

УДК 537.6

ПОСЛЕДОВАТЕЛЬНОСТЬ КАРРА-ПАРСЕЛЛА СО СЛУЧАЙНОЙ ФАЗОЙ ДЛЯ ЯМР В МАГНЕТИКАХ

Полулях С.Н.

*Таврический национальный университет имени В.И. Вернадского, Симферополь, Украина
E-mail: roton@crimea.edu*

Проведен численный анализ последовательности Карра - Парселла со случайной фазой колебаний переменного магнитного поля во время действия возбуждающих импульсов. Получено подавление амплитудных искажений сигналов эхо, возникающих вследствие малой, по сравнению с шириной спектральной линии, амплитуды переменного магнитного поля. Обсуждается возможность применения последовательности Карра - Парселла для ЯМР в магнетиках при некогерентном формировании возбуждающих импульсов.

Ключевые слова: ядерный магнитный резонанс, последовательность Карра - Парселла, магнитные материалы.

ВВЕДЕНИЕ

Метод ядерного магнитного резонанса (ЯМР) находит широкое применение в физике, химии, биологии и медицине благодаря возможности получать информацию на микроскопическом уровне [1, 2]. Для проведения ЯМР эксперимента парамагнитная ядерная спиновая система помещается в постоянное магнитное (МП) поле индукцией B . Величина этого поля определяет частоту магнитного резонанса ω_0 [1, 2]:

$$\omega_0 = \gamma \cdot B. \quad (1)$$

Здесь γ – гиромагнитное отношение ядра. В условиях равновесия ядерная намагниченность направлена вдоль поля. С помощью переменного МП, частота которого равна или близка к частоте магнитного резонанса (1), можно отклонить намагниченность от направления поля, переведя тем самым ядерную спиновую систему в контролируемое неравновесное состояние. Переменное МП должно быть направлено перпендикулярно постоянному. Ядерная магнитная релаксация состоит в самопроизвольном установлении равновесного направления ядерной намагниченности вдоль постоянного МП. Для парамагнитной спиновой системы различают продольную и поперечную, по отношению к постоянному МП, релаксацию [1, 2].

Для измерения скорости поперечной релаксации в спиновых системах с неоднородным уширением спектральной линии используется, в частности, многоимпульсная последовательность Карра - Парселла (КП) [1 - 4]. Первый радиочастотный импульс последовательности обеспечивает отклонение ядерной намагниченности на угол $\pi/2$. Последующие π импульсы приводят к формированию сигналов спинового эха. Амплитуда V k -го сигнала эхо, формирующегося в момент времени $t = 2k\tau$, описывается выражением [2]

$$V(2k\tau) = V(0) \cdot \exp(-2k\tau/T_2), \quad (2)$$

где τ – длительность временного интервала между первым и вторым импульсами последовательности, T_2 – время поперечной релаксации. В том случае, когда имеет место диффузия частиц, содержащих ядерные спины, в пространственно неоднородном МП в выражении (2) появляется дополнительный множитель, пропорциональный $\exp(-D\tau^3)$, где коэффициент D определяется градиентом магнитного поля и скоростью диффузии. Однако, этот вклад в затухание эхо может быть подавлен, если временной интервал между возбуждающими импульсами τ будет меньше, чем время корреляции для процессов диффузии [1, 2]. Собственно возможность подавления вклада процессов медленной диффузии в скорость затухания сигналов спинового эхо является одним из важных достоинств последовательности КП. Другим важным достоинством является возможность измерения времени релаксации с помощью одной импульсной последовательности, что используется, например, в химии и ЯМР томографии [2, 5].

Недостатком последовательности КП является ее сильная чувствительность к точности настройки параметров возбуждающих импульсов [2]. Если амплитуда переменного МП во время действия импульсов недостаточно велика по сравнению с шириной спектральной линии, длительности импульсов отличаются от расчетных или частота колебаний переменного магнитного поля сильно отличается от резонансной, то амплитуда k -го сигнала эхо (2) зависит не только от релаксационных параметров системы, но и от параметров возбуждающих импульсов (частота, длительность, амплитуда). Компенсация неточности настройки параметров возбуждающих импульсов обеспечивается в модифицированной последовательности Карра - Парселла - Мейбума - Гилла (КПМГ) [2, 4]. В последовательности КПМГ фаза колебаний переменного МП во время действия первого π импульса сдвинута на 90° по отношению к $\pi/2$ импульсу. Для двух соседних π импульсов фазы колебаний переменного МП отличаются на 180° . Несмотря на то, что модификация Мейбума - Гилла была предложена достаточно давно [4], проблема модификации импульсной последовательности КП с целью компенсации неточности настройки параметров возбуждающих импульсов по-прежнему является актуальной, о чем, например, свидетельствуют работы [5 - 7].

Возможность управлять фазой колебаний переменного МП обеспечивают импульсные когерентные ЯМР спектрометры. ЯМР эксперимент в магнитоупорядоченных веществах (МУВ), как правило, проводится с помощью некогерентного спектрометра с ударным формированием возбуждающих импульсов. В этом случае для колебаний переменного МП во время действия соседних возбуждающих импульсов фазовый сдвиг можно полагать случайной величиной. Целью настоящей работы является теоретический анализ амплитуды сигналов эхо в последовательности КП при случайной фазе колебаний переменного МП в возбуждающих импульсах (последовательность КПСФ).

Важная особенностью ЯМР в МУВ состоит в том, что в роли постоянного МП B , определяющего резонансную частоту (2), выступает сверхтонкое МП,

определяемое обменно-упорядоченной электронной намагниченностью [8]. Неоднородность сверхтонкого МП определяет естественное неоднородное уширение спектральной линии ЯМР. Таким образом, частота ЯМР и величина неоднородного уширения спектральной линии являются свойствами исследуемого образца МУВ. В настоящей работе приводятся результаты численных расчетов амплитуды сигналов эхо в последовательности КПСФ при различном соотношении между амплитудой переменного магнитного поля и шириной спектральной линии.

1. ЧИСЛЕННОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ

Численное моделирование динамики ядерной намагниченности проводилось с помощью уравнений Блоха [1, 2]

$$\begin{cases} \frac{dm_x}{dt} = m_x \cdot \Delta\omega - m_z \cdot \omega_1 \cdot \sin\psi, \\ \frac{dm_y}{dt} = m_x \cdot \Delta\omega - m_z \cdot \omega_1 \cdot \cos\psi, \\ \frac{dm_z}{dt} = m_x \cdot \omega_1 \cdot \sin\psi - m_y \cdot \omega_1 \cdot \cos\psi. \end{cases} \quad (3)$$

Уравнения (3) записаны во вращающейся системе координат (ВСК), частота вращения которой вокруг постоянного поля B определяется частотой колебаний переменного МП [2]. Здесь $m_{x,y,z}$ – компоненты вектора ядерной намагниченности в ВСК; $\Delta\omega$ – расстройка между резонансной частотой и частотой колебаний переменного МП; угол ψ задает фазовый сдвиг для колебаний переменного МП во время действия импульса; $\omega_1 = 2\pi \cdot \gamma \cdot b_1$ – амплитуда переменного МП, выраженная в единицах частоты (b_1 – амплитуда переменного МП в единицах поля). С целью выявить исключительно влияние неточности настройки параметров возбуждающих импульсов релаксационные вклады в (3) не учитывались.

Уравнения (3) справедливы для изохроматической группы ядерных спинов с фиксированной расстройкой $\Delta\omega$. Эти уравнения описывают прецессию вектора намагниченности вокруг эффективного МП $\omega_{eff} = (\omega_1 \cdot \cos\psi, \omega_1 \cdot \sin\psi, \Delta\omega)$. При численном решении весь временной интервал разбивался на интервалы, в течение каждого из которых МП не зависело от времени. Намагниченность на момент окончания интервала длительностью Δt рассчитывалась как поворот начальной, для данного интервала, вектора намагниченности на угол $\sqrt{\omega_1^2 + \Delta\omega^2} \Delta t$ вокруг эффективного МП ω_{eff} . Полученное значение использовалось в качестве начального для следующего интервала. В начальный момент времени полагалось $m_{x,y}(0) = 0$, $m_z(0) = 1$.

В случае неоднородно уширенной спектральной линии ЯМР компоненты ядерной намагниченности $M_{x,y,z}(t)$ в момент времени t вычислялись путем интегрирования решений уравнений (3) $m_{x,y,z}(t, \Delta\omega)$ с помощью выражения:

$$M_{x,y,z}(t) = \int_{-\infty}^{\infty} m_{x,y,z}(t, \Delta\omega) \cdot G(\Delta\omega) \cdot d\Delta\omega. \quad (4)$$

Здесь $G(\Delta\omega)$ – функция формы линии. При проведении расчетов в качестве функции $G(\Delta\omega)$ использовалась функция Гаусса с дисперсией σ . Для ядерной намагниченности рассчитывался модуль поперечной компоненты $M = \sqrt{M_x^2 + M_y^2}$, что соответствует амплитудному детектированию сигнала при использовании некогерентного спектрометра ЯМР.

Для моделирования последовательности КПСФ предполагалось, что во время действия первого $\pi/2$ импульса последовательности $\psi = 0$. Для каждого следующего импульса фаза ψ выбиралась как случайная величина с равномерным распределением в диапазоне $[0, 2\pi]$. При фиксированных расстройке, длительностях и амплитудах возбуждающих импульсов вычислялись сигналы ядерной индукции для N последовательностей с различными реализациями случайного распределения фазы. Вычисленные значения модуля поперечной компоненты ядерной индукции суммировались, суммарное значение делилось на N , что обеспечивало процедуру усреднения. Заметим, что подобная процедура накопления сигнала используется при проведении ЯМР экспериментов в МУВ.

2. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В качестве примера на Рис. 1 и Рис. 2 сплошными линиями приведены результаты компьютерного моделирования модуля поперечной компоненты намагниченности в возбуждающих последовательностях КПСФ, КПМГ и КП при различных соотношениях амплитуды переменного МП ω_1 и ширины линии σ . Для последовательности КПСФ усреднение проводилось по $N = 64$ реализациям случайного распределения фазы. Пунктирными линиями на Рис. 1 и Рис. 2 показано временное положение возбуждающих импульсов. Время t отсчитывалось в единицах обратной ширины линии.

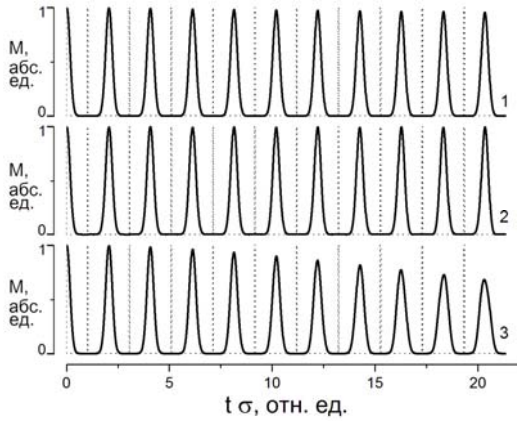


Рис. 1. Расчетная зависимость модуля поперечной компоненты M ядерной намагниченности от времени t для последовательностей КПСФ (1), КПМГ (2) и КП (3) при $\omega_1 = 15 \cdot \sigma$.

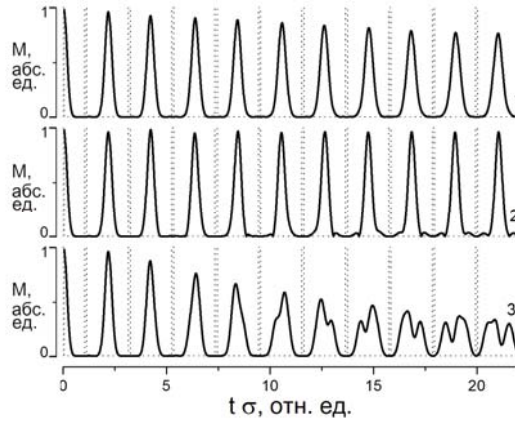


Рис. 2. Расчетная зависимость модуля поперечной компоненты M ядерной намагниченности от времени t для последовательностей КПСФ (1), КПМГ (2) и КП (3) при $\omega_1 = 5 \cdot \sigma$.

Для последовательности с идеальной настройкой параметров возбуждающих импульсов в отсутствие релаксации теоретически ожидается правильная колоколообразная форма каждого сигнала эхо и амплитуды всех сигналов эхо должны быть одинаковыми. В результате расчетов получено, что для простой последовательности КП при $\omega_1 = 15 \cdot \sigma$ (Рис. 1, зависимость 3) наблюдается уменьшение расчетной амплитуды эхо с ростом момента формирования. Это затухание обусловлено неточностью настройки параметров возбуждающих импульсов. Для последовательностей КПМГ и КПСФ условие $\omega_1 = 15 \cdot \sigma$ является удовлетворительным.

Дальнейшее уменьшение амплитуды переменного МП до $\omega_1 = 5 \cdot \sigma$ (Рис. 2) приводит не только к затуханию амплитуды сигналов эхо в последовательности КП, но и к искажению формы сигнала (Рис. 2, зависимость 3). Формирование "двугорбых" и более сложных сигналов двухимпульсного эхо действительно имеет место при неоднородном возбуждении спектральной линии $\omega_1 < \sigma$ и больших длительностях импульсов t_p ($t_p \cdot \omega_1 > 2\pi$) [9]. В случае последовательности КП искажение формы эхо реализуется при больших значениях амплитуды переменного МП за счет эффективного накопления угла поворота в возбуждающих импульсах. Условие $\omega_1 = 5 \cdot \sigma$ также не является удовлетворительным и для последовательности КПСФ. Амплитуда сигналов эхо затухает с ростом момента формирования (Рис. 2, зависимость 1). Для последовательности КПМГ (Рис. 2, зависимость 2) затухание амплитуды сигналов практически отсутствует, однако в форме сигналов эхо наблюдаются искажения с ростом момента формирования.

В качестве параметра, описывающего амплитудные искажения расчетных сигналов эхо введем величину

$$\xi = \frac{2}{n-1} \sqrt{\frac{\sum_{k=1}^{n-1} \sum_{j=k+1}^n (V_k - V_j)^2}{\sum_{k=1}^n V_k}}, \quad (5)$$

где V_k – амплитуда k -го сигнала эхо, n – число сигналов эхо в последовательности, равное числу π – импульсов. Очевидно, что в отсутствие искажений параметр ξ должен равняться нулю. Увеличение разброса в значениях амплитуды сигналов эхо одной и той же последовательности должно приводить к росту значения параметра ξ . Расчетные значения параметра амплитудных искажений ξ как функция отношения амплитуды переменного МП ω_1 к ширине спектральной линии σ для различных последовательностей приведены на Рис. 3. Пунктирные линии на Рис. 3 проведены для удобства восприятия.

Из данных, приведенных на Рис. 3, видно, что амплитудные искажения в последовательности КПМГ действительно существенно меньше, чем в простой последовательности КП. Для последовательности со случайной фазой амплитудные искажения также меньше, чем для простой последовательности КП. Однако, удовлетворительное качество последовательности КПСФ достигается при существенно больших, по сравнению с последовательностью КПМГ, значениях амплитуд переменного МП ω_1 .

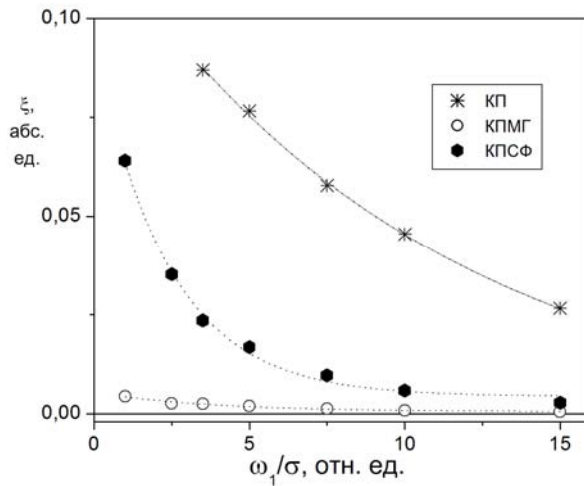


Рис. 3. Расчетная зависимость параметра амплитудных искажений ξ сигналов эхо как функция отношения амплитуды переменного МП ω_1 к ширине спектральной линии σ для последовательностей КП, КПМГ и КПСФ.

Из данных Рис. 3 следует, что для применения последовательности КП для исследования ЯМР в МУВ с помощью некогерентного прибора должно, как минимум, выполняться условие $\omega_1 > 15\sigma$. Откуда для длительности $\pi/2$ импульса получаем оценку $t_p < \sigma/60$. Например, для ЯМР ядер железа ^{57}Fe в магнетиках частота ЯМР лежит в диапазоне $30 \div 70$ МГц, а узкими считаются линии с шириной σ порядка 0.1 МГц [8]. В этом случае длительность $\pi/2$ импульса должна быть $t_p < 0.2$ мкс. Формирование таких коротких радиочастотных импульсов в частотном диапазоне $30 \div 70$ МГц представляет собой технически непростую задачу.

Кроме того, специально проведенные дополнительные расчеты показали, что при фиксированной амплитуде переменного МП ω_1 увеличение числа импульсов в последовательности приводит к появлению амплитудных искажений сигналов эхо с большими моментами формирования. Эти искажения подавляются за счет увеличения ω_1 . Однако, вопрос о возможности применения последовательности КПСФ для ЯМР в МУВ требует экспериментальной проверки.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, проведенные численные расчеты показали, что случайное чередование фазы колебаний переменного магнитного поля в возбуждающих импульсах последовательности Карра - Парселла приводит к уменьшению амплитудных искажений сигналов эхо, возникающих вследствие малой, по сравнению с шириной спектральной линии ЯМР, амплитуды переменного магнитного поля. Однако, расчетные значения амплитуды, при которых амплитудные искажения малы или отсутствуют, как минимум на порядок больше, чем для последовательности Карра - Парселла - Мейбума - Гилла.

Список литературы

1. Эрнст Р. ЯМР в одном и двух измерениях / Эрнст Р., Боденхаузен Дж., Вокаун А. – М.: МИР, 1990. – 711 с.
2. Slichter C. P. Principles of Magnetic Resonance (3rd ed.) / Slichter C. P. // Series : Springer Series in Solid-State Sciences. – Vol. 1. – Springer, 1990. – 657 p.
3. CARR H. Y. Effects of diffusion on free precession in nuclear magnetic resonance experiments / CARR H. Y., PURCELL E. M. // Phys. Rev. – 1954. – Vol. 94. – P. 630.
4. MEIBOOM S. Modified spin-echo method for measuring nuclear relaxation times / MEIBOOM S., GILL D. // Rev. Sci. Instrum. – 1958. – Vol. 29. – P. 688
5. Andrade F. Use of Carr–Purcell pulse sequence with low refocusing flip angle to measure T1 and T2 in a single experiment / Andrade F., Netto A. M., Colnagoc L. A. // J. Magn. Reson. – 2012. – Vol. 214. – P. 184.
6. Engström M. Diffusion weighted vertical gradient and spin echo / Engström M., Bammer R., Skare S. // Magn. Reson. Med. – 2012. – doi: 10.1002/mrm.24506

7. Harris K. J. Broadband adiabatic inversion pulses for cross polarization in wide-line solid-state NMR spectroscopy / Harris K. J., Lupulescu A., Lucier B. E., Frydman L., Schurko R. W. // J. Magn. Reson. – 2012. – doi: 10.1016/j.jmr.2012.08.015
8. Куркин М. И. ЯМР в магнитоупорядоченных веществах и его применения / Куркин М. И., Туров Е. А. – М. : Наука, 1990. – 248 с.
9. Mims W. B. Spin echoes from broad resonance lines with high turning angles / Mims W. B. // Phys. Rev. – 1966. – Vol. 141, No 2. – P. 499-502.

Полулях С. М. Послідовність Карра - Парселла із випадковою фазою для ЯМР в магнетиках / Полулях С. М. // Вчені записки Таврійського національного університету імені В.І. Вернадського. Серія: Фізико-математичні науки. – 2012. – Т. 25(64), № 1. – С. 223-230.

Проведено комп'ютерне моделювання послідовності Карра - Парселла із випадковою фазою коливань змінного магнітного поля під час дії збуджуючих імпульсів. Отримано зниження амплітудних спотворень сигналів спінової луни, які виникають внаслідок малої, по відношенню до ширини спектральної лінії, амплітуди змінного магнітного поля. Обговорюється можливість застосування послідовності Карра - Парселла до ЯМР в магнетиках за умов некогерентного формування збуджуючих імпульсів.

Ключові слова: ядерний магнітний резонанс, послідовність Карра - Парселла, магнітні матеріали.

Polulyakh S. N. Random phase Carr - Purcell sequence for NMR in magnetic materials / Polulyakh S. N. // Scientific Notes of Taurida National V.I. Vernadsky University. – Series: Physics and Mathematics Sciences. – 2012. – Vol. 25(64), No 1. – P. 223-230.

Computer simulation is performed for Carr - Purcell sequence with random phase oscillation of a. c. magnetic field in exciting pulses. The reduction of disturbances in spin-echo amplitude due to small a. c. field amplitude, in comparison with the inhomogeneous line width, is established. The possibilities to apply Carr - Purcell sequence to study NMR in magnetic materials using non-coherent pulses generation is discussed.

Keywords: nuclear magnetic resonance, Carr - Purcell sequence, magnetic materials.

Поступила в редакцію 08.05.2012 г.