атомах Rb^{87} , «одетых» радиочастотным полем вида $H_R \cdot \cos(\omega t)$. В результате этого в атомной системе наблюдается параметрический резонанс, который возбуждается образовавшимся эффективным радиочастотным магнитным полем $H_{эфф} \cdot \cos(\Omega t)$. В спектре поглощения «одетого» атома происходит параметрическая конверсия частоты. Пользуясь терминологией, принятой в радиофизике, можно сказать, что в спектре поглощения появляются «боковые полосы», отстоящие от несущей частоты на величины пропорциональные частоте Ω эффективного радиочастотного поля. Кроме того, происходит сдвиг значения несущей частоты от своего первоначального резонансного значения (без поля $H_R \cdot \cos(\omega t)$). В работе [307, 311], также подробно рассмотрена теория образования линий – сателлитов в сигнале поглощения ЯМР в образовавшемся

эффективном магнитном поле для атомов фтора в кристалле CaF_2 . В уравнениях (4.7) эффективное поле не рассматривается.

Также отметим, что в случае текущей жидкости в отличие от представленной в работах [307 - 311] теории, время воздействия эффективного поля на сегмент жидкой среды будет ограничено временем его пребывания в катушке нутации. Данный факт обязательно надо учитывать при описании рассматриваемого явления в текущей жидкости.

Поэтому на основании полученных экспериментальных результатов, ранее проведенных исследований [105 – 110, 114- 123], а также с учетом данных в [305 - 311], мною предлагается следующая система уравнений для описания движения вектора намагниченности в катушке нутации в системе координат с осями x , y и z вращающимися с частотой ω_n ($f_n = \omega_n/2\pi$) вместе с полем H_1 вокруг оси z , по которой направлено постоянное магнитное поле H_0 , модулируемое радиочастотным магнитным полем H_m в следующем виде:

$$\begin{aligned} dM_x/dt + M_x / T_2 + [\Delta\omega_n + (\Delta H_0 / t_n) \cdot \gamma \cdot t + \gamma \cdot H_m \cdot \sin(\omega_m t)] \gamma M_y &= 0 \\ dM_y/dt + M_y / T_2 - [\Delta\omega_n + (\Delta H_0 / t_n) \cdot \gamma \cdot t + \gamma \cdot H_m \cdot \sin(\omega_m t)] \gamma M_x + \gamma \cdot H_1 M_z &= 0 \\ dM_z/dt + M_z / T_1 - \gamma \cdot H_1 M_y - M_0 / T_1 &= 0 \end{aligned} \quad (4.9)$$

где $t_n = V_n/q$ – время нахождения сегмента жидкости под действием магнитных полей в катушке нутации, H_m и ω_m – амплитуда и частота модулирующего поля. Вектор линейно поляризованного поля H_1 направлен по оси x .

В случае выполнения условия, которое в большинстве случаев подтверждается экспериментально $M_p = \chi_0 H_p \gg M_0 = \chi_0 \cdot H_0$. Постоянным слагаемым M_0/T_1 в уравнениях (4.9) можно пренебречь. Так как на всем пути протекания жидкости от катушки нутации 9 до катушки регистрации 14

выполняется условие адиабатической теоремы, то угол φ_n изменения ориентации вектора намагниченности M_p заданный частотой f_n радиополя H_1 в катушке нутации сохраняет свое значение до поступления текущей жидкости в катушку регистрации 14. Поэтому амплитуда регистрируемого сигнала ЯМР в схеме регистрации 19 будет пропорциональна продольной составляющей вектора намагниченности M_z текущей жидкости, вышедшей из катушки нутации.

На рис. 4.12 и 4.13 представлены результаты расчетов линий нутации для различных параметров магнитных полей, соответствующих экспериментальным исследованиям.

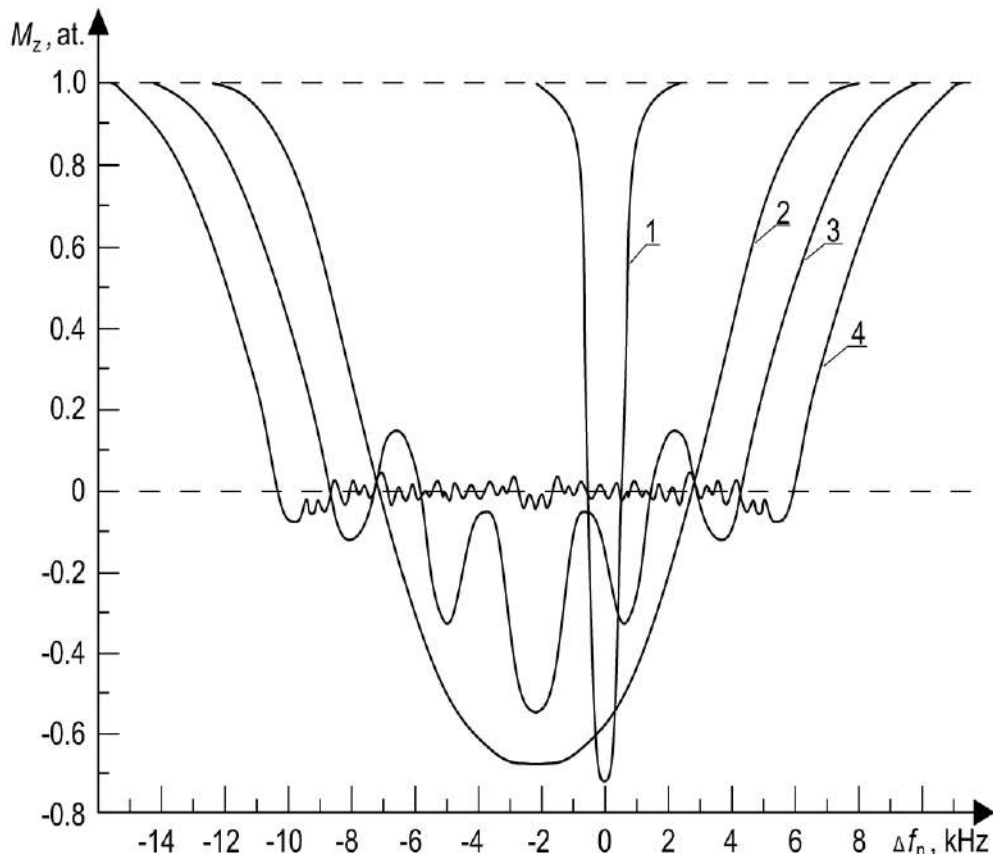


Рис. 4.12 Расчетная зависимость величины продольной компоненты M_z намагниченности ядер от величины расстройки частоты от резонанса Δf_n при $t_n = 0.0034$, $H_1 = 17.5$ А/м с для водопроводной воды с $T_1 = 1.23$ с и $T_2 = 1.38$ мс. Графику 1 соответствует $\Delta H_0 = 0$ и $H_m = 0$, графикам 2, 3, 4 соответствует $\Delta H_0 = 147.8$ А/м, а также H_m в А/м и f_m в кГц: 0, 0; 29.3, 8.5; 42.4, 4.3.

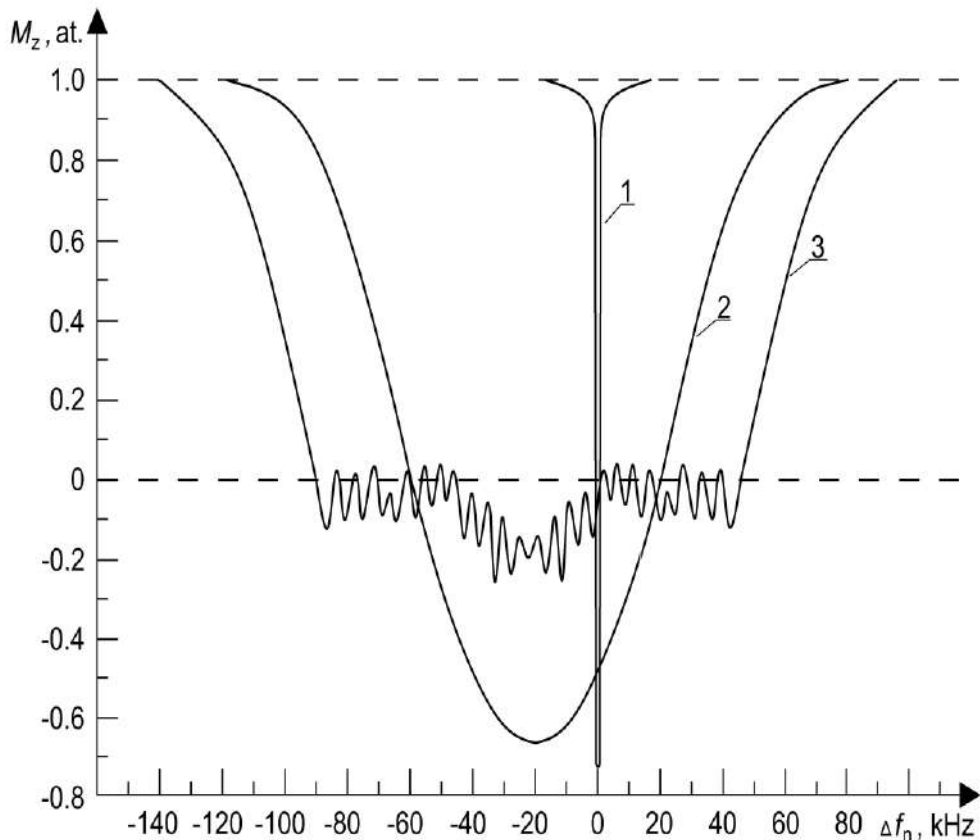


Рис. 4.13 Расчетная зависимость величины продольной компоненты M_z намагниченности ядер от величины расстройки частоты от резонанса Δf_n при $t_n = 0.0034$, $H_1 = 17.5$ А/м с для водопроводной воды с $T_1 = 1.23$ с и $T_2 = 1.38$ мс. Графикам 1, 2, 3 соответствует ΔH_0 , H_1 , H_m в А/м и f_m в кГц: 0, 17.5, 0. 0; 1477.8, 20.3, 0, 0; 1477.8, 20.3, 47.2, 9.8.

Поперечная составляющая вектора намагниченности, которая также образуется в катушке нутации под действием поля H_1 , значительно быстрее затухает чем M_z за время t_c протекания жидкости соединительного участка трубопровода 10, так как $T_1 > t_c \geq 5 \cdot T_2$. Кроме того, оставшаяся после затухания часть поперечной составляющей намагниченности рассеивается в неоднородных магнитных полях при втекании жидкости в магнит - анализатор. Поэтому после решения (4.9) относительно M_z , M_x и M_y для различных параметров магнитных полей, соответствующих проведенным экспериментам, построенная зависимость M_z от Δf_n , будет воспроизводить форму линии нутации регистрируемого сигнала ЯМР.

Сопоставление результатов расчетов с результатами экспериментов показывают, что предложенные мною уравнения (4.9) позволяют адекватно воспроизводить форму линии нутации, которая соответствует эксперименту, как при использовании модуляции постоянного магнитного поля H_0 переменным магнитным полем, так и при изменении неоднородности магнитного поля в зоне размещения катушки нутации. В полученной в результате расчета форме линии нутации линии – сателлиты обладают повышенной крутизной склона, что согласуется с экспериментом (рис. 4.7, 4.8 и 4.9). На основании решения уравнений (4.9), что в последующем подтвердил эксперимент, было установлено, что для получения линий – сателлитов неоднородность магнитного поля в зоне размещения катушки нутации должна быть не выше $3 \cdot 10^{-2} \text{ см}^{-1}$.

Проведенные расчеты и экспериментальные исследования формы линии нутации позволили определить интервал параметров поля модуляции (H_m и f_m) для получения линий – сателлитов:

$$H_1 \leq H_m \leq 3 \cdot H_1 \tag{4.10}$$

$$5/t_n \leq f_m \leq 40/t_n$$

В случае невыполнения хотя бы одного из условий неравенства (4.10) или условия по значению неоднородности магнитного поля H_0 получаемая гребенчатая структура линии нутации (график 3, рис. 4.15) не пригодна для проведения измерений.

4.4 Выводы.

Предложенная система уравнений (4.9) для описания движения вектора намагниченности в катушке нутации позволяет учитывать влияние

неоднородности магнитного поля в зоне размещения катушки нутации на форму линии, а также отображает физические процессы при её формировании в условиях модуляции постоянного магнитного поля H_0 переменным магнитным полем. В случае если неоднородность магнитного поля в зоне размещения катушки нутации больше $3 \cdot 10^{-2} \text{ см}^{-1}$, то система уравнений (4.9) также может быть использована для решения задач связанных с измерением параметров магнитных полей, но только в ней целесообразно $H_m = 0$.

ГЛАВА 5. МЕТОДЫ УПРАВЛЕНИЯ ДВИЖЕНИЕМ ВЕКТОРА ЯДЕРНОЙ НАМАГНИЧЕННОСТИ В ТЕКУЩЕЙ ЖИДКОСТИ ДЛЯ КОНТРОЛЯ ПАРАМЕТРОВ МАГНИТНЫХ ПОЛЕЙ.

В настоящее время прецизионные измерения магнитных полей составляют быстро развивающийся раздел метрологии, находящий множество различных применений как в фундаментальных, так и в прикладных исследованиях [9, 17, 18, 82 – 90, 105, 110, 118 – 123, 244, 245]. К магнитометрам, обеспечивающим эти измерения, предъявляются очень высокие требования по точности, особенно если данные измерения производятся в полях, близких к полю Земли (индукция магнитного поля Земли B_z составляет величину от 31 до 56 мкТл), или значительно ниже их [118 – 123, 244 – 245, 247 - 254]. Для измерения слабых полей сейчас используются магнитометры различных типов: протонные, СКВИД, феррозондовые, цезиевые с оптической накачкой и т.д. Каждый из них обладает своими достоинствами и недостатками, которые определяют их применение при решении конкретных задач. Но наибольшее распространение из них получили квантовые магнитометры с оптической накачкой (КМОН) [246, 247, 254, 271, 272].

В прецизионных измерениях существует небольшой круг задач, где необходимо измерять слабое магнитное поле с высокой точностью в диапазоне от 10 до 1000 нТл. Особенно это становится актуально при измерении слабых магнитных полей для контроля качества ферромагнитных экранов с коэффициентом экранирования $10^4 - 10^5$. Размеры таких экранов могут быть от 10 см до нескольких метров по трем измерениям (экранированная комната для измерения магнитных полей биологических объектов). Одно из возможных решений этой задачи - использование ядерно – резонансного магнитометра на текущей жидкости. Данные приборы также оказались незаменимыми при проведении исследований сильных неоднородных магнитных полей в условиях наличия большого числа помех или радиационного излучения, например, магнитные системы ускорителей

частиц, где использование остальных типов магнитометров невозможно [118 – 123, 312]. Одним из основных факторов, который ограничивал их применение, было отсутствие до настоящего времени методики по определению чувствительности данных приборов [99, 105, 110, 119 - 123]. Поэтому в моей работе рассмотрение ядерно – резонансных магнитометров на текущей жидкости начинается с разработки методики по определению их чувствительности.

5.1 Методика измерения чувствительности ядерно-резонансных магнитометров на текущей жидкости.

Одной из важнейших характеристик измерительных приборов, определяющей его функциональные возможности, является чувствительность. Методики определения чувствительности и единицы её измерения различаются в зависимости от типа магнитометра. Так как ядерно – резонансные (ЯМР) магнитометры относятся к числу квантовых магнитометров (данный вопрос подробно рассмотрен в главе 2), их чувствительность необходимо указывать в единицах измерения для квантовых магнитометров — Тл/Гц^{1/2} [82 - 90]. Существуют различные определения чувствительности σ квантовых магнитометров, но большинство ученых, занимающихся данными приборами, использует определение, предложенное академиком РАН Е.Б. Александровым: «Чувствительность — это минимальное изменение значения магнитного поля, которое можно измерить в полосе регистрации сигнала 1 Гц» [82 – 90, 245 - 247]. Подстраиваясь под это определение, производители квантовых магнитометров иногда вносят неопределенность в техническую документацию (например, для калиевого магнитометра МКК – 01 пишут чувствительность – $0.2 \cdot 10^{-13}$ Тл цикл измерения 1 Гц). Но в большинстве случаев чувствительность указывают в Тл/Гц^{1/2}.

Конструкция ядерно - резонансного магнитометра на текущей жидкости принципиально отличается от всех других типов квантовых магнитометров тем, что поле измеряется в одной точке — в зоне размещения катушки нутации [4, 77, 134, 105, 91 – 96, 103 – 106, 114 - 129]. А сигнал ЯМР регистрируется с помощью генератора слабых колебаний (автодина) в анализирующем устройстве, расположенном на некотором расстоянии от катушки нутации [114 – 129, 278]. В качестве жидкой среды в ЯМР магнитометрах используют «модифицированные» растворы содержащие протоны, обладающие большим магнитным моментом. Данные растворы, в зависимости от задач для решения которых предназначен ядерно - резонансный магнитометр, должны иметь определенные времена продольной T_1 и поперечной T_2 релаксации [105 – 107, 114 - 129]. Кроме того, чтобы в ядерно - резонансных магнитометрах жидкость не успела размагнититься до момента её регистрации, необходимо обеспечить, например, в трубопроводе с внутренним диаметром 1.5 мм расход жидкой среды не менее $q = 0.5$ мл/с. Поэтому используемые жидкости в ядерно - резонансных магнитометрах, как показывают расчеты, должны обладать вязкостью $\eta < 2.0 \cdot 10^{-3}$ Па·с при температуре 10 °С.

Рабочей характеристикой в ядерно - резонансных магнитометрах на текущей жидкости является линия нутации [4, 19, 77, 98, 99, 105 – 107, 110, 118 - 128], крутизна склона S_n которой определяет чувствительность магнитометра. Величина S_n в ядерно - резонансном магнитометре зависит от многих принципиально неустраняемых факторов. Например, от влияния времен релаксации, а также от конструктивных особенностей данного прибора (геометрических размеров катушек нутации, модуляции, регистрации и т.д.) [19, 77, 105 – 107, 118 - 128]. Огромное влияние на величину S_n ядерно - резонансном магнитометра (в отличие от других типов квантовых магнитометров, например, «калиевого») оказывает неоднородность измеряемого магнитного поля, которая уширяет линию нутации [19, 110, 118 – 128, 313]. Особенно этот фактор сказывается при измерении сильных и

сверхсильных магнитных полей с высокой неоднородностью. Например, при измерении магнитного поля с $B = 7$ Тл с неоднородностью $0,1 \text{ см}^{-1}$ ширина линии нутации Δf_n составляет величину $2,94$ МГц, а при измерении поля с $B = 100$ нТл с неоднородностью $0,01 \text{ см}^{-1}$ — $\Delta f_n \approx 0,04$ Гц. Принцип измерения магнитного поля и конструкция магнитометра в приведенных примерах одни и те же. Для измерения магнитных полей в этих двух случаях использовались одни те же магнитные системы, трубопроводы и т.д. Отличие было только в геометрических размерах катушки нутации и значении расхода q текущей среды в силу особенностей измерения слабых магнитных полей ядерно - резонансом магнитометром [19, 109, 121, 122]. Для $B = 7$ Тл отношение сигнал/шум (S/N) регистрируемого сигнала ЯМР на два порядка выше, чем при измерении слабого поля ($B = 100$ нТл). Но такая разница в SNR не может компенсировать разницу в 8 порядков для Δf_n для этих случаев измерения, чтобы крутизна склона S_n двух линии нутации была одинакова (разница в S_n получается несколько порядков).

Представленный пример показывает насколько сильно могут отличаться условия, в которых происходит эксплуатация ядерно – резонансных магнитометров на текущей жидкости. Причем необходимо проводить измерения индукции в различных условиях, в том числе и в сложной магнитной обстановке с требуемой точностью. Чувствительность в свою очередь является одним из основных параметров прибора, определяющих возможность его использования для решения конкретной задачи.

В работах [17, 19, 313] упоминаются значения чувствительности ЯМР магнитометра в единицах измерения мВ/Тл, без всякого упоминания о неоднородности магнитного поля. Но в те годы остальные типы квантовых магнитометров, особенно КМОН (квантовые магнитометры с оптической накачкой) еще не получили такого развития и массового применения, как сейчас. Поэтому тогда использовали единицы измерения чувствительности, которые сейчас применяются, например, в магнитометрах на основе датчиков

Холла. Но активное использование в наше время ядерно - резонансных магнитометров с текущей жидкостью потребовало решения задачи по определению $\sigma_{\text{ямр}}$ в единицах измерения Гл/Гц^{1/2}, которая решена для других типов квантовых магнетометров.

Поэтому при разработке метода определения чувствительности $\sigma_{\text{ямр}}$ для ядерно - резонансных магнитометров на текущей жидкости и вывод соотношения для её расчета необходимо учесть все особенности измерения индукции магнитного поля этим прибором.

Для оценки чувствительности в КМОН используется косвенный метод, основанный на отношении крутизны резонанса к шуму [82 – 90]. Минимальная вариация магнитного поля, которая может быть зарегистрирована с помощью КМОН в полосе частот 1 Гц, представляется как:

$$\delta B_{\min} = (1/\gamma)N/(dS/df)|_{f=f_0} \quad (5.1)$$

где $f=f_0$ – частота магнитного резонанса, $S' = (dS/df)|_{f=f_0}$ – крутизна резонанса в центре резонансной линии, N – среднеквадратичный уровень, шума измеренный в той же полосе частот.

Этот метод подразумевает, что шум КМОН всецело определяется дробовыми шумами света [82 – 90]. Атомные флуктуации малы по сравнению с дробовыми шумами и все технические шумы могут быть подавлены до уровня дробовых шумов. Тогда (5.1) можно представить, как:

$$\delta B_{\min} = (1/\gamma)k*N/(S/\Gamma) \quad (5.2)$$

где k – форм – фактор резонанса, Γ – ширина линии резонанса, S – величина сигнала.

Величины S , k , N , Γ или $dS/df|_{f=f_0}$ можно измерить в эксперименте и вычислить чувствительность как δB_{\min} [82 – 90]. Трудность экспериментальных исследований чувствительности заключается в

устранении вклада вариаций магнитного поля в измеряемую величину КМОН – частоту двойного радиооптического резонанса на уровне единиц фТл. Стабилизировать поля с такой точностью не представляется возможным, попытки компенсировать вариации магнитного поля в системе колец Гемгольца или многослойных магнитных экранах ограничена многими факторами [88, 245 - 247]. Единственный способ экспериментально измерить чувствительность КМОН – это сравнить его показания с показаниями аналогичного или лучшего прибора, создав условия, когда вариации градиента поля между точками расположения двух приборов не превышают ожидаемый уровень чувствительности, который определяется по (5.1) или (5.2).

Такое удалось осуществить учеными компании GEM Systems Inc. и ГОИ им. С.И. Вавилова на острове Джорджия (Канада) в исключительно спокойной обстановке для двух калиевых магнитометров была получена чувствительность на уровне $60 \text{ фТл/Гц}^{-1/2}$ [88].

Ядерно - резонансные магнитометры на текущей жидкости принципиально отличаются от КМОН, тем, что в них для регистрации сигнала ЯМР применяется автодин (индукционный съём информации), а КМОН – фотоприемник, хотя в обоих случаях регистрируется сигнал поглощения. Поэтому при определении чувствительности ядерно - резонансного магнитометра, необходимо также учитывать чувствительность регистрирующей системы (автодина с подключенной к нему катушкой регистрации, содержащей текущую жидкость). Так как именно эта система регистрирует через некоторое время изменение магнитного поля, которое было зафиксировано в другом месте катушкой нутации. Чувствительность метода σ_s применяемого для регистрации сигнала ЯМР с помощью спинового детектора (автодина) обратно пропорциональна отношению SNR регистрируемого сигнала ЯМР и может быть оценена следующим образом [77, 114 – 129, 278]:

$$\sigma_s = \frac{\gamma}{hI(I+1)QN_j} \left(\frac{k^2 T^2}{f_a^5} \frac{BFT_1}{T_2} \right)^{1/2} \quad (5.3)$$

где I – спин ядра, N_j – полное число резонирующих ядерных моментов в катушке регистрации, f_a – частота регистрации сигнала ЯМР, Q – добротность колебательного контура автодина, F – фактор шума, B – полоса регистрации сигнала ЯМР, T – температура жидкости, k – постоянная Больцмана, h – постоянная Планка, T_1 и T_2 – времена продольной и поперечной релаксации жидкой среды.

Следует также отметить, что для различных случаев применения ядерно - резонансных магнитометров в них часто используют специально изготовленные жидкие среды при различной температуре T , которые значительно отличаются друг от друга по константам релаксации T_1 и T_2 , входящим в (5.3). Кроме того, величина SNR также зависит от величины намагниченности жидкой среды поступающей в катушку регистрации (чем больше намагниченность, тем выше амплитуда регистрируемого сигнала поглощения) и времени нахождения намагниченной жидкости в катушке регистрации t_r , так как для регистрации сигнала ЯМР используется модуляционная методика [2, 4, 9, 77, 91 – 96, 105 – 110, 134]. По этой причине фактор шума F в ядерно - резонансном магнитометре рассматривается как квадрат удвоенный амплитуды регистрируемого напряжения на контуре автодина при $q = 0$ для случая отсутствия модуляции магнитного поля анализатора.

С другой стороны, величина намагниченности жидкости и t_r зависят от расхода жидкой среды q [4, 9, 19, 77, 91 – 96, 105 – 110, 134, 313]. Такого возможного разброса параметров у фотоприемника в КМОН.

Стоит также заметить, что в ядерно - резонансном магнитометре необходимо учитывать, кроме крутизны резонансной линии, как КМОН, также S_n линии нутации, так как с помощью линии нутации измеряется магнитное поле, и фиксируются её вариации. Значение S_n определяется только

экспериментально и зависит от величины неоднородности магнитного поля и отношения S/N регистрируемого сигнала ЯМР.

Для описания процесса нутации вводят величину $\Delta t = V_n/q$ — время действия радиополя H_1 на сегмент жидкости в катушке нутации. Ранее мною было экспериментально установлено, что для получения полной инверсии намагниченности в катушке нутации, необходимо выполнения следующего соотношения [117 - 122]:

$$\Delta t > T_n \quad (5.4)$$

где $T_n = 1/\Delta f_n$ — период действия радиополя H_1 .

Но имеющихся данных, как полученных мною, так и другими учеными было недостаточно, чтобы разработать новую методику определения чувствительности ядерно – резонансного магнитометра, поэтому была собрана экспериментальная установка, структурная схема которой представлена на рис. 5.1.

Жидкость от помпы 1 поступает в сосуд – поляризатор 3, расположенный в магните – поляризаторе 2 с индукцией $B_p = 0.781$ Тл, расстоянием между полюсами $d_p = 15$ мм и неоднородностью $0.5 \cdot 10^{-2} \text{ см}^{-1}$. На выходе из магнита – поляризатора жидкость приобретает намагниченность M ориентированную по направлению поля H_p [4, 9, 77, 91 - 96] перпендикулярно направлению течения жидкости (рис. 5.1). Далее по соединительному участку трубопровода 6 с внутренним диаметром $d_T = 2$ мм жидкость поступает в катушку нутации 4, размещенную в электромагните с индукцией $B_0 = 1.118$ Тл и минимальной неоднородностью 10^{-4} см^{-1} при расстоянии между полюсами $d_e = 24$ мм (диаметр полюсов 150 мм). Расстояние между полюсами можно изменять от 4 до 32 мм. Регулировочные винты 7 и вспомогательные катушки 6 (рис. 5.1) позволяют изменять неоднородность магнитного поля между полюсами магнита. Использование электромагнита позволяет воспроизводить реальные

условия, при которых выполняются измерения ядерно - резонансным магнетометром на текущей жидкости.

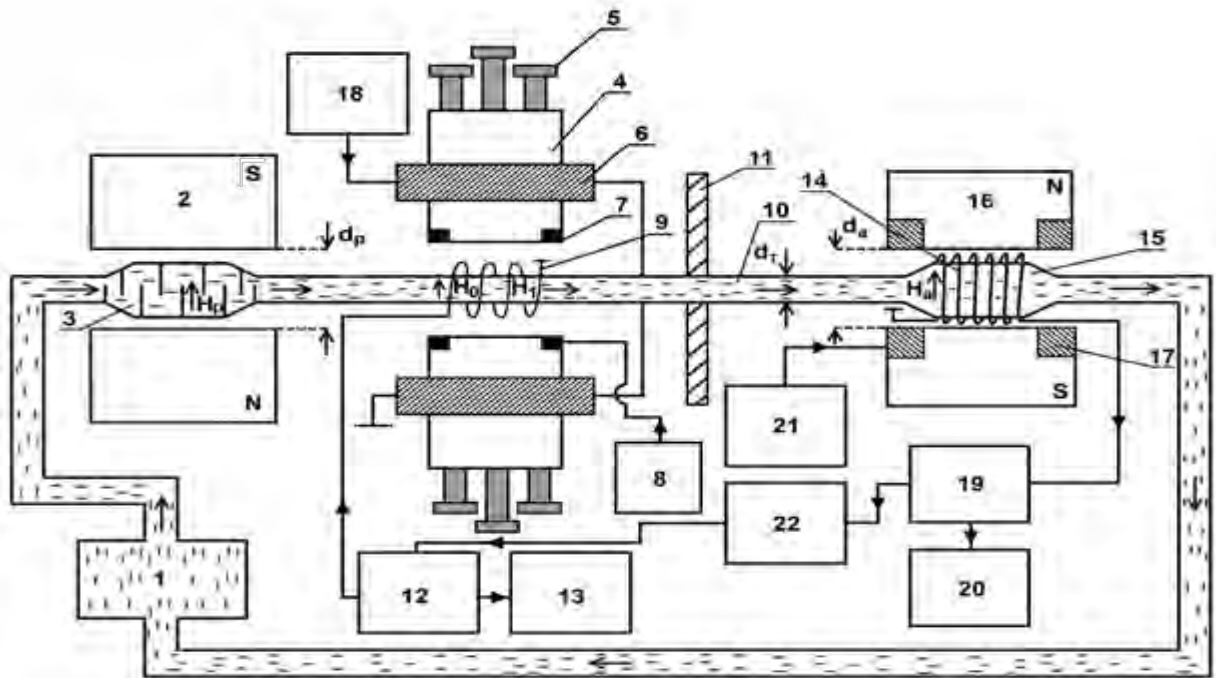


Рис. 5.1 Структурная схема экспериментальной установки: 1 – помпа; 2 – магнит – поляризатор; 3 – сосуд - поляризатор; 4 – полюсные наконечники электромагнита; 5 – регулировочные винты электромагнита; 6 - катушки электромагнита; 7 – вспомогательные катушки; 8 – источник питания; 9 – катушка нутации; 10 – соединительный участок трубопровода; 11 – магнитный экран; 12, 21 – радиочастотные генераторы; 13 – частотомер; 14 – катушка регистрации; 15 – сосуд – анализатор; 16 – магнит – анализатор; 17 – катушки модуляции; 18 – источник питания; 19 – устройство регистрации сигнала ЯМР; 20 – осциллограф; 22 – устройство управления и обработки.

В катушке нутации под действием радиочастотного поля H_1 вектор намагниченности M_p поворачивается на некоторый угол φ_n относительно направления постоянного магнитного поля H_p [19, 77, 117 – 122, 134]. Это изменение ориентации вектора M_p сохраняется на всем пути течения жидкости от катушки нутации до катушки регистрирующего устройства по соединительному участку трубопровода 6 для всех магнитных полей в зоне протекания жидкости (выполняется условие адиабатической теоремы). Регистрирующее устройство - это катушка регистрации сигнала ЯМР 10,

расположенная в однородном поле H_a магнита – анализатора 9 (с индукцией $B_a = 0.352$ Тл и неоднородностью 10^{-4} см $^{-1}$, $d_a = 14$ мм), подключенная к высокочастотному генератору слабых колебаний (автодину), входящему в состав схемы регистрации 11 [19, 77, 117 – 122, 134]. Полная инверсия вектора M_p намагниченности (поворот на 180°) происходит на резонансной частоте f_n радиополя H_1 , равной частоте f_0 прецессии ядер в поле B_0 [19, 77, 91 – 96, 117 – 122, 134].

На рис. 5.2 представлен зарегистрированный сигнал ЯМР от водопроводной воды при температуре $T = 18.1$ °С с временами релаксации $T_1 = 1.24$ с, $T_2^* = 0.83$ мс. Катушка нутации с длиной $L_n = 3$ мм и диаметром $d_n = 5$ мм размещена в поле электромагнита с индукцией $B_0 = 1.118$ Тл и неоднородностью 0.0616 см $^{-1}$. Расход жидкости $q = 18.4$ мл/с (выбран оптимальным) установлен по максимальному отношению сигнал/шум регистрируемого сигнала ЯМР для данной конструкции экспериментальной установки [19, 77, 91 – 96, 117 – 122, 134].

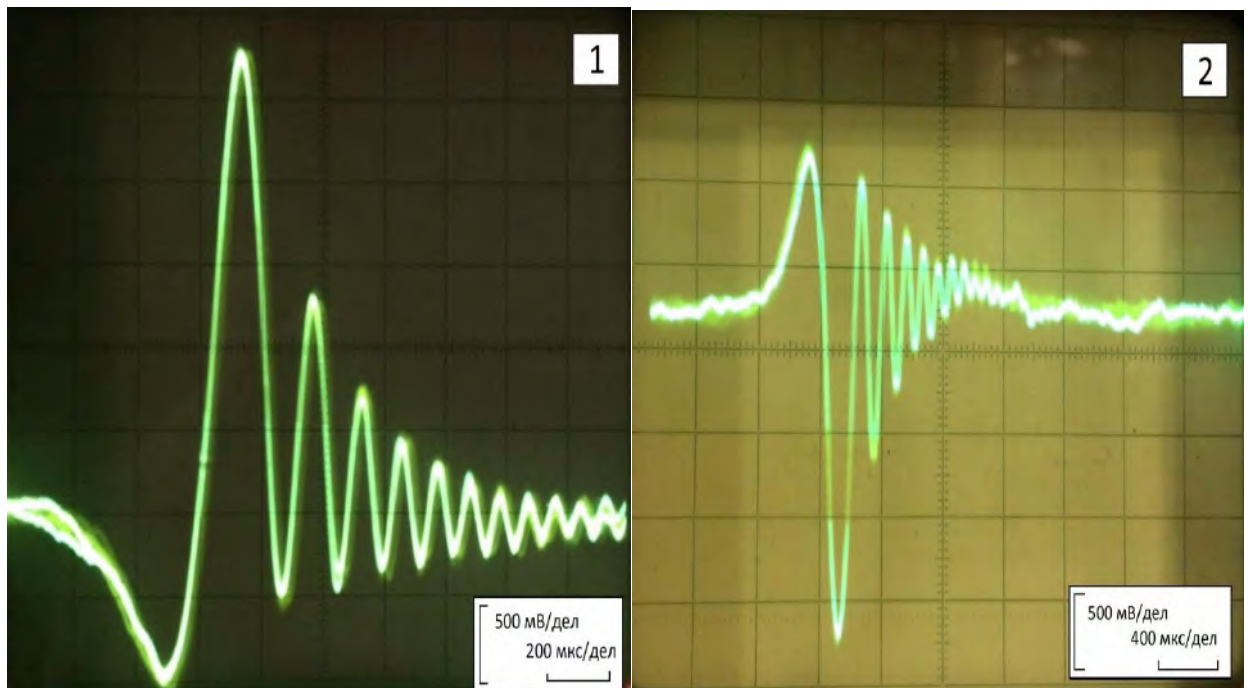


Рис. 5.2 Регистрируемые сигналы ЯМР от водопроводной воды при $f_{\text{мод}} = 50$ Гц. 1 – соответствует $H_1 = 0$, 2 - соответствует полной инверсии намагниченности.

Рис. 5.2.1 соответствует отсутствию радиочастотного поля H_1 в катушке нутации; рис. 5.2.2 соответствует условию инверсии намагниченности $\varphi_n = 180^\circ$, а значение H_1 - максимальному отношению сигнал/шум (S/N) регистрируемого сигнала ЯМР с инверсией намагниченности.

В случае отклонения на Δf частоты генератора нутации f_n 12 (рис. 5.1) от частоты прецессии ядер f_0 изменяется проекция вектора намагниченности на ось Z (M_z), что приводит к уменьшению амплитуды $U_{\text{ЯМР}}$ сигнала ЯМР с инверсией намагниченности. С увеличением значения Δf проекции вектора намагниченности на ось Z уменьшается. При достижении f_n значений f_1 и f_2 проекции вектора намагниченности на все оси становятся равным нулю ($M_z = M_y = M_x = 0$). Эти две точки ($f_n = f_1$ и $f_n = f_2$) называют нулями линии нутации. В них определяется крутизна склона линии нутации S_n .

Значение индукции магнитного поля определяется по резонансной частоте $f_n = f_0$ (в центре линии нутации) с использованием (2.17). По разности частот, соответствующих нулям линии нутации, находят её ширину $\Delta f_n = f_2 - f_1$. На рис. 5.3 показана зависимость амплитуды $U_{\text{ЯМР}}$ сигнала ЯМР от частоты генератора нутации f_n в окрестности частоты прецессии ядер f_0 в поле B_0 .

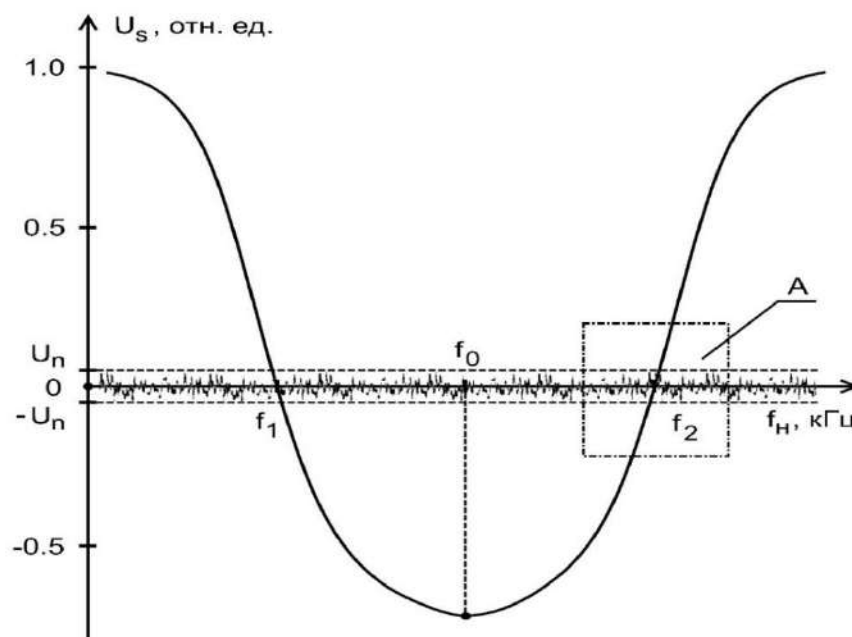


Рис. 5.3 Линия нутации регистрируемого сигнала ЯМР.

Границы уровня шума $U_{ш}$ обозначены пунктиром и определяют отношение S/N . В случае высокой неоднородности магнитного поля значение Δf_n увеличивается, что приводит к увеличению интервала в окрестностях f_0 , в котором значения регистрируемого сигнала ЯМР с инверсией намагниченности, отличаются друг от друга в пределах погрешности измерения. Данный факт, а также то, что условия при которых эксплуатируется ядерно – резонансный магнитометр могут привести к уменьшению отношения S/N , поэтому мною был предложен способ измерять индукцию B_0 в данных приборах следующим образом:

$$B_0 = (f_2 + f_1)/(2\gamma). \quad (5.5)$$

Экспериментально мною также было установлено, что при измерениях слабых магнитных полей условие (5.4) накладывает дополнительные ограничения по расходу жидкости q , так как катушка нутации имеет конечные размеры. Также было установлено, что для получения максимального отношения S/N инвертируемого сигнала ЯМР необходимо, кроме выполнения соотношения [4, 9, 19, 82 – 89, 134]:

$$\gamma H_1 V_n / q = \pi \quad (5.6)$$

где V_n – объём катушки нутации 9 (рис 5.1), также следующее условие:

$$H_1 \leq 0.1 H_0 \quad (5.7)$$

Но необходимо отметить, что, если нарушается условие (5.6) за счет изменения q , сигнал ЯМР с инверсией намагниченности регистрируется, только его амплитуда уменьшается, если нарушается условие (5.7), то получить сигнал ЯМР с инверсией намагниченности невозможно. Это означает, что условие (5.7), является наиважнейшим (необходимым).

С учетом полученных экспериментальных результатов и выполненных ранее исследований предлагается следующая методика оценки

чувствительности ядерно – резонансного магнитометра. На рис. 5.4 представлен фрагмент А линии нутации (рис. 5.3) для оценки крутизны её склона в окрестности нуля $f_n = f_2$. Измерение Δf_c , в соответствии с методами оценки чувствительности для КМОН необходимо проводить по уровню удвоенного шума U_n , чтобы в дальнейшем можно было использовать для бЯМР единицы измерения Тл/Гц^{1/2}. Для этого катушка нутации размещают в магнитном поле B_0 , между полюсными наконечниками 6 электромагнита 5 (рис. 5.1). Значение индукции B_0 отградуировано по току от источника питания 8 и по частоте инвертируемого сигнала ЯМР.

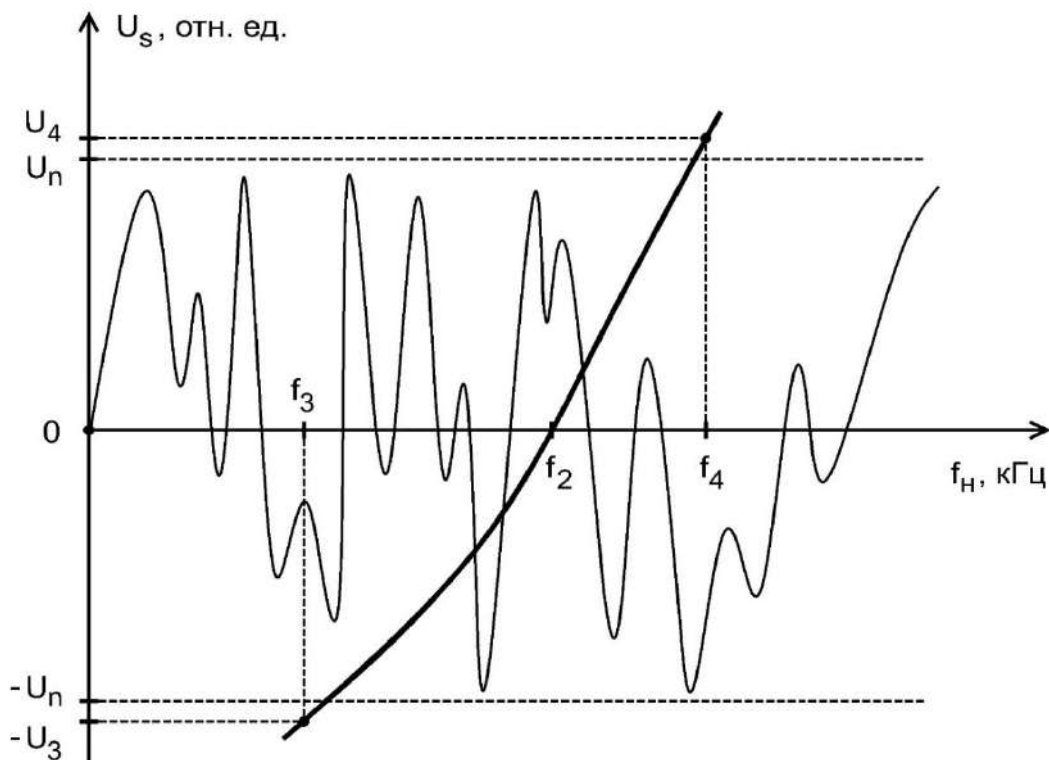


Рис. 5.4 Фрагмент А линии нутации регистрируемого сигнала ЯМР.

В электромагните устанавливается такое значение B_0 , которое потом будет измеряться магнитометром (например, $B_0 = 0.602$ мТл). С помощью регулировочных винтов 7 настраивают неоднородность магнитного поля B_0 так, чтобы $\Delta f_n = 1$ Гц. Устанавливается частота генератора нутации (условия (5.6) и (5.7) уже выполнено) в точку ($f_n = f_3$), соответствующую появлению в анализирующем устройстве сигнала ЯМР по амплитуде равного уровню шума

(рис. 5.4). Далее частота генератора нутации, подключенного к катушке нутации, изменяется в сторону увеличения до появления в анализирующем устройстве сигнала ЯМР по амплитуде равного уровню шума ($f_n=f_4$), показанного на рис. 5.4. Величина $\Delta f_c=f_4-f_3$ – приращение частоты в окрестности нуля по уровню удвоенного шума характеризует крутизну склона линии нутации.

Это позволило с учетом перечисленных выше условий работы ядерно – резонансного магнитометра, а также полученных результатов исследований и с учётом методики оценки чувствительности в КМОН разработать для оценки чувствительности следующее соотношение:

$$\sigma_{\text{ЯМР}} = \frac{1}{\gamma} \frac{\Delta f_c}{r A_c} \frac{\Delta f_n}{f_{\text{ЯМР}} \left(1 + (\Delta f_n / f_0)^2\right)^{1/2}} \frac{F}{hI(I+1)QN_{\text{я}}} \left(\frac{k^2 T^2}{f_{\text{ЯМР}}^5} \frac{GT_1}{T_2}\right)^{1/2}, \quad (5.8)$$

где Δf_c – приращение частоты радиополя H_1 в окрестности нуля линии нутации ($f_n=f_2$) по уровню удвоенного шума; r – отношение сигнал/шум; $A_c=(U_3+U_4)$ – сумма амплитуд регистрируемого сигнала ЯМР в точках $f_n=f_3, f_n=f_4$ (рис. 5.4).

Для рассматриваемого случая $\Delta f_c=0,23$ Гц. Согласно (5.8) при $r=4,1$ $\sigma_{\text{ЯМР}}=(0,3141 \pm 0,0025) \cdot 10^{-10}$ Тл/Гц^{1/2}.

В приведенном мною примере значение $\sigma_{\text{ЯМР}}$, также как σ для КМОН в [15, 82 - 87] получено в условиях высокой однородности магнитного поля. В большинстве случаев ЯМР магнитометры применяются в условиях большого числа помех различного рода для измерений магнитных полей с высокой неоднородностью (не ниже 1%/см). Линия нутации с $\Delta f_n = 1$ Гц при измерении таких полей не встречается. При использовании ЯМР магнитометра для измерения слабых магнитных полей внутри экранов Δf_n достигает значения 1 Гц и ниже [119, 121]. Но, как уже было отмечено, в этих случаях ЯМР магнитометры будут отличаться между собой конструкционными особенностями, которые влияют на чувствительность прибора. Поэтому для

каждой конструкции магнитометра с текущей жидкостью $\sigma_{\text{ямр}}$ следует представлять в виде таблицы. В качестве примера в таблице 5.1 (приложение 5) приведены значения $\sigma_{\text{ямр}}$ для многоканального магнитометра, разработанного для оценки магнитной обстановки в отсеках военного корабля.

Измерения всех величин, входящих в выражение (5.8), производилось по 20 раз, затем вычислялись относительные погрешности измерения каждой величины с достоверностью 95 %. Погрешность вычисления величины $\sigma_{\text{ямр}}$ определялась по правилам расчета погрешностей косвенных измерений и составляла не более 1.5 % для различных значений неоднородности магнитного поля.

Выводы.

Полученные результаты показывают, что разработанная методика позволяет эффективно определять чувствительность ядерно - резонансного магнитометра с текущей средой в различных условиях его эксплуатации при измерении параметров магнитных полей (от слабых до сильных). Использование полученных соотношений для определения $\sigma_{\text{ямр}}$ позволит разработчикам этих приборов более успешно совершенствовать конструкцию ядерно - резонансных магнитометров для улучшения их метрологических характеристик.

5.2 Методы управления движением вектора ядерной намагниченности в текущей жидкости в слабых магнитных полях.

Измерение параметров слабых магнитных полей, а также исследование их структуры является достаточно сложной задачей [15 - 19]. Особенно много проблем возникает, когда необходимо проводить измерения внутри ферромагнитных экранов различных размеров и конфигураций. На рис. 5.5 и 5.6 для примера представлены различные конструкции данных экранов. В

зависимости от решаемых задач, которых с каждым годом становится все больше, конструкции экранов и их размеры постоянно изменяются.



Рис. 5.5 Внешний вид малогабаритных ферромагнитных экранов.
Коэффициент экранирования менее 10^3 .



Рис. 5.6 Внешний вид ферромагнитного экрана для цезиевых магнитометров.
Коэффициент экранирования более 10^4 .

Представленные на рис 5.5 и 5.6 примеры показывают разнообразие возможных условий эксплуатации квантового магнитометра при контроле качества изготовления данных экранов. Успешно применяемые для измерений

индукции магнитных полей в диапазоне от 100 до 1000 нТл в космическом пространстве успешно Ханле магнитометр имеет ряд недостатков, связанных с возможностью увеличения диапазона измерений магнитного поля (измерение магнитных полей с $B < 100$ нТл), которые себя исчерпали, так как измерение магнитного поля в этом магнитометре осуществляется в пределах ширины линии, регистрируемого оптического сигнала [4, 15 - 18]. Кроме того, размер датчика для измерения магнитного поля в форме цилиндра составляет более 16 см в длину и 9 см в диаметре, что накладывает дополнительные ограничения по его использованию. Квантовые магнитометры, обладают размерами, значительно превосходящими многие малогабаритные экраны. Кроме того, в случае их размещения внутри экрана с высоким коэффициентом экранирования магнитного поля Земли они внесут в данное поле дополнительную «помеху», а их размеры не позволят протестировать часть экрана с необходимой точностью. Феррозондовые магнитометры обладают также рядом недостатков [17, 19, 314], не позволяющих с необходимой точностью проводить контроль качества данных экранов. Данное обстоятельство потребовало поиск новых решений этой задачи с использованием магнитометров других типов.

Одним из возможных решений - это использование ядерно – резонансного магнитометра на текущей жидкости. Данные магнитометры потенциально обладают высокой точностью (индукция магнитного поля определяется по частоте ядерного резонанса), не нуждаются в градуировке в процессе эксплуатации и т.д. Но при измерении ими слабых магнитных полей внутри ферромагнитных экранов возникает ряд особенностей, связанных с движением вектора ядерной намагниченности в катушке нутации. Для проведения исследований магнитных полей с индукцией от 10 до 1000 нТл была разработана экспериментальная установка ядерно – резонансного магнитометра на текущей жидкости, структурная схема которой представлена на рис. 5.7.

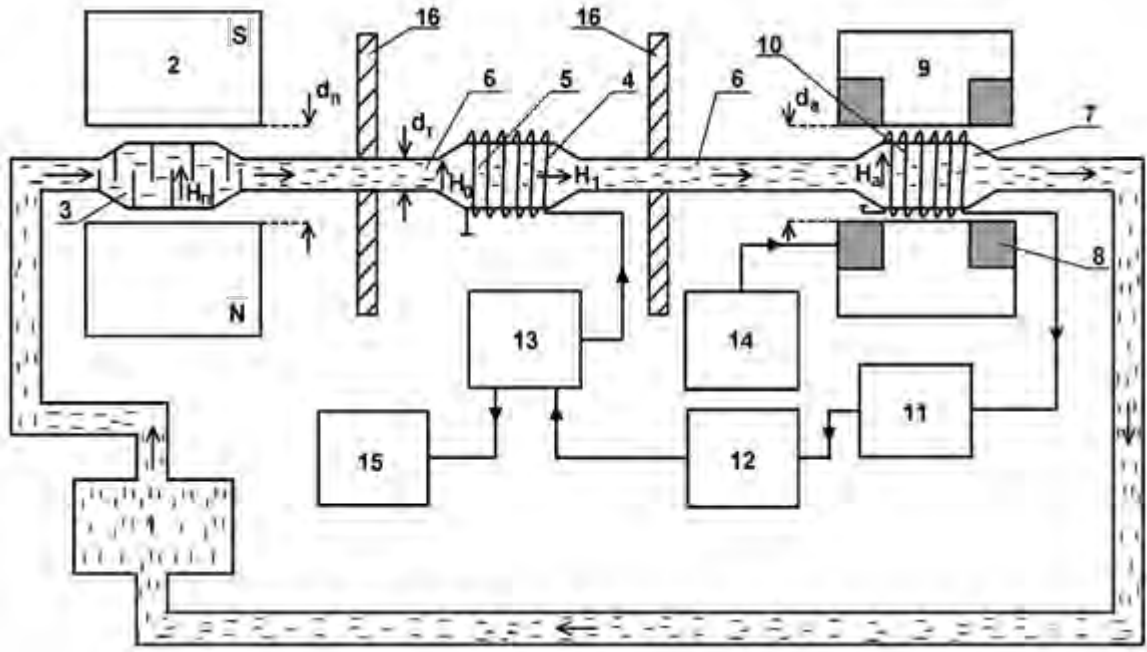
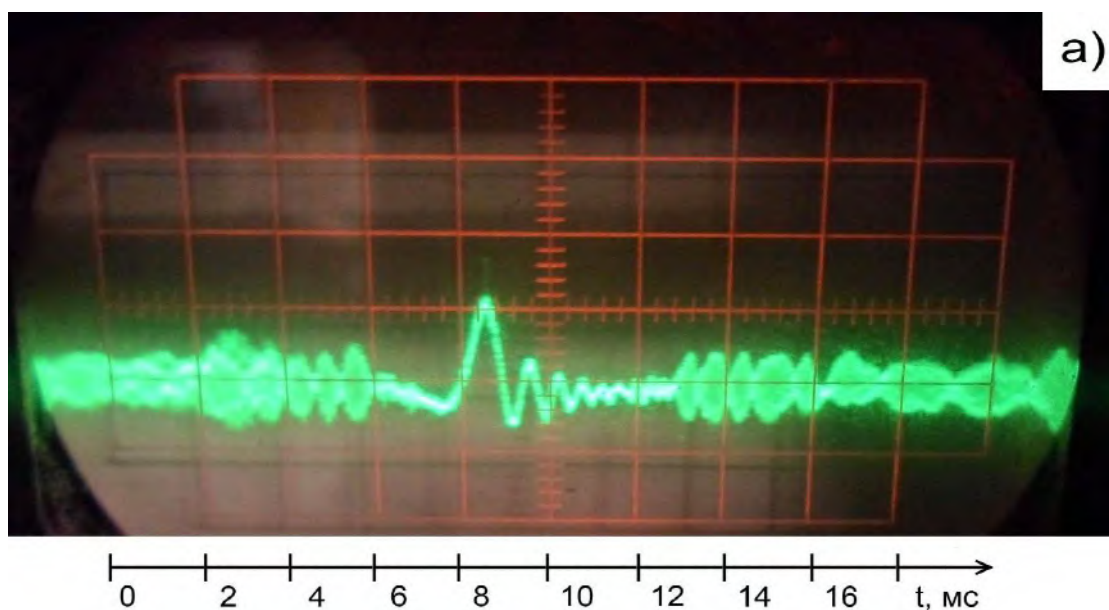


Рис. 5.7 Структурная схема ядерно – резонансного магнитометра: 1 – помпа; 2 – магнит – поляризатор; 3 – сосуд - поляризатор; 4 – катушка нутации; 5 – объем катушки нутации; 6 – соединительный участок трубопровода; 7 – сосуд – анализатор; 8 – катушка модуляции; 9 – магнит – анализатор; 10 – катушка регистрации; 11 – устройство регистрации сигнала ЯМР; 12 – осциллограф; 13, 14 – радиочастотные генераторы, 15 - частотомер; 16 – магнитные экраны.

Текущая жидкость от помпы 1 по трубопроводу поступает в сосуд – поляризатор 3, расположенный в магнитной системе 2, которое создает магнитное поле в зазоре между полюсными наконечниками $d_{\text{п}} = 15$ мм с индукцией $B_{\text{п}} = 0.67$ Тл. В этом сосуде жидкость намагничивается до значения $M_{\text{п}} = \chi_0 H_{\text{п}}$ (χ_0 – статическая ядерная магнитная восприимчивость). Магнитные экраны 16 ослабляют рассеянное магнитные поля поляризатора 3 и анализатора 9, так чтобы они не влияли на измеряемое магнитное поле в месте размещения ферромагнитного экрана. Далее из сосуда – поляризатора текущая жидкость по соединительному участку трубопровода с внутренним диаметром $d_{\text{Т}} = 1.5$ мм поступает в катушку нутации 4. В ней под действием радиополя H_1 происходит изменение ориентации вектора намагниченности ядерных моментов $M_{\text{п}}$ относительно направления постоянного магнитного

поля H_n , а именно, достигается инверсия намагниченности [4, 9, 19]. Это изменение ориентации вектора M_n после прохождения жидкостью соединительного участка трубопровода б фиксируется катушкой регистрации сигнала ЯМР 10 с использованием модуляционной методики [4, 9, 19, 77, 114 – 123, 134]. Катушка регистрации 10 располагается в поле магнита – анализатора 9 с $B_a = 0.132$ Тл, неоднородностью $0.8 \cdot 10^{-3}$ см $^{-1}$, $d_a = 10$ мм. Частота модуляции поля магнита – анализатора $f_m = 5$ Гц, амплитуда модулирующего поля значительно больше ширины линии магнитного резонанса.

Для регистрации сигнала ЯМР используют генератор слабых колебаний (автодин) [105, 107, 121, 134, 237, 278]. Автодин размещен в устройстве регистрации 11 и настроен на регистрацию амплитудной модуляции собственных генерируемых высокочастотных колебаний в катушке регистрации с намагниченной текущей жидкостью. В этом случае амплитуда регистрируемого сигнала пропорциональна продольной компоненте намагниченности текущей жидкости. На рис. 5.8 в качестве примера представлены зарегистрированные сигналы ЯМР в слабом магнитном поле. Частота модуляции $f_{\text{мод}} = 5$ Гц.



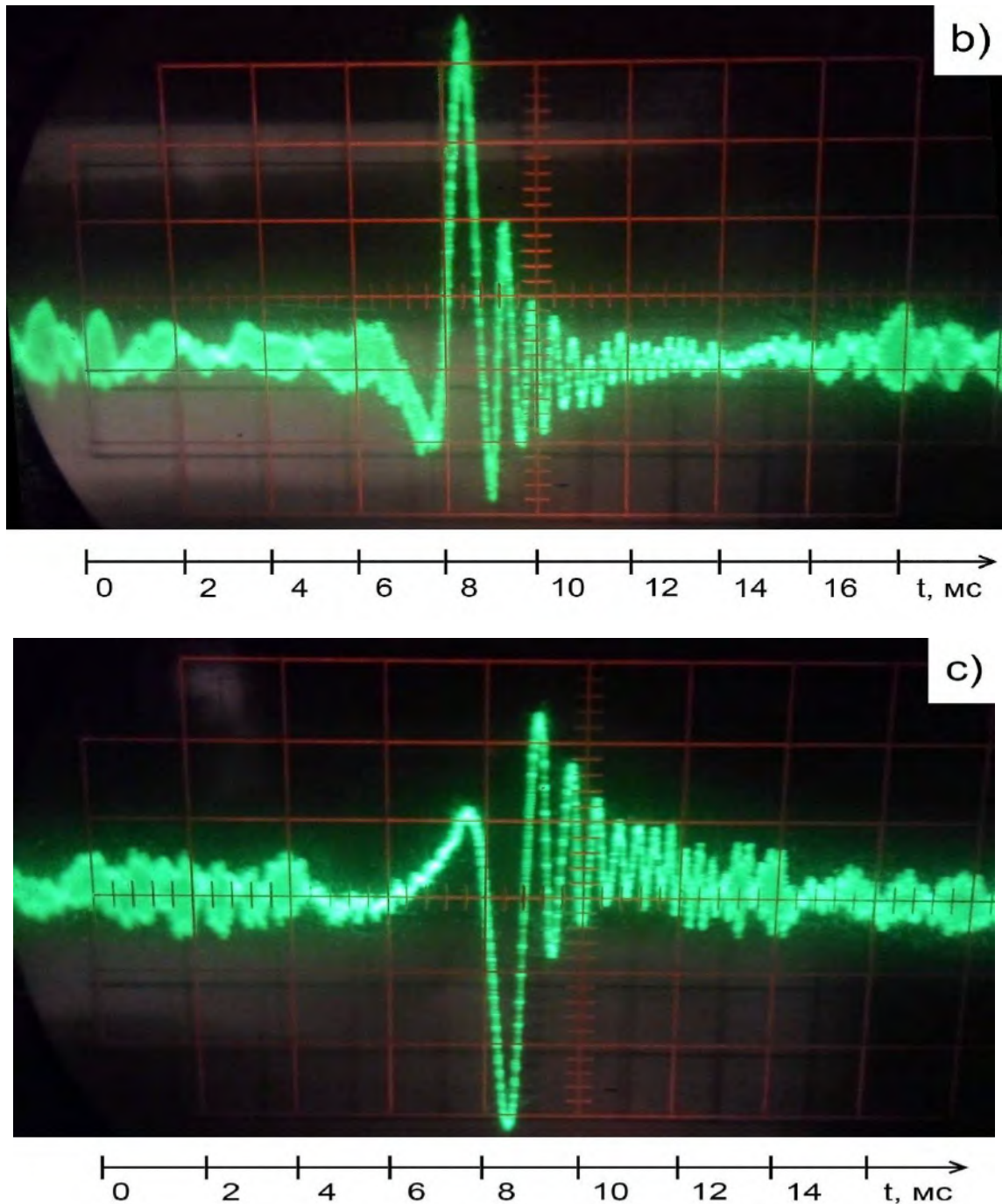


Рис. 5.8 Форма сигнала ЯМР в детекторе анализирующего устройства: а) - без схемы накопления; б) - с использованием схемы накопления; в) – с инверсией намагниченности и схемой накопления на частоте генератора $13 f_H = 2.114$ Гц.

С выхода автодина сигнал ЯМР поступает в цифровой блок обработки сигнала. При исходном отношении сигнал/шум 1.3, в этом блоке происходит 100-кратное накопление сигнала ЯМР [135, 137, 140, 141, 278]. Период

регистрируемого сигнала ЯМР при $f_{\text{мод}} = 5$ Гц составляет 0.2 с, тогда время накопления $t_{\text{сум}}$ составит 20 с, при $f_{\text{мод}} = 50$ Гц - $t_{\text{сум}} = 2$ с.

Амплитуда регистрируемого сигнала ЯМР зависит от угла поворота θ вектора намагниченности в меридиональной плоскости, задаваемого импульсом радиочастотного поля в катушке нутации. Этот угол сохраняется на всем пути протекания жидкости до регистрирующего устройства, так как выполняется условие адиабатической теоремы. По мере движения жидкости от катушки нутации до анализатора изменяется величина модуля вектора намагниченности за счет того, что релаксационные процессы в неоднородных магнитных полях между катушкой нутации и анализатором приводят к исчезновению поперечной компоненты, но, практически, не влияют на величину продольной компоненты. На рис. 5.9 в качестве примера представлены экспериментальные формы линии нутации при исследовании слабого магнитного поля в лаборатории университета.

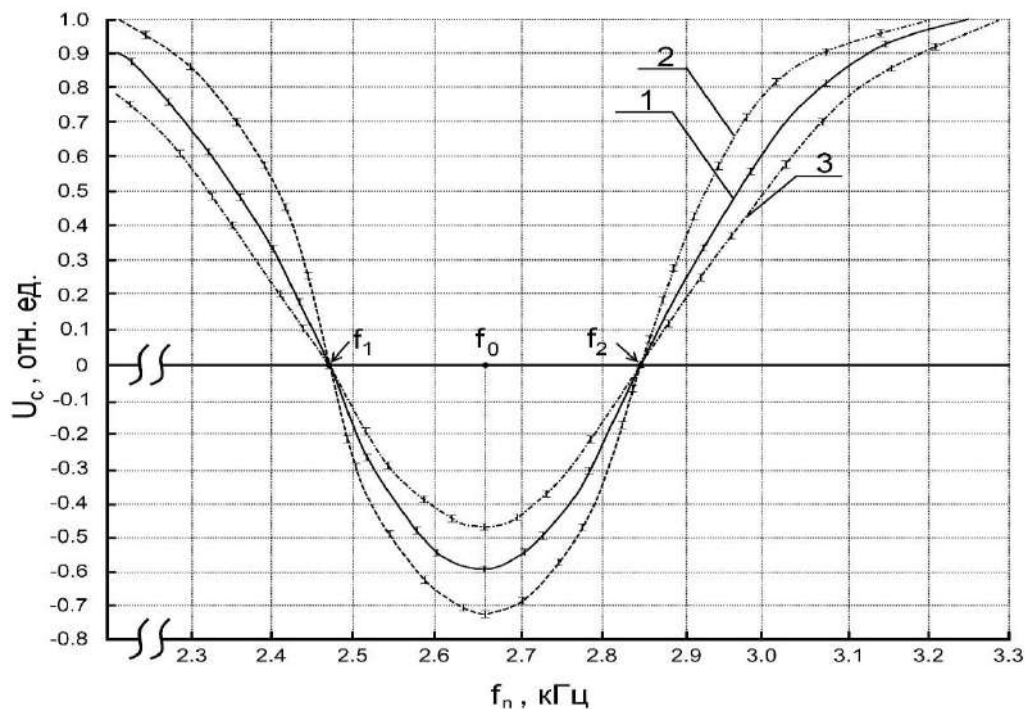


Рис. 5.9 Форма линии нутации регистрируемого сигнала ЯМР при различных температурах T жидкой среды. Расход жидкости $q = 1.84$ мл/с. Объем катушки нутации $V_n = 0.095$ мл. Поле $H_1 = 14.58$ А/м. Графикам 1, 2, 3 соответствует температура T в $^{\circ}\text{C}$: 14.2; 18.1; 36.2.

В случае, когда значение частоты f_n генератора 13, подключенного к катушке нутации совпадает с частотой прецессии магнитного момента $f_0 = \gamma H_0$, а амплитуда подаваемого синусоидального колебания от генератора 13 на катушку нутации выбрана так, чтобы выполнялось условие π - импульса [2, 4, 12 - 14], амплитуда регистрируемого инвертируемого сигнала ЯМР будет максимальной [19, 105 – 107, 134].

В результате проведенных исследований движения вектора намагниченности в слабом магнитном поле мною были определены, кроме ранее установленного (5.7), следующие условия. Внутри ферромагнитного экрана (в слабом магнитном поле с различной степенью однородности) ширина сигнала нутации будет определяться естественной шириной линии $\Delta f_{\text{ямр}}$, которая связана с временем поперечной релаксации T_2 текущей жидкости следующим соотношением:

$$T_2 = 2 / \Delta f_{\text{ямр}} \quad (5.9)$$

В соответствии с используемыми ранее методиками для квантовых магнетометров [82 - 90], используя соотношение (5.9) можно определять параметры жидкой среды, которые необходимы, чтобы ядерно – резонансный магнетометр на текущей жидкости измерял нижний предел поля $H_{\text{min}} \cong \Delta f_{\text{ямр}} / \gamma$. Например, если ядерно – резонансным магнетометром необходимо измерять поля с В порядка 50 нТл, то используя (5.9) можно установить, что рабочая жидкость должна обладать временем поперечной релаксации $T_2 > 1$ с. Поэтому под определенные условия эксплуатации ядерно – резонансных магнетометров на текущей жидкости, которые известны заранее, используя полученные соотношения (5.4), (5.8) и (5.9). необходимо изготавливать или подбирать существующие жидкие среды. Для примера в приложении 2 представлены таблицы 2.1 - 4, в которых приведены результаты экспериментальных измерений констант релаксации и вязкости жидких сред от температуры. Некоторые из этих сред были мною использованы в качестве

рабочей жидкости в ядерно – резонансном магнитометре. Наиболее опасный из них – это гептан, представленный в одной таблиц, который так же используется в протонных магнитометрах.

На основании проведенных мною исследований установлено, что для измерения полей с $B > 10$ нТл наиболее целесообразно использовать модифицированный раствор и чистую воду. А возникающее быстрое затухание сигнала ЯМР можно компенсировать использованием схемы накопления.

Проведенные экспериментальные исследования также позволили установить требования, которые должны предъявляться к измерительному зонду ядерно – резонансного магнитометра на текущей жидкости в зависимости от условий эксплуатации прибора, чтобы получать максимальное значение инвертируемого сигнала ЯМР при управлении движением вектора ядерной намагниченности в катушке нутации. На рис. 5.10 представлен в качестве примера один из изготовленных мною измерительных зондов для ядерно – резонансного магнитометра на текущей жидкости.

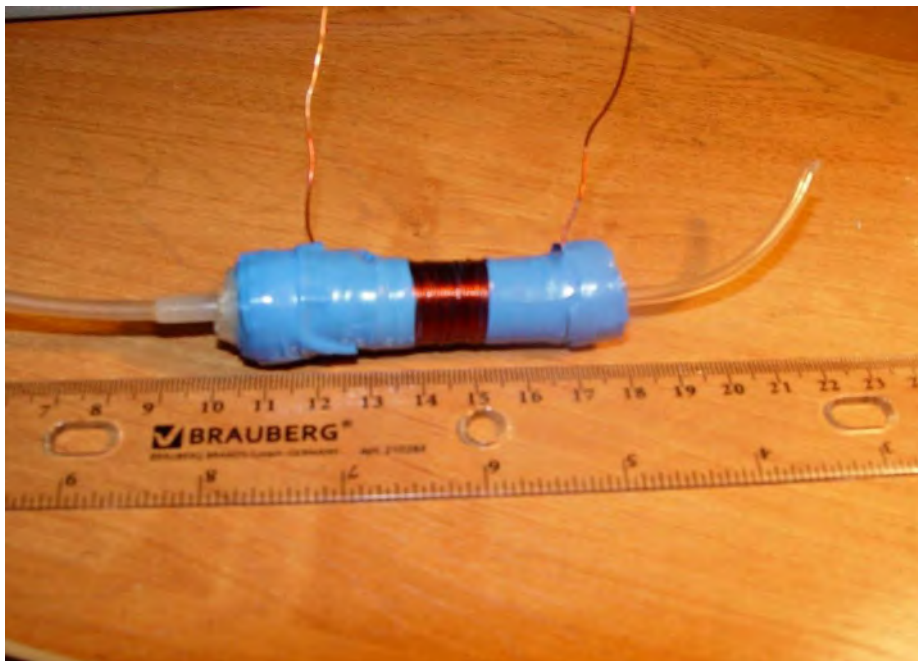


Рис. 5.10 Внешний вид измерительного зонда с участками соединительных трубопроводов.

Данный зонд предназначен для измерения слабых магнитных полей внутри ферромагнитных экранов. Внутренний диаметр трубопровода в зоне размещения катушки в данном зонде был увеличен до 18 мм. Объем катушки нутации $V_n = 12.72$ мл. Сопротивление катушки нутации $R_n = 1.38$ Ом, индуктивность $L_n = 237$ мкГн. Под параметры измерительного зонда и соединительных участков трубопровода был изготовлен сосуд – поляризатор 3 (рис. 5.7) с $V_n = 42$ мл.

В качестве примеров на рис. 2.14 и 5.8 представлены регистрируемые сигналы ЯМР полученные с использованием данного измерительного зонда при размещении его внутри ферромагнитных экранов в нашей лаборатории (с коэффициентом экранирования более 10^4 – рис. 2.8 и более 10^3 – рис. 5.8). В качестве рабочей жидкости использовалась чистая вода с $T_1 = 3.62$ с при $T = 19.7$ °С. По резонансным частотам линии нутации были измерены поля внутри экранов. В первом случае индукция составила величину $B_0 = 11.47 \pm 0.07$ нТл, во втором - $B_0 = 50.33 \pm 0.15$ нТл.

Выводы.

Полученные результаты показывают, что предложенные методы управления движением вектора ядерной намагниченности, реализованные в разработанном лабораторном макете ядерно - резонансного магнитометра позволяют проводить измерения слабых магнитных полей, например, внутри ферромагнитного экрана. Сравнение полученных значений индукции магнитного поля ядерно – резонансным магнитометром на текущей жидкости со значениями индукции измеренными магнетометрами более высокого класса, согласно методике, предложенной академиком РАН Е.Б. Александровым [15, 88, 89, 90], показали совпадение результатов в пределах погрешностей измерения. Погрешность измерения B_0 не превышает 0.65 %. Но для более эффективного применения ядерно – резонансных магнитометров (без использования схемы накопления) необходимо изготовить жидкую среду

с $T_1 > 9$ с, $T_2 > 4$ с и вязкостью $\eta < 2.0 \cdot 10^{-3}$ Па*с. в диапазоне T от 15 до 35 °С. А также увеличить значение B_n магнита – поляризатора до 2 Тл.

5.3 Особенности управления движением вектора ядерной намагниченности в текущей жидкости в сильных неоднородных магнитных полях.

В последние десятилетия ЯМР магнитометры с текущей жидкостью получили широкое применение для контроля параметров сильного неоднородного поля с индукцией более 1 Тл и неоднородностью 0.1 см^{-1} в ускорителях частиц, в спектрометрах высокого разрешения, в которых для создания магнитного поля применяется система, состоящая из магнитных квадрантов нуждающихся в центровке [120], а также в близи мощной компактной электростанции и специальных трансформаторов – преобразователей военного назначения на судах с атомной энергетической установкой [114, 116, 123, 295, 315, 316]. Стоит отметить, что контроль параметров магнитного поля в отмеченных случаях приходится проводить в условиях сильных электромагнитных помех, так и помех другого рода. Кроме того, в некоторых местах ускорителя и военного корабля контроль магнитного поля осуществляется в зонах с повышенным радиационным воздействием [116, 123]. Все это исключает применение для измерений в таких условиях оптических датчиков [312, 314, 316], а также других типов магнетометров.

В настоящее время в силу своих конструкционных особенностей ядерно-резонансные магнитометры оказались единственными приборами, которыми можно в таких условиях проводить измерения параметров магнитного поля с погрешностью не выше 1 %. Так как датчик (катушка нутации), в котором происходит определение параметров магнитного поля, может быть размещен на расстоянии 100 м и более от места расположения остальной части магнетометра [4, 19, 105, 110, 119 - 128]. Информацию о параметрах

магнитного поля от катушки нутации в систему регистрации переносит быстро протекающая намагниченная жидкость. Регистрация сигнала ЯМР от намагниченной жидкости осуществляется бесконтактным способом [4, 9, 19, 105 – 110, 307]. Это обеспечивает развязку между катушкой нутации и остальной частью прибора, которая размещена в зоне, где влияние помех незначительно и нет радиационного воздействия.

При разработке новых или модернизации действующих ядерно - резонансных магнетометров необходимо выбрать оптимальные параметры катушки нутации (в первую очередь геометрические размеры в соответствии со способом её размещения на трубопроводе), а также - параметры электронных схем, позволяющие создаваемым в ней полем H_1 управлять движением вектора ядерной намагниченности текущей жидкости. Как показали проведенные мною исследования геометрические размеры катушки нутации, особенно в условиях сильных неоднородных магнитных полей, оказывают существенное влияние на погрешность измерений [105, 118, 119, 120, 123].

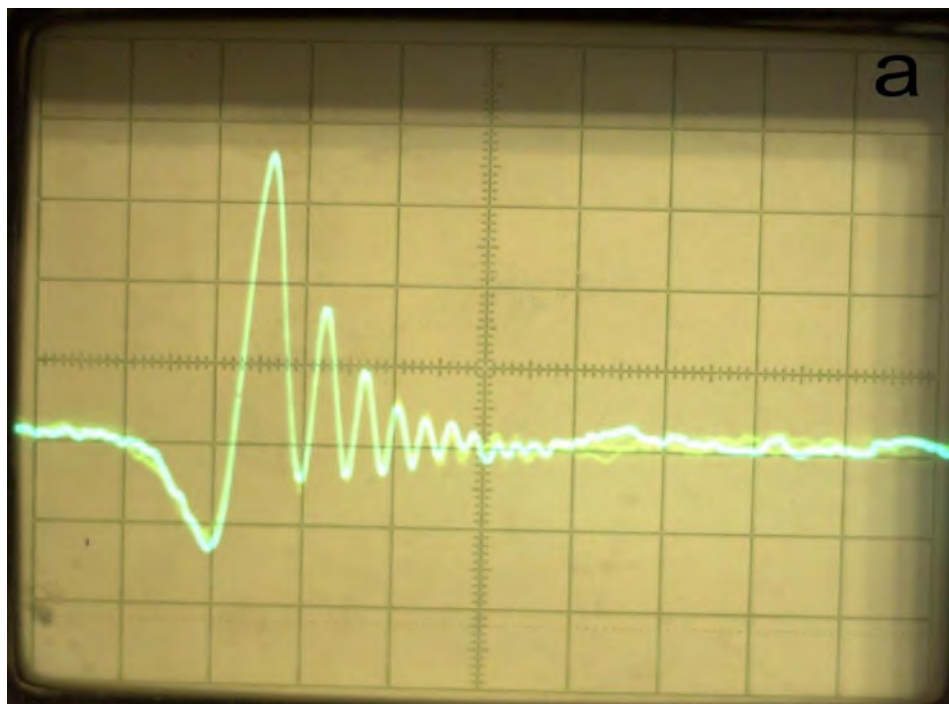
Используемая в настоящее время теория, как будет показано ниже, в случае размещения катушки нутации в сильном неоднородном магнитном поле не отображает физические процессы явления нутации, наблюдаемые в эксперименте при управлении движением вектора ядерной намагниченности в текущей жидкости. Это не позволяет произвести достоверную оценку величины поля H_1 , которая необходима для расчета оптимальных параметров катушки нутации, обеспечивающих проведение измерений в сильном неоднородном магнитном поле с погрешностью не выше 1.0 %.

Поэтому возникла необходимость в проведении исследований нутационной кинетики в сильном неоднородном магнитном поле. На основании анализа полученных результатов в уравнениях движения вектора намагниченности текущей жидкости в катушке нутации учесть влияние неоднородности магнитного поля, так чтобы аналитическим методом

получить форму линии нутации в условиях сильного неоднородного магнитного поля и оценить значение поля H_1 соответствующее максимальной амплитуде регистрируемого сигнала ЯМР с инверсией намагниченности.

Для проведения исследований нутационной кинетики в сильном неоднородном магнитном поле была использована экспериментальная установка, структурная схема которой представлена на рис. 5.1. В параграфе 5.1 подробно рассмотрена работа данной экспериментальной установки и приведены её характеристики.

На рис. 5.11 в качестве примера представлен зарегистрированный сигнал ЯМР от специализированного водного раствора при температуре $T = 18.1$ °С с временами релаксации $T_1 = 1.52$ с, $T_2^* = 1.86$ мс. Катушка нутации с длиной $L_n = 3$ мм и диаметром $d_n = 5$ мм размещена в поле электромагнита с индукцией $B_0 = 1.118$ Тл и неоднородностью 0.0616 см⁻¹. Расход жидкости $q = 1.84$ мл/с (выбран оптимальным) установлен по максимальному отношению сигнал/шум регистрируемого сигнала ЯМР для данной конструкции экспериментальной установки с учетом объемов поляризатора и соединительных трубопроводов [19, 49, 91 - 96, 105, 106, 134, 307, 313].



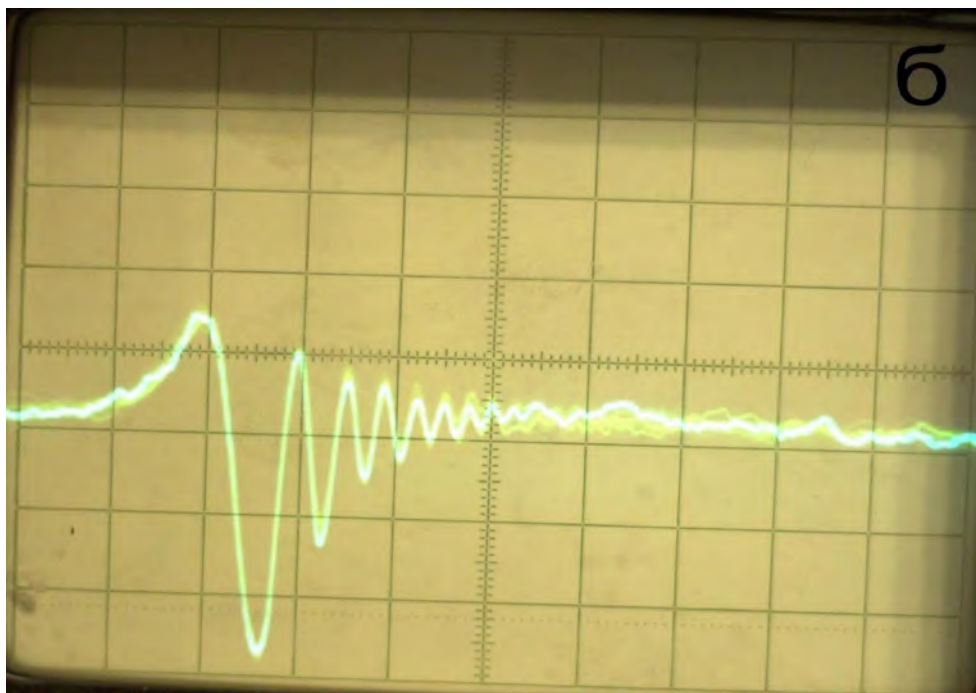


Рис. 5.11 Регистрируемые сигналы ЯМР в сильном неоднородном магнитном поле: а) – соответствует отсутствию радиочастотного поля H_1 , б) – условию инверсии намагниченности.

Рис. 5.11.а соответствует отсутствию радиочастотного поля H_1 в катушке нутации. Рис. 5.11.б соответствует условию инверсии намагниченности $\varphi_n = 180^\circ$, а значение H_1 - максимальному отношению сигнал/шум, регистрируемого сигнала ЯМР с инверсией намагниченности.

На рис. 5.12 в качестве примера представлены экспериментальные линии нутации для различных температур специализированного водного раствора. Величина индукции и неоднородность магнитного поля в зоне размещения катушки нутации в электромагните не изменялась. Катушка нутации размещена на каркасе, контакт трубопровода с полюсами электромагнита исключен.

На рис. 5.13 в качестве примера представлены экспериментальные линии нутации для различных жидких сред при одной и той же температуре. Оптимальный расход жидкой среды $q_{\text{опт}}$, при котором проводились измерения линии нутации выбирался по максимальному отношению сигнал/шум регистрируемого сигнала ЯМР.

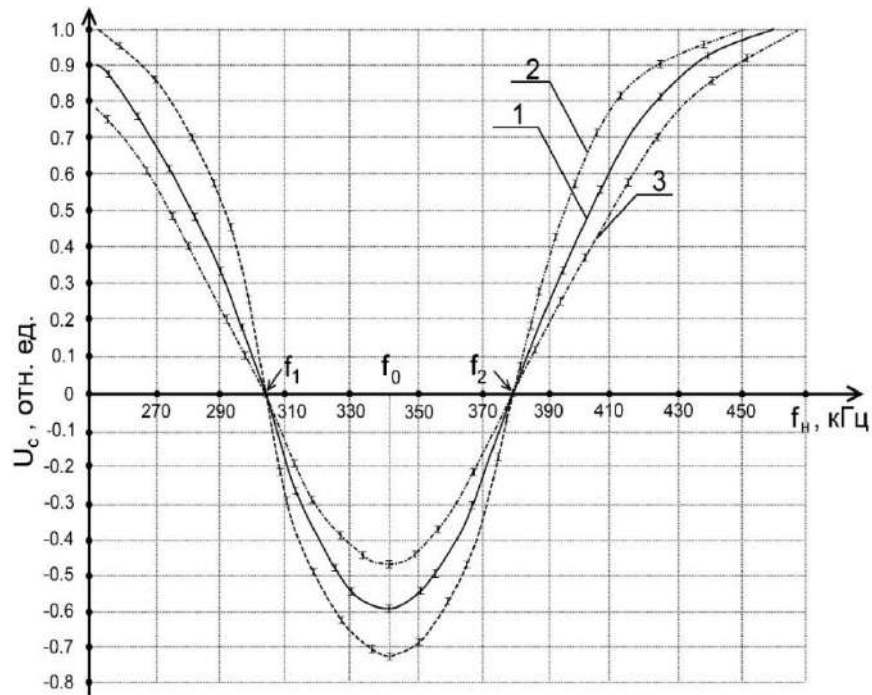


Рис. 5.12 Форма линии нутации регистрируемого сигнала ЯМР от специализированного водного раствора при различных её температурах. Графикам 1, 2, 3 соответствует температура T в $^{\circ}\text{C}$: 12.3; 18.4; 37.2.

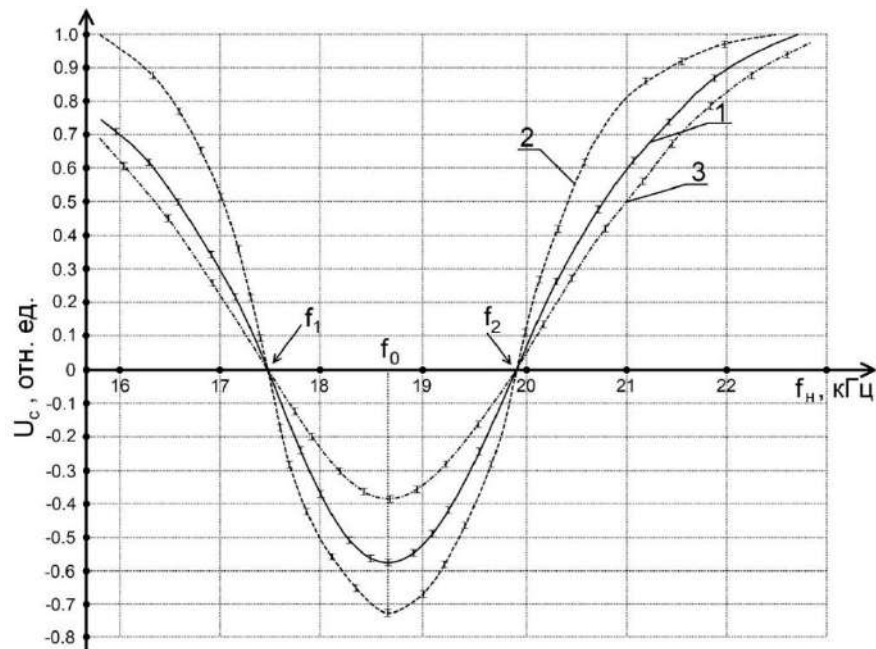


Рис. 5.13 Форма линии нутации регистрируемого сигнала ЯМР от жидких сред при $T = 18.6^{\circ}\text{C}$. Графикам 1, 2, 3 соответствует среда: дистиллированная вода, водопроводная вода, водопроводная вода с хлоридом железа – 3.

По ширине линии нутации $\Delta f_n = f_2 - f_1$ была измерена неоднородность магнитного поля в зоне размещения катушки нутации в электромагните, которая составила величину $0.0616 \pm 0.0003 \text{ см}^{-1}$. Данный результат совпадает (в пределах погрешности измерений) с измеренными неоднородностями ($0.0621 \pm 0.0006 \text{ см}^{-1}$) измерителем магнитной индукции «Ш1-1» и ($0.0620 \pm 0.0006 \text{ см}^{-1}$) - Measure ac & dc magnetic field DX – 160.

Для теоретического описания формы линии нутации (поведение продольных и поперечных компонент вектора намагниченности текущей жидкости в катушке нутации) ранее использовались уравнения Блоха [9, 19, 47, 77, 92 – 95, 134]:

$$\begin{aligned} dM_x/dt + M_x / T_2 + \Delta\omega M_y &= 0 \\ dM_y/dt + M_y / T_2 - \Delta\omega M_x + \gamma H_1 M_z &= 0 \\ dM_z/dt + M_z / T_1 - \chi_0 H_0 / T_1 - \gamma H_1 M_y &= 0 \end{aligned} \quad (5.10)$$

где $\Delta\omega = (\omega_0 - \omega_n)$ – расстройка частоты генератора, подключенного к катушке нутации ω_n от частоты прецессии намагниченности в поле H_0 ($\omega_0 = \gamma H_0$), в котором располагается катушка нутации, χ_0 – статическая ядерная магнитная восприимчивость, T_1 и T_2 – времена продольной и поперечной релаксации жидкой среды, t – время.

Максимальная амплитуда регистрируемого сигнала ЯМР с инверсией намагниченности соответствует повороту вектора M_n на 180° на частоте нутации f_n радиочастотного генератора подключенного к катушке нутации только в случае её совпадения с f_0 , на которой магнитный момент осуществляет движение по сфере Блоха, прецессируя с частотой $f_0 = \gamma H_0 / 2\pi$ (γ - гиромагнитное отношение ядер) вокруг вектора поля H_0 . В этом случае f_n связана с магнитным полем H_0 , в котором находится катушка нутации, следующим образом [19, 77, 105, 106, 92 – 95, 134, 307]:

$$f_n = \gamma \cdot H_0 / 2\pi \quad (5.11)$$

На этом принципе основаны измерения индукции магнитного поля ядерно – резонансными магнитометрами на текущей жидкости.

Амплитуда регистрируемого сигнала ЯМР в случае инверсии намагниченности также зависит от величины радиополя H_1 в объеме катушки нутации. Значения H_1 , соответствующие максимальной амплитуде регистрируемого сигнала ЯМР с инверсией намагниченности получается решением уравнения (5.10) относительно компонент M_x , M_y и M_z . В получаемом выражение для M_z приравниваем $\Delta\omega = 0$ и находят максимум по величине намагниченности, который соответствует:

$$\gamma H_1 t_n = \pi + 2\pi n, \quad (5.12)$$

где n – принимает целые значения, включая 0.

Далее при теоретических рассмотрениях намагниченности многие авторы берут $n = 0$, а остальные значения n не используют. В этом случае радиополе оценивается по формуле $H_1 = \pi / (\gamma t_n)$, которое соответствует воздействию π -импульса, где время t_n протекания жидкости по катушке нутации определяются как $t_n = V_n / q$ (V_n – объем, занимаемый сегментом текущей жидкой среды в катушке нутации, q — расход жидкости). Используя полученное соотношения для H_1 , и зная диапазон изменения q , производят расчет параметров катушки нутации и соответствующих электронных узлов.

Если подставить в (5.12) экспериментальные значения V_n и q , то получается $H_1 = 18.31$ А/м. С экспериментом в соответствии с [77, 105, 106, 134, 110, 118, 129 – 132, 134] надо сравнивать расчетное значение $2H_1$. Данное значение значительно отличается от экспериментально полученного при неоднородности поля 10^{-3} см⁻¹, представленного в таблице 5.2 (Приложение 5). Но в предлагаемой формуле (5.12) для расчета H_1 есть одно не соответствие с

экспериментом, приводящее к некорректному сравнению данных величин. В (5.12) не учитывается диаметр катушки нутации d_n , который может быть в несколько раз больше d_T , используемого для определения V_n .

Создаваемое катушкой нутации радиочастотное поле H_1 оказывает воздействие на текущую жидкость также и за пределами катушки нутации по длине трубопровода на расстоянии до диаметра её намотки d_n от каждого края [9, 77]. Данное расстояние зависит от соотношения между L_n и d_n , а также от коэффициента заполнения η жидкой средой катушки нутации [9, 77]. В таблице 5.2 (приложение 5) представлен результат расчета H_1^{3p} с учетом зоны действия поля H_1 за пределами катушки нутации (в этом случае при вычислении V_n используется длина $L_n + 2d_n$). Расхождение с экспериментом при неоднородности 10^{-3} см^{-1} при такой зоне действия поля H_1 составляет менее 10 %.

Но проведенные мною эксперименты показали, что расстояние действия поля H_1 на намагниченную текущую жидкость за пределами катушки нутации определяется не только её параметрами (L_n и d_n) и η , но и величиной неоднородности магнитного поля ΔH_0 в зоне размещения катушки нутации. Например, если в катушке нутации $H_1 \leq \Delta H_0/100$ определенной на длине равной $d_n/10$, то действием поля H_1 на намагниченную текущую жидкость за пределами катушки нутации можно пренебречь.

В таблице 5.2 (приложение 5) представлены результаты расчета H_1^{3p} , в которых при увеличении неоднородности магнитного поля в зоне размещения катушки нутации учитывалось также соотношения между H_1 и ΔH_0 . Расхождение H_1^{3p} с экспериментом при неоднородности $10^{-4} - 10^{-3} \text{ см}^{-1}$ составляет менее 10 %. При увеличении величины ΔH_0 в зоне размещения катушки нутации несоответствие теории и эксперимента возрастает. Учесть при расчете H_1 по формуле (5.12) величину ΔH_0 при больших значениях H_0 и степени неоднородности достаточно сложно, так как при выводе уравнений

(5.10) считалось, что магнитное поле однородно по всей длине катушки нутации [9, 19, 47, 77, 92 – 95, 134].

Но подобное расхождение результатов теории и эксперимента при неоднородностях поля H_0 порядка 10^{-4} - 10^{-2} см⁻¹ устраивает разработчиков ЯМР расходомеров и спектрометров, так как эти приборы предназначены для измерения расхода жидкости q , который изменяется минимум на два порядка. Кроме того, катушка нутации в этих приборах размещается в специализированном магните с $B_0 \approx 30$ мТ- значение ΔH_0 небольшое даже при неоднородности 10^{-2} см⁻¹. Верхний предел измеряемого расхода в данных приборах минимум в 10 раз больше значения оптимального, на котором производится расчет H_1 . Данный факт обязательно учитывается при проектировании катушки нутации. Поэтому её длину L_n стараются сделать максимальной с учетом Δf_n и отношения S/N , регистрируемого сигнала ЯМР с инверсией намагниченности. А рассчитанное значение поля H_1 по (5.12), учитывают при проектировании катушки нутации в последнюю очередь. Потому что, опыт эксплуатации этих приборов показывает, что необходимое значение H_1 для получения максимального отношения S/N , регистрируемого сигнала ЯМР с инверсией намагниченности всегда можно реализовать при максимальной длине L_n .

При измерении магнитных полей ядерно - резонансным магнитометром катушка нутации размещается в сильном неоднородном магнитном поле с индукцией более 1 Тл. Величина градиента магнитного поля в зоне размещения катушки нутации минимум на три порядка выше, чем при размещении её в расходомерах и спектрометрах. Расход жидкости q выставляется оптимальным и поддерживается с высокой стабильностью при эксплуатации магнетометра [4, 19, 77, 105, 106, 119 – 129, 307, 313]. В таких условиях эксплуатации магнетометра даже не значительное изменение размеров катушки нутации приведет к очень большому по сравнению со спектрометрами изменению величин Δf_n и SNR, которые определяет

погрешность измерения [4, 19, 77, 105, 106, 119 – 129, 307, 313]. Поэтому в данной ситуации очень важно знать, какое минимальное значение H_1 необходимо обеспечить в катушке нутации, чтобы получить максимальный S/N с инверсией намагниченности. И уменьшить под это значение H_1 геометрические размеры катушки нутации, так чтобы Δf_n было минимальной.

На рис. 5.14 в качестве примера представлены экспериментальные линии нутации водопроводной воды при $T = 18.1$ °C при расходе $q = 1.84$ мл/с для различных значений неоднородности ΔH_0 магнитного поля в зоне размещения катушки нутации, значение H_1 соответствует максимальной амплитуде регистрируемого сигнала ЯМР с инверсией намагниченности.

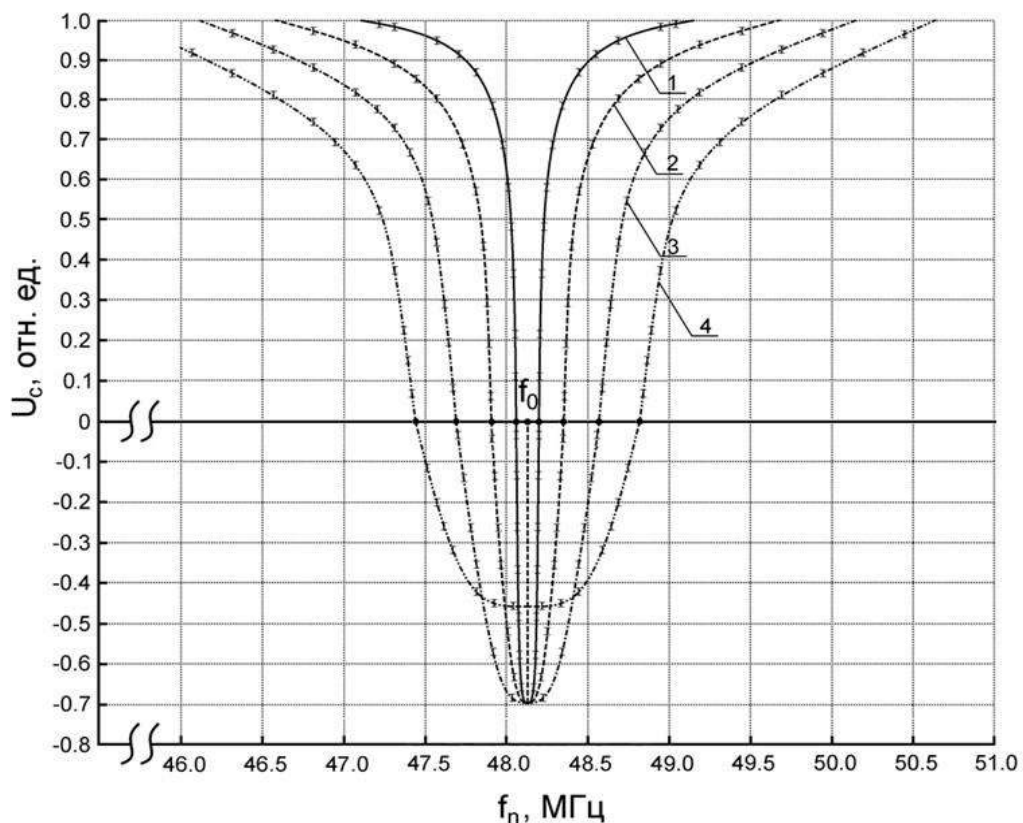


Рис. 5.14 Форма линии нутации регистрируемого сигнала ЯМР от водопроводной воды.

Напряженность поля $H_0 = 899670.86$ А/м. Графикам 1, 2, 3, 4 соответствует напряженность поля H_1 в А/м и неоднородность магнитного поля в зоне размещения катушки нутации в см^{-1} : 10.17, 0.01; 11.68, 0.0296; 14.58, 0.0616; 19.27, 0.0945.

Величина магнитного поля H_0 регулировкой тока в обмотках электромагнита поддерживается постоянной в зоне размещения катушки нутации. Контроль H_0 осуществляется по частоте f_n .

На основе полученных экспериментальных данных установлено, что амплитуда, регистрируемого сигнала ЯМР с инверсией намагниченности уменьшается с увеличением ΔH_0 , компенсировать данное уменьшение до какого – то момента можно увеличением H_1 (пока позволяют параметры катушки нутации рис. 5.14 (график 4)).

Кроме того, увеличение ΔH_0 уширяет линию нутации – Δf_n возрастает. Также установлено, что для определенного диапазона изменения неоднородности магнитного поля существуют оптимальные значения параметров катушки нутации (длина, диаметр, число витков и т.д.), позволяющие, изменяя H_1 , получать максимальное значение крутизны склона линии нутации (max отношение S/N), которое обеспечивает проведение измерений с погрешностью не выше 1 %.

Но оценить оптимальную величину H_1 с учетом влияния неоднородности магнитного поля ΔH_0 , используя уравнения (5.10), как было показано выше невозможно. Представленные в таблице 5.2 (приложение 5) данные это хорошо показывают. Также еще возникает вопрос как оценить соотношение между H_1 и ΔH_0 , чтобы корректно использовать (5.12), если поле H_1 еще надо рассчитать, используя это соотношение.

Поэтому, чтобы описать в уравнениях (5.10), наблюдаемое на практике влияние ΔH_0 на амплитуду и ширину линии нутации некоторые авторы [47, 49, 77, 92, 95, 133] предлагают учесть ΔH_0 в этих уравнениях, используя стандартную формулу для определения T_2 в регистрирующем устройстве по сигналу ЯМР [1 – 6, 8 - 14]:

$$\frac{1}{T_2^*} = \frac{1}{T_2} + \gamma \frac{\Delta H_0}{\pi}, \quad (5.13)$$

где T_2^* — эффективное время поперечной релаксации, которое вычисляется по спаду сигнала свободной индукции.

В таблице 5.2 (приложение 5) представлены результаты расчета оптимальных значений поля H_1^{4p} с помощью уравнений (5.10), в которых неоднородность магнитного поля учитывается с помощью (5.13). Сравнение их с экспериментальными результатами показывает, что незначительное расхождение с экспериментальными результатами наблюдается только при небольших значениях неоднородности 10^{-3} см^{-1} и напряженности магнитного поля H_0 . В этих же случаях можно для оценки H_1 использовать (5.12), что ранее было рассмотрено в данной главе. При увеличении ΔH_0 расхождение увеличивается до 2 раз и более. В некоторых клетках таблицы 5.2 (приложение 5) отсутствуют значения поля H_1^{4p} , это связано с тем, что ни при каких H_1 для данных значений поля H_0 и его неоднородности построить линию нутации, решая уравнения (5.10) с использованием (5.13), невозможно.

Если при расчете линии нутации с помощью уравнений (5.10) с учетом в них неоднородности через (5.13), использовать значения магнитных полей и неоднородностей магнитной системы ускорителя для измерения, которых успешно применяется ядерно - резонансный магнитометр на текущей жидкости, а также времена релаксаций специальных растворов, которые используются в магнетометре ($T_1 \geq 5 \text{ с}$, $T_2 \geq 0.1 \text{ с}$), то можно еще раз убедиться по полученным результатам, что данная теория не подтверждается экспериментом.

Чтобы исключить любые сомнения о необходимости учета неоднородности магнитного поля в уравнениях движения вектора намагниченности в катушке нутации через T_2 , покажем, что поперечная компонента вектора намагниченности жидкости вышедшей из катушки нутации не участвует в формировании линии нутации по регистрируемому сигналу ЯМР в анализаторе. В разработанных ядерно - резонансных

магнетометрах время протекания жидкости t_f от катушки нутации 9 (рис. 5.1), в которой в результате воздействия радиочастотного поля образуется поперечная компонента вектора намагниченности, до катушки регистрации 14 составляет более чем $10 \cdot T_2$, так как катушка нутации размещается на значительном расстоянии от регистрирующих магнитных систем в силу специфики применения магнетометров. Компоненты вектора намагниченности затухают по экспоненциальному закону. При таких t_f поперечная компонента уменьшается минимум в 1000 раз. Остальная часть поперечной компоненты намагниченности разваливается в сильных неоднородных магнитных полях, а также в рассеянном магнитном поле при втекании жидкости в магнит – анализатор.

Представленные в качестве примеров на рис. 5.12 и 5.13 экспериментальные линии нутации это подтверждают. Анализируя зависимости на рис. 5.12 и 5.13, видно, что повышение температуры или изменение состава среды изменяет значение T_1 , что приводит к изменению амплитуды регистрируемого сигнала ЯМР с инверсией намагниченности. При этом также происходящее изменение T_2 не оказало никакого влияние на положение нулей линии нутации (частоты f_1 и f_2) при постоянной ΔH_0 - ширина линии нутации Δf_n одна и та же. Но разница в температурах текущей жидкости или её составе, отчетливо наблюдается по изменению формы линии регистрируемого сигнала ЯМР в анализаторе, по спаду огибающей по которой определяется T_2^* .

Неоднородность магнитного поля анализирующего устройства, в котором регистрируется сигнал ЯМР, при изменении температуры жидкой среды остается постоянной, так как катушка регистрации на трубопроводе размещена на каркасе. Также отсутствует контакт трубопровода с полюсами магнита анализатора. Поэтому дополнительного вклада в неоднородное уширение при определении T_2^* по регистрируемому сигналу ЯМР в анализаторе в случае изменения температуры жидкости нет

На основании анализа полученных экспериментальных и теоретических данных, а также проведенных ранее исследований [9, 19, 49, 77, 92, 93, 103, 126, 127, 133, 134, 311] и результатов представленных в работах [105, 106, 109, 110, 117 – 123, 306, 307] было сделано предположение, что неоднородность магнитного поля ΔH_0 в уравнениях движения вектора намагниченности в катушке нутации необходимо рассматривать в одном слагаемом с $\Delta\omega$. Движение вектора намагниченности в этом случае рассматривается в системе координат с осями x , y и z , вращающимися с частотой ω_n ($f_n = \omega_n/2\pi$), вместе с полем H_1 вокруг оси z , по которой направлено постоянное магнитное поле H_0 . Тогда предлагаемая мной система уравнений, которая учитывает ΔH_0 принимает следующий вид:

$$\begin{aligned} dM_x/dt + M_x / T_2 + (\Delta\omega + (\Delta H_0/ t_n) \cdot \gamma \cdot t) M_y &= 0 \\ dM_y /dt + M_y / T_2 - (\Delta\omega + (\Delta H_0/ t_n) \cdot \gamma \cdot t) M_x + \gamma \cdot H_1 M_z &= 0 \\ dM_z /dt + M_z / T_1 - \gamma \cdot H_1 M_y - M_0 / T_1 &= 0 \end{aligned} \quad (5.14)$$

В предложенной мной системе уравнений (5.14) используется линейная зависимость изменение величины ΔH_0 по длине катушки нутации. В ядерно - резонансных магнитометрах применяются катушки нутации длиной не более $L_n = 3$ мм, которая размещаются на значительном расстоянии L_s от магнитных систем поляризатора и анализатора (более 1 м). На таком небольшом отрезке, как длина катушки нутации, аппроксимирующие кривые изменения ΔH_0 от расстояния (линейная, квадратичная и т.д.) незначительно отличаются друг от друга по характеру траектории в направлении движения жидкости по катушке нутации.

Проведенные мной эксперименты показали, что при большой величине неоднородности магнитного поля ΔH_0 уменьшается зона воздействия поля H_1 в катушке нутации, в которой происходит поворот вектора намагниченности текущей жидкости под действием поля H_1 . Введенное в уравнения время t_n

позволяет учесть изменение данной зоны воздействия и определяется следующим соотношением:

$$t_n = \pi d_T (k)^{1/2} / (\gamma H_0 \Delta_n q)^{1/2} \quad (5.15)$$

где Δ_n – неоднородность магнитного поля в зоне размещения катушки нутации, k – корень характеристического уравнения, учитывающего изменение ширины линии нутации при изменении неоднородности магнитного поля.

Данное характеристическое уравнение было получено мною из аналитического решения (5.10) относительно M_z , M_y , M_x при выполнении следующих условий: $M_z = 1$ при $\Delta\omega = 0$, $M_z = 0$ при $\Delta\omega = \gamma\Delta H_0$. В этом случае характеристическое уравнение имеет следующий вид:

$$\cos(\pi(1 + k^2)^{1/2}) = -k^2 \quad (5.16)$$

Корни решения уравнения $k = \pm 0.86$. Для определения t_n используется $k = 0.86$. В качестве примера на рис. 5.15 – 5.18 представлены результаты расчета линий нутации на основании решения уравнений (5.14) для T_1 и T_2 , соответствующих водопроводной воде при $T = 18.1$ °С и экспериментально измеренным значениям ΔH_0 , q и H_1 .

Время t_n определялось в соответствии с (5.15) по экспериментально измеренным значениям H_0 и Δ_n с учетом (5.16). Значение H_1 на представленных графиках соответствует максимальной амплитуде сигнала ЯМР с инверсией намагниченности для различных значений ΔH_0 .

Полученные результаты расчета показывают, что при увеличении неоднородности ΔH_0 происходит уширение линии нутации – величина Δf_n возрастает.

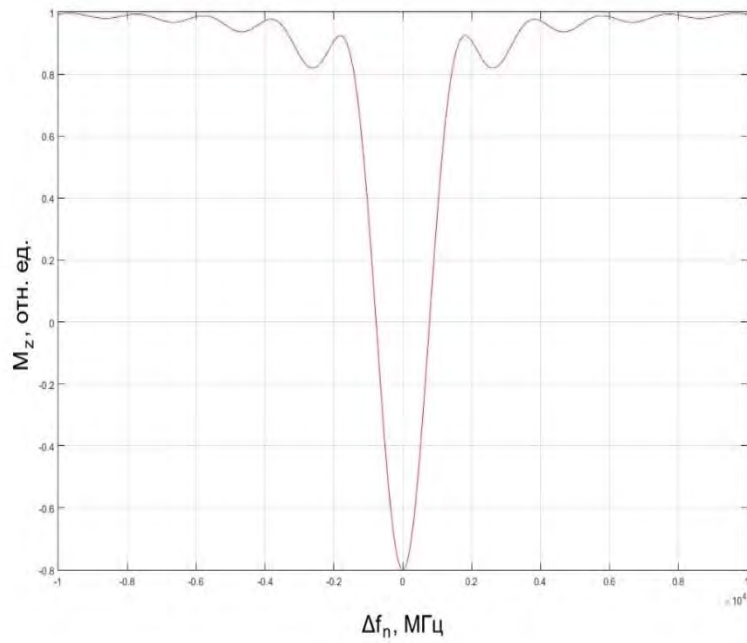


Рис. 5.15 Расчетная зависимость величины продольной компоненты M_z намагниченности ядер от величины расстройки частоты от резонанса Δf_n при $T_1 = 1.23$ с, $T_2 = 0.002$ с, $q = 1.87$ мл/с, $H_1 = 4.21$ А/м, $\Delta H_0 = 11.12$ А/м.

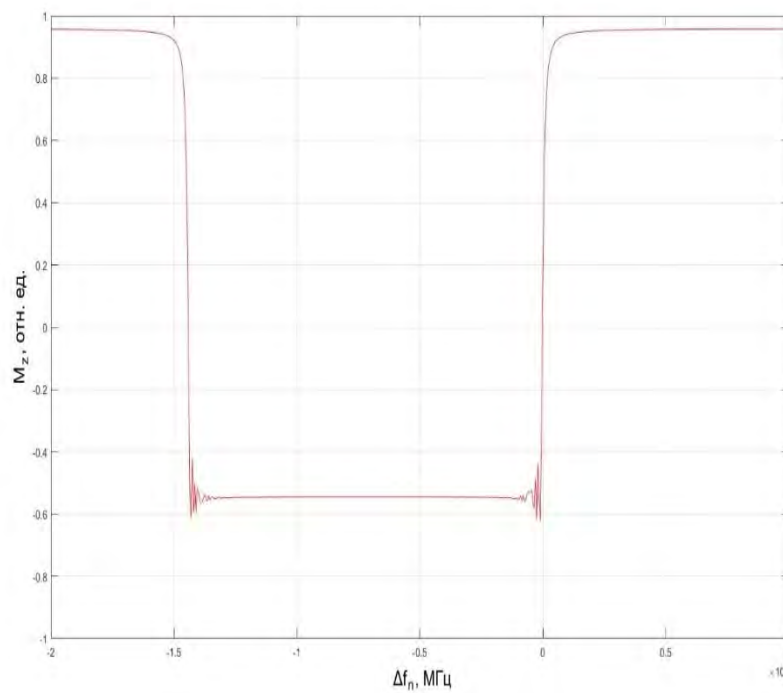


Рис. 5.16 Расчетная зависимость величины продольной компоненты M_z намагниченности ядер от величины расстройки частоты от резонанса Δf_n при $T_1 = 1.23$ с, $T_2 = 0.002$ с, $q = 1.87$ мл/с, $H_1 = 5.66$ А/м, $\Delta H_0 = 2698.21$ А/м.

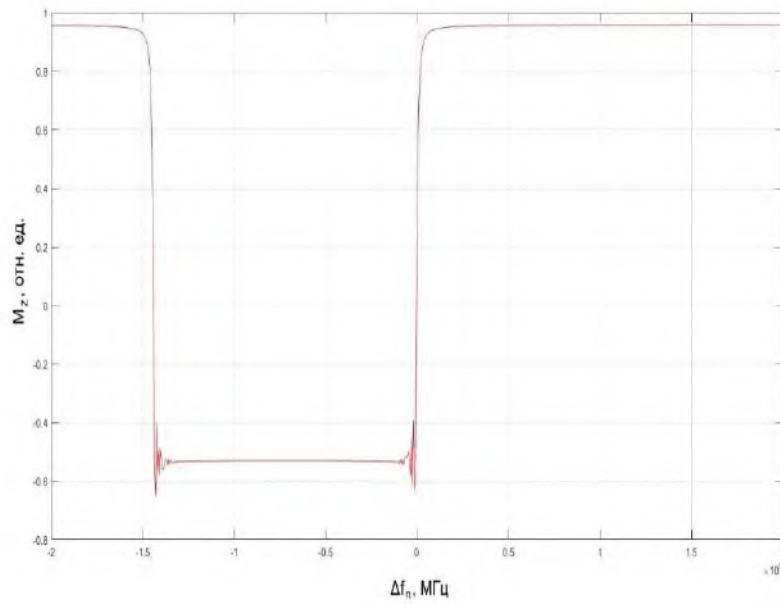


Рис. 5.17 Расчетная зависимость величины продольной компоненты M_z намагниченности ядер от величины расстройки частоты от резонанса Δf_n при $T_1 = 1.23$ с, $T_2 = 0.002$ с, $q = 1.87$ мл/с, $H_1 = 7.12$ А/м, $\Delta H_0 = 7988.14$ А/м.

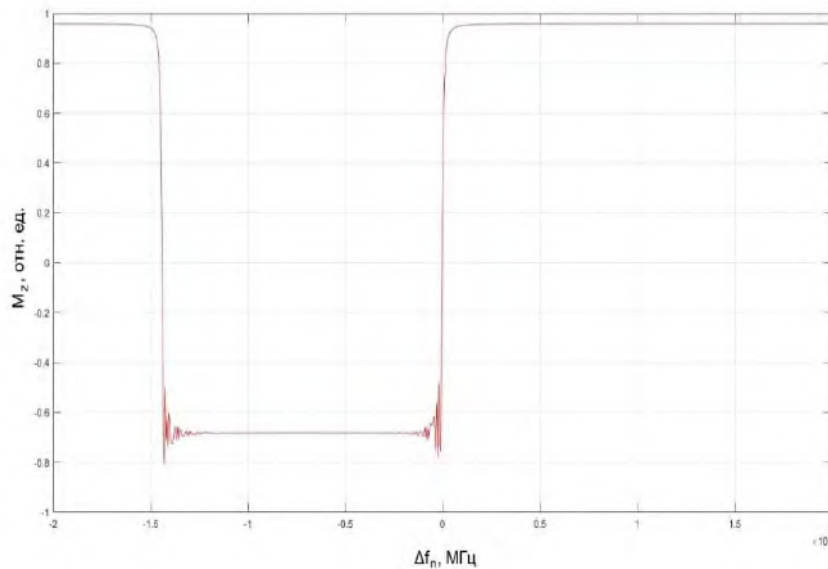


Рис. 5.18 Расчетная зависимость величины продольной компоненты M_z намагниченности ядер от величины расстройки частоты от резонанса Δf_n при $T_1 = 1.23$ с, $T_2 = 0.002$ с, $q = 1.87$ мл/с, $H_1 = 9.17$ А/м, $\Delta H_0 = 15976.22$ А/м.

Кроме того, изменяя H_1 , удается компенсировать уменьшение амплитуды сигнала ЯМР с инверсией намагниченности при увеличении ΔH_0 , что отображает характер процесса нутации, наблюдаемый в эксперименте. В таблице 5.2 (приложение 5) для сравнения представлены результаты расчета H_1 с использованием (5.14). Сопоставление результатов расчета значений H_1 (рис. 5.15) с полученными значениями радиочастотного поля в результате эксперимента (рис. 5.14),

Выводы.

Анализ полученных результатов исследований позволяет сделать вывод о том, что предложенные уравнения (5.14) позволяют адекватно описать процесс формирования линии нутации в ЯМР измерителях с текущей жидкостью для любой величины неоднородности магнитного поля в зоне размещения катушки нутации, что не позволяли сделать ранее применяемые уравнения.

Изготовленные по результатам расчетов оптимальных значений H_1 , выполненных с использованием предложенных уравнений (5.14), катушки нутации для ядерно - резонансных магнитометров успешно применяются для измерения параметров магнитных полей.

5.4 Метод управления движением вектора ядерной намагниченности в текущей жидкости для определения магнитной восприимчивости парамагнитных веществ.

При проведении экспериментальных исследований и измерений с использованием коллоидных растворов необходимо обладать информацией о

константе Кюри C и значениях магнитной восприимчивости χ_k от температуры T применяемого раствора. Для определения значений константы Кюри C и χ_k различных сред с погрешностью измерения не выше 1 % разработано большое число методов [4, 241 – 243, 291, 292, 317 - 319]. Но в случае размещения коллоидного раствора в герметичном стеклянном объеме (например, феррофлюидная ячейка) возникают трудности с определением этих величин в растворе, особенно если данный объем представляет собой прямоугольный параллелепипед с различными геометрическими размерами. Так как в применяемых методах для измерения C и χ_k с погрешностью не выше 1 % используются катушки индуктивности, в которых исследуемый образец размещается в специализированной кювете, изготовленной под данную катушку индуктивности [4, 241 – 243, 291, 292, 317 - 319].

Рассчитать значения C и χ_k с погрешностью не выше 1 % достаточно сложно, так как для изготовления феррофлюидных ячеек применяются различные комбинационные коллоидные растворы. Кроме того, данные о самих растворах могут быть со временем утрачены. Все это при расчете C и χ_k может привести к получению некорректных результатов.

Но при разработке, например, оптических модуляторов на основе феррофлюидных ячеек без данных о значениях χ_k от температуры T не обойтись. Так как в этих устройствах оптимальные значения амплитуды и периода модуляции магнитного поля, действующего на феррофлюидную ячейку, определяются с учетом величины χ_k коллоидного раствора от температуры [318 - 320]. При исследовании пространственной структуры магнитных полей томографов и спектрометров, которое основано на регистрации дифракционных изображений прошедшего или отраженного лазерного излучения от феррофлюидной ячейки, размещенной в магнитном поле этих приборов, данные о значениях χ_k от T также востребованы.

Широкий круг применения феррофлюидных ячеек изготовленных на основе коллоидных растворов, обуславливает большой диапазон вариаций их

геометрических размеров. Для феррофлюидных ячеек цилиндрической формы высота цилиндра $h_{ц}$ может изменяться от 4 до 50 мм, а диаметр - от 20 до 200 мм. Для ячеек в форме прямоугольного параллелепипеда размеры основания изменяются от 3 до 120 мм, а высота $h_{п}$ - от 10 до 100 мм. Это значительно ограничивает возможности применения большинства методов, с использованием индукционных катушек, так как под каждую ячейку необходим свой «индуктор», а также расчет коэффициента его заполнения и т.д. Трудно решаемые задачи возникают при измерении зависимости χ_k от T в диапазоне от 303 до 323 К, когда феррофлюидная ячейка изготовлена в форме прямоугольного параллелепипеда с большим основанием и малым $h_{п}$. В исключительных случаях при контроле качества изготовления магнитных систем различных спектрометров и релаксометров (например, ЯМР релаксометр Minispec mq 60), в которых используется специализированный блок для разогрева исследуемых сред до 500 К, необходимо для феррофлюидных ячеек определять зависимость χ_k от T при температуре от 323 до 363 К с погрешностью не хуже 1 %. При работе с такими T процесс измерения χ_k значительно усложняется.

Поэтому в сложившейся ситуации разработка надежного метода, позволяющего определять χ_k от T и константу Кюри коллоидных растворов в феррофлюидных ячейках различной конфигурации и размеров в диапазоне температур от 283 до 363 К является актуальной задачей. Одним из возможных вариантов решения данной задачи может быть разработанный мною метод на основе использования явления ядерного магнитного резонанса в текущей жидкости.

На рис 5.19 представлена схема экспериментальной установки для измерения χ_k коллоидного раствора в феррофлюидной ячейке с использованием метода управления движением вектора ядерной намагниченности, рассмотренного более подробно в [118 - 123].

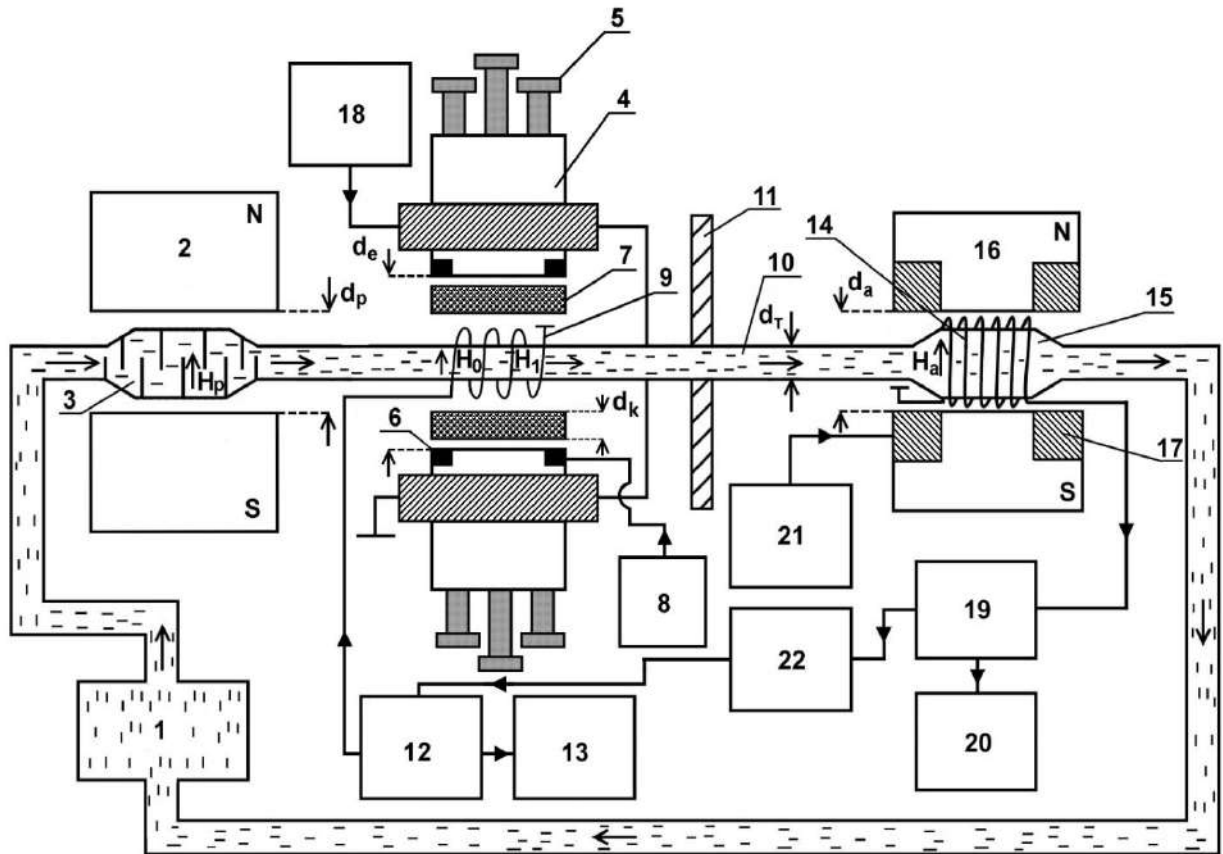


Рис. 5.19 Структурная схема экспериментальной установки: 1 – помпа; 2 – магнит – поляризатор; 3 – сосуд – поляризатор; 4 – электромагнит с катушками индуктивности; 5 – регулировочные винты; 6 – корректирующие катушки; 7 – контейнер с коллоидным раствором; 8 - источник питания корректирующих катушек; 9 – катушка нутации; 10 – соединительный участок трубопровода; 11 – магнитный экран; 12 – радиочастотный генератор; 13 – частотомер; 14 – катушка регистрации; 15 – сосуд – анализатор; 16 – магнит - анализатор; 17 – катушки модуляции поля магнита анализатора; 18 – источник питания электромагнита; 19 – устройство регистрации сигнала ЯМР; 20 – осциллограф; 21 – радиочастотный генератор; 22 – устройство управления и обработки сигнала ЯМР.

Намагниченная жидкость из магнита – поляризатора 2 по соединительному участку трубопровода поступает в катушку нутации 9. Внешний диаметр соединительного трубопровода $d_T = 3$ мм (внутренний диаметр 1.5 мм), Катушка нутации 9 размещается в электромагните, индукция B_0 которого изменяется от 0.0981 до 1.4072 Тл с неоднородностью не хуже $0.2 \cdot 10^{-3} \text{ см}^{-1}$ при расстоянии между полюсами $d_e = 40$ мм (диаметр полюсов $d_p = 150$ мм).

Расстояние между полюсами используемого электромагнита можно изменять от 4 до 160 мм. Для изменения неоднородности магнитного поля между полюсами применяются регулировочные винты 5 и корректирующие катушки 6.

Использование электромагнита обусловлено тем, что для каждого коллоидного раствора при измерении χ_k необходимо установить поле B_0 , такое чтобы значение индукции, образующиеся в коллоидном растворе в результате его намагничивания располагалось на участке кривой намагниченности с максимальной крутизной склона. Кроме того, при изменениях T раствора не должно происходить его насыщение в магнитном поле B_0 .

В катушке нутации 9 под действием радиополя H_1 происходит изменение ориентации вектора намагниченности ядерных моментов M_p текущей жидкости относительно направления постоянного магнитного поля H_p , а именно, достигается инверсия намагниченности [4, 19, 77, 105, 106, 92 – 95, 134, 307]. Это изменение ориентации вектора M_p после прохождения жидкостью соединительного участка трубопровода 10 фиксируется катушкой регистрации сигнала ЯМР 14 с использованием модуляционной методики [4, 19, 77, 105, 106, 92 – 95, 115 – 123, 134, 307]. Амплитуда U_c регистрируемого инвертируемого сигнала ЯМР достигает своего максимального значения, когда частота f_n радиополя H_1 (нутации) совпадает с частотой f_0 магнитного поля B_0 , в котором находится катушка нутации, выполняется соотношение (5.11).

Точность измерения частоты f_n зависит от величины отношения S/N , регистрируемого сигнала ЯМР и ширины линии нутации Δf_n (неоднородности магнитного поля в зоне размещения катушки нутации) [19, 77, 105, 106, 117 – 127, 134, 307]. Длина катушки нутации l_n составляла 3 мм, диаметр $d_n = 6$ мм. Для размещения между полюсами электромагнита феррофлюидных ячеек 7 - контейнеров с коллоидным раствором (рис. 5.19), предварительно разогретыми до определенной T в термостате мною была разработана

конструкция из немагнитного материала с низкой теплопроводностью. Между феррофлюидными ячейками и корпусом конструкции были установлены специализированные прокладки, изготовленные из высокотемпературных керамических волокон толщиной 3 мм [321]. При таком размещении феррофлюидных ячеек (предварительно разогретых до $T \leq 363$ К в термостате) между полюсами электромагнита удалось минимизировать влияние T ячеек на температуру катушки нутации, а также полюсов магнита при измерении χ_k коллоидного раствора. Для случая применения ячеек цилиндрической формы с диаметром основания $d_{ц} = 150$ мм, высотой $h_{ц} = 30$ мм, толщина стенок контейнера 1 мм (при температуре окружающей среды в лаборатории 298 К и T разогрева ячеек 363 К) изменение температура ΔT_n между полюсами магнита в зоне размещения катушки нутации составило 1.6 К. Уменьшении размеров ячеек, а также температуры их разогрева приводит к уменьшению величины ΔT_n в зоне размещения катушки нутации.

В разработанной конструкции феррофлюидные ячейки располагаются так, чтобы их основания были параллельны полюсам электромагнита, а также оси катушки нутации θ , по которой направлено поле H_1 (рис. 5.18). Центры полюсов магнита, оснований ячеек и катушки нутации находятся на одной прямой. При размещении контейнеров с коллоидным раствором в электромагните магнитное поле в зоне расположения катушки нутации изменяет свое значение на некоторую величину δH_k , которая зависит как от d_k , так и от величины χ_k . Регулируемыми винтами и корректирующими катушками неоднородность магнитного поля подстраивается по минимуму ширины линии нутации $\Delta f_n = f_2 - f_1$.

На рис. 5.20 в качестве примера представлены линии нутации (зависимость амплитуды U_c регистрируемого сигнала ЯМР от частоты f_n) при размещении между полюсами электромагнита феррофлюидных ячеек (контейнеров с различной толщиной в нем слоя d_k коллоидного раствора).

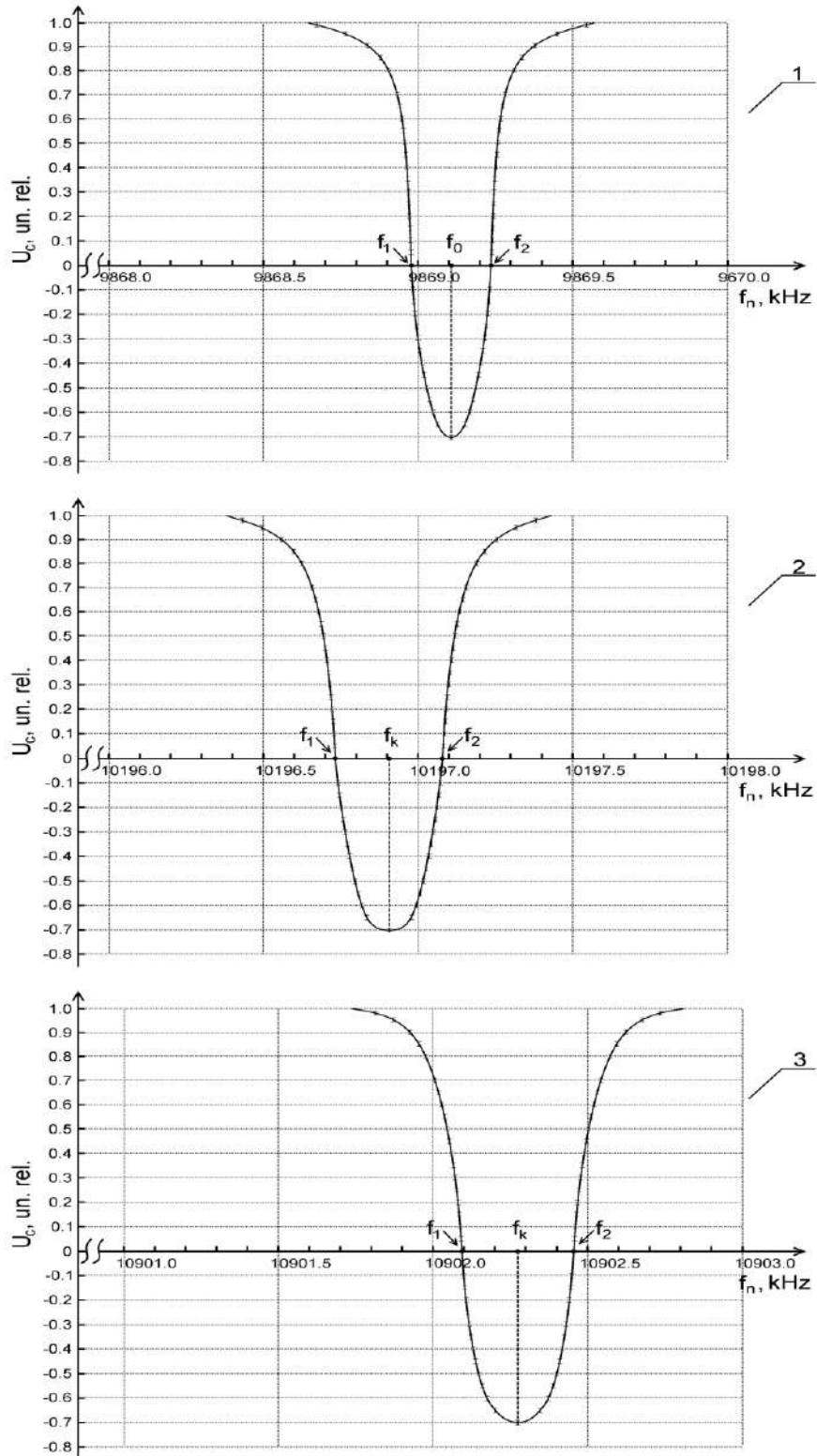


Рис. 5.20 Форма линии нутации регистрируемого сигнала ЯМР при размещении между полюсами электромагнита двух контейнеров с различной толщиной слоя d_k коллоидного раствора в воде однодоменных наночастиц магнетита с объемной концентрацией 0.027 с ПАВ - олеиновая кислота при температуре $T = 293$ К, $H_1 = 13.54$ А/м. Графикам 1, 2, 3 соответствует d_k в мм: 0; 2; 6.

В ячейке используется коллоидный раствор воды с однодоменными наночастицами магнетита с объемной концентрацией 0.027, в котором в качестве поверхностно – активного вещества (ПАВ) применяется олеиновая кислота. Используемая в этом эксперименте феррофлюидная ячейка представляла собой цилиндрический контейнер с $d_{ц} = 150$ мм, $h_{ц} = 10$ мм, толщина стенок контейнера 1 мм. Измеряя резонансные частоты магнитного поля в зоне размещения катушки нутации f_0 и f_k (в контейнере находится коллоидный раствор с толщиной слоя d_k), используя (2.17), можно определить величину δH_k . Для определения значения индукции магнитного поля в зазоре между полюсами магнитной системы 4 с учетом размещения в ней феррофлюидных ячеек (рис. 5.19) мною была разработана методика с использованием теории определения проводимости Π – образных односвязных магнитных систем [322 - 324]. При размещении феррофлюидных ячеек (контейнеров) в зазоре электромагнита изменяется проводимость воздушного зазора, проводимость рассеяния арматуры, а также проводимость самой магнитной системы [322 - 324].

Изменения значений этих проводимостей зависит от: χ_k , d_k , конфигурации и геометрических размеров основания феррофлюидной ячейки.

Для феррофлюидной ячейки, которая представляет собой цилиндрический контейнер с $d_{ц} = 150$ мм, применяя разработанную мною методику, а также метод расчета проводимости Π – образных односвязных магнитных систем (расчет индукции магнитного поля электромагнита без феррофлюидных ячеек между его полюсами), рассмотренный в [322, 323], была получена зависимость изменения δH_k в зоне размещения катушки нутации от χ_k и d_k коллоидного раствора. Это позволила определять магнитную восприимчивость коллоидного раствора χ_k с помощью следующего соотношения:

$$\chi_k = (f_k - f_0) / (f_0 - f_k(1 - 2d_k/d_c)) \quad (5.18)$$

Представленные в таблице 5.3 (приложение 5) экспериментально измеренные значения Δf_n показывают, что погрешности измерения резонансных частот f_0 и f_k , используемые для определения χ_k одинаковы.

Нарушение симметричного расположения феррофлюидных ячеек по отношению к полюсам электромагнита и оси поля H_1 катушки нутации приводит к изменению значения f_k , а также к уширению линии нутации, что увеличивает погрешность измерения f_k . В случае смещения центров оснований феррофлюидной ячейки с прямой проходящей через центры полюсов магнита перпендикулярной их плоскостям, также происходит изменение f_k и Δf_n (ширина линии нутации увеличивается). Но основная проблема при определении χ_k этом случае будет связана с тем, что рассчитать значение напряженности магнитного поля H_k в зоне размещения катушки нутации можно, только используя большое число приближений. Погрешность определения χ_k при использовании подобных приближений будет более 5 % (в зависимости от величины смещения), что не удовлетворяет требованиям проведения экспериментов и исследований. Поэтому в предлагаемом нами методе без использования жесткой конструкции для размещения феррофлюидных ячеек проводить измерения не рекомендуется, так как получить без неё погрешность измерения χ_k не выше 1 % будет достаточно сложно.

На рис. 5.21 и 5.22 в качестве примера представлены экспериментальные зависимости магнитной восприимчивости χ_k от температуры T двух коллоидных растворов. Условия лаборатории позволяли создавать в ней температуру окружающей среды от 283 до 303 К при проведении измерения f_0 и f_k . Сравнение рассчитанных термодинамических температур T с использованием закона Кюри по измеренным значениям χ_k с температурой окружающей среды подтвердили правильность предложенной нами методики определения χ_k , а также показали выполнение закона Кюри для феррофлюидных ячеек в этом диапазоне температур.

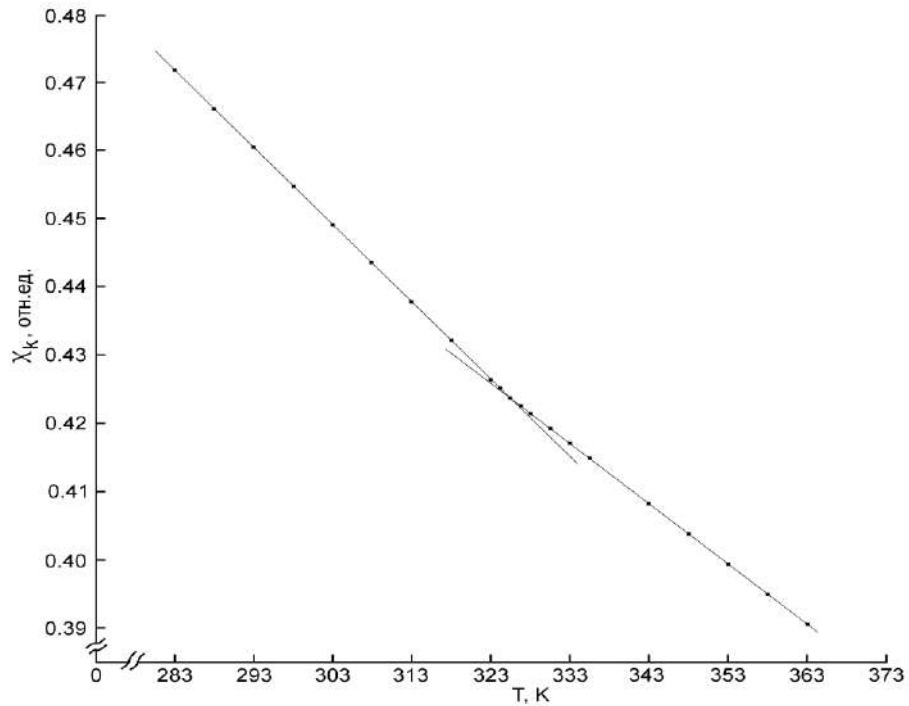


Рис. 5.21 Зависимость магнитной восприимчивости χ_k от температуры T коллоидного раствора в воде однодоменных наночастиц магнетита с объемной концентрацией 0.027 с ПАВ - олеиновая кислота.

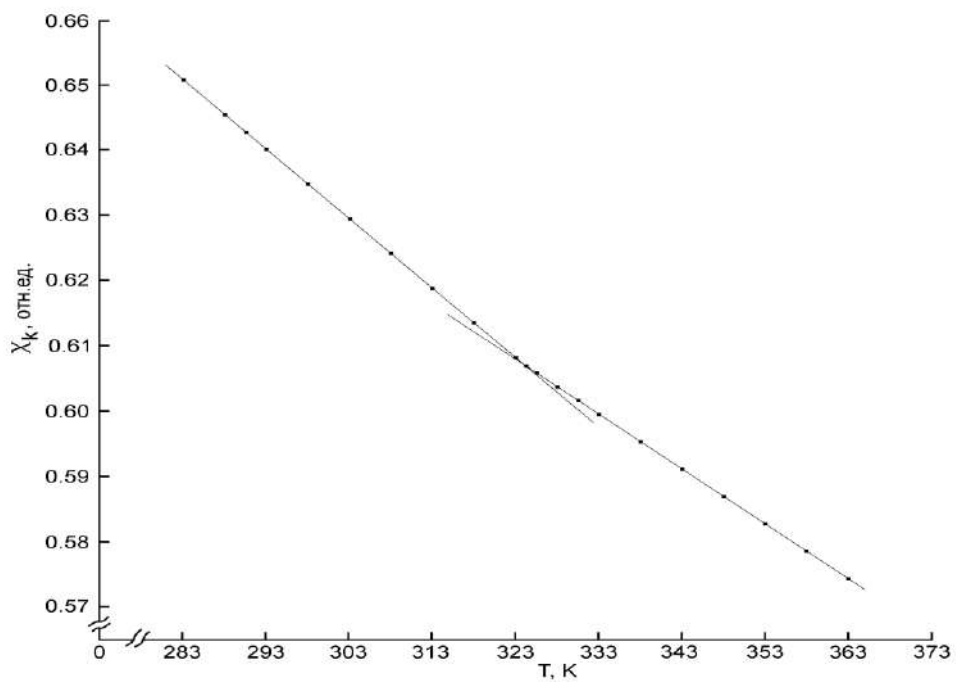


Рис. 5.22 Зависимость магнитной восприимчивости χ_k от температуры T коллоидного раствора органического растворителя – гематита с объемной концентрацией 0.054 с ПАВ – гидроксид тетраметиламмония.

Более сложными оказались измерения χ_k при разогреве коллоидного раствора от 304 до 363 К (разогрев феррофлюидной ячейки осуществлялся в термостате). Температура окружающей среды в лаборатории при проведении этих измерений поддерживалась на уровне 303 К, чтобы не было резкого перепада градиента температур при выгрузке контейнеров из термостата и размещении их между полюсами электромагнита при их Т разогреве от 313 до 363 К. Исследование характера зависимости χ_k от Т после проведения предварительных экспериментов было разделено на два диапазона (304 ... 333 К и 334 ... 363 К). Так как в диапазоне температур 323 ... 333 К было зафиксировано изменение значения константы Кюри.

Время установки контейнеров из термостата в электромагнит плюс время регистрации сигнала ЯМР с инверсией намагниченности при условии предварительной настройки электромагнита на минимум неоднородности магнитного поля в зоне размещения катушки нутации составляет не более 8 ... 10 с. Так как нет ограничений по числу нагревов контейнера в термостате и перемещений его между термостатом и электромагнитом, то данная настройка может осуществляться за длительный промежуток времени, пока не будет получено минимальное значение Δf_n . Положение каркаса, в который вставляются и вынимаются нагретые контейнеры с раствором после каждой настройки остается неизменным – это позволяет нагреть контейнеры, вставить их в электромагнит и продолжить настройку. Когда они остынут, вынуть – нагреть и т.д. Чем выше температура нагрева коллоидного раствора, тем больше необходимо затратить времени на настройку электромагнита по минимальному значению Δf_n .

В результате исследований было установлено, что в диапазоне температур от 323 до 333 К происходит изменение угла наклона зависимости χ_k от Т, а расчетные значения термодинамической температуры по измеренному χ_k с использованием значения константы Кюри, определенной при Т = 298 К не совпадают с температурой до которой разогрета ячейка в термостате. До этого

при температурах коллоидного раствора от 283 до 323 К наблюдалось полное совпадение эксперимента с расчетом.

Необходимо отметить, что за 8 ... 10 секунд коллоидный раствор внутри герметичного стеклянного контейнера при перепаде температуры в лаборатории между температурой разогрева контейнера и окружающей средой в 20 ... 25 К не успеет изменить свою температуру. Поэтому изменение угла наклона зависимости χ_k от T следует связывать с изменением константы Кюри C в этом диапазоне этих температур, которое можно объяснить тем, что тепловое движение молекул возможно разрушает конгломераты с антипараллельными магнитными моментами наночастиц, у которых энергия связи сравнима с kT . При нагревании коллоидного раствора (от температуры 333 К до 363 К) угол наклона зависимости χ_k от T не изменяется.

Выводы.

Полученные экспериментальные результаты показывают, что для феррофлюидных ячеек, изготовленных из различных коллоидных растворов в диапазоне T от 283 до 323 К, в котором их применяют, выполняется закон Кюри. Это позволяет разработанным мною методом определять χ_k и константу Кюри коллоидного раствора внутри феррофлюидной ячейки с погрешностью не выше 1.0 % даже при малых значениях d_k , так как δN_k определяется по изменению резонансной частоты.

При разогреве феррофлюидной ячейки выше 323 К экспериментальные исследования показали увеличение константы Кюри коллоидного раствора, что создает дополнительные сложности в случае, если возникает необходимость в определении температуры коллоидного раствора по измеренному значению χ_k с заданной погрешностью. Но это никак не сказывается на точности измерения самого χ_k , предлагаемым авторами методом.

ГЛАВА 6. МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЯ ЖИДКИХ СРЕД В СЛАБЫХ МАГНИТНЫХ ПОЛЯХ МЕТОДОМ ЯДЕРНОГО МАГНИТНОГО РЕЗОНАНСА.

В настоящее время одной из актуальных задач является создание надежных и быстрых методов экспресс – контроля конденсированных сред, которые позволяют в месте проведения измерения получать информацию о степени отклонения исследуемой среды от стандартного состояния [4, 20, 26, 36, 67, 78, 90, 104, 147, 148, 297]. Особенно это востребовано при проведении различных исследований с использованием конденсированных сред, вовремя экологического мониторинга труднодоступных мест водных объектов и их прибрежных зон, а также в случаях проверки качества продукции (например, промышленное производство или таможенный контроль) [67, 78, 90, 104, 135 – 143, 148, 301].

Резкое ухудшением, как экологического состояния окружающей среды, так и качества производимой или ввозимой в нашу страну продукции привело к тому, что к методам экспресс – контроля стали предъявлять повышенные требования. Кроме традиционных требований к точности измерения и универсальности используемого метода (применим для исследования большого числа сред), появилось еще одно, которое в настоящее время является первостепенным. Проведенное исследование при экспресс - контроле не должно изменять химический состав и физическую структуру исследуемой среды. Это требуется, для получения подтверждения выявленного отклонения в данной пробе конденсированной среды (особенно в таможенном контроле или проверка качества продукции) при её исследовании в спектрометрах высокого разрешения (например, многофункциональные рентгеновские, оптические или магнито - резонансные). Результаты исследования среды в таких приборах дают исчерпывающую информацию о её составе. Но данные приборы располагаются только в стационарных лабораториях (на

значительном удалении от места проведения экспресс – контроля). Они являются дорогостоящим оборудованием, требующим специальных условий эксплуатации и значительных материальных затрат на обслуживание [135 – 143, 151, 156]. Поэтому, загружать их желательно только образцами, в которых выявлено отклонение от стандартного состояния с целью подтверждения результатов экспресс - контроля.

Метод ядро - магнитной спектроскопии, основанный на использовании явления ядерного магнитного резонанса (ЯМР), в отличие от других квантовых методов (например, инфракрасная спектроскопия) или рентгеновская спектроскопия не вызывает необратимых изменений в состоянии конденсированной среды в результате исследования [4, 20, 26, 90, 135 - 143]. При использовании малогабаритного ЯМР спектрометра для экспресс – контроля конденсированных сред в отличие от других методов все требования по точности измерения и универсальности исследования выполняются [67, 146 – 148, 297]. Но в этом случае исследования конденсированных сред осуществляются в слабых магнитных полях (с индукцией $B_0 \leq 0.12$ Т), что определяет ряд особенностей, возникающих как при регистрации сигнала ЯМР, так и при проведении самих исследований, в отличие от выпускаемых промышленных ЯМР спектрометров, в которых используются магнитные поля с индукцией не ниже 7 Тл [4, 70, 90, 104, 143, 151, 156 – 158].

Определение особенностей присущих методу ЯМР спектроскопии в слабых магнитных полях и учет их в конструкциях малогабаритных ЯМР спектрометров, предназначенных для контроля состояния конденсированной среды в экспресс – режиме на месте измерения является одной из достаточно сложных задач, решение которой я рассматриваю в данной главе. Без её решения разработка конструкции малогабаритного ЯМР спектрометра будет значительно затруднена, а проведение необходимых исследований с его помощью сложно реализуемая задача.

6.1 Особенности регистрации сигналов ЯМР в слабых магнитных полях.

Основной вес и размер в конструкцию ЯМР спектрометров вносят магнитные системы и обслуживающие их устройства (например, для сверхпроводящего магнита – системы охлаждения и электропитания). Проведенные мною экспериментальные исследования показали, чтобы сохранить мобильность малогабаритного ЯМР спектрометра, вес магнитной системы прибора не должен превышать 4 кг. Кроме того, чтобы получить в разработанной магнитной конструкции поле с индукцией B_0 порядка 0.12 Тл и неоднородностью не хуже $0.5 \cdot 10^{-3} \text{ см}^{-1}$ в зазоре между полюсами магнитов, расстояние между ними не должно превышать 1.5 см при их диаметре 8 – 10 см, или таких же значениях по ширине и длине.

Такой малый объем межполюсного пространства магнитной системы затрудняет размещение в нем катушек возбуждения и съема сигналов ЯМР при использовании импульсных методик для исследования сред, которые применяются в выпускаемых промышленных ЯМР спектрометрах с $B_0 \geq 7 \text{ Тл}$ [4, 78, 90, 104, 143, 151]. Стоит также отметить, что автономные малогабаритные источники питания не могут обеспечить требуемые параметры импульсов возбуждения по току и напряжению необходимые для применения импульсных методик. Кроме того, в таком межполюсном пространстве регистрация сигнала ЯМР может осуществляться максимум от 0.5 мл исследуемого вещества, а в большинстве случаев и от меньшего объема, что в 20 – 50 раз меньше чем в выпускаемых промышленных ЯМР спектрометрах с $B_0 > 7 \text{ Тл}$ [135 – 142, 146, 147, 297].

Поэтому для регистрации сигналов ЯМР в слабых магнитных полях была реализована модуляционная методика. В этом случае регистрируемый сигнал представляет собой затухающее по экспоненциальному закону во времени колебание в виде пиков («виглей»). Частота регистрации сигнала ЯМР $f_{\text{ямр}}$ связана с индукцией магнитного поля B_0 следующим образом [1 – 20]:

$$f_{\text{ямр}} = \gamma B_0, \quad (6.1)$$

где γ – гиромагнитное отношение.

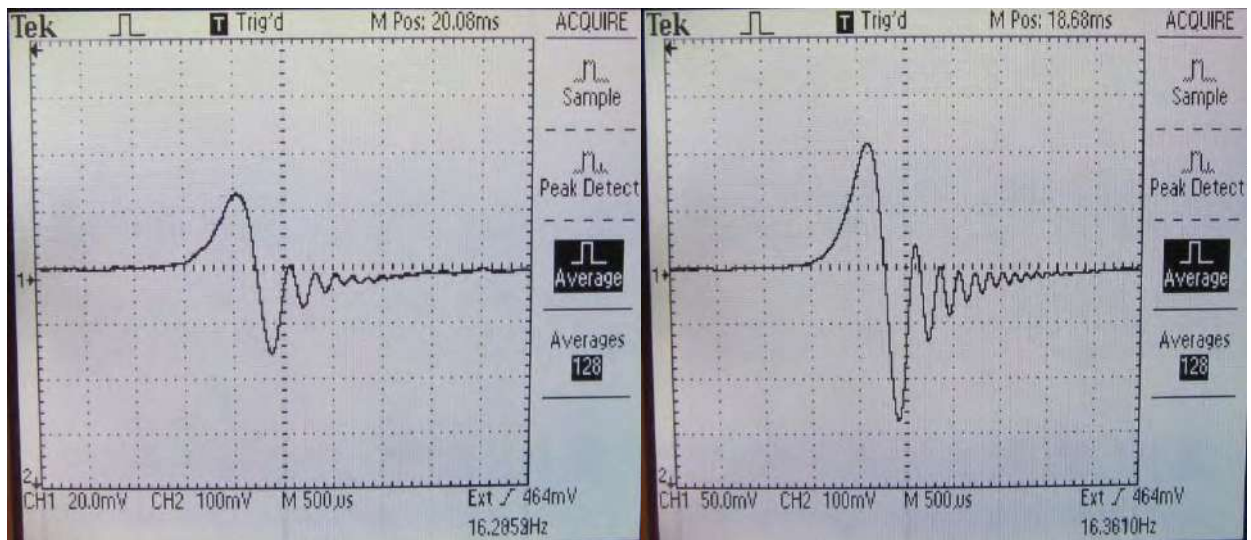
По умолчанию, в малогабаритном ЯМР спектрометре регистрация сигнала ЯМР от жидкой среды осуществляется на резонансной частоте протонов (что соответствует гиромагнитному соотношению $\gamma = 42.57637513$ МГц/Тл). Но это ограничивает его функциональные возможности, так как существуют жидкие среды, в которых нет протонов. Особенно это при проведении им экспресс – контроля на химических производствах. Поэтому, используя новые конструкторские решения на основе проведенных исследований, в малогабаритном ЯМР спектрометре была реализована возможность перестройки частоты $f_{\text{ямр}}$ для регистрации сигналов от ядер фтора, фосфора, лития, бора, натрия, хлора, а также ртути и свинца для проведения исследования в исключительных случаях (гиромагнитное отношение γ для этих ядер приведено в таблице 4.1 (приложение 4). Без реализованной перестройки по частоте в данном случае будут не выполняться требования универсальности метода ЯМР спектроскопии, так как невозможно исследование сред, в которых протоны отсутствуют.

Если в образце содержится несколько типов ядер, обладающих магнитным моментом, то следует выбрать резонансную частоту генератора слабых колебаний (автодина) для тех ядер, от которых будет регистрироваться сигнал ЯМР с наибольшим отношением сигнал/шум. Отмеченная перестройка по частоте для исследования сред в спектрометрах с $B_0 \geq 7$ Тл не требуется. Это является одной из особенностей регистрации сигналов ЯМР в слабых магнитных полях в случае использования ЯМР спектрометра для экспресс – контроля конденсированных сред.

Проведенные экспериментальные исследования показали, что если в исследуемой среде количество ядер N_F фтора превышает N_p протонов в 2 раза, то сигнал ЯМР надо регистрировать от ядер фтора, так как в этом случае

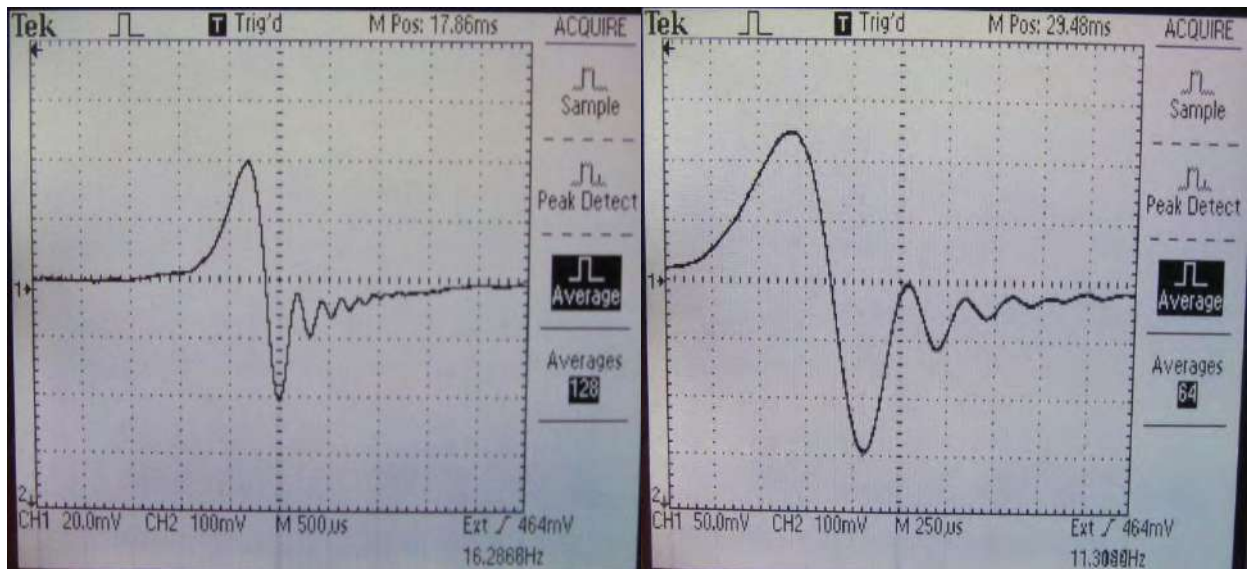
отношение сигнал/шум от них в 1.3 раза выше, чем от протонов. От ядер лития сигнал ЯМР следует регистрировать, если в среде $N_{Li} > N_p/4$, для ядер натрия - $N_{Na} > N_p/15$.

На рис. 6.1 в качестве примера представлены зарегистрированные сигналы ЯМР от различных сред при комнатной температуре $T = 18.5 \text{ } ^\circ\text{C}$.



а)

б)



с)

д)

Рис. 6.1 Регистрируемый сигнал ЯМР при температуре $T = 18.6 \text{ } ^\circ\text{C}$ на выходе схемы накопления: (а) соответствует водопроводной воде, (б) – керосину, (с) – технической резине, (д) – вазелиновому маслу.

На основании проведенных мною экспериментальных исследований можно сделать следующий вывод. Амплитуда регистрируемого сигнала ЯМР

в первую очередь зависит от величины относительной интенсивности сигнала ЯМР (чувствительности ядер к методу ЯМР), а также от количества ядер N в объеме катушки регистрации V_p , от которых регистрируется резонанс $f_{\text{ЯМР}}$. Большое значение γ или магнитного момента ядра μ при небольшом объеме V_p и слабом поле B_0 не гарантирует регистрацию сигнала ЯМР от таких ядер по сравнению с ядрами с меньшим γ (таблица 4.1 (приложение 4)). Например, в спектрометрах с $B_0 \geq 7$ Тл наибольшее применение получила спектроскопия на ядрах углерода – ^{13}C и азота – ^{15}N [21, 23, 77, 90, 104, 143, 147, 151], а в слабых магнитных полях при отмеченных выше параметрах (V_p и B_0) сигнал ЯМР от них не зарегистрировать в отличие от ядер хлора – ^{37}Cl или ртути – ^{199}Hg). Анализ представленных на рис. 6.1 сигналов ЯМР подтверждает это предположение. Размещенные данные в таблице 4.1 (приложение 4) еще более четко отмечают эту особенность, связанную с регистрацией сигнала ЯМР в слабых магнитных полях.

Исследование жидких сред в режиме экспресс – контроля методом ЯМР в большинстве случаев заключается в определении констант релаксации (времени продольной T_1 и поперечной T_2 релаксации) и сравнению их со стандартными. При регистрации сигнала ЯМР от конденсированной среды с помощью модуляционной методики время поперечной релаксации T_2 определяется по следующей формуле [135 – 142, 146 - 148]:

$$\frac{1}{T_2^*} = \frac{1}{T_2} + \frac{\gamma \Delta H}{\pi} \quad (6.2)$$

где T_2^* - эффективное время поперечной релаксации, ΔH – неоднородность магнитного поля в зоне размещения катушки регистрации сигнала ЯМР.

В ЯМР спектрометрах и расходомерах, а также в ядерно – резонансных магнитометрах на текущей жидкости объем катушки регистрации V_p стараются минимизировать, чтобы уменьшить влияние неоднородности магнитного поля ΔH в объеме, от которого регистрируется сигнал ЯМР [19, 55, 91 – 96, 104 – 106, 146, 147]. Улучшение однородности магнитного поля в

зоне регистрации сигнала ЯМР увеличивает число «виглей» (осциллирующих пиков) в сигнале ЯМР. Так как T_2^* определяют по спаду огибающей сигнала ЯМР, проходящей по вершинам осциллирующих пиков, то с увеличением их числа – погрешность определения T_2^* уменьшается [2, 4, 5, 9, 77, 134 - 142]. Но данные приборы применяются для измерений жидкостей или в них используются жидкие среды с T_2 не ниже 0.15 с. Естественная ширина линии $\Delta f_{\text{ямр}}$ сигнала ЯМР определяется следующим образом [1 - 9]:

$$\Delta f_{\text{ямр}} = 1/ T_2 \quad (6.3)$$

Для выпускаемых ЯМР спектрометрах (расходомерах – релаксометрах) и магнитометрах $\Delta f_{\text{ямр}}$ не превышает 7 Гц ($\gamma^* \Delta H \gg \Delta f_{\text{ямр}}$). Кроме того, чтобы обеспечить высокое отношение S/N регистрируемого сигнала ЯМР, в этих приборах используются поля с B_0 не ниже 0.6 Тл и неоднородностью не хуже 10^{-3} см^{-1} . В такой ситуации уменьшение объема V_p для снижения влияния неоднородности постоянного магнитного поля, является целесообразным решением.

В малогабаритном ЯМР спектрометре часть исследуемых в нем жидких сред и их смесей обладают T_2 менее 1 мс, а регистрация сигнала ЯМР осуществляется в поле с $B_0 \leq 0.12$ Тл и неоднородностью не хуже $0.5 \cdot 10^{-3} \text{ см}^{-1}$ от гораздо меньшего объема исследуемой среды, чем, например, в ЯМР расходомерах – релаксометрах. В этом случае неоднородность магнитного поля сравнима с естественной шириной линии $\gamma^* \Delta H \approx \Delta f_{\text{ямр}}$, а отношение SNR, регистрируемого сигнала ЯМР гораздо меньше, чем в ЯМР спектрометрах и магнитометрах на текущей жидкости. Поэтому уменьшение V_p приведет только к уменьшению S/N регистрируемого сигнала ЯМР, а число «виглей» в нем увеличиваться уже не будет. Кроме того, в результате уменьшения V_p для некоторых ядер отношение S/N регистрируемого сигнала ЯМР может стать настолько малым, что исследовать с их помощью эти среды будет невозможно.

Улучшение ΔH с одновременным увеличением B_0 за счет уменьшения расстояния между полюсами магнитов не рационально по нескольким причинам. Кроме катушки регистрации сигнала ЯМР и контейнера с исследуемой средой, между полюсами магнитов необходимо разместить катушки модуляции поля B_0 [4, 19, 55, 104 – 106, 134 – 142, 147, 297]. Эти катушки обладают определенными габаритами. Кроме того, мною было установлено, что для проведения исследования конденсированных сред должно выполняться следующее условие [146, 147, 297]:

$$\gamma * H_m > 10 * \Delta f_{\text{ямр}} \quad (6.4)$$

где H_m – амплитуда поля модуляции.

При исследовании сред с $T_2 < 1$ мс малогабаритным ЯМР спектрометром необходимую величину H_m в очень миниатюрных катушках получить затруднительно. Проведенные мною экспериментальные исследования показали, что при исследовании сред с $T_2 \leq 100$ мкс (например, глицерин или 2,3 - диметилпентан) частота модуляции f_m поля B_0 должна быть не меньше 200 Гц. А для некоторых растворов солей металлов (например, раствор гетероцентрового комплекса ионов меди и никеля с винной кислотой – $T_2 = 12.3$ мкс) f_m должна быть не меньше 500 Гц. Использование при регистрации сигналов ЯМР от таких сред бескорпусных катушек модуляции в случае сокращения расстояния между полюсами магнита довольно затруднительно. Так как в них необходимо обеспечить выполнение условия (6.4), что создает трудно реализуемые технические задачи, в отличие от случая, когда катушки регистрации и модуляции представляют собой единую конструкцию [135 - 142, 146 - 148, 297]. На рис. 6.2 представлены формы линий регистрируемого ЯМР сигнала от 2,3 - диметилпентана для различных вариантов размещения катушек модуляции при $f_m = 200$ Гц. Полученный результат показывает нецелесообразность метода уменьшения ΔH за счет уменьшения расстояния

между полюсами магнитов, так как велика вероятность регистрации сигнала ЯМР искаженной формой в следствии вибрации катушек модуляции в зазоре магнита (рис. 6.2.б). Использовать получаемый сигнал ЯМР (рис. 6.2.б) для измерения T_1 и T_2 нельзя.

Уменьшение ΔH за счет уменьшения диаметра катушки регистрации (при уменьшении расстояния между полюсами магнитов) за счет уменьшения внутреннего диаметра контейнера, в котором размещается исследуемая среда, также нецелесообразно.

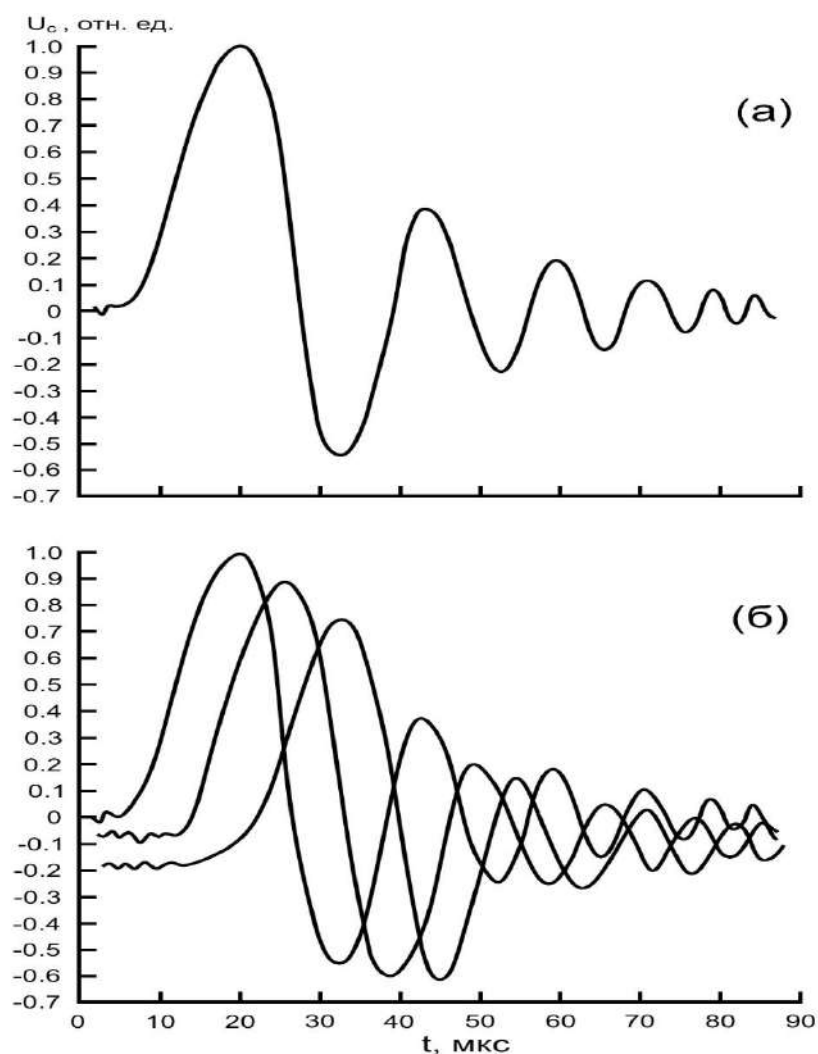


Рис. 6.2 Форма линии регистрируемого сигнала ЯМР на выходе автодина от 2,3 - диметилпентана при комнатной температуре $T = 18.9^{\circ}\text{C}$, $f_{\text{мод}} = 200$ Гц, (а) соответствует размещению катушки модуляции на жестком каркасе, (б) – катушка модуляции выполнена без использования жесткого каркаса.

Так как кроме уменьшения отношения S/N регистрируемого сигнала ЯМР, возникает очень много проблем с загрузкой и выгрузкой особенно вязких сред в контейнер и т.д. На рис. 6.3 в качестве примера представлен один из вариантов контейнера для исследования сред в малогабаритном ЯМР спектрометре. Контейнер изготовлен из стекла с внутренним диаметром 3 мм (внешний – 4.8 мм).



Рис. 6.3 Внешний вид контейнера для малогабаритного ЯМР спектрометра.

Экспериментально установлено, что дальнейшее уменьшение диаметров подобных контейнеров нежелательно.

Поэтому в разработанной мною магнитной системе для малогабаритного ЯМР спектрометра был достигнут оптимум между значением B_0 и степенью неоднородности магнитного поля, позволяющий получать $S/N \geq 1.3$ регистрируемого сигнала ЯМР от исследуемых сред, а также числом «виглей» в нем не менее 5, которое позволяет проводить измерения T_2 с погрешностью не выше 1.0 %. Это является еще одной из особенностей регистрации сигнала ЯМР в слабых магнитных полях.

Так как измерение времени поперечной релаксации происходит по спаду огибающей регистрируемого сигнала ЯМР, то экспериментально было установлено, что для проведения измерений T_2 с погрешностью менее 1 % необходимо выполнение следующего соотношения:

$$T_m > 5 T_2, \quad (6.5)$$

где T_m – период модуляции поля B_0 .

Установленное соотношение (6.5) также является особенностью регистрации сигнала ЯМР в слабых магнитных полях.

Проведенные исследования жидких сред с разными константами релаксации при одинаковой температуре в лаборатории показали, что уменьшение частоты модуляции f_m , чтобы обеспечить выполнение (6.5) в случае регистрации сигналов ЯМР от сред с большим T_2 приводит к уменьшению отношения S/N , которое до определенного момента можно компенсировать увеличением H_1 и H_m . Но так как размер катушек регистрации и модуляции ограничен по причине требований к массо – габаритным характеристикам магнитной системы для сохранения мобильности ЯМР спектрометра, то это приводит к ограничению возможностей по исследованию жидких сред в слабых магнитных полях и является еще одной особенностью данного метода.

Выводы.

Полученные результаты показывают, что регистрация сигналов ЯМР в слабых магнитных полях достаточно сложная задача и для её успешной реализации необходимо в конструкции малогабаритного ЯМР спектрометра учесть все определенные особенности. Также, было установлено, что наиболее перспективным для расширения функциональных возможностей

малогабаритного ЯМР спектрометра является направление исследований с рассмотрением различных конструкторских решений по уменьшению степени неоднородности с одновременным увеличением индукции B_0 магнитного поля без изменения массо – габаритных характеристик магнитной системы.

6.2 Малогабаритный ЯМР спектрометр и результаты экспериментальных исследований.

Как было ранее рассмотрено в работах [1 – 9, 19 – 21, 77, 135, 137] наибольший вес в измерительную конструкцию ЯМР спектрометров вносят магнитные системы. Уменьшение конструкции магнитной системы с сохранением требуемых значений индукции магнитного поля и степени его однородности в зазоре межполюсного пространства требует использования современных высокоэнергетичных магнитных материалов с реализацией новых конструкторских разработок, что является достаточно сложной задачей, решение которой требует проведения различных исследований.

На рис. 6.4 в качестве примера представлена структурная схема разработанного малогабаритного ЯМР спектрометра

Для регистрации сигнала ЯМР была разработана и изготовлена малогабаритная конструкция магнитной системы на основе двух плоских (прямоугольных) самарий - кобальтовых с примесями платины магнитов 1 (рис. 6.4). На рис. 6.5 представлен внешний вид разработанной малогабаритной магнитной системы. Её размеры: 11.5 x 6.7 x 7 см.

Для юстировки взаимного расположения полюсов магнитной системы была разработана компактная «нейтраль» 2 (материал Сталь 10) с регулировочными винтами 3. Это позволило уменьшить массу всей магнитной конструкции до 2.5 кг. Расстояние между полюсами магнитов составляет 12 мм, индукция магнитного поля $B_0 = 62$ мТл, неоднородность $0.5 \cdot 10^{-3} \text{ см}^{-1}$, частота регистрации сигнала ЯМР $f_{\text{ямп}} = 2614$ кГц.

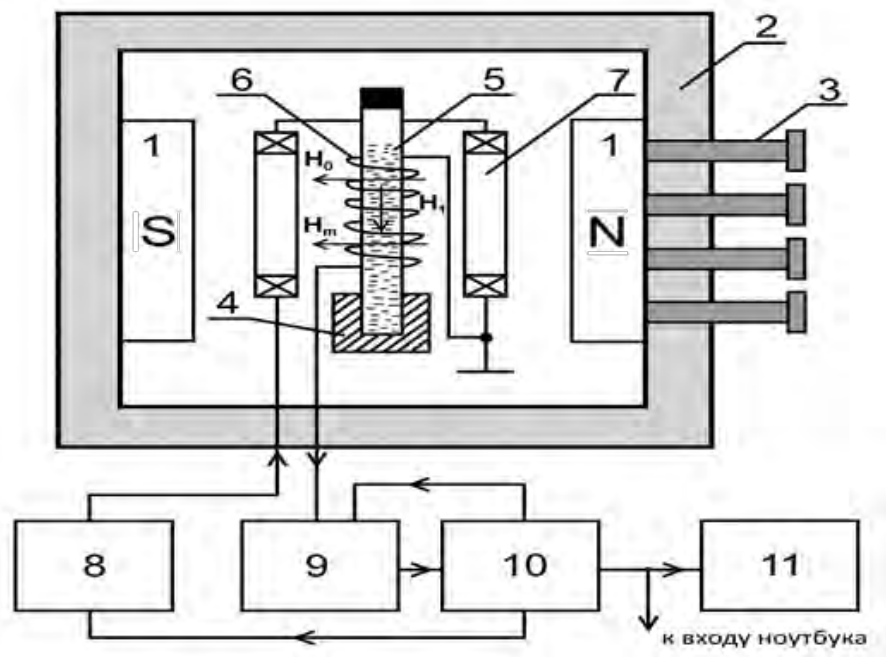


Рис. 6.4 Структурная схема малогабаритного ЯМР спектрометра: 1 - постоянный магнит; 2 - нейтраль для размещения и центровки магнитов; 3 - регулировочные винты; 4 - фиксирующее устройство для контейнера с исследуемой средой; 5 - контейнер с исследуемой средой; 6 - катушка регистрации сигнала ЯМР; 7 - катушки модуляции; 8 - радиочастотный генератор; 9 - автодинный детектор (генератор слабых колебаний); 10 - устройство обработки и управления; 11 - осциллограф Tektronix TDS 1012



Рис. 6.5 Малогабаритная магнитная система

Для регистрации сигнала ЯМР в изготовленной малогабаритной конструкции магнитной системы были разработаны измерительные зонды. На рис 6.5 в качестве примера представлен внешний вид одного из измерительных зондов. В его состав входит катушка регистрации сигнала ЯМР 6, катушки модуляции 7 и устройство фиксации контейнера 4 для размещения исследуемой среды (рис. 6.4). Также на рис. 6.6 представлен контейнер (кювета) 4.



Рис. 6.6 Измерительный зонд с кюветой.

Внешний диаметр кюветы – 4.8 мм, внутренний – 3.2 мм. В ядерно - магнитных спектрометрах фирмы Bruker используются кюветы с внешним диаметром – 4.4 мм, внутренним – 3.0 мм.

Для регистрации сигнала ЯМР от такого малого объема в слабом магнитном поле была разработана и собрана новая схема автодинного детектора 9 (генератора слабых колебаний) на основе малошумящих дифференциальных усилителей, что обеспечило его стабильную работу и хорошее подавление синфазных помех [140, 142, 147, 148, 278]. Схема

обработки и управления 10 была разработана и реализована на основе микроконтроллера STM32 [278]. Эта схема осуществляет подстройку частоты и уровня генерации (величины поля H_1) автодинного детектора для обеспечения оптимальных условий во время регистрации сигнала ЯМР - максимальное отношения S/N при совпадении резонансной частоты контура регистрации с частотой магнитного поля, в котором расположена исследуемая среда. Кроме того, данная схема осуществляет подстройку частоты f_m и амплитуды H_m поля модуляции по максимальному сигналу регистрации. В режиме измерения T_1 данная схема осуществляет управление частотой модуляции f_m и автоподстройку амплитуды поля модуляции H_m для получения максимального сигнала регистрации.

Но, так как число ядер с магнитными моментами N для каждой среды разное, то при таком маленьком объеме регистрации отношение S/N для многих исследуемых жидкостей, даже при использовании систем автоматической подстройки частот и амплитуд с помощью микроконтроллера, будет низким - не позволяющим проводить измерения констант релаксации с необходимой точностью. А при измерении T_1 значение S/N еще уменьшится. Поэтому на основе микроконтроллера была разработана схема накопления сигнала ЯМР. Разработанная программа позволяет микроконтроллеру, вычисляя отношение S/N, определять включать ли схему накопления сигнала ЯМР во время измерения или нет. Для того, чтобы погрешность измерений не превышала $\pm 1.0\%$ необходимо, чтобы отношение S/N было выше 3 [9, 19, 44, 49, 55, 107, 117, 134]. Если $1.3 \leq S/N \leq 2.5$, то схема делает 1000 накоплений, при таком соотношении $2.5 < S/N \leq 3.5$ – 100 накоплений. Такое построение системы накопления не затягивает процесс измерения T_1 и T_2 , особенно при 100 накоплениях (например для частоты модуляции $f_m = 11.7141$ Гц магнитного поля B_0 время однократного измерения двух констант релаксации будет составлять не более 4 секунд).

Делать 10000 накоплений нецелесообразно, так как за 400 секунд (согласно примеру) при работе с прибором на открытом воздухе могут произойти колебания температуры среды, которые не допустимы при измерении T_1 и T_2 .

Форму регистрируемого сигнала ЯМР в слабом магнитном поле (рис. 6.2.a) при однократном прохождении через резонанс можно аппроксимировать следующей зависимостью [297]:

$$U_c(t) = U_0 \exp(-t/T_2^*) F(t)$$

где $F(t)$ – функция, описывающая процесс формирования затухающих гармонических колебаний, T_2^* – эффективное время поперечной релаксации, U_0 – максимальное значение амплитуды регистрируемого сигнала ЯМР.

Это позволяет определять эффективное время поперечной релаксации T_2^* по спаду огибающей, построенной по вершинам пиков затухающих гармонических колебаний [114 – 117, 135 – 142, 146 - 148].

Время поперечной релаксации T_2 исследуемой среды в этом случае вычисляется, используя соотношение [1 - 9]:

$$\frac{1}{T_2^*} = \frac{1}{T_2} + \frac{\gamma \Delta H}{\pi}, \quad (6.6)$$

где ΔH – неоднородность магнитного поля в зоне размещения катушки регистрации сигнала ЯМР 10 (рис. 6.4).

Для измерения времени продольной релаксации T_1 в выпускаемых в настоящее время ЯМР спектрометрах и релаксометрах применяются импульсные методы, основанные на измерении затухания спада амплитуды регистрируемого сигнала ЯМР (спиновое эха Ханна и Карра – Парселла и т.д.) [1 - 9], а в спектрометрах высокого разрешения – метод Джулотто [2, 5, 6, 143,

279 - 281]. Метод Джулотто позволяет проводить более точные измерения T_1 по сравнению с другими методами, которые реализованы в ЯМР измерителях, так как в нем для определения T_1 согласно (4.3) используются только измерения частот [279 - 281].

Использование импульсных методов для измерения T_1 и T_2 одним прибором требует наличия зазора между полюсами магнита не менее 80 мм для размещения системы катушек, что даже для получения поля с $B_0 = 62$ мТл увеличивает размер магнитной системы с нейтралью в несколько раз. Кроме того, на катушки, расположенные в таком поле B_0 необходимо подавать импульсное напряжение в несколько сотен вольт, что потребует использования других источников питания. В таком случае общий вес прибора с аккумуляторами для обеспечения работы в течение двух – трех часов превысит 10 кг, что исключает мобильность.

Экспериментальные исследования показали, что использование частотных измерений метода Джулотто для определения T_1 в конструкции малогабаритного ЯМР спектрометра нецелесообразно. В слабом магнитном поле B_0 резонансные частоты при изменении частоты модуляции магнитного поля B_0 отличаются друг от друга на доли герц. Для регистрации этих частот требуется высокая точность настройки на резонанс, которую можно обеспечить только в условиях проведения измерений в лаборатории. В случае применения прибора в полевых условиях такой режим измерения очень сложно реализуем.

Поэтому в разработанной конструкции малогабаритного ЯМР спектрометра при регистрации сигнала ЯМР от исследуемой среды в слабом магнитном поле была реализована следующая методика измерения T_1 на основе метода Джулотто. При периодической модуляции, симметричной относительно $B_0 = f_{\text{ямр}}/\gamma$, амплитуда сигнала ЯМР будет максимальна только в том случае, когда время τ между двумя последовательными прохождениями через резонанс велико по сравнению с T_1 . Если это условие не выполняется, то

термическое равновесие не успевает восстановиться, и регистрируемые сигналы ЯМР будут уменьшаться в соответствии с изменением величины намагниченности, которая определяется следующим соотношением:

$$M = M_0 \left[1 - \frac{1 - \exp\left(\frac{-\tau}{T_1}\right)}{1 + \exp\left(\frac{-\tau}{T_1}\right)} \right] \quad (6.7)$$

Значение M в этой формуле пропорционально амплитуде регистрируемого сигнала ЯМР, $M_0 = \chi_0 B_0$ – значение намагниченности жидкой среды в отсутствие модуляции магнитного поля, где χ_0 – статическая ядерная магнитная восприимчивость. Из (6.7) следует, что для измерения T_1 необходимо измерить амплитуду сигнала ЯМР при двух различных частотах модуляции (т.е. для двух различных τ) и графическим методом установить значение T_1 .

На рис. 6.7 представлены сигналы ЯМР без накопления и на выходе схемы накопления от синтетического моторного масла ZIC XQ 5W-40 при температуре $T = 18.6$ °С.



а)

б)

Рис. 6.7 Регистрируемый сигнал ЯМР от моторного масла: а) - без накопления; б) - на выходе схемы накопления.

Анализ представленных на рис. 6.7 показывает, что отношение S/N регистрируемого сигнала (рис. 6.7.a) очень низкое и использовать такой сигнал для измерений T_1 и T_2 с необходимой точностью невозможно. После включения схемы накопления (100 накоплений) сигнал ЯМР (рис. 6.7.б) приобретает параметры, позволяющие проводить измерения констант релаксации с погрешностью не выше 1 %. При температуре $T = 18.6$ °С. моторного масла были определены его константы релаксации $T_1 = 1.021 \pm 0.005$ с и $T_2 = 720.36 \pm 3.59$ мкс. Цикл измерения времен релаксаций повторялся 10 раз для усреднения данных и оценки погрешности измерения в соответствии с методиками, используемыми для таких измерений в [148, 151, 157, 158]. Проба этого масла при этой же температуре была исследована на стационарном ЯМР релаксметре Minispec mq 20 (фирма BRUKER), измеренные - $T_1 = 1.0207 \pm 0.0021$ с и $T_2 = 718.94 \pm 1.44$ мкс.

По измеренным значениям констант релаксации моторного масла, можно сделать следующий вывод: T_1 ниже допустимой нормы, T_2 в пределах нормы. Это означает, что, масло, например, могло долго храниться в несоответствующих условиях, что привело к изменениям в нем. Использовать его по непосредственному назначению не рекомендуется.

В качестве одного из актуальных примеров работы разработанного малогабаритного ЯМР спектрометра по экспресс - контролю жидких сред на рис. 6.8 представлены сигналы ЯМР на выходе схемы накопления от бензина А-76, бензина «Галоша» и его смесей с бензином А-76 и очищенным керосином в определенных пропорциях при температуре $T = 17.9$ °С.

Бензин А-76 снят с производства, но остались его огромные запасы, особенно в сельской местности. Бензин «Галоша» применяется в резиновой промышленности, а также для разрезания красок, эмалей, обезжиривания поверхностей, предназначенных для склеивания. Является лучшим топливом для бензиновых паяльных ламп и туристических горелок, используемых для приготовления пищи.

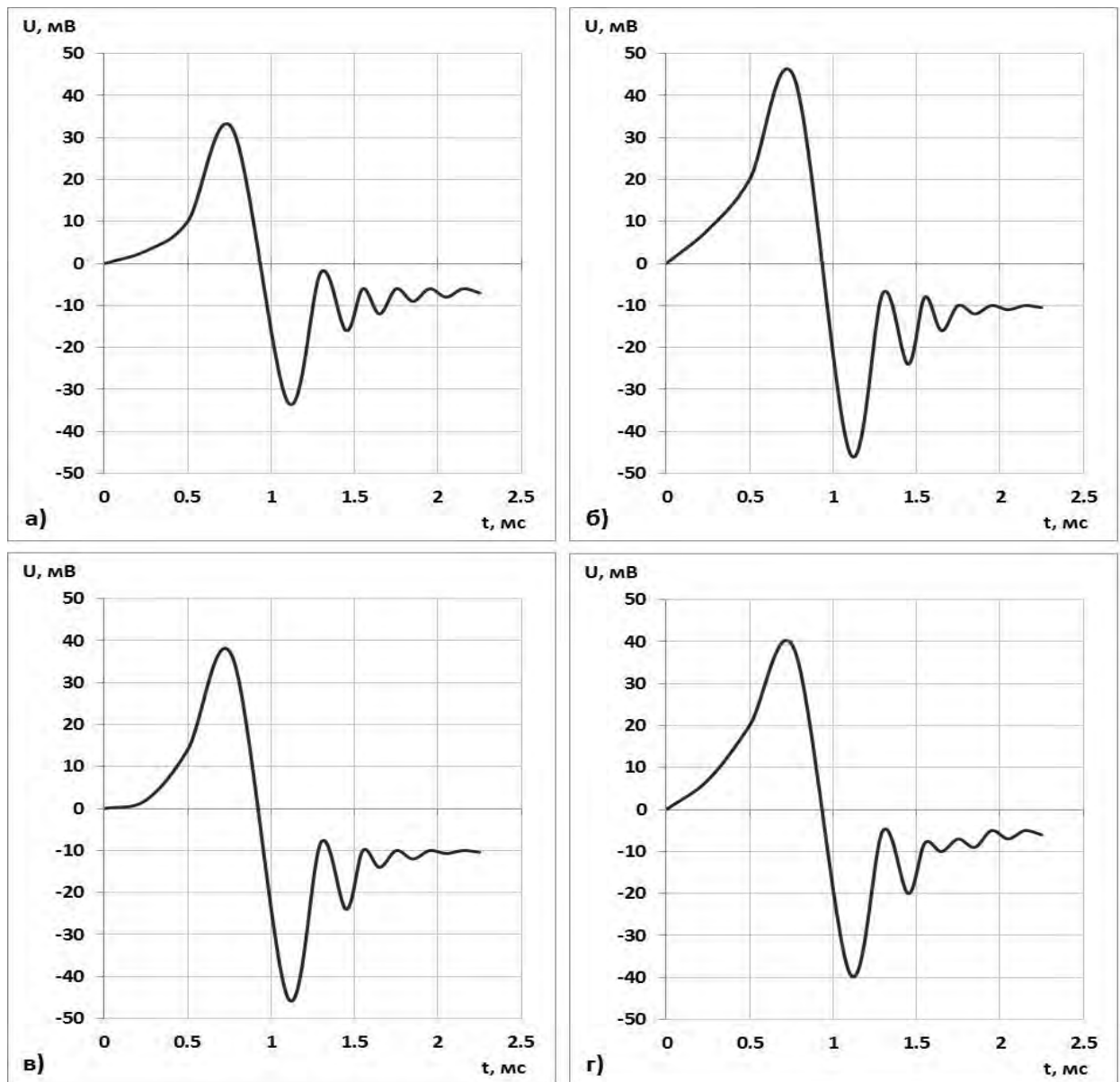


Рис. 6.8 Регистрируемый сигнал ЯМР на выходе схемы накопления: (а) соответствует бензину А-76, (б) – бензину «Галоша», (в) – смеси состоящей на 70 % из бензина «Галоша» и на 30 % из А-76, (г) – на 75 % из бензина «Галоша» и на 25 % из керосина.

Очищенный керосин также находит все меньше применение, но запасы его большие. Поэтому проблема разбавления бензина «Галоша» этими компонентами достаточно актуальна в силу его достаточно широкого применения.

Для рассмотренных сред и их смесей были измерены константы релаксации с использованием разработанного малогабаритного ЯМР спектрометра и ЯМР релаксометра Minispec mq 20 (компания BRUKER).

Данные этих измерений приведены в таблице 6.1 (приложение 6). На основании полученных экспериментальных результатов (рис. 6.8-а) можно сделать вывод о том, что срок годности бензина А-76 истек (могли быть нарушены условия его хранения, так как T_1 стало ниже нормы), а бензин «Галоша» (рис. 6.8-б), приобретенный в Санкт-Петербурге, высокого качества. Мне удалось подобрать две смеси бензина «Галоша» с бензином А-76 и керосином, сигналы ЯМР от которых полностью совпали с сигналами от смесей (привезенными с туристических слетов), которые при продаже выдавались за чистый бензин «Галоша».

По измеренным константам релаксации T_1 и T_2 видно, что бензин «Галоша» (рис. 6.8-в и рис. 6.8-г) содержит примеси и применять не рекомендуется.

Кроме того, полученные результаты показали, что в слабом магнитном поле наиболее оптимальным вариантом исследований жидких сред в экспресс-режиме является регистрация сигналов ЯМР на частоте резонанса протонов, так как они обладают наибольшей чувствительностью к данному методу. У большинства остальных ядер чувствительность к методу ЯМР в два и более раз меньше. При экспресс-контроле сред автоматическая настройка малогабаритного ЯМР спектрометра сигнал ЯМР по резонансной частоте протонов в большинстве случаев осуществляется при отношении S/N не выше 2. При перестройке частоты на резонансную частоту других ядер отношение S/N регистрируемого сигнала ЯМР на новой частоте будет меньше 1.3, кроме случаев регистрации сигнала от некоторых ядер (фтора, фосфора, лития и т.д.), но при определенной их концентрации в среде. В отношении $S/N < 1.3$ система АПЧ работать не будет и измерения проводить нельзя [117, 123, 146 – 148, 297]. Поэтому в слабых магнитных полях исследование конденсированных сред (определение их состава и концентраций) посредством регистрации спектра ЯМР, как это происходит в ЯМР спектрометрах высокого разрешения, сложно реализуемая задача.

Кроме того, целесообразность поиска в жидкой среде при экспресс – контроле ядер фтора, фосфора, лития невысокая, если нет уверенности, что они там присутствуют. Так как эти ядра, как и еще несколько, рассмотренные в параграфе 6.1 в исследуемых в экспресс - режиме средах методом ЯМР встречаются достаточно редко (за исключением воды) и их концентрация невысокая. В случае экологического мониторинга водных объектов данную перестройку по резонансной частоте желательно реализовать.

Но в последнее время при экспресс – контроле сред часто возникают ситуации, особенно при исследовании топлив и других углеводородных соединений, когда, желательно, принимать решение на месте проведения исследований. А не ждать результатов исследований сред из стационарной лаборатории, куда они были направлены, так в них было выявлено отклонение от стандартного состояния.

Решением этой задачи может быть разработка новых или совершенствование используемых методов регистрации сигналов ЯМР в слабых магнитных полях или применение новых методик обработки регистрируемых сигналов ЯМР от жидких сред на месте взятия пробы.

Одна из таких новых методик, разработанная мною, рассматривается в данной главе. Рассмотрим процессы, которые могут вызвать отклонение жидкой среды от стандартного состояния. Эти процессы можно разделить условно на три группы:

1. Наличие в среде нерастворенных примесей малых размеров, которые невозможно увидеть, но они обычно больше молекул среды и изменяют её внешний вид и т.д.;
2. Наличие в среде других растворенных веществ. В этом случае исчезает граница раздела между фазами и могут существенно изменяться химические и физические свойства среды (вязкость, плотность, цвет и т. д.). Например, при смешивании двух растворов электролиты в них диссоциируют на ионы и этот

процесс сопровождается образованием гидратов, то есть также сопровождается образованием веществ отличных от исходных компонентов раствора. Определить в полученной среде на стационарном спектрометре высокого разрешения можно только состав компонент в ней и её строение. А потом результатам исследований предположить из каких сред эта смесь была образована и рассчитать их концентрации при смешивании.

3. Коллоидные растворы. Это достаточно большой раздел химии, но я остановлюсь только на растворах, которые образованы средами, близкими по химическому составу и физической структуре (например, смеси бензинов, биологических растворов или гели).

Именно для этих растворов из третьей группы мною разработана методика обработки регистрируемого сигнала ЯМР, которая позволяет определять состав данной смеси и относительные концентрации компонент сред, из которых образован данный раствор или смесь. При смешивании сред, рассмотренных в третьей группе, не происходит растворения одной среды в другой, а образуется конгломерат, имеющий достаточно однородный характер, если перемешивание было сделано качественно. Регистрируемый сигнал ЯМР от данной смеси представляет собой суммарный сигнал от каждой из компонент смеси, причем коэффициентами в этой сумме будут выступать относительные концентрации компонентов смеси.

Если разделить регистрируемый сигнал на компоненты, то сравнивая их амплитуды можно определить относительные концентрации компонент сред в смеси, а по временам релаксации компонент смеси T_1 и T_2 с учетом температуры - её состав. Для этого мною был разработан новый метод обработки регистрируемого сигнала ЯМР в отличие от ранее используемых моделей. В этих моделях предлагалось описывать регистрируемый с помощью модуляционной методики сигнал ЯМР в слабых магнитных полях,

используя следующие выражения для его компонент - поглощение $v(t)$ и дисперсия $u(t)$:

$$v(t) = v_0 \exp(-t/T_2^*) \cos(at^2/2) \quad (6.8)$$

$$u(t) = u_0 \exp(-t/T_2^*) \sin(at^2/2) \quad (6.9)$$

где $a = \gamma \frac{dH_z}{dt} = d(\frac{\Delta\omega}{dt})$ - скоростью изменения расстройки магнитного поля, T_2^* - эффективное время поперечной релаксации, v_0 и u_0 - максимальное значение амплитуд регистрируемого сигнала поглощения и дисперсии ЯМР.

Данные выражения (6.8) и (6.9) были получены из решения следующего уравнения Блоха записанного во вращающейся системе координат [1 - 9]:

$$\begin{aligned} \frac{du}{dt} + \frac{u}{T_2^*} + \Delta\omega \cdot v &= 0 \\ \frac{dv}{dt} + \frac{v}{T_2^*} - \Delta\omega \cdot u &= -\gamma H_1 M_z \\ \frac{dM_z}{dt} + \frac{M_z}{T_1} - \gamma H_1 v &= \frac{M}{T_1} \end{aligned} \quad (6.10)$$

где $\Delta\omega = \gamma H_0 - \omega$ - расстройка поля от резонанса, $M = \chi_0 H$ - намагниченность исследуемой среды в магнитном поле спектрометра.

Для получения аналитического решения в данной системе уравнений была введена замена переменных на комплексную $\tilde{v} = v + ju$ [2, 6]. Далее для получения общего решения уравнения Блоха были приведены к интегральной форме Вольтера по методу Гвоздовера и Магазаника [6]. Для этого вводят новые функции u^* и v^* [6]:

$$\begin{aligned} u &= e^{-t/T_2^*} u^* \\ v &= e^{-t/T_2^*} v^* \end{aligned} \quad (6.11)$$

В этом случае система уравнений (6.10) упрощается до следующего вида:

$$\begin{aligned} \frac{du^*}{dt} + \Delta\omega v^* &= 0, \\ \frac{dv^*}{dt} - \Delta\omega v^* &= -G(t), \end{aligned} \quad (6.12)$$

где $G(t) = |\gamma|H_1M_z e^{t/T_2^*}$.

Полученная система уравнений (6.12) с помощью различных преобразований, подробно рассмотренных в [2, 5, 6] трансформируется так, что общее решение получается в виде ряда:

$$M_z = M \left[1 - \gamma^2 H_1^2 \int_{-\infty}^t K(t, t') dt' + \gamma^4 H_1^4 \iint_{-\infty}^t K(t, t') K(t', t'') dt' dt'' \mp \dots \right], \quad (6.13)$$

$$u = M \left[|\gamma| H_1 \int_{-\infty}^t e^{(t'-t)/T_2^*} \sin f(t, t') dt' - |\gamma|^3 H_1^3 \iint_{-\infty}^t K(t'', t') e^{(t'-t)/T_2^*} \sin f(t, t') dt' dt'' \pm \dots \right], \quad (6.14)$$

$$v = -M \left[|\gamma| H_1 \int_{-\infty}^t e^{(t'-t)/T_2^*} \cos f(t, t') dt' - |\gamma|^3 H_1^3 \iint_{-\infty}^t K(t', t'') e^{(t'-t)/T_2^*} \cos f(t, t') dt' dt'' \pm \dots \right], \quad (6.15)$$

где

$$K(t, t') = \int_{t'}^t e^{-(t-t'')/T_1} e^{-(t-t'')/T_2^*} \cos f(t'', t') dt''$$

$$f(t, t') = \int_{t'}^t \Delta\omega(t'') dt''$$

Аналитические выражения (6.13) – (6.15) были получены в [2, 5, 6] при условии сходимости для рядов в виде:

$$\gamma^2 H_1^2 T_1 T_2^* < 1 \quad (6.16)$$

Решения (6.8) и (6.9) для сигнала поглощения и дисперсии получаются из (6.14) и (6.15) для случая быстрого адиабатического прохождения через резонанс ($\gamma^2 H_1^2 T_1 T_2^* \ll 1$), когда при решении берется только первый член.

В различных работах регистрируемый сигнал ЯМР представляют, как сигнал поглощения (6.8) или как результирующий эффект от сигналов поглощения (6.8) и дисперсии (6.9). В случае регистрации сигнала ЯМР в слабом магнитном поле, значение поля генерации H_1 автодиноого детектора (рис. 6.4) устанавливается по максимуму отношения S/N . В этом случае регистрируется суммарный сигнал ЯМР от сигналов поглощения и дисперсии, форму линии которого можно описать следующей зависимостью:

$$U_{\text{ямр}}(t) = \sqrt{A \cdot v_c^2(t) + B \cdot u_c^2(t)} \quad (6.17)$$

где A и B – коэффициенты, определяющие вклад в регистрируемый сигнал ЯМР сигналов поглощения и дисперсии, $v_c(t)$ и $u_c(t)$ – текущие значения сигналов поглощения и дисперсии, определяемые по (6.8) и (6.9).

На рис. 6.9 в качестве примера представлен регистрируемый сигнал ЯМР на резонансной частоте протонов ($\gamma/2\pi = 4257$ Гц/Э) от специализированного геля при следующих параметрах магнитных полей в малогабаритном ЯМР спектрометре $H_1 = 12$ мкТл, $H_m = 28$ мкТл, $f_m = 50$ Гц.

Для геля при данной температуре были определены константы релаксации $T_1 = 1.42 \pm 0.01$ с и $T_2 = 448.4 \pm 0.4$ мкс.

В результате исследований было установлено, что, используя (6.17), получить форму регистрируемого сигнала ЯМР (например, рис. 6.9) невозможно ни при каких значениях H_1, H_m, f_m . Кроме того, соотношение (6.16) для регистрируемых сигналов ЯМР в слабом магнитном поле не выполняется ни при каких параметрах, соответствующих эксперименту.

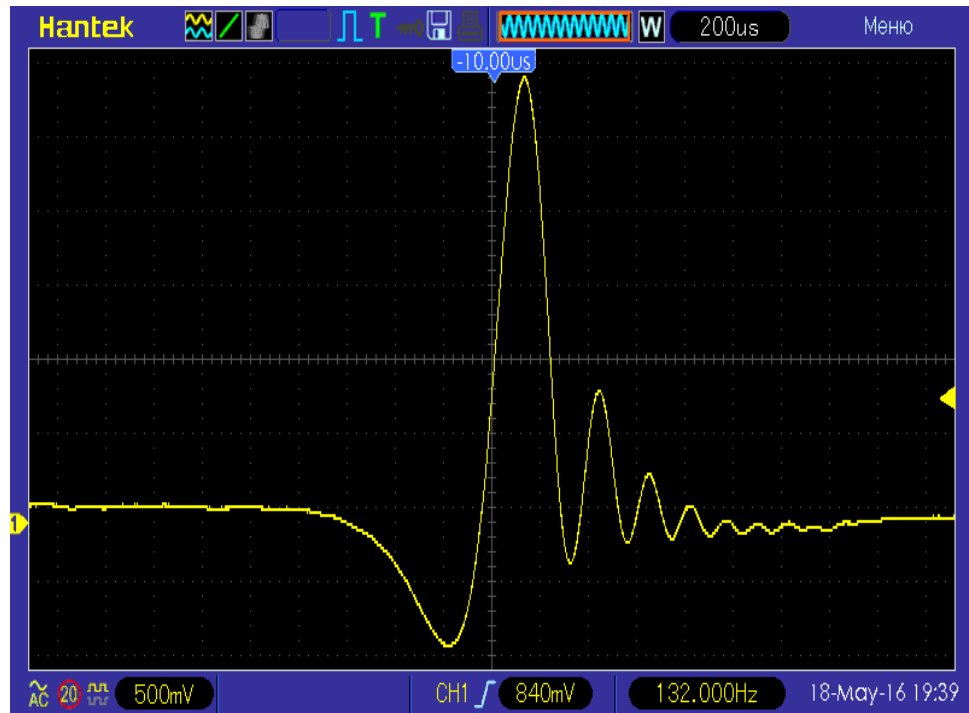


Рис. 6.9 Регистрируемый сигнал ЯМР при $T = 18.9\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Проведенные исследования показали, что быстрое адиабатическое прохождение через резонанс при модуляционной методике регистрации сигнала ЯМР реализовать невозможно, так как параметры H_1 , H_m , f_m можно изменять только в пределах выполнения соотношений (6.3) – (6.5). Все это показывает, что модели с использованием (6.8) или (6.9) для описания формы линии регистрируемого сигнала ЯМР в слабом магнитном поле применять нельзя.

Поэтому мною на основании проведенных экспериментов [105 – 110, 114 - 123] было предложено следующее. В случае использования модуляционной методики поле, в котором происходит регистрация сигнала ЯМР, изменяется следующим образом:

$$H = H_0 + H_m \sin(\omega_m t), \quad (6.18)$$

где H_0 — постоянное магнитное поле, H_m — поле катушки модуляции, ω_m — частота модуляции.

В этом случае изменение расстройки частоты поля от резонанса, в системе уравнений Блоха (6.10) будет иметь следующую зависимость:

$$\Delta\omega = \gamma H_0 + \gamma H_m \sin(\omega_m t) - \omega \quad (6.19)$$

Одной из особенностей регистрации сигнала ЯМР в слабом магнитном поле с использованием модуляционной методики является то, что его регистрация должна осуществляться только на частоте резонанса ($\omega = \omega_0 = \gamma H_0$). Для большинства исследуемых сред в случае отстройки частоты регистрации сигнала ЯМР ω от частоты резонанса ω_0 отношение S/N может стать меньше 1.3. В таком значении отношения S/N случае работа схемы накопления сигнала ЯМР будет неэффективной [146 – 148, 297], что не позволит проводить измерения констант релаксации T_1 и T_2 . С необходимой точностью. Поэтому для описания регистрируемого сигнала ЯМР с помощью модуляционной методики в уравнения Блоха (6.10) нужно подставлять следующую функцию:

$$\Delta\omega = \gamma H_m \sin(\omega_m t) \quad (6.20)$$

В этом случае система уравнений Блоха с учетом (6.20), а также с учетом изменения магнитного поля из – за наличия модуляции принимает следующий вид:

$$\begin{aligned} u'(t) + \frac{u(t)}{T_2} + \gamma H_m \sin(\omega_m t) v(t) &= 0, \\ v'(t) + \frac{v(t)}{T_2} - \gamma H_m \sin(\omega_m t) u(t) - \gamma H_1 M_z(t) &= 0 \\ M'_z(t) + \frac{M_z(t)}{T_1} - \gamma v(t) H_1 - \frac{M}{T_1} &= 0. \end{aligned} \quad (6.21)$$

где $M = \chi_0 H_0 + \gamma H_m \sin(\omega_m t)$ – намагниченность исследуемой среды в магнитном поле спектрометра, $\chi_0 = NI(I + 1) \frac{\mu^2}{3kT}$ – статистическая ядерная магнитная восприимчивость, N — концентрация парамагнитных частиц; μ —

магнитный момент частицы; k — постоянная Больцмана; T — абсолютная температура.

Системы уравнений (6.21) решается относительно компонент $v(t)$, $u(t)$ и $M_z(t)$ с учетом начальных условий:

$$M_z(0) = \chi_0 H_0, u(0) = 0, v(0) = 0$$

На рис. 6.10 в качестве примера представлены результаты сравнения регистрируемого сигнала ЯМР от водопроводной воды при $T = 20.1$ °С с расчетом формы линии регистрируемого сигнала ЯМР по (6.17), в котором используются текущие значения сигналов поглощения и дисперсии $v_c(t)$ и $u_c(t)$, полученные из решения системы уравнений (6.21) с использованием параметров магнитных полей и значений констант релаксации, соответствующих эксперименту.

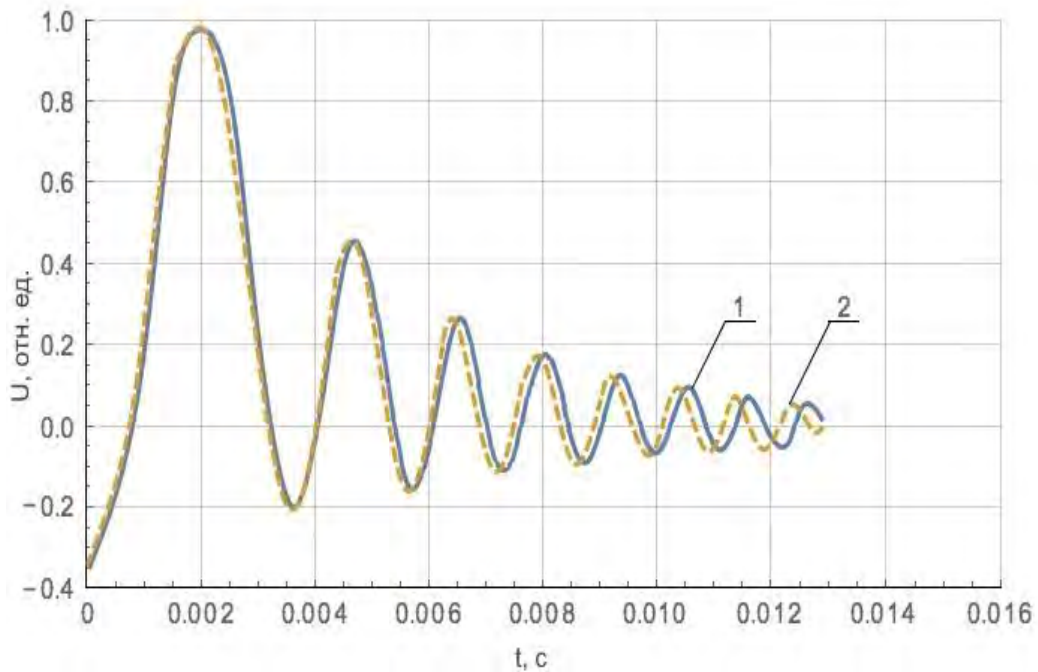


Рис. 6.10 Экспериментальная (график 1) и расчетная (график 2) форма линии сигнала ЯМР от водопроводной воды.

Численное решение уравнений (6.21) было получено в пакете Mathematica при следующих параметрах: $T_1 = 1.42$ с; $T_2 = 3.45$ мс; $f_m = 50$ Гц; $N = 6.6 \cdot 10^{29}$ м⁻³; $I = 1/2$; $\mu = 1.4 \cdot 10^{-26}$ Дж/Тл; $k = 1.38 \cdot 10^{-23}$ Дж/К.

Проведенные исследования показали, что предложенный мною способ позволяет моделировать с погрешностью не более 3 % (до 4 пика) форму линии регистрируемого сигнала ЯМР с использованием модуляционной методики, получаемую в эксперименте.

Полученные результаты позволили разработать методику моделирования регистрируемого сигнала ЯМР от смеси с разделением его на сигналы ЯМР от сред, образующих данную смесь.

Согласно проведенным исследованиям, а также с учетом решения (6.21), форму линии регистрируемого сигнала ЯМР от двухкомпонентной смеси можно представить следующим выражением:

$$U_{mix}(t) = \sqrt{A_{mix} \cdot v_{mix}^2(t) + B_{mix} \cdot u_{mix}^2(t)} =$$

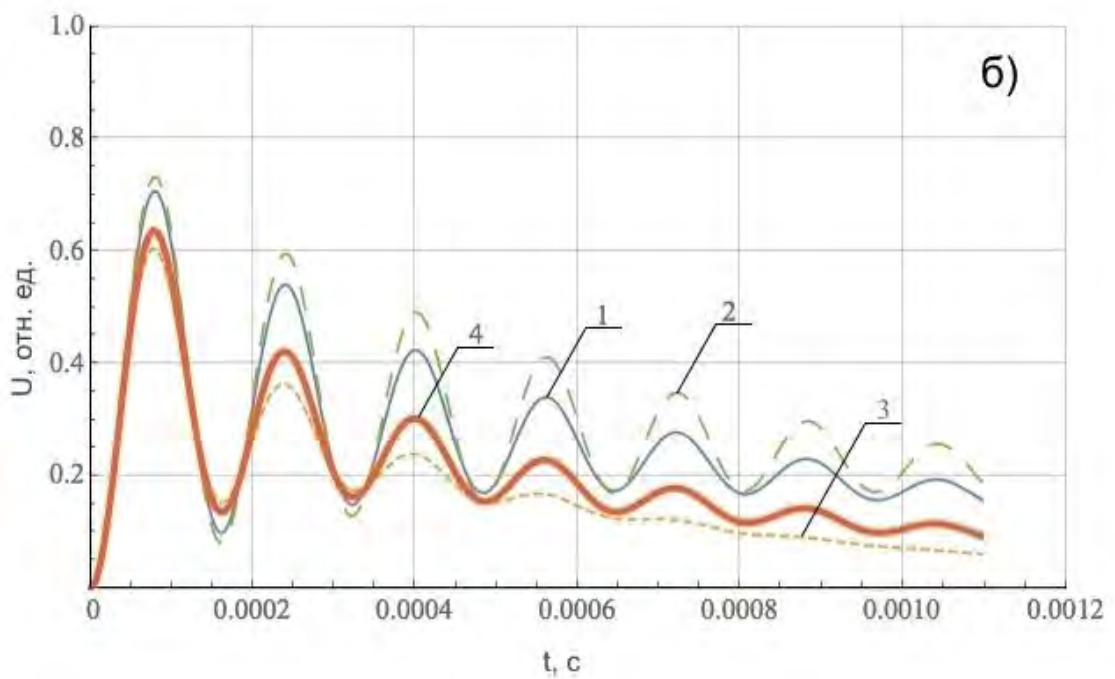
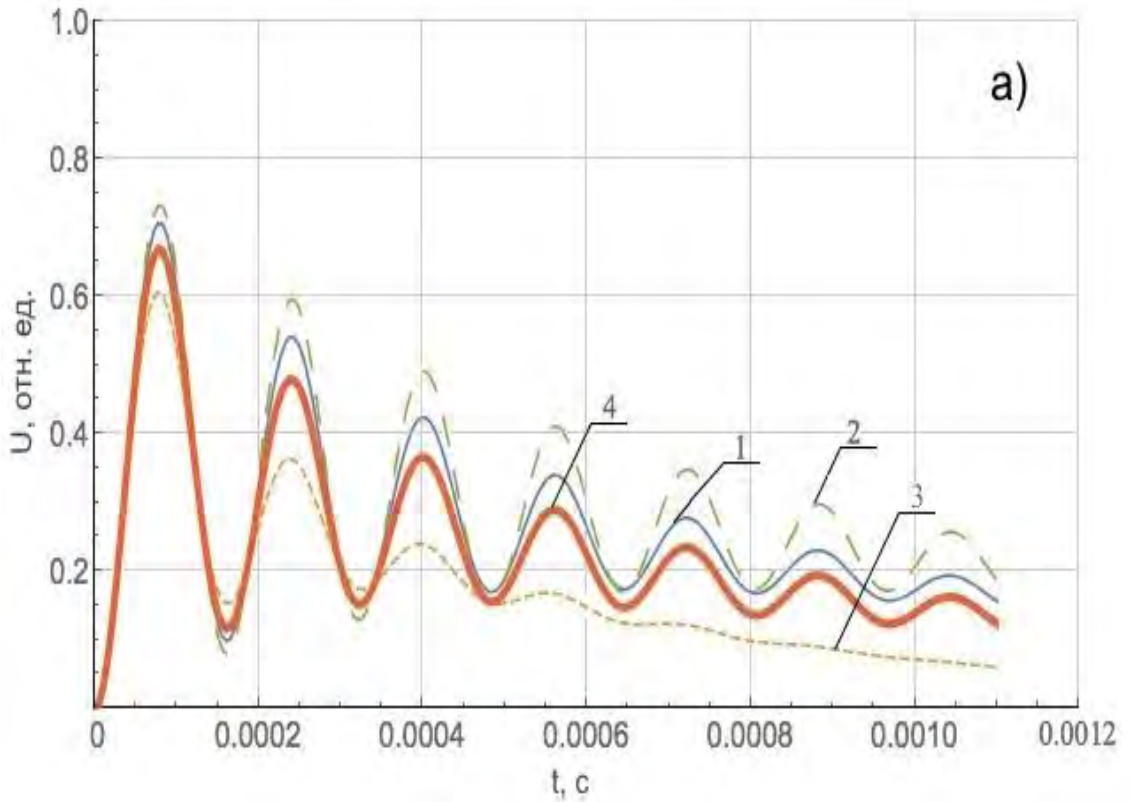
$$= \frac{2 \cdot K_1 N_{1p}}{N_{1p} + N_{2p}} \sqrt{A_1 \cdot v_1^2(t) + B_1 \cdot u_1^2(t)} + \frac{2 \cdot K_2 N_{2p}}{N_{1p} + N_{2p}} \sqrt{A_2 \cdot v_2^2(t) + B_2 \cdot u_2^2(t)} \quad (6.22)$$

где N_{1p} и N_{2p} - число протонов в единицу объема от веществ, из которых образована смесь, A_{mix} , B_{mix} , A_1 , B_1 , A_2 , B_2 - коэффициенты определяющие вклад в сигналы ЯМР текущих значений сигналов поглощения и дисперсии, K_1 и K_2 - относительные концентрации компонент смеси.

Для проведения экспериментальных исследований были изготовлены смеси из различных сортов бензина. В таблице 6.2 (приложение 6) представлены результаты измерений констант релаксации бензинов АИ - 95, А - 76 и их смесей при $T = 17.9$ °С.

На рис. 6.11 в качестве примера для сравнения результатов моделирования и эксперимента представлен зарегистрированный сигнал ЯМР от смеси бензинов АИ - 95 и А - 76 в пропорции 75% к 25%, а также

результаты моделирования регистрируемых сигналов ЯМР от АИ – 95, А – 76 и их смесей в различных пропорциях, рассчитанных с использованием (6.22) для параметров соответствующих условиям эксперимента.



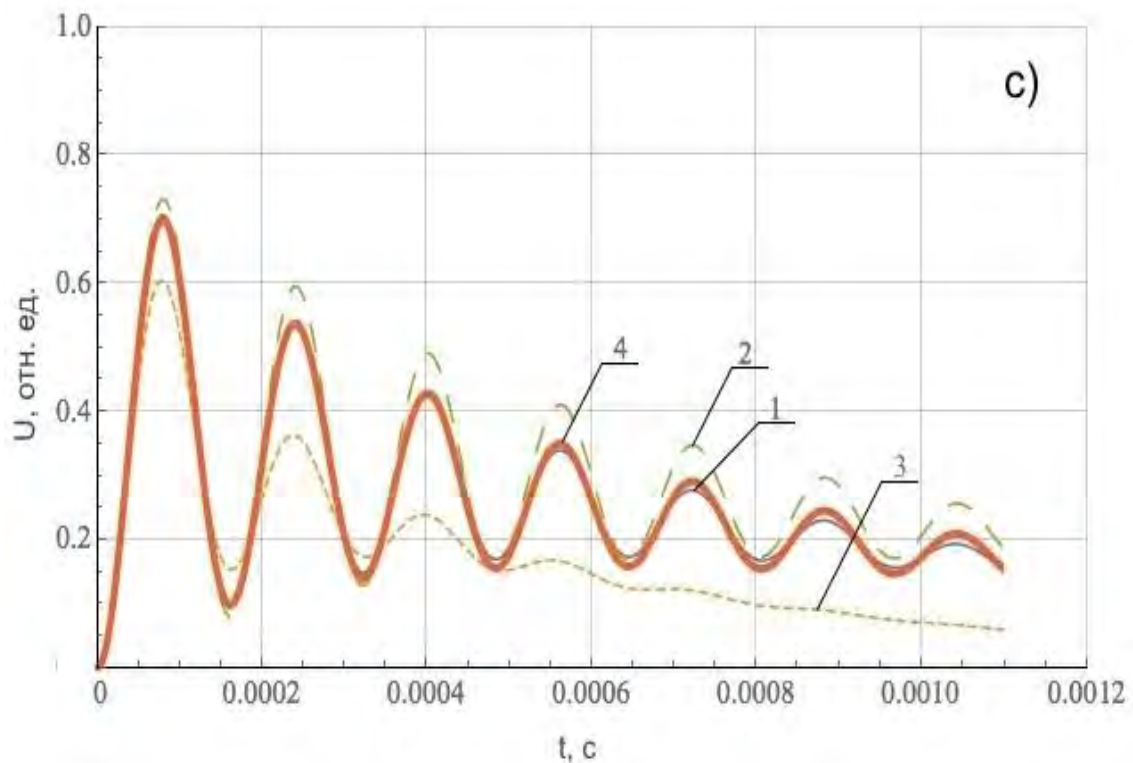


Рис. 6.11 Формы линии сигнала ЯМР. Экспериментальному сигналу от смеси бензинов АИ – 95 и А – 76 в пропорции 75% к 25% соответствует график 1 для (а, б, с). Результату моделирования сигнала ЯМР от чистых бензинов АИ – 95 и А – 76 соответствуют графики 2 и 3 для (а, б, с). График 4 соответствует результатам моделирования смесей из бензинов АИ – 95 и А – 76 в следующих пропорциях: а) - 50% к 50%, б) - 25% к 75%, с) - 75% к 25%.

Анализ полученных результатов показывает совпадение результатов эксперимента и моделирования формы регистрируемого сигнала ЯМР от смеси с использованием (6.22), в котором текущие значения сигналов поглощения и дисперсии $\nu(t)$ и $u(t)$ для каждой из компонент смеси получаются из решения (6.21) для параметров магнитных полей и значений констант релаксации, соответствующих эксперименту.

Предложенная модель определения состава компонент жидкой смеси и их концентраций, также может быть использована для исследования смесей, состоящих из трех жидких компонент и более, но при условии, что они не вступают между собой в химическую реакцию. В этом случае только

увеличивается время обработки результатов исследований и необходим человеческий контроль за результатами исследования, так как компьютер методом подбора возможных результатов может с реальными решениями поставленной задачи представить физически не реализуемые или неприемлемые решения с точки зрения возможностей дальнейшего использования полученной жидкой смеси.

Выводы.

Результаты проведенных исследований показали, что разработанные методы управления движением вектора ядерной намагниченности для малогабаритного ЯМР спектрометра позволяют проводить измерения констант релаксации (времен релаксации) жидких и вязких сред с погрешностью не выше 1.0 % и определять текущее состояние среды в экспресс-режиме на месте измерения. В определенных случаях разработанная схема регистрации сигнала позволяет по наблюдаемому сигналу ЯМР (на экране осциллографа или ноутбука) установить наличие примесей в чистых жидкостях (например, бензол или ацетон), без измерения T_1 и T_2 .

Кроме того, разработанный мною метод позволяет для рассмотренного типа смесей определять по регистрируемому сигналу ЯМР состав входящих в неё веществ и их относительные концентрации с погрешностью не выше 2 %. Полученная погрешность измерения состава компонент и их относительных концентрации в смеси вполне достаточна для принятия решения по результатам исследования жидкой среды малогабаритным ЯМР спектрометром в месте взятия её пробы. Это значительно расширяет возможности использования явления ЯМР для исследования сред в слабых магнитных полях.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Основные результаты, которые представлены ниже полностью соответствуют поставленной цели. При её достижении проведены подробные экспериментальные и теоретические исследования нутационной кинетики и релаксационных механизмов в текущей жидкости. На основе общего подхода к описанию поведения магнитного момента с использованием феноменологических уравнений Блоха разработаны новые методы управления движением вектора ядерной намагниченности в текущей жидкости и измерения констант релаксации. Анализ возможных применений полученных результатов продемонстрировал их практическую значимость.

В результате выполнения диссертационной работы:

1. Впервые установлено необходимое условие (соотношение между напряженностями магнитных полей $10 \cdot H_1 \leq H_0$ в катушке нутации) для получения максимального коэффициента инверсии вектора ядерной намагниченности в текущей жидкости;
2. Расширена и дополнена теория нутационной кинетики, описывающая движение вектора ядерной намагниченности в текущей жидкости. Это позволило воспроизводить форму линии нутации, получаемую в эксперименте в условиях неоднородного магнитного поля в зоне размещения катушки нутации, а также рассчитать оптимальные параметры измерительного блока ядерно – резонансного магнитометра для проведения измерений параметров поля с погрешностью не выше 1 %;
3. Разработан и исследован новый метод управления движением вектора ядерной намагниченности в текущей жидкости, позволяющий изменять форму линии нутации, регулируя частоту и амплитуду поля модуляции в катушке нутации. Это позволило, регистрируя сигнал ЯМР с инверсией намагниченности на уровне шумов реализовать новый способ измерения расхода q жидких сред, в котором влияние основных погрешностей измерения,

связанных с изменением амплитуды и фазы сигнала ЯМР при быстрых изменениях q на результат измерения сделано несущественным;

4. Разработаны новые методы измерения времени продольной релаксации T_1 текущей жидкости, основанные на учете изменения характера движения вектора ядерной намагниченности, что позволило проводить измерения T_1 во всем диапазоне измеряемого расхода q с погрешностью не выше 1 %;

5. Впервые, на основе исследования характера движения вектора ядерной намагниченности разработан метод измерения времени продольной релаксации T_1 от малого объема (менее 0.3 мл) жидкой среды в слабом магнитном поле;

6. Разработан метод определения в текущей жидкости относительных концентраций ядер, обладающих магнитными моментами на основе одновременного измерения T_1 и T_2 ;

7. Для реализованного в разработанном малогабаритном ЯМР спектрометре режима экспресс – контроля состояния смесей жидких сред, состоящих из компонент, не вступающих между собой в химическую реакцию разработан новый метод определения состава компонент данной смеси и их относительных концентраций на основе решения уравнений Блоха с модифицированными коэффициентами и измеренных констант релаксации исследуемой смеси.

В завершении диссертации автор хотел бы поблагодарить всех, кто помогал ему в работе.

Прежде всего, хотелось бы выразить глубокую благодарность академику РАН Александрова Е.Б за искренний интерес к работе, обсуждение результатов, ценные замечания и рекомендации.

Автор очень признателен сотрудникам ФТИ им. А.Ф. Иоффе ФАНО профессору, д. ф. – м. н. Афросимову В.В., профессору, д. ф. – м. н. Плешакову И.В., профессору, д. ф. – м. н. Бобылю А.В. за обсуждение результатов научных исследований и рекомендации.

Хочу также выразить признательность сотрудникам отделений физики твердого тела и физики плазмы, атомной физики и астрофизики ФТИ им. А.Ф. Иоффе РАН за помощь в проведении экспериментов.

Особую благодарность и признательность хочу выразить:

Директору ФГБУ «Северо – Западного бассейнового управления по рыболовству и сохранению водных биологических ресурсов» Рулеву И.В. и всем сотрудникам научно – исследовательских лаборатории ФГБУ за предоставленное оборудование, образцы и помощь в проведении исследований;

Директору ФГНБУ ВНИИФ ФАНО, д. с. н. Глинушкину А.П., профессору, д.ф.-м.н. Рудь В.Ю., а также всем сотрудникам отдела экологии и научных лабораторий института за предоставленное оборудование, образцы и возможность проведения исследований.

Огромную помощь и поддержку в подготовке диссертации оказал мне научный консультант д. ф. – м. н. В.И. Дудкин, профессор кафедры «Фотоника и линии связи» ФГАУ ВО «СПбГУТ им. проф. М.А. Бонч - Бруевича».

Исключительно важным было для автора сотрудничество с сотрудниками кафедры «Квантовой Электроники и Радиоспектроскопии» Казанского федерального университета профессором, д. ф. – м. н. В.В. Семашко и научным сотрудником, к. ф. – м. н. М.Р. Гафуровым, которые занимаются вопросами, связанными с моей научной работой и оказали большое влияние на формирование моих научных взглядов. Особую признательность хочу выразить заведующему кафедрой «Квантовой Электроники и Радиоспектроскопии» Казанского федерального университета профессору, д. ф. – м. н. Тагирову М.С. за оказанную помощь в подготовке диссертации.

Особую благодарность хочу выразить профессору Национального минерально – сырьевого университета «Горный», д.т.н. Козяруку А.Е., а также

сотрудникам лаборатории аналитической химии НМСУ «Горный» за помощь в проведении исследований и консультации.

Автор также признателен бывшим сотрудникам кафедры «Квантовая электроника» СПбПУ Петра Великого (доцентам Кружалову С.В., Величко Е.Н., Парфенову В.А.), на которой он работал многие годы, за оказанную ему помощь в проведении экспериментальных исследований.

ЛИТЕРАТУРА.

1. Абрагам А. Ядерный магнетизм. М.: Иностранная литература, 1967. 686 с.
2. Леше А. Ядерная индукция. М.: Изд. иностранная литература, 1963. 428 с.
3. Роберт Д. Ядерный магнитный резонанс. М.: Иностранная литература, 1961. 486 с.
4. Дудкин В.И., Пахомов Л.Н. Квантовая электроника. СПб.: Изд. Политехнического университета, 2012. 496 с.
5. Эндрю Э. Ядерный магнитный резонанс. М.: Иностранная литература, 1957. 588 с.
6. Копферман Г. Ядерные моменты. М.: Иностранная литература, 1950. 398 с.
7. Bene G.J. Contribution to research of nuclear magnetic moments. // *Helv. Phys. Acta*. 1951. Vol. 24, P. 367 - 376.
8. Manus C., Bene G., Exterman R., Mercier R. Nuclear magnetic resonance in a rotating field. // *Comp. Rent*. 1954. V. 239. No. 3. P. 414 - 423.
9. Бородин П.М., Мельников А.В., Морозов А.А., Чернышев Ю.С. Ядерный магнитный резонанс в земном поле. Издательство Ленинградского университета, 1967. 232 с.
10. Bloch F., Rabi I.I. Atoms in changing magnetic fields. // *Phys. Rev. Mod. Phys.* 1945. V.12. No 2. P.237 - 254.
11. Bloch F., Hansen W.W., Packard M.E. The attitude of nuclear moments H^1 and H^2 // *Phys. Rev.* 1947. V.72. No 10. P.1125 - 1132.
12. Bloch F. Nuclear induction. // *Phys. Rev.* 1946. V.70. No 7. P.460.

13. Bloch F., Hansen W.W., Packard M.E. The nuclear induction experiment. // Phys. Rev. 1946. V.70. No 7. P.474.
14. Bloch F., Siegert A.N. Magnetic resonance in non-rotating magnetic fields. // Phys. Rev. 1947. V.57. No 8. P.522.
15. Александров Е.Б., Вершовский А.К. Современные радиоптические методы квантовой магнитометрии. // Успехи физических наук. 2009. Т. 179. № 6. С. 605 – 637.
16. Packard M.E., Varian R.H. Free nuclear induction in the Earth's magnetic field. // Phys. Rev. 1954. V.93. No 8. P.941.
17. Александров Е.Б. Исследования в области магнитных полей. Л.: 1978. 216 с.
18. Померанцев Н.Н., Рыжков В.М., Скромный Г.В. Физические основы квантовой магнитометрии. М.: Наука, 1972. 286 с.
19. Жерновой А.И. Измерение магнитных полей методом нутации. Л.: Энергия, 1979. 104 с.
20. Kashaev R.S., Faskhiev N.R. Determination of dispersity of aqueous emulsion of hydrocarbons by nuclear magnetic resonance relaxometry. // Chemistry and technology of fuels and oils. 2011. V. 47. No 3. P. 1.
21. Попель А.А. Магнито - релаксационный метод анализа неорганических веществ. М.: Химия. 1978. 224 с.
22. Кашаев Р.С., Газизов Э.Г. Влияние облучения в видимой и инфракрасной областях спектра на параметры ядерной магнитной релаксации протонов в нефтепродуктах. // Журнал прикладной спектроскопии. 2010. Т. 77. № 3. С. 347 - 354.
23. Бей М.П., Барановский А.В., Ювченко А.П. Структура аддукта канифоли и итаконовой кислоты по данным 2D ЯМР спектроскопии. // Журнал Прикладной спектроскопии. 2009. Т. 76. № 4. С. 633 - 636.
24. Шмидт Е.В., Ермаков В.П., Гнездилов О.И., Матухин В.П., Корзун Б.В., Фадеева Е.А., Хабибулин И.Х. Определение структуры соединения CuINS_2

нестехиометрического состава методами ^{63}Cu и ^{115}In . // Журнал Прикладной спектроскопии. 2009. Т. 76. № 5. С. 705 - 709.

25. Давыдов В.В. Семенов В.В. Возможность использования эффекта радиооптического резонанса для спектрального анализа радиосигналов. // Журнал Прикладной спектроскопии. 2001. Т. 68. № 3. С. 400 - 402.

26. Поденко Л.С., Нестеров А.Н., Комиссарова Н.С., Шаламов В.В., Решетников А.М., Ларионов Э.Г. Протонная магнитная релаксация в дисперсионной наносистеме сухая вода. // Журнал Прикладной спектроскопии. 2011. Т. 78. № 2. С. 282 - 287.

27. Kurenkova E.A., Vyvodtseva A.N., Shelyapina M.G., Ghizhik V.I., Ievlev A.V., Skryabina N.Ye., Aleksanyan A.G., Fruchart D.K. ^1H NMR study of hydrogen site occupancy in hydrides of disordered Ti – V and Ti – V- Cr alloys. // Solid State Phenomena. 2013. V. 194. P. 254.

28. Скаковский Е.Д., Тычинская Л.Ю., Гайдукевич О.А., Матвейчук С.В., Киселев В.П., Ламоткин С.А., Владыкина Д.С. Экологический мониторинг на основе анализа методом ЯМР состава эфирного масла ели канадской. // Журнал Прикладной спектроскопии. 2012. Т. 79. № 3. С. 482 - 487.

29. Скаковский Е.Д., Тычинская Л.Ю., Матвейчук С.В., Каранкевич Е.Г., Агабалаева Е.Д., Решетников В.Н. ЯМР – спектроскопия в исследовании водных экстрактов травы пажитника греческого (*TRIGONELLA FOENUM GRAECUM L.*) // Журнал Прикладной спектроскопии. 2014. Т. 81. № 4. С. 542 – 546.

30. Вовк М.А., Павлова М.С., Чижик В.И. Квантово – химические расчеты констант квадрупольной связи для кластера $\text{SO}_2 - 4 \cdot 24(\text{D}_2\text{O})$. // Вестник Санкт – Петербургского университета. 2012. Серия 4 (Физика – химия). Выпуск 3. С. 28 – 33.

31. Полтавцев С.В., Овсянкин В.В., Строганов Б.В., Долгих Ю.К., Елисеев С.А., Ефимов Ю.П., Петров В.В. Исследование механизмов релаксации когерентности экситонов в одиночных GaAs/AlGaAs – квантовых ямах

методами экситонной индукции. // Оптика и спектроскопия. 2008. Т. 105. № 4. С. 566 - 571.

32. Туров В.В., Геращенко И.И., Маркина А.И. ЯМР – спектроскопия гидратного покрова частиц композитного материала, полученного на основе наноразмерного Al_2O_3 и стекловидного тела. // Журнал Прикладной спектроскопии. 2013. Т. 80. № 5. С. 680 - 687.

33. Elyma M., Mulla – Osman S., Godenschweger F., Speck O. Proton magnetic resonance spectroscopy in deep human brain structure AT 7 T. // Журнал Прикладной спектроскопии. 2012. Т. 79. № 1. С. 129 - 135.

34. Erdogru Y, Manimaran D, Gulluolu M.T., Amalanathan M, Hubert Joe I, Yurdakul N. FT – IR, FT – Raman, NMR spectra and DFT simulation of 4 – (4-Fluro Phenyl) – 1H – imidazole. // Оптика и спектроскопия. 2013. Т. 113. № 4. С. 573 - 584.

35. Vilmaz A., Zegin B., Sadan Ulak F. NMR proton spin – lattice relaxation mechanism in D_2O solutions of albumin determined A7 400 MHz. // Журнал Прикладной спектроскопии. 2014. Т. 81. № 3. С. 344 - 349.

36. Кашаев Р.С., Газизов Э.Г. Оперативный контроль компонентов битума и нефти методом ядерного магнитного резонанса при воздействии облучения в видимой и инфракрасной области спектра. // Известия высших учебных заведений. Проблемы энергетики. 2010. № 7 – 8. С. 46 – 62.

37. Мельниченко Н.А., Чижик В.И., Выскребцев А.С., Тювеев А.В. Температурные зависимости и методы функционального представления скоростей протонной релаксации в водных растворах электролитов. // Журнал физической химии. 2009. Т. 83. № 8. С. 1471 – 1479.

38. Кашаев Р.С., Идиятуллин З.Ш., Темников А.Н., Хайрулина И.Р. Способ оперативного контроля серосодержащих соединений в нефти и нефтепродуктах. Патент на изобретение № 2359260. Россия. 2009 год.

39. Seiden J. Influence of the structure of liquids on the nuclear relaxation. // Compt. Rend. 1957. V. 245. P. 1528 - 1532.

40. Pines D. Measuring the electronic heat capacity of the nuclear magnetic resonance method. // Bull. Amer. Phys. Soc. 1956. No 1. P. 124 - 134.
41. Вовк М.А., Павлова М.С., Чижик В.И. Воронцова А.А. Модели гидратных оболочек ацетат – иона по данным ядерной магнитной релаксации и квантово – химических расчетов. // Журнал физической химии. 2011. Т.85. №. 9. С. 1715 – 1720.
42. Кашаев Р.С., Хайрулина И.Р. Влияние серы на структурно – динамические параметры нефтяных систем, изучаемых методом ЯМР. // Нефтехимия. 2009. Т. 49. № 6. С. 523 – 527.
43. Dontes A.K., Chizhik V.I. Influence of temperature on hydration – shell microstructure anions in aqueous solution. // Structural Chemistry. 2011. V. 22. P. 465 – 470.
44. Жерновой А.И. Прямой метод определения содержания воды в водонефтяных эмульсиях. // Химия технологий топлив и масел. 2006. № 3. С. 45.
45. Вашман А.А., Пронин И.С. Ядерная магнитная релаксационная спектроскопия. М.: Энергоатомиздат. 1986. 232 с.
46. Kharkov B.B., Chizhik V.I., Dvinskikh S.V. Sign – sensitive determination of heteronuclear dipolar coupling to spin-1 by selective decoupling. // Journal of Chemical Physics. 2012. Dec. 21; 137(23): 234902. doi: 10.1063/1.4771697.
47. Чижик В.И. Ядерная магнитная релаксация. Л.: Издательство Ленинградского университета, 1991. 256 с.
48. Хуцишвили Г.Ф. Термодинамическая теория магнитной релаксации. // ЖТЭФ. 1955. Т. 29. № 2. С. 329.
49. Леонтьев Н.И. Измеритель магнитного поля, использующий магнитный резонанс протонов. // ЖТЭФ. 1955. Т. 28. № 1. С. 77.
50. Павлова М.С., Чижик В.И. Константы квадрупольной связи дейтронов в молекулярных кластерах $\text{Ca}^{2+}(\text{D}_2\text{O})_n$ ($n = 6, 8, 10, 18$). // Известия РАН. Серия химическая. 2009. Т. 58. № 8. С. 1569 – 1575.

51. Донец А.В., Чижик В.И. Температурная зависимость координационных чисел некоторых ионов в водных растворах электролитов по данным ЯМР – релаксации. // Журнал физической химии. 2005. Т. 79. № 6. С. 893 – 897.
52. Павлова М.С., Чижик В.И. Квадрупольная релаксация и константы квадрупольной связи дейтронов в водных растворах некоторых неорганических кислот. // Журнал физической химии. 2005. Т.79. №. 1. С. 80 – 84.
53. Chizhik V.I., Komolkin A.V., Egorov A.V., Vorontsova A.A. Microstructure and dynamics of electrolyte solutions containing polyatomic ions by NMR relaxation and molecular dynamics simulation. // J. Molecular Liquids. 2002. V. 98 – 99. P. 173 – 182.
54. Mitchell A.M., Phillips G. Measurement of light water concentration in the mixture of light and heavy water nuclear magnetic resonance. // Brit. Jour. Appl. Phys. 1956. V. 7. No 1. P. 67 - 75.
55. Давыдов В.В., Дудкин В.И. О формировании линии нутации в условиях модуляции магнитного поля. // Известия высших учебных заведений. Физика. 2016. Т. 59. № 7. С. 85 – 91.
56. Чижик В.И., Подкорытов И.С., Кайкконен А.П. Симметрия сольватных оболочек одноатомных ионов по данным ЯМР – релаксации. // Журнал физической химии. 1996. Т.70. №. 3. С. 453 – 457.
57. Noginova N.V., Mattix L.R., Loutts G.B., Atsarkin V.A. NMR study of holographic MN – doped orthoaluminates. // Applied Magnetic Resonance. 2000. V. 18. No 2. P. 267 – 274.
58. Noginova N.V., Arthur E.T., Weaver T.R., Loutts G.B., Atsarkin V.A., Gotovtsev D.G. NMR and spin relaxation in $\text{LaGa}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$: evidence for thermally activated internal dynamics. // Physical Review B: Condensed Matter and Materials Physics. 2004. V. 69. No 2. P. 244051 – 244061.
59. Noginov M.M., Noginova N.V., Amponsah O.N., Bah R.T., Rakhimov R.E., Atsarkin V.A. Magnetic Resonance in iron oxide nanoparticles: quantum features

and effect of size. // Journal of magnetism and magnetic material. 2008. V. 320. No 18. P. 2228 – 2232.

60. Noginova N.V., Weaver T.R., Andreev A/S., Radocea A/C., Atsarkin V.A. NMR and spin relaxation in systems with magnetic nanoparticles: effects of size and molecular motion. // Journal of Physics: Condensed Matter. 2009. V. 21. P. 255301.

61. Кашаев Р.С. Научные основы структурно – динамического экспресс - анализа методом ЯМР нефтяных и угольных дисперсионных систем. // Диссертация на соискание ученой степени доктора технических наук. Москва. 2001.

62. Кашаев Р.С., Мальковский П.А., Зайнуллов М.Р., Дияров И.Н., Солодова Н.П. Исследование фракций сеноманского конденсата методом ядерного магнитного резонанса. // Нефтехимия. 2003. Т. 43. № 1. С. 53 – 54.

63. Кашаев Р.С. Излучение динамики структурного упорядочения в нефтяных дисперсионных системах методом ЯМР. // Нефтехимия. 2003. Т. 43. № 2. С. 143 – 150.

64. Кашаев Р.С., Темников А.Н., Идиятуллин З.Ш., Даутов И.Р. Устройство для измерения состава и расхода многокомпонентных жидкостей методом ядерного магнитного резонанса. Патент на полезную модель № 74710. Россия. 2008 год.

65. Zhernovoi A.I., Chinikhin V.A., Sharshina L.M. Effect of magnetic fields on respiratory function. // Biomedical Engineering. 2008. V. 38. No 2. P. 56 – 60.

66. Zhernovoi A.I., Chinikhin V.A., Belorukova M.G. A study of the allotropic transition of hemoglobin in a magnetic field. // Biomedical Engineering. 2000. V. 34. No 4. P. 189 – 190.

67. Идиятуллин З.Ш., Кашаев Р.С., Темников А.Н. Портативный релаксометр ядерного магнитного резонанса. Патент на полезную модель № 67719. Россия. 2007 год.

68. Кашаев Р.С., Фасхиев Н.Р., Идиятуллин З.Ш. Датчик постоянного магнитного поля. Патент на полезную модель № 75046. Россия. 2008 год.

69. Zhernovoi A.I., Belorukova M.G., Nikolaeva M.N., Sharshina L.M. Effect of magnetic field generation by erythrocytes in Brownian motion on the spin – echo of blood protons. // *Biomedical Engineering*. 2001. V. 35. No 6. P. 293 - 295.
70. Жерновой А.И., Шаршина Л.М. Исследование влияния оксигенации гемоглобина эритроцитов на сдвиг и ширину сигнала ^1H ЯМР воды в составе крови. // *Биофизика*. 2003. Т. 48. № 1. С. 68 – 72.
71. Идиятуллин З.Ш., Кашаев Р.С., Темников А.Н. Устройство термостатирования образца в датчике магнитного резонанса. // Патент на изобретение № 2319138. Россия. 2008 год.
72. Zhernovoi A.I., Belorukova M.G., Nikolaeva M.N., Sharshina L.M. Impact of magnetic fields of red blood cells on spin – echo blood proton signal. // *Biomedical Engineering*. 2001. V. 35. No 6. P. 10 - 12.
73. Zhernovoi A.I., Sharshina L.M. Effect bloom oxygenation on proton NMR signal shape. // *Biomedical Engineering*. 2000. V. 34. No 1. P. 1 - 4.
74. Zhernovoi A.I., Belorukova M.G., Chinikhin V.A., Sharshina L.M. A study of blood magnetization dynamics. // *Biomedical Engineering*. 2004. V. 38. No 1. P. 10 - 12.
75. Жерновой А.И., Наумов В.Н. Новый метод изучения магнитных суспензий. // *Журнал прикладной химии*. 2005. Т. 78. № 4. С. 556 – 558.
76. Жерновой А.И., Наумов В.Н. Измерение намагниченности феррожидкости по сдвигу сигнала ^1H ЯМР. // *Известия высших учебных заведений. Приборостроение*. 2006. Т. 49. № 3. С. 73 – 79.
77. Бородин П.М., Володичева М.И., Москалев В.В., Морозов А.А. Ядерный магнитный резонанс. Издательство Ленинградского университета, 1982. 344 с.
78. Плешаков И.В. Регистрация фотоманитного эффекта методом ядерного магнитного резонанса. // *Письма в ЖТФ*. 2003. Т. 29. № 6. С. 65 – 71.
79. Плешаков И.В., Нечитайлов А.А., Паугурт А.П., Матвеев В.В. Ядерный магнитный резонанс и фотоиндуцированные эффекты в

кислорододефицитном борате железа. // Письма в ЖТФ. 2005. Т. 31. № 24. С. 24 – 29.

80. Петров М.П., Красильникова М.В., Кузьмин Ю.И., Плешаков И.В. Бесконтактные измерения критических токов в сверхпроводящих пластинах и пленках. // ФТТ. 1990. Т. 32. № 2. С. 379 – 383.

81. Алашкин Е.М., Гизатуллин Б.И., Захаров М.Ю., Клочков А.В., Салихов Т.М., Скирда В.Д., Тагиров М.С. Протонный ЯМР водных растворов наноразмерных кристаллических частиц LaF_3 и $\text{LaF}_3\text{Gd}^{3+}$. // Физика низких температур. 2015. Т. 41. № 1. С. 86 – 89.

82. Вершовский А.К., Дмитриев С.П., Пазгаев А.С. Квантовый магнитометр с оптической накачкой, комбинирующий достоинства M_x и M_z устройств. // ЖТФ. 2013. Т. 83. № 10. С. 90 – 97.

83. Величанский В.П., Козлов А.Н., Живун Е.В., Зибров С.А., Шутов В.В., Васильев В.В., Вершовский А.К., Пазгаев А.С. Цезиевый магнитометр с лазерной накачкой. // Успехи современной радиоэлектроники. 2013. № 12. С. 43 – 59.

84. Вершовский А.К. Способ абсолютного измерения трех компонент вектора магнитного поля, основанный на использовании модульного M_x магнитометра с оптической накачкой. // Оптика и спектроскопия. 2006. Т. 100. № 2. С. 324 – 332.

85. Вершовский А.К. Проект векторного квантового магнитометра с лазерной накачкой. // Письма в ЖТФ. 2011. Т. 37. № 3. С. 93 – 101.

86. Вершовский А.К., Пазгаев А.С. Квантовый магнитометр с оптической накачкой, использующий две компоненты сигнала прецессии магнитного поля. // Письма в ЖТФ. 2011. Т. 37. № 1. С. 48 – 55.

87. Вершовский А.К. Новые квантовые радиооптические системы и методы измерения слабых магнитных полей. // Диссертация на соискание ученой степени доктора физико – математических наук. Санкт – Петербург. 2008 год.

88. Александров Е.Б., Балабас М.В., Вершовский А.К., Пазгаев А.С. Экспериментальная демонстрация разрешающей способности квантового магнитометра с оптической накачкой. // ЖТФ. 2004. Т. 74. № 5. С. 118 – 122.
89. Александров Е.Б., Балабас М.В., Дмитриев С.П., Доватор Н.А., Иванов А.И., Краснощекова И.А., Кулясов В.Н., Марченков В.В., Пазгаев А.С., Серебров А.П., Соловей В.А., Шмелев Г.Е. Градиентометрические исследования квантового магнетометра на парах цезия. // ЖТФ. 2007. Т. 77. № 3. С. 100 – 102.
90. Сахарова А.В., Филиппов А.В., Мунавиров Б.В., Скирда В.Д. Подвижность молекул и диаграмма состояния системы глицерилмоноолеат – вода по данным ЯМР. // Журнал физической химии. 2011. Т. 85. № 4. С. 649-659.
91. Ganssen A.T. Determination of the spin - lattice relaxation of the flowing liquid. // Zs. Naturforsch. 1955. No 10a. P. 54 - 59.
92. Hryniewicz A.Z., Waluga T.N. Nuclear magnetic resonance in the flowing liquid. // Acta Phys. Polon. 1957. V. 16. No 2. P. 381 - 387.
93. Antonowicz K. Nuclear magnetic resonance signals in the flowing liquid. // Bul. Acad. Polon. Sci. 1957. V. 16. No 5, P. 1069 - 1075.
94. Antonowicz K. Nuclear resonance relaxation times in the current sample. // Bul. Acad. Polon. Sci. 1957. V. 16. No 3, P. 813 - 822.
95. Singer J.R. Measurement of flow rate by nuclear and electron magnetic resonance with applications to the study of biological and chemical processes. // Journ. Appl. Phys. 1960. V.31. P.125 - 132.
96. Powles J.G. Gutler D. The proton relaxation time in moving fluids. // Nature. 1957. V. 180. P. 1340 - 1348.
97. Кашаев Р.С., Хайруллина И.Р., Темников А.Н., Идиятуллин З.Ш. Устройство для удаления серы из топлив, нефти и природных битумов, управляемое от релаксометра ядерного магнитного резонанса. Патент на полезную модель № 73486. Россия. 2008 год.

98. Жерновой А.И., Латышев Д.Г., Сергеев А.Г. Измерение магнитного поля методом резонанса протонов. // ПТЭ. 1957. № 2. С. 57.
99. Жерновой А.И., Латышев Д.Г., Егоров Ю.С. Измерение и стабилизация слабых магнитных полей на основе магнитного резонанса протонов. // ПТЭ. 1958. № 5. С. 73.
100. Fukuda R., Hirai A. The pulsed NMR on the flow of fluid // J. Phys. Soc. Japan. 1979. V. 47. No 6. P. 1999 - 2006.
101. Жерновой А.И., Белов Е.Ж., Важев Ю.Н., Евстафьев Н.В., Ерусалимский М.И., Ефимов Г.В., Карандин В.Н., Поздняков А.П. Ядерно – магнитный расходомер для многофазной среды. // Патент на изобретение № 2152006. Россия. 2000 год.
102. Жерновой А.И., Белов Е.Ж., Важев Ю.Н., Ерусалимский М.И., Ефимов Г.В., Евстафьев Н.В., Карандин В.Н., Поздняков А.П. Ядерно – магнитный расходомер. // Патент на изобретение № 21421628. Россия. 1999 год.
103. Жерновой А.И. Ядерно – магнитный расходомер с отметкой в приемной катушке. // Известия высших учебных заведений. Физика. 2007. Т. 50. № 1. С. 39 – 43.
104. Жерновой А.И. Определение состава нефтегазовой смеси методом ядерного магнитного резонанса. // Известия высших учебных заведений. Физика. 2008. Т. 51. № 10. С. 84 – 86.
105. Давыдов В.В., Семенов В.В. Нестационарный режим работы нутационных ЯМР расходомеров и магнитометров. // Приборы и техника эксперимента. 1999. № 3. С. 151 – 153.
106. Давыдов В.В., Семенов В.В. Линия нутации ядерно – магнитного спектрометра с текущим образцом. // Радиотехника и электроника. 1999. Т. 44. № 12. С. 1528 – 1531.
107. Давыдов В.В. Управление временем продольной релаксации T_1 текущей жидкости в ЯМР расходомерах. // Известия высших учебных заведений. Физика. 1999. Т. 42. № 9. С. 50 – 53.

108. Давыдов В.В. Влияние неоднородного магнитного поля на время продольной релаксации T_1 текущей жидкости. // Инженерно – Физический журнал. 2000. Т. 73. № 4. С. 819 – 822.
109. Давыдов В.В., Дудкин В.И., Карсеев А.Ю. Малогабаритный меточный ядерно – магнитный расходомер для измерения быстроменяющихся расходов жидкости. // Измерительная техника. 2015. № 3. С. 48 – 51.
110. Давыдов В.В., Дудкин В.И., Карсеев А.Ю. Формирование линии нутации в ядерно – магнитных измерителях с текущим образцом. // ПЖТФ. 2015. Т. 41. № 7. С. 103 – 107.
111. Акимов В.Н., Коротеев А.А., Коротеев А.С. Ядерная космическая энергетика: Вчера, сегодня, завтра. // Известия Российской академии наук. Энергетика. 2012. № 1. С. 3 – 11.
112. Коротеев А.С. Новый этап в использовании атомной энергетике. // Атомная энергетика. 2010. Т. 108. № 3. С. 135 – 137.
113. Velikhov E.P., Smirnov V.P. Termonuclear power engineering the state of the art and prospects. // Heard of the Russian Academy of Sciences. 2006. V. 76. No 5. P. 245.
114. Davydov V.V., Dudkin V.I., Karseev A.Yu. Nuclear Magnetic Flowmeter – Spectrometer with Fiber – Optical Communication Line in Cooling Systems of Atomic Energy Plants. Optical Memory & Neural Networks (Information Optics). 2013. V. 22. No 2. P. 112 – 117.
115. Ядерно – магнитные расходомеры – релаксометры для контроля параметров тяжелой воды в системах охлаждения. Давыдов В.В., Карсеев А.Ю. Тезисы докладов Девятой международной научно – технической конференции «Безопасность, эффективность и экономика атомной энергетике». Москва. 21 – 23 мая 2014 года. С. 86 – 87.
116. Davydov V.V., Dudkin V.I., Karseev A.Yu. Fiber – Optic Imitator of Accident Situation for Verification of Work of Control Systems of Atomic Energy

Plants on Ships. // Optical Memory & Neural Networks (Information Optics), 2014, v. 23, No 3, P. 170 – 176.

117. Давыдов В.В., Дудкин В.И., Карсеев А.Ю., Вологдин В.А. Особенности применения метода ядерно – магнитной спектроскопии для исследования потоков жидких сред. // ЖПС. 2015. Т. 82. № 6. С. 898 – 902.

118. Давыдов В.В., Дудкин В.И., Карсеев А.Ю. Уравнение движения вектора намагниченности в катушке нутации ядерно – магнитных измерителей с текущей жидкостью. // Письма в ЖТФ. 2014. Т. 40. № 19. С. 96 – 104.

119. Давыдов В.В., Дудкин В.И., Карсеев А.Ю. Измерение слабых магнитных полей нутационным ядерно – магнитным магнитометром на текущей жидкости. // Известия Вузов. Приборостроение. 2014. Т. 57. № 12. С. 39 - 45 .

120. Давыдов В.В., Дудкин В.И., Величко Е.Н., Карсеев А.Ю. Дистанционный ядерно-резонансный магнитометр для измерений сверхсильных неоднородных полей. // Измерительная техника. 2015. № 5. С. 56 – 61.

121. Давыдов В.В., Дудкин В.И., Карсеев А.Ю. Ядерно – резонансный магнитометр с текущей жидкостью для измерения слабых полей. // ЖТФ. 2015. Т. 85. № 3. С. 138 – 143.

122. Давыдов В.В., Дудкин В.И., Величко Е.Н, Карсеев А.Ю. Нутационный ядерно – магнитный тесламетр для измерения слабых магнитных полей. // Метрология. 2014. № 5. С. 32 – 41.

123. Давыдов В.В., Дудкин В.И., Карсеев А.Ю. Двухканальный нутационный ЯМР магнитометр для дистанционного контроля индукции магнитного поля. // ПТЭ. 2015. № 6. С. 84 – 90.

124. ГОСТ 8.095 – 73. Государственный первичный эталон и общесоюзная поверочная схема для средств измерения магнитной индукции.

125. ГОСТ 8.144 – 75. Государственный специальный эталон и общесоюзная поверочная схема для средств измерения магнитной индукции в диапазоне 0.05 – 2 Тл.

126. Симонов В.М., Ягола В.К. Широкодиапазонный протонный тесламетр. // Измерительная техника. 1975. № 10. С 76 – 77.
127. Ягола Г.К., Казанцев Ю.И., Симонов В.М. и др. Государственный специальный эталон единицы магнитной индукции для диапазона 2 – 10 Тл. // Измерительная техника. 1976. № 3. С. 52 – 53.
128. ГОСТ 8.030 – 2011. Государственный первичный эталон единиц магнитной индукции, магнитного потока, магнитного момента и градиента магнитной индукции.
129. Habbach R.E., Battocletti J.S., Sances A.J., Bowman R.L., Kydravcev V.K. Cylindrical cross - coil NMR limb blood flowmeter // Rev. Scient. Instrum. 1979. V. 50. N. 4. P. 428 – 434.
130. Bloch F., Wangsness R.K. The differential equations nuclear induction. // Phys. Rev. 1950. V.78. No 1. P. 82 - 93.
131. Guttinger P. The behavior of atoms in a rotating magnetic field. // Zs. Phys. 1932. V. 73. No 1. P. 169 - 178.
132. Kubo R., Tomita K. Nuclear magnetic relaxation. // J. Phys. Soc. Japan. 1954. V.9. P.888 - 896.
133. Bloom A.L. Nuclear induction in non-uniform fields. // Phys. Rev. 1955. V.98. No 10. P.1105 - 1118.
134. Жерновой А.И. Ядерно – магнитные расходомеры. Л.: Машиностроение. 1985. 136 с.
135. V.V. Davydov, A.V. Cheremiskina, E.N. Velichko, A.Yu. Karseev Express – control of biological solution by portable nuclear – magnetic spectrometer. // Journal of Physics: Conference Series volume 541(2014) 012006.
136. The environmental monitoring of access Baltic Sea coast areas. V.V. Davydov, A.Yu. Karseev, The XV International Environmental Forum Baltic Sea Day “BSD’15”, St – Petersburg. 19 – 21 march 2014. Russia. Book of proceedings. P. 54 – 56.

137. Давыдов В.В., Карсеев А.Ю. Малогабаритный ядерно – магнитный спектрометр для экспресс – анализа жидких сред. Научно – технический вестник информационных технологий, механики и оптики. 2013. Т. 13. № 4. С. 87 – 92.
138. The liquid medium conditions express – control by portable nuclear – magnetic spectrometer. V.V. Davydov, A.Yu. Karseev, The 10th International Youth Science Environmental Forum “ECOBALTICA’2013”. St – Petersburg. 6 - 7 December 2013. Russia. P. 73.
139. Specific features of methods for express control of liquid and viscous media in environmental monitoring. V.V. Davydov, E.N. Velichko, T.I. Davydova, The 9th International conference on Establishment of Cooperation between Companies and Institutions in the Nordic Countries, the Baltic Sea Region and the World “Linnaeus ECO – TECH 2014 ”. 24 – 26 November 2014. Kalmar. Sweden. Book of proceedings, P. 173 - 181.
140. Давыдов В.В., Дудкин В.И., Карсеев А.Ю. Малогабаритный ядерно – магнитный релаксометр для экспресс – контроля состояния жидких и вязких сред. // Измерительная техника. 2014. № 8. С. 44 – 48.
141. Compact nuclear magnetic relaxometer to express – condition monitoring of liquid and viscous media. A.U. Karseev, V.V. Davydov The 11th international symposium and summer school «Nuclear Magnetic Resonance in Condensed Matter». Saint – Petersburg. 7 – 11 July 2014. Russia. P. 24.
142. Давыдов В.В., Величко Е.Н., Дудкин В.И., Карсеев А.Ю. Ядерно – магнитный релаксометр для экспресс – контроля состояния конденсированных сред. // ПТЭ. 2015. № 2. С. 72 – 76.
143. Труфанов Г.Е., Тютин Л.А. Магнито – резонансная спектроскопия. Санкт - Петербург. Издательство Элби – СПб. 2008. 240 с.
144. Вольфганг Д. Современная лазерная спектроскопия. Москва. Издательство Интеллект. 2014. 1072 с.

145. Нагибина И.М., Михайловский Ю.Н. Фотографические и фотоэлектрические спектральные приборы и техника эмиссионной спектроскопии. Москва. Издательство Машиностроение. 2001. 248 с.
146. Karseev A. Yu., Vologdin V.A., Davydov V.V. Feature of nuclear magnetic resonance signal registration in weak magnetic fields for the express – control of biological solutions and liquid medium by nuclear magnetic spectroscopy method. *Journal of Physics: Conference Series* volume 643 (2015) 012108.
147. Давыдов В.В., Дудкин В.И., Карсеев А.Ю. О возможности метода ядерно - магнитной спектроскопии для экспресс - контроля жидких сред. // *ЖПС*. 2015. Т. 82. № 5. С. 736 – 742.
148. Давыдов В.В., Величко Е.Н., Карсеев А.Ю. Ядерно-магнитный минирелаксометр для контроля состояния жидких и вязких сред // *Научно-технический вестник информационных технологий, механики и оптики*. 2015. Т. 15. № 1. С. 115–121.
149. Seiden J. Reversibility and irreversibility in nuclear resonance. // *Arch. Science*. 1957. V. 10. No 2. P. 274 - 288.
150. Александров В.С., Неронов Ю.И. Исследование ЯМР спектров изотопических аналогов водорода и оценка магнитного момента ядра трития. // *Письма в Журнал экспериментальной и теоретической физики*. 2011. Т. 93. № 6. С. 337 – 340.
151. Ионин Б.И. Ершов Б.А., Кольцов А.И. ЯМР – спектроскопия в органической химии. Москва. Издательство книга по требованию. 2012. 270 с.
152. Ильяшевич М.А. Атомная и молекулярная спектроскопия. Молекулярная спектроскопия. Москва. Издательство Ленанд. 2015. 528 с.
153. Воронов В.К., Подоплелов А.В. Парамагнитные комплексы в спектроскопии ЯМР высокого разрешения. Москва. Издательство Либроком. 2014. 256 с.
154. Федотов М.А. Ядерный магнитный резонанс в неорганической о координационной химии. Москва. Издательство Физмалит. 2009. 384 с.

155. Казицина Л.А. Применение УФ -, ИК -, ЯМР – спектроскопии в органической химии. Москва. ООО «Книга по требованию». 2012. 262 с.
156. Neronov Y.I., Karshenboim S.G. NMR spectroscopy of hydrogen deuteride and magnetic moments of deuterium and triton. // *Physics Letters A*. 2003. V. 318. No 1 – 2. P. 126 – 132.
157. Марусина М.Я., Неронов Ю.И. Метод определения времени релаксации протонов моторного масла и возможности его практического использования. // *Научное приборостроение*. 2010. Т. 20. № 2. С. 37 – 41.
158. Задель А.Н. Ошибки измерений физических величин. М.: Лань, 2005. 112 с.
159. Проскурин С.Г., Потлов А.Ю., Фролов С.В. Доплеровское картирование знакопеременного потока со сложной структурой с помощью оптической когерентной томографии. // *Квантовая электроника*. 2014. Т. 44. № 1. С. 54 - 58.
160. Розанов Н.Н. Параметрический эффект Доплера для лазерных импульсов. // *Оптика и спектроскопия*. 2010. Т. 109. № 1. С. 139 - 142.
161. Hanjalić K., Launder B. *Modelling Turbulence in Engineering and the Environment*. 2011. Cambridge University Press. Cambridge UK. ISBN 978-0-521-846575-5. 380 p.
162. Popovac M., Hanjalic K. Compound wall treatment for RANS computation of complex turbulent flows and heat transfer. // *Flow, Turbulence and Combustion*. 2007. V. 78. No 2. P. 177 - 184.
163. Вельт И.Д., Михайлова Ю.В. Магнитный расходомер жидких металлов // *Измерительная техника*. 2013. № 3. С. 24 - 28.
164. Толсторожев Г.Б., Бельков М.В., Райченко Т.Ф., Скорняков И.В., Шадыро О.И., Бринкевич С.Д., Самович С.Н., Базыль О.К., Артюхов В.В., Майер Г.В. Спектроскопические и протоноакцепторные свойства биологически активных молекул бензойной кислоты и её производных. // *Оптика и спектроскопия*. 2013. Т. 115. № 5. С. 807 - 811.

165. Николаева М.В., Пузык М.В. Влияние хлорной кислоты на спектрально – люминесцентные характеристики 4 – фенилпримидина и 1.7 – фенантролина. // Оптика и спектроскопия. 2014. Т. 116. № 2. С. 227 - 235.
166. Ильин А.А., Соколова Е.Б., Колесников А.В., Бабий М.Ю., Кульчин Ю.Н., Гальченко А.А. Определение пределов обнаружения элементов в воде методом фетосекундной лазерно – искровой спектроскопии. // ЖПС. 2012. Т. 79. № 3. С. 488 - 496.
167. Козлов Д.Н., Кобцев В.Д., Стельмах О.М., Смирнов В.В., Степанов Е.В. Определение локальных концентраций молекул H_2O и температуры газа в процессе нагрева водородно – кислородной газовой смеси методами линейной и нелинейной лазерной спектроскопии. // Квантовая электроника. 2014. Т. 44. № 11. С. 1022 - 1029.
168. Буланин К.М., Коломийцева Т.Д., Берцев В.В., Щепкин Д.Н. ИК спектроскопическое исследование жидкого озона и озона в растворе в жидком аргоне. // Оптика и спектроскопия. 2013. Т. 114. № 2. С. 238 - 232.
169. Степанов Е.В. Диодная лазерная спектроскопия и анализ молекул – биомаркеров. Москва. Издательство Физмалит. 2010. 416 с.
170. Броненко М.П., Гуляев И.П., Гуляев П.Ю., Серегин А.Е. Измерение скорости и температуры частиц в потоке низкотемпературной плазмы. // Известия высших учебных заведений. Физика. 2014. Т.57. № 3-2. С. 70 -74.
171. Розанов Н.Н. Параметрический эффект Доплера при отражении света от движущейся плавной неоднородности среды. // Оптика и спектроскопия. 2012. Т. 113. № 5. С. 613.
172. Алексеева К.Г., Борзенко Е.И. Структура течения жидкости Шведова – Бигмана в канале со скачком сечения. // Известия высших учебных заведений. Физика. 2012. Т. 55. № 7-2. С. 15 - 19.
173. Бункин Н.Ф., Суязов Н.В., Шкирин А.В., Игнатъев П.С., Индукаев К.В. Определение микроструктуры газовых пузырьков в глубоко очищенной воде

- по измерениям элементов матрицы рассеяния лазерного излучения. // Квантовая электроника. 2009. Т. 39. № 4. С. 367 - 373.
174. Бункин Н.Ф., Шкирин А.В., Бурханов И.С., Чайков Л.Л., Ломкова А.К. Исследование нанопузырьковой фазы водных растворов NaCl методом динамического рассеяния света. // Квантовая электроника. 2014. Т. 44. № 12. С. 1132 - 1138.
175. Никифоров В.Г. Многоимпульсная поляризационная селективная спектроскопия колебательно – вращательных откликов молекул в жидкости. // Квантовая электроника. 2013. Т. 43. № 2. С. 177 - 186.
176. Богданов С.В., Ринкевичюс С.В., Чудов В.Л. Трансформация гауссова пучка элементами лазерного анемометра. // Квантовая электроника. 1978. Т. 5. № 7. С. 1476 - 1483.
177. Расковская И.Л., Ринкевичюс Б.С., Толкачев А.В. Лазерная рефрактография оптически неоднородных сред. // Квантовая электроника. 2007. Т. 37. № 12. С. 1176 - 1180.
178. Зубов В.А., Ринкевичюс Б.С. Оптические методы исследования потоков. // Квантовая электроника. 1997. Т. 24. № 12. С. 1161 - 1163.
179. Соболев В.С., Прокопенко М.Н. Максимально правдоподобные оценки частоты и других параметров сигналов лазерных Доплеровских измерительных систем, работающих в режиме одночастичного рассеяния. // Квантовая электроника. 2000. Т. 30. № 12. С. 1109 - 1114.
180. Марусина М. Я., Базаров Б. А., Галайдин П. А., Марусин М. П., Силаев А.А., Закемовская Е. Ю., Мустафаев Ю. Н. Синтез градиентной системы мультифазного расходомера. // Измерительная техника. 2014, № 5. С. 68 – 72.
181. Пряхин А. Е., Шушкевич С. С., Оробей И. О., Змушко Ю. Л., Файбышев А. Е. ЯМР-расходомер протоносодержащих жидкостей // Измерительная техника. 1988. № 11. С. 38–40.
182. Пушнов А.В. Измерение расхода двухфазного потока кориолисовым расходомером // Измерительная техника. 2013. № 4. С. 45 – 48.

183. Вельт И.Д., Михайлова Ю.В. Электромагнитный метод измерения расхода и уровня жидкости в безнапорных трубопроводах // Измерительная техника. 2013. № 7. С. 45 – 50.
184. Гиргидов А.Д. Механика жидкости и газа. СПб.: Изд-во Политехнического ун-та. 2007. 545 с.
185. Шорников Е.А. Расходомеры, счетчики газа и узлы учета. СПб.: Изд. Политехнического университета, 2013. 296 с.
186. Кремлевский П.П. Расходомеры и счетчики количества вещества. СПб.: Изд. Машиностроение, 2004. 416 с.
187. Пряхин А.Е., Шушкевич С.С., Оробей И.О., Безуглый А.В. Ядерно – магнитный расходомер жидкостей. // Приборы и техника эксперимента. 1986. № 6. С. 216.
188. Пряхин А.Е., Шушкевич С.С., Оробей И.О., Безуглый А.В. Методика расчета релаксационных погрешностей меточных ядерно – магнитных расходомеров нутационно – фазового типа при ламинарном течении. // Инженерно – физический журнал. 1986. Т. 51. № 6. С. 1011 - 1015.
189. Кашаев Р.С., Дияров Н.Н. Импульсная спектроскопия ЯМР структурно – динамического анализа нефтяных дисперсных систем. – Казань: Градан, 2002. 109 с.
190. Безбородная Т.В., Клишевич Г.В., Мельник В.И., Несправа В.В., Пучковская Г.А., Чащечников А.И. Фотолюминесценция глинистых минералов монтмориллонитов, модифицированных бромидом цетилтриметиламмония. // ЖПС. 2010. Т. 77. № 6. С. 846 – 851.
191. Бубешко Н.Н., Степура В.И., Степура И.И. Флуоресцентные свойства тиохрома в растворителях различной полярности. // ЖПС. 2011. Т. 78. № 3. С. 362 – 368.
192. Нурмухамедов Р.Н., Шаповалов А.В, Сергеев А.М., Ковалев А.И., Хотина А.И. Флуоресцентные разветвленные олигомеры с полифенильными и флуоренильными звеньями. // ЖПС. 2011. Т. 78. № 3. С. 369 – 377.

193. Чайковская О.Н., Соколова И.В., Каретникова Е.А., Майер Г.В. Флуоресцентный анализ фотоиндуцированных биоразложений изомеров крезола. // ЖПС. 2008. Т. 75. № 2. С. 250 – 255.
194. Крук Н.Н. Особенности тушения флуорисценции водорастворимых порфиринов молекулярным кислородом. // ЖПС. 2008. Т. 75. № 2. С. 170 – 176.
195. Морозов С.В., Жолудев М.С., Антонов А.В., Румянцев В.В., Гавриленко В.И., Алешкин В.Я., Дубинов А.А., Дворецкий С.А., Михайлов Н.Н., Drachenko O., Winnerl S., Schneider H., Helm M. Исследования времен жизни и релаксации фотопроводимости в гетероструктурах с квантовыми ямами $\text{Hg}_x\text{Cd}_{1-x}\text{Te}/\text{Cd}_y\text{Hg}_{1-y}\text{Te}$. // Физика и техника полупроводников. 2012. Т.46. Вып.11. С. 1388 – 1394.
196. Иконников А.В., Ластовкин А.А., Спирин К.Е., Жолудев М.С., Румянцев В.В., Маремьянин К.В., Антонов А.В., Алешие В.Я., Гавреленко В.И., Дворецкий С.А., Михайлов Н.Н., Садофьев Ю.Г., Samal N. Терагерцовая спектроскопия узкозонных гетероструктур с квантовыми ямами на основе HgTe/CdTe . // Письма в ЖЭТФ. 2010. Т. 92. Вып.11. С. 837 - 843.
197. Бёккер Ю. Спектроскопия. М.: Техносфера, 2009. 528 с.
198. Смит А. Прикладная ИК-спектроскопия: основы, техника, аналитическое применение. М.: Мир, 1982. 328 с.
199. Преч Э., Бюльманн Ф., Аффольтер К. Определение строения органических соединений. Таблицы спектральных данных. Бином. Лаборатория знаний, 2006. 412 с.
200. Ревенко А.Г. Рентгено - спектральный флуоресцентный анализ природных материалов. Новосибирск: ВО «Наука», 1994. 264 с.
201. Ахадов Я.Ю. Диэлектрические параметры чистых сред. М.: Издательство МАИ, 1999. 856 с.
202. Афонин В.П., Комяк Н.И., Николаев В.П., Плотников Р.И. Рентгенофлуоресцентный анализ. Новосибирск: Наука, 1991. 173 с.

203. Бахтияров А.В., Савельев К.С. Рентгенофлуоресцентный анализ минерального сырья. СПб. Издательство СПбГУ, 2014. 132 с.
204. Родина И.С., Кравцова А.Н., Солдатов А.В., Яловега Г.Э., Попов Ю.В., Бойко Н.И. Рентгеноспектральная идентификация граната из россыпей таманского полуострова. / Оптика и спектроскопия. 2012. Т. 115. № 6. С. 962.
205. Желудева С.И., Новикова Н.Н., Ковальчук М.В., Степина Н.Д., Коновалов О.В., Юрьева Э.А. Рентгенофлуоресцентные исследования элементного состава и молекулярной организации белковых пленок на поверхности жидкой субфазы. // Кристаллография. 2009. Т. 54. № 6. С. 968 – 976.
206. Егоров В.К., Егоров Е.В. Малогабаритная ячейка для рентгенофлуоресцентного анализа при полном внешнем отражении. // Измерительная техника. 2010. № 5. С. 33 – 38.
207. Машин Н.А., Леонтьева А.А., Туманова А.Н., Ершов А.А. Рентгенофлуоресцентный анализ систем Ni-Fe-Mn/Cr. // ЖПС. 2010. Т. 77. № 5. С. 786 – 783.
208. Казимиров В.И., Зорин А.Д., Зонозина В.Ф. Применение рентгенофлуоресцентного анализа для исследования состава продуктов выстрела. // ЖПС. 2006. Т. 73. № 3. С. 320 – 325.
209. Кузьмин В.С., Колесенко В.М. Когерентные отклики ЯМР в спиновых системах со сложной структурой спектра. // ЖПС. 2006. Т. 73. № 3. С. 304 – 308.
210. Велихов Е.П. Магнитная геодинамика. // Письма в журнал экспериментальной и теоретической физики. 2005. Т. 82. № 11 – 12. С. 785 – 790.
211. Hubbard P.S., Rowland T.J. The solution of the Bloch equations for determining the relaxation time in liquids. // Journ. Appl. Phys. 1958. V. 28. No 9. P. 1275.

212. Сергеев Н.А., Рябушкин Д.С. Основы квантовой теории ядерного магнитного резонанса. Москва. Издательство Логос. 2013. 272 с.
213. Неронов Ю.И., Серегин А.Н. Разработка ЯМР спектрометра для прецизионного определения отношения частот резонанса ядер. // Измерительная техника. 2010. № 8. С. 65 – 70.
214. Неронов Ю.И., Каршенбойм С.Г. Метод определения частоты резонанса ЯМР – сигналов и регистрация эффектов изотопного замещения ядер молекул водорода. // Научное приборостроение. 2006. Т. 16. № 1. С. 53 – 57.
215. Бороздова М.А., Федосов И.В., Тучин В.В. Метод анализа лазерного доплеровского анемометра для измерения скорости течения крови. // Квантовая электроника. 2015. Т. 45. № 3. С. 275 – 282.
216. Павлов И.Н., Ринкевичюс Б.С., Толкачев А.В. Лазерный визуализатор неоднородностей пристеночных слоев жидкости. // Измерительная техника. 2010. № 10. С. 33 – 35.
217. Алексеева К.О., Лугиня В.С., Киселев И.А. Особенности измерения расхода биологической жидкости в аппаратах для гемодиализа. // Измерительная техника. 2010. № 11. С. 68 – 71.
218. Куликовский К.П., Якунина В.В. Ультразвуковая Информационно – измерительная система массового расхода нефти в магистральном нефтепроводе. // Измерительная техника. 2004. № 2. С. 44 – 46.
219. Сафонов А.В. Опыт применения ультразвуковых преобразователей расхода в составе систем измерений количества и показателей качества нефти. // Измерительная техника. 2014. № 4. С. 59 – 61.
220. Кириллов К.М., Назаров А.Д., Мамонов В.Н., Серов А.Ф. Ультразвуковой расходомер для вязких сред. // Измерительная техника. 2014. № 5. С. 39 – 40.
221. Бузановский В.А. Анализ метрологических характеристик импульсных акустических расходомеров. // Измерительная техника. 2014. № 10. С. 31 – 34.

222. Зорин Ю.В., Еремин Е.Ю. Повышение точности измерения расхода нефти при деформации сечения трубопровода. // Измерительная техника. 2013. № 1. С. 43 – 44.
223. Вельт И.Д. Возможности имитационного метода исследования электромагнитных расходомеров. // Измерительная техника. 2009. № 12. С. 19 – 23.
224. Власов В.А., Зыбин Е.М. Об оценке воспроизводимости результатов поверки счетчиков – расходомеров воды. // Измерительная техника. 2010. № 12. С. 27 – 31.
225. Вельт И.Д. Особенности моделирования электромагнитных расходомеров жидких металлов. // Измерительная техника. 2010. № 8. С. 39 – 44.
226. Бахвалов Ю.А., Горбатенко Н.И., Гречихин В.В. Метод решения обратных задач магнитных измерений. // Измерительная техника. 2015. № 3. С. 58 – 60.
227. Даев Ж.А. Применение ступенчатого диффузора в качестве преобразователя расхода. // Измерительная техника. 2013. № 4. С. 48 – 50.
228. Какорин И.Д., Филиппов Ю.П. Двухфазный расходомер на базе сужающего устройства и гамма – плотномер для смесей нефти и пластовой воды. // Измерительная техника. 2013. № 10. С. 33 – 38.
229. Гудков К.В., Михеев М.Ю., Юрманов В.А., Юрков Н.К. Способ проверки кориолисовых расходомеров на месте их эксплуатации. // Измерительная техника. 2012. № 2. С. 29 – 32.
230. Михеев М.Ю., Гудков К.В., Юрманов В.А., Юрков Н.К. Системы проверки кориолисовых расходомеров. // Измерительная техника. 2012. № 8. С. 51 – 54.
231. Гончаренко И.А., Конойко А.И., Поликанин А.М. Датчик концентрации жидкостей на основе щелевых волноводных микрорезонаторов. // Измерительная техника. 2010. № 5. С. 66 – 69.

232. Марусина М.Я., Базаров Б.А., Галайдин П.А., Силаев А.А., Марусин М.П., Закемовская Е.Ю., Гилев А.Г., Алексеев А.В. Магнитная система на основе постоянных магнитов для расходомера многофазных сред. // Измерительная техника. 2014. № 4. С. 62 – 65.
233. Волков И.В., Заярный В.П., Макаров А.М., Кобзев Н.В. Бесконтактное измерение малых расходов жидкости. // Измерительная техника. 2014. № 7. С. 35 – 37.
234. Александровская Л.Н., Розенталь О.М., Сурсяков В.Н. Контроль сброса загрязняющих веществ. // Измерительная техника. 2009. № 9. С. 64 – 68.
235. Артемьев Б.А., Гнедов А.А., Лавров В.Я. Эталонная модель магнитного поля расходомера для вычислительного эксперимента. // Измерительная техника. 2007. № 4. С. 39 – 40.
236. Bloch F. The total relaxation theory // Phys. Rev. 1957. V.105. No 10. P.1206 - 1224.
237. Пряхин А.Е., Файбышев А.Е. Преобразователь сигнала ядерно – магнитного расходомера // Приборы и техника эксперимента. 1985. № 3. С. 200 - 201.
238. Давыдов В.В. О некоторых особенностях исследования ядерным магнитным резонансом потоков жидких сред. // Оптика и спектроскопия. 2016. Т. 121. № 1. С. 18 – 25.
239. Davydov V.V. The research of the relaxation times T_1 and T_2 in flow liquid. // Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics. 1997. V. 30. No 17. P. 3993 – 3994.
240. Давыдов В.В., Дудкин В.И. О возможности определения термодинамической температуры коллоидных растворов методом ядерного магнитного резонанса. // ЖТФ. 2016. Т. 86. вып. 7. С. 154 – 158.
241. Жерновой А.И., Дьяченко С.В. О выполнении закона Кюри в магнитных жидкостях. // Известия высших учебных заведений. Физика. 2015. Т. 58. № 1. С. 119 – 122.

242. Жерновой А.И., Наумов В.Н., Рудаков Ю.Р. Исследование методом ЯМР условий образования немагнитных конгломератов в золях парамагнитных частиц. // Научное приборостроение. 2011. Т. 21. № 2. С. 40 – 43.
243. Жерновой А.И., Дьяченко С.В. Об измерении термодинамической температуры с использованием парамагнитного термометрического вещества. // ЖТФ. 2015. Т. 85. вып. 4. С. 118 – 122.
244. Alexandrov A.S., Archipov R.V., Ivanov A.A., Gnezdilov O.I., Gafurov M.R., Skirda V.D. The low-field pulsed mode dynamic nuclear polarization in the pentavalent chromium complex // Applied Magnetic Resonance. 2014. Vol. 45. No 11. P. 1257-1287.
245. Budker D., Romalis M. Optical Magnetometry. // Nature Physics. 2007. V. 3. P. 227 – 234.
246. Prouty M.D., Johnson R, Hrvoic, Vershovskiy A.V. Geophysical applications – in Optical Magnetometry, edited by O. Budker & D.F. Kimball, Cambridge University Press, 2013, pp. 319 – 336.
247. Звездинский С.С., Парфенцев И.В. Квантовые магнитометры с оптической накачкой для поиска взрывоопасных предметов. // Спецтехника и связь. 2009. № 3. С. 18 – 28.
248. Mohr P.J., Taylor B.N. CODATA recommended values of the fundamental physical constants. // Rev. Mod. Phys. 2005. V. 77. P. 1.
249. Bekman A., Boklen K.D. Elke D. Precision measurements of the nuclear magnetic moments of ${}^6\text{Li}$, ${}^7\text{Li}$, ${}^{23}\text{Na}$, ${}^{39}\text{K}$ and ${}^{41}\text{K}$. // Z. Physik. 1974. V. 240. P. 173 – 186.
250. Bison G., Wynands R., Weis A. A laser – pumped magnetometer for the mapping of human cardiomagnetic fields. // Appl. Phys. B. 2003. V. 76. No. 3. P. 325 – 328.
251. Александров Е.Б., Мамырин А.Б., Соколов А.П. Оптическая накачка сверхтонких подуровней $4^2\text{S}_{1/2}$ калия. // Оптика и спектроскопия. 1973. Т. 34. № 6. С. 1216 – 1218.

252. Александров Е.Б., Мамырин А.Б. СТС – магнитометр для абсолютных измерений индукции слабых полей. // Измерительная техника. 1997. № 7. С. 73 – 75.
253. Александров Е.Б., Мамырин А.Б., Якобсон Н.Н. Предельная чувствительность СТС – магнитометра. // ЖТФ. 1981. Т. 51. № 3. С. 607 – 612.
254. Александров Е.Б., Вершовский А.К., Пазгалев А.С. Магнитометр на симметричной паре переходов в сверхтонкой структуре ^{87}Rb . // ЖТФ. 2006. Т. 76. вып. 7. С. 103 – 107.
255. Давыдов В.В., Дудкин В.И., Величко Е.Н. Методика измерения чувствительности ядерно-резонансных магнитометров с текущей жидкостью. // Измерительная техника. 2016. № 2. С. 50 – 54.
256. Давыдов В.В., Дудкин В.И., Петров А.А., Мязин Н.С. О чувствительности ядерно-резонансных магнитометров с текущей жидкостью. // ПЖТФ. 2016. Т. 42. № 13. С. 64 – 71.
257. Вершовский А.К., Пазгалев А.С., Александров Е.Б. Проект Λ – СТС магнитометра. // ЖТФ. 2000. Т. 70. вып. 1. С. 88 – 93.
258. Alexandrov E.B., Pridmal F. On gyro – errors of the proton magnetometer. // Meas. Sci. Technol. 2003. V. 4. P. 737 – 739.
259. Moreau O., Cheron B., Gilles H., Yamel J., Noël E. Magnetometre a ^3He rompre par diode laser. // J. Phys. III. 2007. V. 7. P. 99 – 105.
260. Блинов Е.В., Житников Р.А., Кулешов П.П. Спиновая ориентация метастабильных атомов ^4He столкновений с оптически ориентированными атомами цезия. // Письма в ЖТФ. 1976. Т. 2. № 2. С. 305 – 309.
261. Блинов Е.В., Житников Р.А., Кулешов П.П. Щелочно – гелиевый магнитометр. // ЖТФ. 1979. Т. 49. № 3. С. 588 – 596.
262. Блинов Е.В., Гинзбург Б.И. Житников Р.А., Кулешов П.П. Щелочно – гелиевый магнитометр с оптической накачкой атомов калия. // ЖТФ. 1984. Т. 54. № 2. С. 287 – 292.

263. Блинов Е.В., Гинзбург Б.И. Житников Р.А., Кулешов П.П. Рубидий – гелиевый квантовый магнитометр. // ЖТФ. 1984. Т. 54. № 12. С. 2315 – 2323.
264. Alexandrov E.V., Balabas M.V., Pazgalev A.S., Vershovskii A.K., Ykobson N.N. Double - resonance atomic magnetometers: from gas discharge to laser pumping. // Laser Physics. 1996. V. 6. No 2. P. 244 – 251.
265. Alexandrov E.V. Recent Progress in Optically Pumped Magnetometers. // Physica Scripta. 2003. V. 105. P. 27 – 30.
266. Александров Е.Б., Бонч – Бруевич В.А., Провоторов С.В., Якобсон Н.Н. Спектр ЭПР калия в субземных полях. // Оптика и спектроскопия. 1985. Т. 85. № 3. С. 953 – 954.
267. Александров Е.Б., Балабас М.В., Бонч – Бруевич В.А. Магнитометр с оптической накачкой – конкурент СКВИДу. // Письма в ЖТФ. 1987. Т. 12. № 13. С. 749 – 752.
268. Lukin M.D., Fleischhauer M., Zibrov A.S., Robinson H.G., Velichansky V.L. Spectroscopy in Dense Coherent Media: Line Narrowing and Interference Effects. // Phys. Rev. Lett. 1997. V. 79. P. 2959 – 2962.
269. Zibrov A.S., Lukin M.D., Nikonov D.E., Hollberg L., Scully M.O., Velichansky V.L., Robinson H.G. Experimental Demonstration of Laser Oscillation without Population Inversion via Quantum Interference in Rb. // Phys. Rev. Lett. 2005. V. 85. P. 1499 – 1502.
270. Zibrov A.S., Lukin M.D., Hollberg L., Nikonov D.E., Scully M.O., Robinson H.G., Velichansky V.L. Experimental Demonstration of Enhanced of Refraction via Quantum Coherence in Rb. // Phys. Rev. Lett. 1996. V. 76. P. 3935 – 3938.
271. Александров Е.Б., Балабас М.В., Вершовский А.К., Пазгалев А.С. Новая версия квантового магнитометра: однокамерный Cs – К тандем на четырехквантовом резонансе в ^{39}K . // ЖТФ. 2000. Т. 70. № 7. С. 118 – 124.
272. Александров Е.Б., Балабас М.В., Вершовский А.К., Пазгалев А.С. Многоквантовая радиоспектроскопия атомов: приложение к метрологии геомагнитных полей. // ЖТФ. 1999. Т. 69. № 9. С. 27 – 30.

273. Budker D., Yashchuk V.V., Zolotarev M.F. Magneto – Optic Effects with Ultra – Narrow Winds. // *Phys. Rev. Lett.* 1998. V. 81. No 26. P. 5788 – 5792.
274. Budker D., Kimball D.F., Rochester S.M., Yashchuk V.V., Zolotarev M.F. Sensitive Magnetometry based on Magneto – Optical Rotation. // *Phys. Rev. A.* 2000. V. 62. P. 43403.
275. Budker D., Kimball D.F., Yashchuk V.V., Zolotarev M.F. Nonlinear magneto – optical rotation with frequency – modulated light. // *Phys. Rev. A.* 2002. V. 65. P. 55403.
276. Pustenly S., Jackson Kimball D.F., Rochester S.M., Yashchuk V.V., Gawlik W., Budker D. Pump – probe nonlinear magneto – optical rotation with frequency modulated light. // *Phys. Rev. A.* 2006. V. 73. P. 23817.
277. O’ Hara K.M., Granade S.R., Gehm M.E., Savard T.A., Bali S., Freed C., Thomas J.E. Ultrastable CO₂ Laser Trapping of Lithium Fermions. // *Phys. Rev. Lett.* 1999. V. 82. No 21. P. 4204 – 4207.
278. Давыдов В.В., Карсеев А.Ю. Генератор слабых колебаний для регистрации сигнала ядерного магнитного резонанса // *Петербургский журнал электроники.* 2014. № 1(78). С. 89 - 92.
279. Giulotto L., Lanzi G., Tosca L. Nuclear relaxation and molecular association of liquids. // *Journ. Chem. Phys.* 1956. V. 24. P. 632 - 644.
280. Giulotto L., Lanzi G., Tosca L. Nuclear relaxation at various temperatures. // *Arch. Science.* 1957. V. 10. P. 250 - 262.
281. Giulotto L., Lanzi G. The method of measurement T₂ in liquids. // *Arch. Science.* 1957. V. 11. P. 250 - 258.
282. Chen B. Ivanov I., Klein M.L. Parrinello M. Hydrogen bonding in water. // *Phys. Rev. Lett.* 2003. V. 91(21). P. 2155 - 2158.
283. Lopez E., Ortiz W., Quintana I.M. Determination of the structure and stability of water clusters using temperature dependent techniques. // *Chemical Physics Letters.* 1998. V. 287. No 3 - 4. P. 429 - 434.

284. Davydov V.V. The calculation of relaxation times T_1 and T_2 for flow liquid. // International Journal of Modern Physics. 1998. V. 7. No 9. P. 798 – 801.
285. Карсеев А.Ю., Давыдов В.В., Дудкин В.И. Изменение времени спин – решеточной релаксации чистой воды сильным электрическим полем в турбулентном потоке. НТВ СПбГПУ. Физико – математические науки. 2013. № 1 (165). С. 196 – 199.
286. Давыдов В.В., Дудкин В.И., Карсеев А.Ю. Поляризатор для эффективного намагничивания текущей жидкости. // Известия Вузов. Приборостроение. 2014. Т. 57. № 3. С. 44 - 49.
287. Жунке А. Ядерный магнитный резонанс в неорганической химии. М.: Мир. 1974. 284 с.
288. Ранелс Л.К. Явление диффузии и релаксации во льду: Физика льда (Обзор докладов международного симпозиума 9-14 сентября 1968 г. в г. Мюнхене). Л.: Лениздат. 1973. 124 с.
289. Богородский В.В., Гаврилов В.П. Лед. Физические свойства. Современные методы гляциологии. Л.: Гидрометеизд. 1981. 584с.
290. Татаевский В.М. Строение молекул. М.: Химия. 1977. 512 с.
291. Кабардина С.И., Шеффер Н.И. Измерения физических величин. М.: Бином. 2009. 152 с.
292. Чертов А.Г. Физические величины. М.: Высшая школа. 1990. 336 с.
293. Велихов Е.П., Ковальчук И.В., Азизов Э.А., Игнатъев В.В., Субботин С.А., Цибульский В.Ф. Термоядерный источник нейтронов для производства ядерного топлива. // Атомная энергетика. 2013. Т. 114. № 3. С. 160 – 165.
294. Lakhin V.P., Velikhov E.P. Instabilities of Highly – Resistive rotating liquids in helical magnetic fields. // Physics Letters A. 2007. V. 369. No 1-2. P. 98 – 106.
295. Davydov V.V., Dudkin V.I., Karseev A.Yu. Fiber – Optic Communication Line for the NMR Signals Transmission in the Control Systems of the Ships Atomic Power Plants Work. // Optical Memory & Neural Networks (Information Optics). 2014. V. 23. No 4. P. 259 – 264.

296. Галичина А.А., Карсеев А.Ю., Давыдов В.В., Дудкин В.И. Использование топливных нефтяных эмульсий в энергетических установках предприятий. // НТВ СПбГПУ. Наука и образование. 2013. № 2 (171). С. 243 – 247.
297. О возможностях использования ядерно – магнитных спектрометров в различных системах контроля атомной энергетической станции. Давыдов В.В., Мязин Н.С. Тезисы докладов Десятой международной научно – технической конференции «Безопасность, эффективность и экономика атомной энергетики». Москва. 25 – 27 мая 2016 года. С. 87 – 88.
298. Бункин Н.Ф., Шкирин А.В., Бурханов И.С., Чайков Л.Л., Ломкова А.К. Исследования нанопузырьковой фазы водных растворов NaCl методом динамического рассеяния света. // Квантовая электроника. 2014. Т. 44. № 11. С. 1022 – 1029.
299. Вебер А. Спекторскопия комбинационного рассеяния света в газах и жидкостях. М.: Мир. 1992. 374 с.
300. On diagnostic capability of scattered laser radiation in internal defect analysis of conduct pipe. Vologdin V.A., Davydov V.V., Velichko E.N., Nikolsky V.V. The 17st International Conference “Laser Optics 2016”. St – Petersburg. Russia. 27 June – 1 July 2016. P. 45.
301. Неронов Ю.И., Серегин А.Н. Мини – томограф на основе ЯМР и некоторые возможности его использования для исследования живых тканей. // Измерительная техника. 2011. № 1. С. 69 – 72.
302. Неронов Ю.И., Иванов В.Ю. Разработка мини - ЯМР – томографа для учебных и научно – исследовательских целей. // Научное приборостроение. 2006. Т. 16. № 2. С. 105 – 112.
303. Неронов Ю.И., Иванов В.А., Парамонов П.П., Муханнад Н.Г., Иванов В.К. Визуализация неоднородностей магнитного поля при использовании избирательного частотного подавления в магнито – резонансной томографии. // Датчики и системы. 2001. № 8. С. 11 – 13.

304. Неронов Ю.И., Сизиков В.С., Соколов Д.Ю. Формирование высокооднородного магнитного поля постоянного магнита МР – томографа. // Научно-технический вестник информационных технологий, механики и оптики. 2015. Т. 6. № 32. С. 129–137.
305. Рамзей М. Молекулярные пучки. М.: Изд. иностранная литература. 1960. 526 с.
306. Семенов В.В., Никифоров Н.Ф., Ермак С.В., Давыдов В.В. Расчет стационарного сигнала магнитного резонанса в оптически ориентированных атомах, индуцированного последовательностью радиоимпульсов. // РЭ. 1990. Т. 35. № 10. С. 2179 - 2183.
307. Давыдов В.В., Дудкин В.И., Мязин Н.С. Контур линии нутации для нестационарного режима работы ядерно – магнитных расходомеров – релаксометров. // РЭ. 2016. Т. 61. № 10. С. 1 – 7.
308. Pegg D.T., Series G.V. Hanle magnetometer // J. Phys. Ser. B. 1970. V. 3. P. 133 - 139.
309. Новиков Л.Н., Скроцкий Г.В., Соломахо Г.И. Эффект Ханле // УФН. 1974. Т.113. С.597 - 625.
310. Новиков Л.Н., Скроцкий Г.В. Нелинейные и параметрические эффекты в атомной радиоспектроскопии // УФН. 1978. Т.125. С. 449 - 488.
311. Мефед А.Е. Ядерный магнитный резонанс в модулированном эффективном поле // ЖЭТФ. 1984. Т.86. № 1. С.302 - 311.
312. Кухта А.В., Мамедов А.М., Потапов В.Т., Потапов Т.В., Удалов М.Е. Волоконно – оптические датчики магнитного поля и электрического тока на основе эффекта Фарадея в кристаллах $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$ и $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$ // Радиотехника и электроника. 2008. Т. 53. № 3. С. 368 - 376.
313. Юдин В.А. Ядерный магнитометр с текущей водой. // ПТЭ. 1967. № 6. С. 188 - 190.
314. Головашкин А.И., Кузьмичев Н.Д., Славкин В.В. Простое чувствительное устройство для измерения слабых магнитных полей на основе

высокотемпературного сверхпроводящего иттриевого купрата. // Журнал технической физики. 2006. Т. 76. № 3. С. 81 – 85.

315. Слюньков Р.А. Волоконно – оптический датчик температуры. М.: Lambert Academic Publishing. 2015. 64 с.

316. Удд Э. Волоконно – оптические датчики. М.: Техносфера. 2008. 520 с.

317. Zimmerman J.R., Fitsch J.L., Wienberg I. The magnetic susceptibility of a water - ethyl alcohol. // Bull. Amer. Phys. Soc. 1956. No 1. P. 92 - 97.

318. Agruzov P.M., Pleshakov I.V., Bibik E.E., Shamray A.V. Magneto-optic effects in silica core microstructured fibers with a ferrofluidic cladding. // Applied Physics Letters. 2014. Vol. 104. No 7. P. 071108-4.

319. Pshenichnikov A.F., Lebedev A.V. Magnetic Susceptibility of Concentrated Ferrocolloids. // Colloid Journal. 2005. Vol. 67. No. 2. P. 189.

320. Agruzov P.M., Pleshakov I.V., Bibik E.E., Stepanov S.I., Shamrai A.V. Transient magneto-optic effects in ferrofluid-filled microstructured fibers in pulsed magnetic field// Europhysics Letters. 2015. Vol. 111. No 5. P. 57003-5.

321. Афанасов И.М., Лазоряк Б.И. Высокотемпературные керамические волокна. М., МГУ, 2010. 151 с.

322. Буль Б.К. Основы теории и расчета магнитных цепей. М.: Энергия, 1970. 346 с.

323. Буль Б.К. Расчет магнитных проводимостей воздушных зазоров для круглых и прямоугольных полюсов. М.: Изд. МЭИ, 1961. 186 с.

324. Гордон А.В., Сливинская А.Г. Электромагниты постоянного тока. М.: Госэнергоиздат, 1980. 386 с.

ОСНОВНЫЕ ПУБЛИКАЦИИ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ.

1. Myazin N.S., Logunov S.E., **Davydov V.V.**, Rud' V.Yu., Grebenikova N.M., Yushkova V.V. New method for determining concentrations of the mixture components during rapid control. // Journal of Physics: Conference Series. 2017. Vol. 929 (1). 012064.
2. Logunov S.E., **Davydov V.V.**, Vysoczky M.G., Koshkin A.Yu., Rud' V.Yu. Quantum analyzer of force lines structure at magnetic fields. // Journal of Physics: Conference Series. 2017. Vol. 917(1). 052028.
3. Myazin N.S., **Davydov V.V.**, Yushkova V.V., Davydova T.I., Rud' V.Yu. New nondestructive method for determining the composition of components in biological objects in express mode. // Journal of Physics: Conference Series. 2017. Vol. 917(1). 042017.
4. **Давыдов В.В.**, Мязин Н.С., Величко Е.Н. Некоторые особенности регистрации спектра конденсированной среды методом ядерного магнитного резонанса в слабом поле // ПЖТФ. 2017. Т.43. вып. 13. С.34-42.
5. **Давыдов В.В.**, Мязин Н.С. Давыдова Т.И. Неразрушающий метод экспресс- контроля состояния конденсированных сред для экологического мониторинга. // Дефектоскопия. 2017. № 7. С. 52 - 61.
6. **Давыдов В.В.**, Кружалов С.В., Вологдин В.А. О некоторых особенностях исследования потока жидких сред методом Доплера. // Оптический журнал. 2017. Т. 94. № 8. С. 77 – 83.
7. **Давыдов В.В.**, Мязин Н.С. Измерение магнитной восприимчивости константы Кюри коллоидных растворов в феррофлюидных ячейках методом ядерного магнитного резонанса. // Измерительная техника. 2017. № 5. С. 55 – 59.
8. **Давыдов В.В.**, Мязин Н.С. Многофункциональный малогабаритный ядерно – магнитный спектрометр. // Измерительная техника. 2017. № 2. С. 58 – 62.

9. Петров А.А., **Давыдов В.В.** Цифровой синтезатор частоты для атомных часов на парах ^{133}Cs . // Радиотехника и электроника. 2017. Т. 62. №. 3. С. 300 – 304.
10. Давыдова Т.И., **Давыдов В.В.**, Глинушкин А.П., Андреев С.Н., Рудь В.Ю. О необходимости использования статистических моделей для экологического мониторинга в экспресс – режиме сельскохозяйственных угодий методом ядерной магнитной спектроскопии. // Biotika. 2017. Т. 8. № 1. С. 37 – 44.
11. Petrov A.A., **Davydov V.V.** New scheme of the microwave signal formation for quantum frequency standard on the atoms of caesium-133. // Journal of Physics: Conference Series. 2016. Vol. 769 (1). 012065.
12. **Давыдов В.В.** Ядерно – магнитный спектрометр для исследования потоков жидких сред. // Измерительная техника. 2016. № 11. С. 46 – 51.
13. **Davydov V.V.**, Dudkin V.I. On the formation of a nutation line under conditions of magnetic field modulation // Russian Physics Journal. 2016. Vol. 59. No 7. P 1008 – 1015.
14. Vologdin V.A., **Davydov V.V.**, Velichko E.N. On specific features of investigation of fluid flows by photometric techniques. // Journal of Physics: Conference Series. 2016. Vol. 741(1). 012095.
15. Logunov S.E., Koshkin A.Yu., **Davydov V.V.**, Petrov A.A. Visualizer of magnetic fields. // Journal of Physics: Conference Series. 2016. Vol. 741(1). 012092.
16. **Давыдов В.В.**, Дудкин В.И., Мязин Н.С. Контур линии нутации для нестационарного режима работы ядерно – магнитных расходомеров – релаксометров. // Радиотехника и электроника. 2016. Т. 61. № 10. С. 1026 – 1032.
17. **Давыдов В.В.**, Дудкин В.И. О формировании линии нутации в условиях модуляции магнитного поля. // Известия высших учебных заведений. Физика. 2016. Т. 59. № 7. С. 85 – 91.

18. **Davydov V.V.**, Velichko E.N., Dudkin V.I. Method for Measuring the Sensitivity of Nuclear-Resonance Magnetometers with Flowing Liquid. // Measurement Techniques. 2016. Vol. 59. Issue 2. P. 176-182.
19. **Давыдов В.В.** О некоторых особенностях исследования ядерным магнитным резонансом потоков жидких сред. // Оптика и спектроскопия. 2016. Т. 121. № 1. С. 18 – 25.
20. **Давыдов В.В.**, Дудкин В.И. О возможности определения термодинамической температуры коллоидных растворов методом ядерного магнитного резонанса. // ЖТФ. 2016. Т. 86. вып. 7. С. 154 – 158.
21. **Давыдов В.В.**, Дудкин В.И., Петров А.А., Мязин Н.С. О чувствительности ядерно-резонансных магнитометров с текущей жидкостью. // ПЖТФ. 2016. Т. 42. № 13. С. 64 – 71.
22. **Davydov V. V.**, Dudkin V. I., Vologdin V. A. Nuclear-resonance magnetometer with flowing liquid for superstrong inhomogeneous fields measuring. // International Journal of Modern Physics. Conference Series. 2016. Vol. 41. 1660146.
23. **Давыдов В.В.**, Дудкин В.И., Величко Е.Н. Методика измерения чувствительности ядерно-резонансных магнитометров с текущей жидкостью. // Измерительная техника. 2016. № 2. С. 50 – 54.
24. Karseev A. Yu., Vologdin V.A., **Davydov V.V.** Feature of nuclear magnetic resonance signal registration in weak magnetic fields for the express – control of biological solutions and liquid medium by nuclear magnetic spectroscopy method. Journal of Physics. Conference Series. 2015. Vol. 643. 012108.
25. **Davydov V.V.**, Velichko E.N., Dudkin V.I., Karseev A.Yu. A Remote nuclear – resonance magnetometer for measuring intensive nonuniform fields. // Measurement Techniques. 2015. Vol. 58. Issue 5. P. 556 – 561.
26. **Давыдов В.В.**, Дудкин В.И., Карсеев А.Ю., Вологдин В.А. Особенности применения метода ядерно – магнитной спектроскопии для исследования потоков жидких сред. // ЖПС. 2015. Т. 82. № 6. С. 898 – 902.

27. **Давыдов В.В.**, Дудкин В.И., Карсеев А.Ю. О возможности метода ядерно - магнитной спектроскопии для экспресс - контроля жидких сред. // ЖПС. 2015. Т. 82. № 5. С. 736 – 742.
28. **Давыдов В.В.**, Дудкин В.И., Карсеев А.Ю. Двухканальный нутационный ЯМР магнитометр для дистанционного контроля индукции магнитного поля. // ПТЭ. 2015. № 6. С. 84 – 90.
29. **Давыдов В.В.**, Дудкин В.И., Величко Е.Н., Карсеев А.Ю. Дистанционный ядерно-резонансный магнитометр для измерений сверхсильных неоднородных полей. // Измерительная техника. 2015. № 5. С. 56 – 61.
30. **Davydov V.V.**, Dudkin V.I., Karseev A.Yu. A Compact Market Nuclear – Magnetic Flowmeter for Measurement of Rapidly Varying Flow Rates of Liquid. // Measurement Techniques. 2015. Vol. 58. Issue 3. P. 317 – 322.
31. **Davydov V.V.**, Dudkin V.I., Karseev A.Yu. Governance of Nutation Countour in Nuclear – Magnetic Flowmeters. // Russian Physics Journal. 2015. Vol. 58. Issue 2. P. 146 – 152.
32. **Давыдов В.В.**, Дудкин В.И., Елисеев А.И. Уравнение поведения вектора ядерной намагниченности текущей жидкости в условиях модуляции магнитного поля в катушке нутации. // ПЖТФ. 2015. Т. 41. № 10. С. 15 – 23.
33. **Давыдов В.В.**, Дудкин В.И., Карсеев А.Ю. Формирование линии нутации в ядерно – магнитных измерителях с текущим образцом. // ПЖТФ. 2015. Т. 41. № 7. С. 103 – 107.
34. **Давыдов В.В.**, Дудкин В.И., Карсеев А.Ю. Малогабаритный меточный ядерно – магнитный расходомер для измерения быстроменяющихся расходов жидкости. // Измерительная техника. 2015. № 3. С. 48 – 51.
35. **Давыдов В.В.**, Величко Е.Н., Дудкин В.И., Карсеев А.Ю. Волоконно – оптическая система имитации аварий в контурах охлаждения атомной энергетической установки. // Оптический журнал. 2015. Т. 82. № 3. С. 4 – 8.

36. **Давыдов В.В.**, Дудкин В.И., Карсеев А.Ю. Ядерно – резонансный магнитометр с текущей жидкостью для измерения слабых полей. // ЖТФ. 2015. Т. 85. № 3. С. 138 – 143.
37. **Давыдов В.В.**, Дудкин В.И., Карсеев А.Ю. Управление контуром линии нутации в ядерно – магнитных расходомерах. // Известия высших учебных заведений. Физика. 2015. Т. 58. № 2. С. 8 – 13.
38. **Давыдов В.В.**, Величко Е.Н., Дудкин В.И., Карсеев А.Ю. Ядерно – магнитный релаксометр для экспресс – контроля состояния конденсированных сред. // ПТЭ. 2015. № 2. С. 72 – 76.
39. **Давыдов В.В.**, Величко Е.Н., Карсеев А.Ю. Ядерно-магнитный минирелаксометр для контроля состояния жидких и вязких сред // Научно-технический вестник информационных технологий, механики и оптики. 2015. Т. 15. № 1. С. 115–121.
40. **Davydov V.V.**, Dudkin V.I., Karseev A.Yu. A compact nuclear magnetic relaxometer for the express monitoring of the state of liquid and viscous media. // Measurement Techniques. 2014. Vol. 57. Issue 8. P. 912 – 918.
41. **Давыдов В.В.**, Дудкин В.И., Карсеев А.Ю. Измерение слабых магнитных полей нутационным ядерно – магнитным магнитометром на текущей жидкости. // Известия Вузов. Приборостроение. 2014. Т. 57. № 12. С. 39 - 45.
42. **Davydov V.V.**, Dudkin V.I., Karseev A.Yu. Fiber – Optic Communication Line for the NMR Signals Transmission in the Control Systems of the Ships Atomic Power Plants Work. // Optical Memory & Neural Networks (Information Optics). 2014. Vol. 23. No 4. P. 259 – 264.
43. **Davydov V.V.**, Velichko E.N., Dudkin V.I., Karseev A.Yu. A Nutation Nuclear - Magnetic Teslameter for Measuring Weak Magnetic Fields. // Measurement Techniques. 2014. Vol. 57. Issue 6. P. 684 - 689

44. **Davydov V.V.**, Cheremiskina A.V., Velichko E.N., Karseev A.Yu. Express – control of biological solution by portable nuclear – magnetic spectrometer. // Journal of Physics. Conference Series. 2014. Vol. 541. 012006.
45. **Давыдов В.В.**, Дудкин В.И., Карсеев А.Ю. Малогабаритный ядерно – магнитный релаксометр для эксперецс – контроля состояния жидких и вязких сред. // Измерительная техника. 2014. № 8. С. 44 – 48.
46. **Давыдов В.В.**, Дудкин В.И., Карсеев А.Ю. Уравнение движения вектора намагниченности в катушке нутации ядерно – магнитных измерителей с текущей жидкостью. // ПЖТФ. 2014. Т. 40. № 19. С. 96 – 104.
47. **Давыдов В.В.**, Дудкин В.И., Величко Е.Н, Карсеев А.Ю. Нутационный ядерно – магнитный тесламетр для измерения слабых магнитных полей. // Метрология. 2014. № 5. С. 32 – 41.
48. **Davydov V.V.**, Dudkin V.I., Karseev A.Yu. Fiber – Optic Imitator of Accident Situation for Verification of Work of Control Systems of Atomic Energy Plants on Ships. // Optical Memory & Neural Networks (Information Optics). 2014. Vol. 23. No 3. P. 170 – 176.
49. **Давыдов В.В.**, Карсеев А.Ю. Генератор слабых колебаний для регистрации сигнала ядерного магнитного резонанса // Петербургский журнал электроники. 2014. № 1(78). С. 89 - 92.
50. **Давыдов В.В.**, В.И. Дудкин, Карсеев А.Ю. Поляризатор для эффективного намагничивания текущей жидкости. // Известия Вузов. Приборостроение. 2014. Т. 57. № 3. С. 44 – 49.
51. **Давыдов В.В.**, В.И. Дудкин, Карсеев А.Ю. Повышение точности измерения констант релаксации текущей жидкости в ядерно – магнитном спектрометре. // Известия Вузов. Приборостроение. 2013. Т. 56. № 10. С. 64 – 68.
52. Галичина А.А., Карсеев А.Ю., **Давыдов В.В.**, Дудкин В.И. Использование топливных нефтяных эмульсий в энергетических установках

- предприятий. // НТВ СПбГПУ. Наука и образование. 2013. № 2 (171). С. 243 – 247.
53. **Давыдов В.В.**, Карсеев А.Ю. Малогабаритный ядерно – магнитный спектрометр для экспресс – анализа жидких сред. // Научно – технический вестник информационных технологий, механики и оптики. 2013. Т. 13. № 4. С. 87 – 92.
54. **Davydov V.V.**, Dudkin V.I., Karseev A.U. Nuclear Magnetic Flowmeter – Spectrometer with Fiber – Optical Communication Line in Cooling Systems of Atomic Energy Plants. // Optical Memory & Neural Networks (Information Optics). 2013. Vol. 22. No 2. P. 112 – 117.
55. Карсеев А.Ю., **Давыдов В.В.**, Дудкин В.И. Изменение времени спин – решеточной релаксации чистой воды сильным электрическим полем в турбулентном потоке. // НТВ СПбГПУ. Физико – математические науки. 2013. № 1 (165). С. 196 – 199.
56. Аюев Б.И., **Давыдов В.В.**, Ерохин П.М. Оптимизационные модели ближайших предельных режимов электрических систем. // Электричество. 2011. № 3. С. 1 – 9.
57. Аюев Б.И., **Давыдов В.В.**, Ерохин П.М. Оптимизационные вычислительный модели предельных режимов электрических систем для заданного направления утяжеления. // Электричество. 2010. № 12. С. 2 – 7.
58. Аюев Б.И., **Давыдов В.В.**, Ерохин П.М. Оптимизационная модель предельных режимов электрических систем. // Электричество. 2010. № 11. С. 2 – 12.
59. Аюев Б.И., **Давыдов В.В.**, Неймин В.Г. Анализ эффективности вычислительных моделей расчета установившихся режимов электрических систем. // Электричество. 2008. № 8. С. 2 – 14.
60. **Давыдов В.В.**, Дудкин В.И. Режим работы меточного ЯМР – расходомера на основе эффекта параметрического резонанса. // Известия высших учебных заведений. Приборостроение. 2002. Т. 45. № 5. С. 49 – 51.

61. **Давыдов В.В.** Малогабаритный поляризатор для ядерно-магнитных расходомеров и магнитометров. // Известия Высших Учебных заведений. Приборостроение. 2001. Т 44. № 8. С. 49 - 52.
62. **Давыдов В.В., Семенов В.В.** Возможность использования эффекта радиооптического резонанса для спектрального анализа радиосигналов. // Журнал прикладной спектроскопии. 2001. Т. 68. № 3. С. 400-402.
63. **Давыдов В.В., Ермак С.В.** Квантовый спектроанализатор на радиооптическом резонансе. // ПТЭ. 2001. № 2. С. 92-95.
64. **Давыдов В.В.** Влияние неоднородного магнитного поля на время продольной релаксации T_1 текущей жидкости. // Инженерно – Физический журнал. 2000. Т. 73. № 4. С. 819 – 822.
65. **Давыдов В.В.** Управление временем продольной релаксации T_1 текущей жидкости в ЯМР расходомерах. // Известия высших учебных заведений. Физика. 1999. Т. 42. № 9. С. 50 – 53.
66. **Давыдов В.В., Семенов В.В.** Линия нутации ядерно – магнитного спектрометра с текущим образцом. // Радиотехника и электроника. 1999. Т. 44. № 12. С. 1528 – 1531.
67. **Давыдов В.В., Семенов В.В.** Нестационарный режим работы нутационных ЯМР расходомеров и магнитометров. // ПТЭ. 1999. № 3. С. 151 – 153.
68. **Davydov V.V.** The calculation relaxation times T_1 and T_2 for flow liquid. // International Journal of Modern Physics. 1998. Vol. 7. No. 9. P. 798 – 801.
69. **Семенов В.В., Никифоров Н.Ф., Ермак С.В., Давыдов В.В.** Расчет стационарного сигнала магнитного резонанса в оптически ориентированных атомах, индуцированного последовательностью радиоимпульсов. // Радиотехника и электроника. 1990. Т. 35. № 10. С. 2179 – 2183.

Материалы конференций:

1. Особенности экспресс – контроля состояния конденсированных сред методом ядерного магнитного резонанса. Мязин Н.С., **Давыдов В.В.** Сборник тезисов докладов международного симпозиума «Магнитный резонанс: От фундаментальных исследований к практическим применениям». Казань. Россия. 21 – 23 апреля 2016 года. С. 73 – 74.
2. Compact nuclear magnetic relaxometer to express – condition monitoring of liquid and viscous media. Karseev A.Yu., **Davydov V.V.** The 11th international symposium and summer school «Nuclear Magnetic Resonance in Condensed Matter». Saint – Petersburg. 7 – 11 July 2014. Russia. P. 24.
3. Nutation nuclear - magnetic magnetometer. Karseev A.Yu., **Davydov V.V.**, Dudkin V.I. The 10th international symposium and summer school «Nuclear Magnetic Resonance in Condensed Matter». Saint – Petersburg. 8 – 12 July 2013. Russia. P. 75.
4. The NMR spectrometer. **Davydov V.V.**, Semenov V.V., 8^e International congress “ Metrology – 97 ”, 20 – 23 October 1997, Besanson, France. session 8, P. 179.
5. The sensors for physical variables measuring on the nuclear-magnetic resonance effect in flow liquid. **Davydov V.V.**, Dudkin V.I., 10th International Trade Fair and conference SENSOR - 2001, 8-10 May 2001. Nuremberg. Germany. P. 311-312.

Авторские свидетельства:

1. Петрунькин В.Ю., Дудкин В.И., Жолнеров В.С., Семенов В.В, Ермак С.В., **Давыдов В.В.** Квантовый магнитометр. Авторское свидетельство СССР № 1609310. 1990 (приоритет изобретения от 15.12.1988).
2. Гуцаки В.Н., Диндаров В. Э., Жолнеров В.С., Петрунькин В.Ю., Семенов В.В., **Давыдов В.В.** Устройство для регистрации сигналов ядерного магнитного резонанса. Авторское свидетельство СССР № 252821. 1987 (приоритет изобретения от 19.05.1986).

ПРИЛОЖЕНИЕ 1

Таблица 1.1 Характеристических частот в инфракрасной спектроскопии.

Класс вещества	Группа	Диапазон поглощения, см ⁻¹	Интенсивность	Комментарии
<u>Алканы и алкильные фрагменты</u>	C–H вал.	3000—2840	переменная	За пределами обычного диапазона проявляются валентные колебания C–H для простых метиловых эфиров (2850-2815), других простых эфиров (2880-2830), оксирана и азиридина (3050-3000), аминов (2820-2780), циклопропана и циклогексана (3100—3050, 3035—2995).
	CH ₃ деф.	1470—1430 1395—1365 1250—800	средняя средняя переменная	Полосы поглощения в области 1250—800 практического значения не имеют.
	CH ₂ деф.	1475—1450 770—720	средняя средняя	
	C–D вал.	2200—2080		
<u>Алкены</u>	=CH ₂ вал.	3095—3075	средняя	Часто несколько полос.
	=CH вал.	3040—3010	средняя	Часто несколько полос.
	=CH деф.	1420—1290 (плоск.)	-----	Внеплоскостные колебания

		1005—675 (внеплоск.)		практического значения не имеют.
	C=C вал.	1690—1635	переменная	Для <i>транс</i> -дизамещённых алкенов — 1690—1665 слабой интенсивности, для <i>цис</i> -изомеров — 1665—1635. Для три- и тетразамещённых алкенов находится в области 1690—1650 и часто отсутствует. Частота понижается при сопряжении с другой C=C-связью (1650, 1600), тройной связью (1600), нитрильной группой (1620), карбонильной группой (1630), бензольным кольцом (1630).
<u>Алкины</u>	\equiv C–H вал.	3340—3250	сильная	В той же области находятся полосы валентных колебаний O–H и N–H.
	C \equiv C вал.	2260—2100	слабая	Для терминальных алкинов колебания тройной связи проявляются в низкочастотном конце данного диапазона. В симметричных структурах полоса часто отсутствует.
	\equiv C–H деф.	700—600	сильная	При 1370—1220 проявляется широкий и слабый обертона этого колебания.
Алициклические соединения	C–H вал.	3090—2860	сильная	
	H–C–H деф.	1470—1430	слабая	

	C=C деф.	1780—1610	переменная	
Ароматические углеводороды	C—H вал.	3080—3030		Часто наблюдается набор полос. В эту же область попадают валентные колебания связей C—H в алкенах.
	C—C	1625—1575, 1525—1475	средняя	Часто по две полосы.
	комбинационная	2000—1650	очень слабая	По характеру поглощения в данной области устанавливают тип замещения ароматического кольца.
	C—H деф.		переменная сильная	Внеплоскостные полосы поглощения используются для определения типа замещения в ароматических соединениях.
Фторорганические соединения	C—F вал.	1400—1000	сильная	Часто наблюдается более одной полосы за счёт наличия поворотных изомеров.
	S—F вал.	815—755	сильная	
	P—F вал.	1110—760		
	Si—F вал.	980—820		
	B—F вал.	1500—800		

Хлорорганические соединения	C–Cl вал.	1100—1020, 830—<600	сильная	
	C–Cl деф.	400—280	средняя	
	P–Cl вал.	<600		
	Si–Cl вал.	<625		
	B–Cl вал.	1100—650		
Броморганические соединения	C–Br вал.	1080—1000, 700—500	сильная	
	C–Br деф.	350—250	средняя	
Иодорганические соединения	C–I вал.	650—450	сильная	Две или более полос.
	C–I деф.	300—50	средняя	
Спирты и фенолы	O–H вал.	3650—3200	переменная	Полосы поглощения гидроксильных групп, связанных водородными связями, имеют увеличенную ширину и смещены в более низкочастотную область (3550—3450) по сравнению со свободными (3650—3590).
	O–H деф. плоск.	1450—1200	средняя	Практическая значимость отсутствует.
	C–O вал.	1260—970	сильная	Первичные спирты: 1075—1000, вторичные спирты: 1125—1000,

				третичные спирты: 1210—1100, фенолы: 1275—1150.
	O— H деф.внеплоск.	<700	средняя	Практическая значимость отсутствует.
Простые эфиры и ацетали	C—O—C вал.асим.	1310—1000	сильная	Иногда полоса расщепляется на 3, 4 или 5 компонент.
	C—O—C вал.сим.	1055—870	сильная	Иногда несколько полос.
Пероксиды	O—O—H вал.	3450—3200	переменная	
	C—O—O вал.	1200—1000	сильная	
	O—O вал.	1000—800	средняя или слабая	Отнесение ненадёжно.
Амины	NH ₂ вал.	3500—3300	переменная	Первичные амины дают в этой области две узкие полосы. При образовании водородной связи частота колебаний уменьшается, а полосы уширяются. Иногда свободная и связанная водородными связями формы наблюдаются одновременно.
	NH вал.	3450—3300	переменная	Вторичные амины дают лишь одну полосу. При образовании водородной связи частота колебаний уменьшается, а полосы уширяются. Иногда свободная и связанная

				водородными связями формы наблюдаются одновременно.
	NH_3^+ , NH_2^+ , NH^+ вал.	3000—2000	средняя	Широкая, высокоструктурированная полоса.
	NH_2 деф.	1650—1590, 850—700	средняя или слабая	
	NH деф.	1650—1550, 850—700	слабая	
	NH_3^+ , NH_2^+ , NH^+ деф.	1600—1460	средняя	Часто наблюдается более одной полосы. Для алифатических аминов полоса слабая.
	$\text{C}-\text{N}$ вал.	1400—1000	средняя	Практическое значение отсутствует.
<u>Нитросоединения</u> и <u>нитрозосоединения</u>	NO_2 вал. асим.	1660—1490	очень сильная	
	NO_2 вал. сим.	1390—1260	сильная	
	$\text{N}=\text{O}$ вал.	1680—1450 (мономеры), 1420—1250 (димеры)	очень сильная	
	$\text{C}-\text{N}$ вал.	≈850 (алиф. нитрозосоединения), ≈1100 (аром. нитрозосоединения)		
<u>Имины</u> и <u>оксимы</u>	$\text{C}=\text{N}$ вал.	1690—1520	обычно сильная	
	$\text{O}-\text{H}$ вал.	3600—2700	сильная	

	О–Н деф.	1475—1315		Практическое значение отсутствует.
<u>Азосоединения</u>	N=N вал.	1500—1400	очень слабая	Отсутствует в высокосимметричных соединениях.
Нитрилы и изонитрилы	C≡N вал.	2260—2240	средняя или сильная	
Диазосоединения	N ⁺ ≡N вал.	2310—2130	средняя	Частота зависит от аниона.
	C=N ⁺ =N вал.	2050—2010	очень сильная	
<u>Цианаты и изоцианаты</u>	OC≡N вал.	2260—2130	средняя или сильная	
	C–O вал.	1200—1080	сильная	
	N=C=O вал.асим.	2280—2230	сильная	
	N=C=O вал.сим.	1450—1380	слабая	
<u>Тиоцианаты и тиоизоцианаты</u>	SC≡N вал.	2170—2130	средняя	
	C–S вал.	750—550		Часто две полосы.
	N=C=S вал.асим.	2200—2050	очень сильная	Обычно две полосы, резонанс Ферми
	N=C=S вал. сим.	950—650		
Тиолы и сульфиды	S–H вал.	2600—2540	слабая	

	S–H деф.	915—800	слабая	Практическое значение отсутствует.
	C–S вал.	710—570	слабая	Практическое значение отсутствует.
	S–S вал.	≈500	слабая	Практическое значение отсутствует.
<u>Сульфоксиды и сульфоны</u>	S=O вал.	1225—980	сильная	Иногда несколько полос.
	SO ₂ вал.	1420—1000	очень сильная	
	S–O вал.	870—690	переменная	
Альдегиды	C–H комб.	2900—2800, 2780—2680	слабая	Резонанс Ферми.
	C=O вал.	1765—1645	сильная	Алифатические альдегиды дают полосу при 1740—1720 см ⁻¹ . При наличии сопряжения частота колебания понижается: ароматические альдегиды (1710—1685), α,β-ненасыщенные альдегиды (1695—1660). Для α-галогенальдегидов эта частота выше (1765—1730).
Кетоны	C=O вал.	1775—1650	сильная	Алифатические кетоны дают полосу при 1715 см ⁻¹ . Сопряжение смещает полосу в сторону более низких частот (ароматические кетоны: 1690, α,β-ненасыщенные

				кетоны: 1675). α -Дикетоны поглощают при 1720 см^{-1} , β -дикетоны — при 1720 и 1650 см^{-1} (кетоформа <u>иенольная форма</u> соответственно).
Карбоновые кислоты	COO–H вал.	3550—2500	переменная	В сильно разбавленных растворах проявляется узкая полоса при 3550—3500 см^{-1} . При образовании водородных связей частота понижается, а полоса уширяется.
	C=O вал.	1800—1650	сильная	Свободные группы поглощают при 1800—1740 см^{-1} , при наличии водородных связей частота понижается до 1740—1650 см^{-1} . α, β -Ненасыщенные карбоновые кислоты: 1715—1690 см^{-1} , ароматические карбоновые кислоты: 1700—1680 см^{-1} .
Сложные эфиры	C=O вал.	1790—1650	сильная	Алифатические сложные эфиры поглощают при 1750—1735 см^{-1} , при сопряжении эта частота понижается (α, β -ненасыщенные сложные эфиры: 1730—1710, ароматические сложные эфиры: 1730—1715). α -Галогенпроизводные поглощают при 1790—1740 см^{-1} .
	C–O вал.	1330—1050	сильная	Две полосы: полоса антисимметрического

				колебания с более высокой частотой и полоса симметрического колебания с меньшей частотой.
Амиды	N–H вал.	3500—3100	средняя	В первичных амидах две полосы.
	C=O вал. (амид I)	1740—1630	сильная	
	N–H деф. и N–C=O вал. (амид II)	1630—1510	сильная	Полоса отсутствует в лактамах.
Ангидриды карбоновых кислот	C=O вал.	1870—1770, 1800—1720	сильная	Полосы симметричного и асимметричного колебания соответственно.
	C–O–C вал.	1300—900	сильная	Несколько полос.
Галогенангидриды карбоновых кислот	C=O вал.	1820— 1750 вал.	сильная	Характерна для хлорангидридов. Для бромангидридов или иодангидридов при более низкой частоте.
		1900— 1870 вал.	сильная	Фторангидриды.
	C–Hal вал.	1200—500		Фторангидриды — 1200—800, хлорангидриды — 750—500, бромангидриды — 700—500, иодангидриды — 600—500.
	Si–H вал.	2250—2090	средняя	

Кремний органические соединения	Si-H деф.	1010—700	сильная	Обычно две широкие полосы.
	Si-O вал.	1100—1000, 900—<600		
	Si-C вал.	850—650		
	Si-N вал.	1250—830		
	Si-F вал.	980—820		
	Si-Cl вал.	<625		
Фосфор органические соединения	P-H вал.	2440—2275	слабая или средняя	
	PO-H вал.	2700—2650	слабая	Очень широкая полоса.
	POH комб.	2300—2250	слабая	Очень широкая полоса.
	P-O вал.	1260—855		
	P=O вал.	1300—960	сильная	
	P=N вал.	1500—1170		
	P-C вал.	800—700	различная	Практическое применение отсутствует.
P-H деф.	1090—910	сильная		

Бор органические соединения	В–Н вал.	2640—2200	сильная	
	В–О вал.	1380—1310	очень сильная	
	В–ОН вал.	3300—3200		Очень широкая полоса.
	В–N вал.	1550—1330	очень сильная	
	В–С вал.	1240—620	сильная	Для очень несимметричных молекул две полосы.
	В–F вал.	1500—800		
	В–Cl вал.	1100—650		

ПРИЛОЖЕНИЕ 2

Таблица 2.1 Значения констант релаксации и вязкости
фильтрованной водопроводной воды при разных температурах.

T, °C	T ₁ , с	T ₂ , мс	η, мПа*с
10.0	1.07	2.62	1.289
15.0	1.12	2.70	1.130
20.0	1.18	2.83	0.995
25.0	1.26	3.01	0.884
30.0	1.39	3.21	0.791
35.0	1.59	3.43	0.710
40.0	1.83	3.72	0.647

Таблица 2.2 Значения констант релаксации и вязкости чистой воды
при разных температурах.

T, °C	T ₁ , с	T ₂ , с	η, мПа*с
10.0	3.48	1.81	1.315
15.0	3.54	1.87	1.136
20.0	3.61	1.97	1.006
25.0	3.71	2.15	0.891
30.0	3.84	2.33	0.658
35.0	4.01	2.57	0.716
40.0	4.19	2.82	0.553

Таблица 2.3 Значения констант релаксации и вязкости гептана при разных температурах.

$T, ^\circ\text{C}$	T_1, c	T_2, c	$\eta, \text{мПа}\cdot\text{c}$
10.0	1.84	1.23	0.503
15.0	1.89	1.25	0.457
20.0	1.96	1.29	0.426
25.0	2.04	1.37	0.395
30.0	2.14	1.47	0.369
35.0	2.29	1.59	0.343
40.0	2.54	1.75	0.321

Таблица 2.4 Значения констант релаксации и вязкости модифицированного раствора на основе геоксигидрата ниобия (изготовлен в НГТУ «КПИ») при разных температурах.

$T, ^\circ\text{C}$	T_1, c	T_2, c	$\eta, \text{мПа}\cdot\text{c}$
10.0	3.37	3.06	2.153
15.0	3.43	3.10	1.941
20.0	3.51	3.17	1.785
25.0	3.66	3.25	1.643
30.0	3.86	3.36	1.541
35.0	4.06	3.49	1.472
40.0	4.31	3.67	1.412

ПРИЛОЖЕНИЕ 3

Таблица 3.1 Значения времени продольной релаксации T_1 различных жидких сред.

Наименование	T_1, c	Наименование	T_1, c
Бензол	19	Уксусная кислота	3.8
Ацетон	15	Чистая вода при 20 С	3.6
Хлорбензол	15	Этиловый спирт	3.5
Этиловый эфир	14.5	Водный раствор оксигидранта ниобия	3.2
Толуол	12.5	Анилин	2.4
Вода при 100 С	11.6	Бензин	2.3
Метиловый спирт	8	Гептан	1.9
Муравьиная кислота	8	Серная кислота	0.7
Циклогексан	6.5	Жидкий водород	0.006
Нитробензол	6.5	Глицерин	0.025

ПРИЛОЖЕНИЕ 4

Таблица 4.1

Характеристики ядер применяемых в ядерно – магнитной спектроскопии

Изотоп ядра	Магнитный момент μ	Спин ядра I	Гиромагнитное отношение γ МГц/Тл	Чувствительность (относительная интенсивность сигнала ЯМР*)	Природное содержание %
^1H	2.7928	1/2	42.57637513	$5.87 \cdot 10^3$	99.989
^7Li	3.2564	3/2	16.561322	$1.59 \cdot 10^3$	92.41
^{11}B	2.6886	3/2	13.675834	$7.77 \cdot 10^2$	80.11
^{13}C	0.7024	1/2	10.707945	1.0	1.07
^{15}N	- 0.2851	1	4.333247	$2.25 \cdot 10^{-3}$	0.368
^{19}F	2.6266	1/2	40.106214	$4.89 \cdot 10^3$	100.0
^{23}Na	2.2176	3/2	11.277214	$5.45 \cdot 10^2$	100.0
^{29}Si	- 0.5552	1/2	8.496837	2.16	4.68
^{31}P	1.1316	1/2	17.253987	$3.91 \cdot 10^3$	100.0
^{33}S	0.6438	3/2	3.283846	$1.01 \cdot 10^{-1}$	0.76
^{35}Cl	0.8218	3/2	4.192008	7.69	75.78
^{37}Cl	0.6841	3/2	3.489402	8.87	24.22
^{55}Mn	3.4677	5/2	10.567234	$1.05 \cdot 10^1$	100
^{65}Cu	2.3845	3/2	12.134765	8.76	31.1
^{75}As	1.4394	3/2	7.342051	$1.49 \cdot 10^2$	100.0
^{77}Se	0.5350	1/2	8.187478	3.15	7.61
^{81}Br	2.2696	3/2	11/532617	6.27	49.4
^{115}In	5.5006	9/2	9.331453	$2.18 \cdot 10^3$	4.5
^{119}Sn	- 1.0473	1/2	16.025042	2.66	8.59

^{195}Pt	0.6095	1/2	9.326623	$2.07 \cdot 10^1$	33.83
^{199}Hg	0.5058	1/2	7.740854	9.89	13.18
^{210}Pb	0.5822	1/2	8.908461	$1.18 \cdot 10^1$	22.11

Таблице 4.2

Времена продольной T_1 и поперечной T_2 релаксации воды и её смесей с хлоридом железа – 3 в различных пропорциях.

Среда	Ядерно - магнитный спектрометр с текущей средой		Ядерно – магнитный стационарный релаксометр Minispec mq 20	
	T_1 , с	T_2 , мкс	T_1 , с	T_2 , мкс
Вода	1.6782 ± 0.0079	561.72 ± 2.64	1.6633 ± 0.0033	558.13 ± 1.11
Раствор воды с хлоридом железа – 3 в пропорции между компонентами 98 % - 2 %.	0.5972 ± 0.0028	736.28 ± 3.46	0.5936 ± 0.0012	732.41 ± 1.41
Раствор воды с хлоридом железа – 3 в пропорции между компонентами 95 % - 5 %.	0.1794 ± 0.0009	874.21 ± 4.11	0.1784 ± 0.0004	869.52 ± 1.71
Раствор воды с хлоридом железа – 3 в пропорции между компонентами 90 % - 10 %.	0.0672 ± 0.0003	1052.17 ± 4.95	0.0668 ± 0.0001	1046.82 ± 2.06

ПРИЛОЖЕНИЕ 5

Таблица 5.1

Значения $\sigma_{\text{ЯМР}}$ (в единицах Тл/Гц^{1/2}) многоканального ЯМР магнитометра со специальной изготовленной жидкой среды с $T_1 = 4.37$ с, $T_2 = 1.63$ с при $T = 15.2$ °С соответствующие индукции магнитного поля с различной неоднородностью ΔB_0 , в котором расположена катушка нутации.

B_0 , мТл ΔB_0 , %/см	0.062	1.210	2.420	4.411	6.223	8.281
4.0	$(0.3221 \pm 0.0027) * 10^{-8}$	$(1.2952 \pm 0.0109) * 10^{-7}$	$(1.1664 \pm 0.0101) * 10^{-6}$	$(7.3066 \pm 0.0657) * 10^{-6}$	$(2.8307 \pm 0.0259) * 10^{-5}$	$(5.0156 \pm 0.0471) * 10^{-5}$
6.0	$(0.3998 \pm 0.0034) * 10^{-8}$	$(1.6028 \pm 0.0141) * 10^{-7}$	$(1.4437 \pm 0.0130) * 10^{-6}$	$(9.0419 \pm 0.0824) * 10^{-6}$	$(3.5029 \pm 0.0323) * 10^{-5}$	$(6.2068 \pm 0.0592) * 10^{-5}$
8.0	$(0.7107 \pm 0.0063) * 10^{-8}$	$(2.8496 \pm 0.0259) * 10^{-7}$	$(2.5660 \pm 0.0237) * 10^{-6}$	$(16.0745 \pm 0.1496) * 10^{-6}$	$(6.2275 \pm 0.0586) * 10^{-5}$	$(11.0343 \pm 0.1067) * 10^{-5}$
10.0	$(1.1106 \pm 0.0102) * 10^{-8}$	$(4.4524 \pm 0.0418) * 10^{-7}$	$(4.0095 \pm 0.0385) * 10^{-6}$	$(25.1165 \pm 0.2446) * 10^{-6}$	$(9.9191 \pm 0.0973) * 10^{-5}$	$(17.2411 \pm 0.1712) * 10^{-5}$
12.0	$(1.5991 \pm 0.0149) * 10^{-8}$	$(6.4114 \pm 0.0618) * 10^{-7}$	$(5.7736 \pm 0.0569) * 10^{-6}$	$(36.1578 \pm 0.3609) * 10^{-6}$	$(14.0121 \pm 0.1499) * 10^{-5}$	$(24.8272 \pm 0.2855) * 10^{-5}$
14.0	$(2.1765 \pm 0.0214) * 10^{-8}$	$(8.7266 \pm 0.0871) * 10^{-7}$	$(8.2297 \pm 0.0962) * 10^{-6}$	$(49.2283 \pm 0.6055) * 10^{-6}$	$(19.0719 \pm 0.2460) * 10^{-5}$	$(33.7926 \pm 0.4494) * 10^{-5}$
15.0	$(2.4989 \pm 0.0249) * 10^{-8}$	$(10.0179 \pm 0.1062) * 10^{-7}$	$(9.0214 \pm 0.1127) * 10^{-6}$	$(56.5122 \pm 0.7459) * 10^{-6}$	$(21.8938 \pm 0.3043) * 10^{-5}$	$(38.7926 \pm 0.5508) * 10^{-5}$

Таблица 5.2

Экспериментальные H_1^3 и рассчитанные значения радиополя H_1^{3p} и H_1^{4p} в катушке нутации для водопроводной воды $T = 18.1$ °C, $q = 18.4$ мл/с при различных значениях H_0 и неоднородности. Значения H_1^{3p} получены при использовании (5.12), значения H_1^{4p} – при решении уравнения (5.10), в которых неоднородность ΔH_0 учитывается с помощью (5.13), значения H_1^{5p} – при решении уравнений (5.14).

№	H_0 , А/м	неоднородность, см^{-1}	H_1^3 , А/м	$2H_1^{3p}$, А/м $n=0$	$2H_1^{4p}$, А/м	$2H_1^{5p}$, А/м
1	336610.71	10^{-3}	7.92 ± 0.08	8.42	9.14	8.64
2	336610.71	$0.5 \cdot 10^{-2}$	8.04 ± 0.08	8.42	19.46	9.18
3	336610.71	0.0086	8.47 ± 0.08	13.69	24.52	9.55
4	336610.71	0.0286	9.82 ± 0.11	36.62	-----	11.36
5	336610.71	0.0597	12.13 ± 0.12	36.62	-----	14.05
6	687545.28	10^{-3}	7.94 ± 0.08	8.42	19.96	8.72
7	687545.28	$0.6 \cdot 10^{-2}$	8.08 ± 0.08	13.69	27.56	9.34
8	687545.28	0.0087	8.97 ± 0.09	13.69	33.14	10.28
9	687545.28	0.0291	10.88 ± 0.11	36.62	-----	12.27
10	687545.28	0.0607	13.21 ± 0.13	36.62	-----	14.96
11	899670.86	10^{-3}	7.97 ± 0.08	8.42	29.77	8.89
12	899670.86	$0.6 \cdot 10^{-2}$	8.11 ± 0.08	13.69	37.76	9.42
13	899670.86	0.0088	9.32 ± 0.09	36.62	-----	10.64
14	899670.86	0.0296	11.68 ± 0.12	36.62	-----	13.09
15	899670.86	0.0616	14.58 ± 0.15	36.62	-----	16.14

Таблица 5.3

Значения ширины линии нутации Δf_n , при которых измеряются резонансные частоты f_0 и f_k для различных величин в контейнере d_k коллоидного раствора в воде однодоменных наночастиц магнетита с объемной концентрацией 0.027 с ПАВ - олеиновая кислота при температуре $T = 293$ К, $B_0 = 0.2318$ Тл, $H_1 = 13.54$ А/м.

N	d_k , мм	f_0 , Гц	f_k , Гц	Δf_n , Гц
1.	0	9869114	9869114	286
2.	0.5	-----	9947467	301
3.	1.0	-----	10027554	316
4.	2.0	-----	10196912	328
5.	3.0	-----	10365403	337
6.	4.0	-----	10534922	347
7.	6.0	-----	10902273	362

ПРИЛОЖЕНИЕ 6

Таблица 6.1

Времена продольной T_1 и поперечной T_2 релаксации жидких сред.

Среда	Ядерно-магнитный минирелаксометр		Minispectm 20	
	T_1 , с	T_2 , мкс	T_1 , с	T_2 , мкс
Бензин А - 76	1.432 ± 0.007	146.05 ± 0.73	1.4266 ± 0.0029	145.35 ± 0.29
Бензин «Галоша»	1.333 ± 0.006	207.51 ± 1.04	1.3403 ± 0.0027	206.38 ± 0.42
Смесь бензина «Галоша» и бензина А-76 в пропорции 70 % к 30 %.	1.396 ± 0.007	229.12 ± 1.49	1.3897 ± 0.0028	228.24 ± 0.46
Смесь бензина «Галоша» и очищенного керосина в пропорции 75 % к 25 %.	1.352 ± 0.006	238.11 ± 1.18	1.3486 ± 0.0027	236.92 ± 0.47

Таблица 6.2

Времена продольной T_1 и поперечной T_2 релаксации жидких сред.

Среда	Малогобаритный ЯМР релаксометр		Minispec mq 20	
	T_1 , с	T_2 , мкс	T_1 , с	T_2 , мкс
Бензин АИ - 95	3.273 ± 0.026	309.1 ± 2.4	3.2696 ± 0.0065	307.95 ± 0.61
Бензин А - 76	1.432 ± 0.007	146.05 ± 0.73	1.4266 ± 0.0029	145.35 ± 0.29
Смесь бензинов АИ – 95 и А – 76 в равных долях 50 % к 50%	2.405 ± 0.019	337.4 ± 2.7	2.3965 ± 0.0047	335.23 ± 0.67
Смесь бензинов АИ – 95 и А – 76 в пропорции 75 % к 25%	2.311 ± 0.019	311.3 ± 2.7	2.2956 ± 0.0046	309.12 ± 0.61

ПРИЛОЖЕНИЕ 7

АКЦИОНЕРНОЕ ОБЩЕСТВО
 «НАУЧНО-ПРОИЗВОДСТВЕННОЕ ОБЪЕДИНЕНИЕ
 «ПРИБОР»
 199034, Россия, Санкт-Петербург, 17-я линия В.О., д. 4-6



JOINT STOCK COMPANY
 SCIENTIFIC & PRODUCTION ASSOCIATION

'PRIBOR'

4-6, 17th Line V.O., St. Petersburg, 199034, Russian Federation

УТВЕРЖДАЮ

Генеральный директор
 АО «НПО «Прибор»



Б.А. Елизаров
 2016

Акт о внедрении

Настоящий акт составлен в том, что материалы докторской диссертации «Методы управления движением вектора ядерной намагниченности в текущей жидкости в ядерно-магнитных спектрометрах и магнитометрах» В.В. Давыдова использованы в разработках измерителей расхода и контроля качества топлива морских судов.

Заместитель генерального
 директора по НИОКР

С.А. Смирнов

Исп.:

+7 (812) , +7 (812) e-mail:

+7 (812) 323-24-57, +7 (812) 321-75-07, e-mail: info@npo-ribor.ru

http://www.npo-ribor.ru

ИНН 7801152343 / КПП 780101001 / ОКПО 54194207 / ОГРН 1037800003856





СОЮЗ СОВЕТСКИХ СОЦИАЛИСТИЧЕСКИХ РЕСПУБЛИК
 ГОСУДАРСТВЕННЫЙ КОМИТЕТ ПО ИЗОБРЕТЕНИЯМ И ОТКРЫТИЯМ
 ПРИ ГОСУДАРСТВЕННОМ КОМИТЕТЕ ССР ПО НАУКЕ И ТЕХНИКЕ
 (ГОСКОМИЗОБРЕТЕНИЙ)

АВТОРСКОЕ СВИДЕТЕЛЬСТВО

№ 1609310

На основании полномочий, предоставленных Правительством СССР, Госкомизобретений выдал настоящее авторское свидетельство на изобретение:

"Квантовый магнитометр"

Автор (авторы): **Петрунькин Всеволод Юрьевич и другие,**
 указание в описании

Заявитель: **ЛЕНИНГРАДСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ ИМ. М. И. КАДИНИНА**

Заявка № **4620600** Приоритет изобретения **15 декабря 1988г.**

Зарегистрировано в Государственном реестре изобретений СССР

22 июля 1990г.

Действие авторского свидетельства распространяется на всю территорию Союза ССР.

Председатель Комитета

Начальник отдела

Ю. В. Селев
Зинин





СОЮЗ СОВЕТСКИХ СОЦИАЛИСТИЧЕСКИХ РЕСПУБЛИК

ГОСУДАРСТВЕННЫЙ КОМИТЕТ СССР
ПО ДЕЛАМ ИЗОБРЕТЕНИЙ И ОТКРЫТИЙ

АВТОРСКОЕ СВИДЕТЕЛЬСТВО

№ 252821

На основании полномочий, предоставленных Правительством СССР,
Государственный комитет СССР по делам изобретений и открытий
выдал настоящее авторское свидетельство на изобретение:

Автор (авторы): Гуцаки Виктор Николаевич
Линдаров Вениамин Эдуардович
Молнеров Вадим Степанович
Петрунькин Всеволод Орьевич
Семенов Владимир Васильевич
Давыдов Вадим Владимирович

Заявитель:

Заявка № 3146726 Приоритет изобретения 19 мая 1986г.
Зарегистрировано в Государственном реестре
изобретений СССР
1 апреля 1987г.
Действие авторского свидетельства распро-
страняется на всю территорию Союза ССР.

Председатель Комитета 

Начальник отдела 

