

Лабораторная работа 2.3

Г.В. Карпов, О. И. Мешков, С.Р. Шакиров.

Ядерный магнитный резонанс**Введение**

Частицы, из которых состоят атомы, обладают собственными моментами импульса – спинами. Величина этих моментов порядка \hbar – постоянной Планка. Эти частицы имеют также магнитные моменты, направленные параллельно спиновым (иногда – антипараллельно). Во внешнем магнитном поле эти моменты прецессируют, как быстрый волчок в поле тяжести. Воздействуя на частицы переменными магнитными полями, можно заставить эти частицы «кувыркаться» при совпадении частоты поля с частотой прецессии и можно наблюдать возникающие при этом явления. Подобные явления носят название *парамагнитный резонанс*.

Магнитный момент электрона на три порядка больше магнитных моментов протона и других атомных ядер. Поэтому явления, наблюдаемые при электронном парамагнитном резонансе и ядерном магнитном резонансе (ЯМР), и способы их наблюдения заметно отличаются друг от друга. В данной работе предлагается ознакомиться с одним из способов наблюдения ЯМР.

Для наблюдения ЯМР обычно выбирают вещества, в которых магнитные поля, создаваемые электронами, взаимно скомпенсированы, так что о влиянии их на движение магнитных моментов ядер можно для начала не вспоминать.

Если спин ядра I отличен от нуля и ядро обладает магнитным моментом μ_N , то при наложении внешнего магнитного поля H имеет место квантование ориентаций магнитного момента ядра, а энергия взаимодействия μ_N и H может принимать лишь ряд дискретных равноотстоящих значений. Переменное магнитное поле резонансной частоты будет вызывать переходы между этими уровнями энергии. Условие резонанса может быть записано в виде:

$$h\nu = g_N \mu_N H,$$

где $\mu_N = e\hbar / 2m_p c = 3.152 \cdot 10^{-12}$ эВ/Гс $= 0.505 \cdot 10^{-23}$ эрг/Гс- ядерный магнетон Бора, g_N - ядерный фактор спектроскопического расщепления (см. ниже).

В 1937 г. американский физик Раби использовал метод магнитного резонанса для измерения магнитных моментов ядер на атомных пучках. Первые успешные наблюдения ядерного магнитного резонанса (ЯМР) в конденсированных средах были выполнены в постоянном магнитном поле порядка нескольких килоэрстед в конце 1945 года двумя группами американских физиков под руководством Ф. Блоха и Э.М. Парселла. Блох наблюдал резонансное поглощение на протонах в воде, а Парселл обнаружил резонансное поглощение на протонах в парафине. За это открытие они в 1952 году были удостоены Нобелевской премии.

С появлением в 50-х годах промышленных ЯМР-спектрометров высокого разрешения исследователи получили в руки новый исключительно мощный аналитический инструмент, позволяющий, например, легко и быстро определять структуру сложных молекул. Бурное развитие методов ЯМР продолжается и в наши дни. Оно обусловлено внедрением надежных сверхпроводящих магнитов совместно с импульсными методиками получения спектров. Разрешение и чувствительность приборов выросли настолько, что исследования можно проводить с микрограммами вещества. В результате с помощью импульсной спектроскопии ЯМР получают более обширную структурную информацию, чем с использованием любого другого отдельно взятого аналитического метода.

Ещё одним важным направлением в науке, основанным на ЯМР, является магнитно-резонансная томография (МРТ), широко используемая в медицине и биологии. На данный момент МРТ является наиболее информативным методом бесконтактного исследования в медицине, позволяющим получать изображение внутренних органов человека в разных плоскостях с пространственным разрешением лучше 1 мм. Данный метод особенно эффективен для изучения динамических процессов (например, состояния кровотока и результатов его нарушения) в органах и тканях.

Помимо этого, метод ЯМР применяется для прецизионного измерения магнитного поля с относительной точностью около 10^{-6} .

ЯМР-спектрометр, используемый в данной лабораторной работе, использует эффект спинового эха. Калибровка прибора производится на протонах воды, далее производятся измерения магнитных моментов нескольких веществ с целью их идентификации.

1. Краткая теория ЯМР

Условия возникновения ЯМР. Квантово-механическое описание условий магнитного резонанса

Все ядра с нечётным массовым числом имеют спин, который принимает полуцелые значения, кратные $\frac{1}{2}$ (спин частиц измеряют в единицах \hbar). Ядра же с чётным массовым числом либо вообще не имеют спина (если заряд ядра чётный), либо имеют целочисленные значения спина. Значения спина всех известных стабильных ядер атомов лежат в пределах от 0 до 6.

Наличие спинового момента у ядра приводит к возникновению ядерного магнитного момента μ_N , который пропорционален спину I и определяется выражением:

$$\mu_N = \gamma_N \hbar I = g_N \beta_N I \quad (1.1)$$

где, \hbar - постоянная Планка, а γ_N – гиромагнитное отношение ядра, имеющее единицей измерения $\text{радиан} \cdot \text{сек}^{-1} \cdot \text{Гс}^{-1}$. Выражение (1.1) показывает, что магнитный момент может быть выражен через

безразмерную постоянную g_N (так называемый ядерный g-фактор) и ядерный магнетон $\beta_N = \frac{e\hbar}{2m_p c}$,

где m_p и e – масса и заряд протона соответственно, а c – скорость света. Величины g_N и I

определяются природой ядра. Иногда ядерный момент, выраженный в единицах ядерного магнетона, записывают в виде скалярного магнитного момента $\mu_N = g_N I$.

В соответствии с представлениями квантовой теории ориентации ядерного спина квантованы, т.е. компонента m_I вектора ядерного спина в любом заданном направлении может принимать только одно из значений $+I, +(I-1), \dots, -I$. Величину m_I называют ядерным спиновым квантовым числом. Для протона $I = 1/2$ и m_I может быть равно $+1/2$ или $-1/2$. Если протон поместить в постоянное магнитное поле \mathbf{H} , то возникает взаимодействие между магнитным моментом μ_N протона и полем \mathbf{H} , энергия взаимодействия равна $E_0 = -(\mu_N H)$. Если магнитное поле направлено вдоль оси z , то $E_0 = -\hbar H I_z = -g_N \beta_N H I_z$, где I_z – проекция ядерного спина протона на ось z , имеющая значения $+1/2$ или $-1/2$. На рисунке 1.1 приведена схема энергетических уровней протона в постоянном магнитном поле. Поскольку ядерный магнетон β_N является положительной величиной и g_N -фактор для протона также положителен, то состоянию с меньшей энергией соответствует значение $m_I = +1/2$, т.е. в данном состоянии ядерный момент параллелен магнитному полю \mathbf{H} . В состоянии с большей энергией направление поля и проекция ядерного спина антипараллельны. Обычно состояние с $m_I = +1/2$, обозначают символом $|\alpha\rangle$, а состояние с $m_I = -1/2$ символом $|\beta\rangle$. Энергии этих состояний равны $E_{\alpha,\beta} = \mp \mu_p H$.

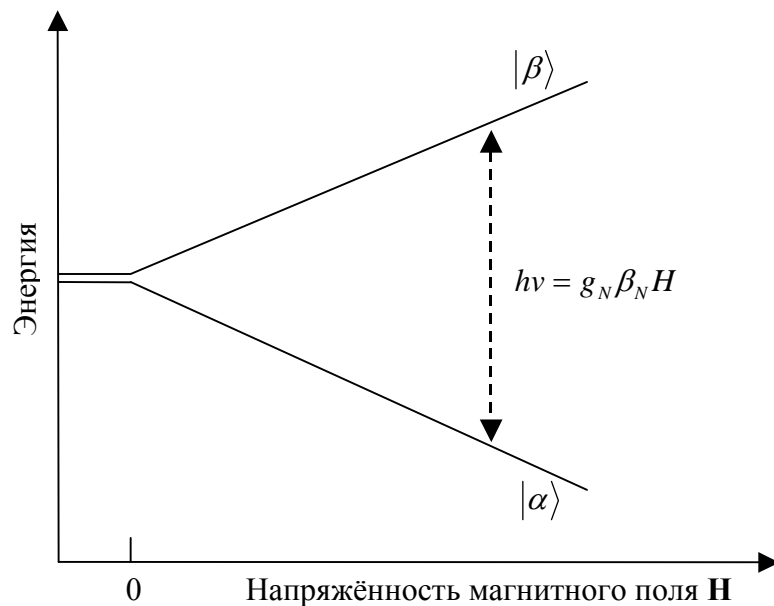


Рис.1.1. Схема энергетических уровней ядра атома в магнитном поле.

Произвольное нестационарное состояние имеет вид $|\chi\rangle = a|\alpha\rangle + b|\beta\rangle$, где постоянные a и b связаны условием нормировки $|a|^2 + |b|^2 = 1$ и поэтому могут быть выбраны в виде

$$a = e^{i\varphi/2} \cos\left(\frac{\theta}{2}\right), \quad b = e^{-i\varphi/2} \sin\left(\frac{\theta}{2}\right). \quad (1.2)$$

Такому выбору отвечает направление спина, заданное сферическими углами θ, φ . Зависимость сферической функции от времени

$$|\chi\rangle(t) = ae^{-iE_\alpha t/\hbar}|\alpha\rangle + be^{-iE_\beta t/\hbar}|\beta\rangle$$

сводится, как легко видеть, к замене в (1.2) φ на $\varphi - \omega_0 t$, где $\omega_0 = -2\mu_p H / \hbar$. Это означает, что спин вращается вокруг оси Z с угловой скоростью ω_0 , а угол его наклона не меняется. Такое движение называют прецессией.

В макроскопическом ансамбле протонов, помещённых в магнитное поле \mathbf{H} , одна часть протонов находится в состоянии $|\alpha\rangle$, другая – в состоянии $|\beta\rangle$. Распределение спинов между двумя возможными состояниями подчиняется закону Больцмана, согласно которому $\frac{N_\alpha}{N_\beta} = e^{\frac{-\Delta E}{kT}}$, где N_α – число спинов в состоянии $|\alpha\rangle$, N_β – число спинов в состоянии $|\beta\rangle$, а ΔE – разность энергий, равная $g_N \beta_N H$. Среднее значение магнитного момента равно

$$\langle \mu_p \rangle = \mu_p \frac{e^{\mu_p H / kT} - e^{-\mu_p H / kT}}{e^{\mu_p H / kT} + e^{-\mu_p H / kT}} = \mu_p \operatorname{th} \frac{\mu_p H}{kT}$$

В условиях, типичных для ЯМР, $\mu H \ll kT$, так что $\langle \mu_p \rangle = \mu_p^2 H / kT \ll \mu_p$ – величина $\langle \mu_p \rangle$ очень мала. Тем не менее, именно это – исходная величина для всех работ с ЯМР.

Чтобы вызвать переходы между двумя энергетическими уровнями ядерного спина, необходимо воздействовать на систему возмущением, зависящем от времени. Так как магнитный момент взаимодействует с магнитным полем, то зависящее от времени возмущение должно быть переменным магнитным полем. Поглощение энергии происходит при условии, что магнитный вектор осциллирующего поля перпендикулярен направлению постоянного магнитного поля H и частота ν осциллирующего поля удовлетворяет условию резонанса:

$$h\nu = g_N \beta_N H \quad (1.3)$$

Первое условие связано с квантово-механическим правилом отбора $\Delta m_l = \pm 1$. Осциллирующее поле с равной вероятностью вызывает переходы спина из состояния $|\alpha\rangle$ в $|\beta\rangle$ и из $|\beta\rangle$ в $|\alpha\rangle$. Поэтому поглощение энергии будет происходить только в том случае, когда заселённость состояния $|\alpha\rangle$ больше, чем состояния $|\beta\rangle$.

Уравнение (1.3) показывает, что наблюдать ядерное резонансное поглощение можно, изменяя либо магнитное поле H , либо частоту ν . Технически более удобно проводить эксперимент при постоянной частоте, изменяя магнитное поле. Именно так и работали первые ЯМР спектрометры. С их помощью получали зависимость поглощённой энергии электромагнитного поля от величины постоянного магнитного поля. Поскольку ядерные g -фактор и спин определяются природой ядра, то для разных ядер требуются существенно разные H и ν , чтобы выполнить условие резонанса.

Форма резонансной линии

Очевидно, что форма резонансной линии не может описываться δ -функцией, поскольку вследствие релаксации состояние спина имеет определённое время жизни, что приводит к уширению линии. Уширение резонансного сигнала должно подчиняться соотношению неопределённости $\Delta\nu\Delta t \approx 1$. Переориентация спинов может происходить за счет столкновений частиц друг с другом, вследствие этого неравновесное распределение исчезает и устанавливается Больцмановское распределение. Таким образом, ширина линии, обусловленная этим процессом, должна быть порядка $1/T_1$. Время T_1 для системы спинов является временем достижения теплового равновесия и называется временем *спин-решёточной* или *продольной релаксации*. Спин-решёточная релаксация – это безызлучательные переходы между состояниями $|\alpha\rangle$ и $|\beta\rangle$. Значения времени T_1 для некоторых ядер порядка нескольких часов – ядро, находящееся внутри атома, не так-то просто «зацепить» при столкновениях. Термин «решётка» удобен не только при описании твёрдых тел, для которых процессы релаксации действительно связаны с колебаниями кристаллической решётки, в более широком смысле термин «решётка» относится к любым степеням свободы систем, за исключением тех, которые непосредственно связаны со спином.

Однако спин-решёточная релаксация ни в коем случае не является единственным процессом, определяющим ширину линии. В твёрдых телах и жидкостях существуют многие другие процессы, которые вызывают изменения относительных энергий спиновых состояний, а не их времени жизни. Дело в том, что величина магнитного поля, в котором находятся различные протоны, бывает не совсем одинаковой. Это происходит как по неустраняемым технически причинам (поле H не совсем однородно, пусть и на уровне меньше 10^{-4}), так и из-за влияния магнитных полей, создаваемых соседними частицами. Поэтому ядра прецессируют со слегка различными угловыми скоростями, так что спины, вначале параллельные, со временем разъезжаются веером и суммарное значение поперечных компонент магнитного момента стремится к нулю. Такие процессы характеризуются временем релаксации T_2 , которое часто называют временем *спин-спиновой* или *поперечной релаксации*. Обычно $T_2 \ll T_1$.

Ядерный магнитный резонанс обусловлен наличием у ядра спинового момента. Спин частицы – свойство чисто квантовое. В частности, для значений спина, отличных от $1/2$, невозможно определить направление вектора спина в заданном квантовом состоянии³. Последовательное описание магнитного резонанса возможно только на основе квантовой механики. Однако ряд важных понятий вытекает и из электродинамики макроскопической системы зарядов. Особенно удобно применять классические представления при описании временных эффектов.

Классическое описание условий магнитного резонанса

Движение суммарного спина множества ядер (скажем, $N \approx 10^{18}$) в магнитном поле чрезвычайно похоже на движение намагниченного волчка (и движение волчка в поле тяжести). Это не очень

³ Например, для состояния с $s = 1$, $m_s = 0$, средние значения всех компонент спина равны нулю.

удивительно, так как в обоих случаях происходит поворот момента импульса под действием сходных друг с другом моментов внешних сил. Поэтому от взгляда на классическую картину, несколько более наглядную и гораздо более привычную, отказываться не стоит.

Механический момент импульса тела относительно начала отсчета

$$\mathbf{M} = \int [\mathbf{r} \mathbf{j}_m] dV \quad (1.3)$$

Выражается через плотность потока массы $\mathbf{j}_m = m\mathbf{j}$ (m - масса частицы, \mathbf{j} - плотность потока частиц тела), а магнитный момент

$$\boldsymbol{\mu} = \frac{1}{2c} \int [\mathbf{r} \mathbf{j}_e] dV \quad (1.4)$$

- через плотность тока $\mathbf{j}_e = e\mathbf{j}$ (e - заряд частицы, c - скорость света). Магнитный момент отличается от момента импульса только множителем $\boldsymbol{\mu} = \gamma \mathbf{M}$, где $\gamma = e/2mc$ - величина, называемая гиромагнитным отношением.

Те же самые соотношения (1.3), (1.4) определяют средние значения механического и магнитного моментов, создаваемых орбитальным движением электронов в атоме. Это движение, описываемое квантовой механикой. При этом $\mathbf{M} = \hbar \mathbf{L}$, $\boldsymbol{\mu} = \mu_B \mathbf{L}$, где $\mu_B = e\hbar/2m_e c$ - величина, называемая магнетоном Бора. Магнитный момент, связанный со спином s электрона, $\boldsymbol{\mu} = g_s \mu_B \mathbf{s}$, где $g_s \approx 2.0023$ - так называемый g -фактор. Величина его, как и вообще представления о спине, не поддается корректному классическому объяснению, но в квантовой электродинамике рассчитывается с точностью лучше 10^{-10} .

Современная квантовая теория нуклонов и атомных ядер не завершена, поэтому ядерные g -факторы находят экспериментально. Именно g -фактор является индивидуальной характеристикой ядра. Значения I и g для некоторых изотопов приведены в Таблице 2. 2.

Энергия магнитного момента в магнитном поле $U = -\boldsymbol{\mu} \mathbf{H} = -\mu H \cos \theta$ лишь постоянным множителем отличается от энергии волчка в поле тяжести $U_g = m_0 g r \cos \theta$ (m_0 - масса волчка, $r \cos \theta$ - высота центра тяжести над точкой опоры). Поэтому движение намагниченного волчка полностью подобно движению быстрого симметричного волчка в поле тяжести. В постоянном магнитном поле вектор магнитного момента будет прецессировать вокруг направления вектора \mathbf{H}_0 с постоянной угловой скоростью $\omega_0 = \gamma H_0$ независимо от направления вектора $\boldsymbol{\mu}$, т.е. от угла между осью вращения частицы и направлением поля (рис.1.2). Угловую скорость такой прецессии называют *ларморовской частотой*.

Уравнение движения

$$\frac{d\boldsymbol{\mu}}{dt} = \gamma [\boldsymbol{\mu} \mathbf{H}_0] \quad (1.5)$$

можно получить, если приравнять скорость изменения момента импульса моменту сил, действующих на волчок. Обратим внимание, что величина и направление магнитного поля могут быть переменными. Тогда и угловая скорость прецессии окажется переменной.

Если перейти к системе координат, вращающейся равномерно с угловой скоростью ω , то можно показать, что уравнение движения магнитного момента (1.5) остается справедливым, если заменить магнитное поле \mathbf{H}_0 на

$$\mathbf{H}_{eff} = \mathbf{H}_0 + \omega / \gamma$$

Вектор угловой скорости вращения $\omega = (0, 0, -\omega)$. Знак минус появляется потому, что вращение происходит в левую сторону. В частности, при $\omega = \gamma H_0$ имеем $H_{eff} = 0$, т.е. в системе координат, вращающейся относительно \mathbf{H}_0 с ларморовской частотой магнитный момент неподвижен.

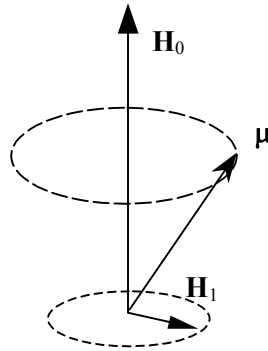


Рис.1.2. Прецессия магнитного момента в магнитном поле \mathbf{H}_0

Допустим теперь, что кроме поля \mathbf{H}_0 введено другое, более слабое поле $\mathbf{H}_1 \ll \mathbf{H}_0$, постоянное по величине и равномерно вращающееся в плоскости, перпендикулярной направлению \mathbf{H}_0 (рис.1.2, 1.3) с частотой ω . Пусть, для определенности, во вращающейся системе координат \mathbf{H}_0 ориентировано по оси z , а \mathbf{H}_1 – по оси x ⁴. Тогда в системе координат, вращающейся с частотой ω , на магнитный момент действует эффективное поле

$$\mathbf{H}_{eff} = \mathbf{H}_0 + \omega / \gamma + \mathbf{H}_1.$$

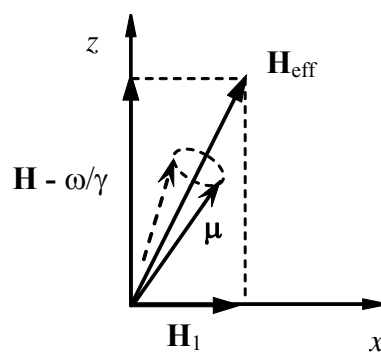


Рис. 1.3. Прецессия магнитного момента в системе координат, вращающейся с частотой ω .

⁴ Для получения поля с круговой поляризацией достаточно приложить в плоскости xu поле, осциллирующее с по закону $2H_1 \cos(\omega t)$. Тогда, если \mathbf{H}_1 направлено по оси x , компонентами поля будут два вектора, вращающиеся в противоположные стороны в плоскости xu с частотой ω . Соответственно, во вращающейся системе координат один из них неподвижен, а второй вращается с очень большой частотой 2ω , поэтому им можно пренебречь.

Вектор μ прецессирует во вращающейся системе координат вокруг \mathbf{H}_{eff} . Такое движение принято называть *нутацией*⁵ или *осцилляциями Тори*. Частота прецессии равна $\Omega = \gamma H_{eff} = \sqrt{(\omega_0 - \omega)^2 + \omega_1^2}$, где $\omega_1 = \gamma H_1$.

При $\omega = \omega_0$ вектор μ прецессирует вокруг оси x . В этом случае амплитуда изменения проекции μ_z , а, следовательно, и энергии ядра в магнитном поле принимает максимальное значение. В неподвижной (лабораторной) системе координат медленное движение μ вокруг \mathbf{H}_1 дополняется более быстрым прецессионным движением вокруг \mathbf{H}_0 (рис. 1.4).

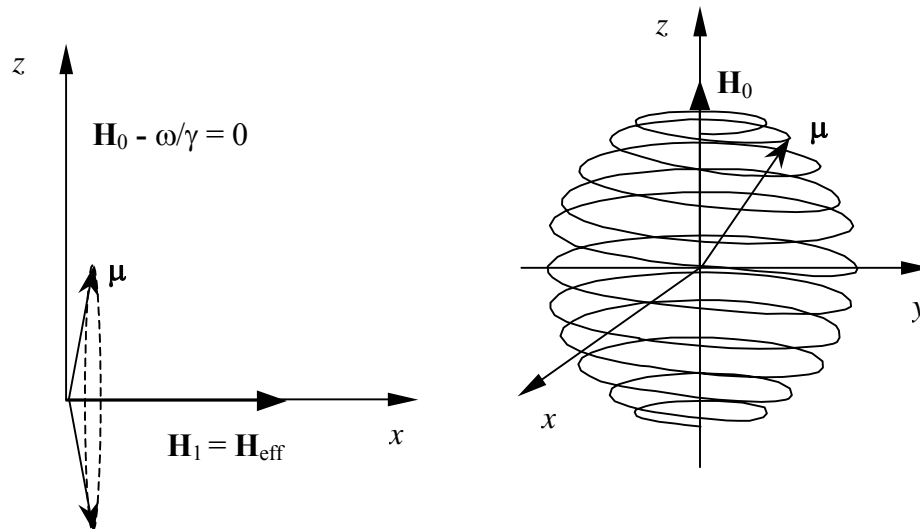


Рис. 1.4. Слева – прецессия магнитного момента μ в системе координат, вращающейся с резонансной частотой γH_0 . Справа – приближительное движение μ в лабораторной системе координат.

Амплитуда осцилляций быстро затухает с изменением ω , стремясь к нулю при $|\omega - \omega_0| \gg \omega_1$. Это и есть резонанс с точки зрения классического движения вектора намагниченности. Ширина резонанса определяется соотношением $|\omega - \omega_0| \approx \omega_1$.

Частота прецессии μ относительно \mathbf{H}_1 при резонансе равна ω_1 . Угол поворота μ относительно \mathbf{H}_1 при включении импульса переменного поля длительностью t_r есть

$$\theta = \omega_1 t_r. \quad (1.6)$$

Эта формула имеет важное значение для импульсных методов в магнитном резонансе.

Движение магнитного момента с учетом релаксации описывается при помощи *уравнений Блоха*. Сравнение выводов, полученных на основе решения уравнений Блоха, с экспериментальными результатами, показывает, что они достаточно хорошо описывают явления, происходящие в жидких образцах.

⁵ Нутация (от лат. nutatio — колебание), происходящее одновременно с прецессией движение твёрдого тела, при котором изменяется угол между осью собственного вращения тела и осью, вокруг которой происходит прецессия; этот угол называется углом Н.

Некоторые вопросы импульсного ЯМР

Регистрация спектров методом непрерывной развертки кажется естественной. При этом простой и очевидной представляется идея воздействия на образец монохроматического излучения, частота которого варьируется для локализации максимума поглощения. Почему же в таком случае нам необходимо рассматривать столь неочевидную альтернативу, как импульсное возбуждение? Трудность состоит в том, что в физически достижимых магнитных полях переходы между уровнями ЯМР имеют очень низкую энергию. Она мала даже по сравнению с параметром $kT \approx 0.025$ эВ (k - постоянная Больцмана) при комнатной температуре T . Вследствие этого разность заселенностей нижнего и верхнего энергетических уровней весьма незначительна. Соответственно, получаемые нами сигналы слабые. В частности, в данной лабораторной работе амплитуда сигнала с датчика, в который помещен исследуемый образец, составляет несколько микровольт. Во многих случаях амплитуда сигнала незначительно превышает шумы, которые неизбежно возникают в электрических цепях спектрометра.

Одним из способов улучшения отношения сигнал/шум, позволяющим обойти указанные трудности, является накопление и усреднение сигналов: один и тот же спектр можно записать несколько раз. Интенсивность сигналов ЯМР растет пропорционально числу повторений (N). Однако отношение сигнал/шум увеличивается лишь в \sqrt{N} . Если, например, для записи одного спектра требуется 15 минут, то для улучшения отношения сигнал/шум хотя бы 10 раз, эксперимент придется растянуть на 25 часов, а за сутки могут сильно измениться условия эксперимента, например, произойдут необратимые химические процессы в образце. Поэтому и возникает необходимость ускорить процесс записи спектра.

Метод спинового эха

В экспериментах, когда высокочастотное поле \mathbf{H}_1 *непрерывно* действует на образец, находящийся в однородном магнитном поле \mathbf{H}_0 , достигается *стационарное* состояние, при котором взаимно скомпенсированы две противоположные тенденции. С одной стороны, под действием высокочастотного поля \mathbf{H}_1 населенность зеемановских уровней *выравнивается*, что приводит к размагничиванию системы, а с другой стороны, тепловое движение *препятствует* этому и восстанавливает больцмановское распределение.

Совершенно иные процессы наблюдаются в тех случаях, когда высокочастотное поле \mathbf{H}_1 включается на короткое время. Практическое осуществление экспериментов подобного рода возможно, поскольку характерные временные параметры электронной аппаратуры малы по сравнению со временем затухания ларморовской прецессии T_2 .

Впервые реакцию системы на импульсы высокочастотного поля наблюдал Хан в 1950г., открыв явление— *спиновое эхо*. Это открытие положило начало развитию *импульсных* методов ЯМР.

Возникновение спинового эха ЯМР можно объяснить с помощью следующей модели. Суммарный вектор \mathbf{M} намагниченности образца, находящегося в магнитном поле \mathbf{H}_0 , прецессирует,

вокруг оси z с резонансной частотой $\omega_0 = \gamma H_0$. Реальное магнитное поле \mathbf{H}_0 всегда неоднородно, т.е. в некоторых элементарных объемах образца оно больше, в других несколько меньше среднего значения. Следует, однако, иметь в виду, что речь идет о неоднородности на уровне менее $10^{-4} H_0$! Вектор \mathbf{M} состоит из суммы отдельных спиновых компонент, так называемых изохламов, каждая из которых представляет собой совокупность спиновых моментов μ_i , вращающихся с одинаковой частотой $\omega_{0i} = \gamma H_{0i}$, где H_{0i} – напряженность магнитного поля в данной точке образца. Допустим, что вектор \mathbf{M} направлен вдоль оси z (рис. 1.5) и система координат x, y, z вращается вокруг оси z с частотой ω_0 . Если в момент времени $t = 0$ приложить вдоль оси x короткий импульс переменного электромагнитного поля \mathbf{H}_1 такой же (резонансной) частоты ω_0 , то вектор \mathbf{M} начнет прецессировать вокруг оси x с угловой скоростью $\omega_1 = \gamma H_1$ и за время t_r действия импульса поля \mathbf{H}_1 он отклонится от оси z на угол (в радианах) $\theta = \omega_1 t_r$.

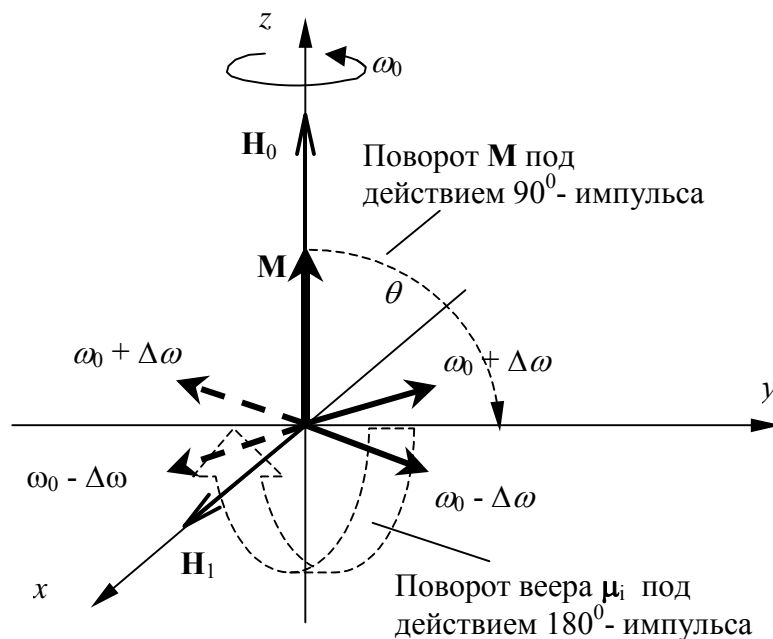


Рис. 1.5. Схема движения вектора намагниченности во вращающейся системе координат x, y, z при действии постоянного неоднородного поля \mathbf{H}_0 и импульсов переменного поля \mathbf{H}_1 .

Импульс поля \mathbf{H}_1 , действие которого приводит к отклонению \mathbf{M} на углы $\theta = \pi/2$ и $\theta = \pi$, называют соответственно, 90° -импульсом и 180° -импульсом. В момент окончания действия 90° -импульса вектор \mathbf{M} совпадает с направлением y (рис. 1.6, а). Вследствие всегда имеющейся неоднородности магнитного поля \mathbf{H}_0 отдельные спиновые изохламы будут прецессировать вокруг оси z с индивидуальными частотами $\omega_{0i} = \omega_0 \pm \Delta\omega$ (рис. 1.5). Поэтому после окончания действия импульса \mathbf{H}_1 вектор \mathbf{M} постепенно рассыпается в "веер" составляющих его векторов спиновых изохламов (рис. 1.6, б). Этот "веер" можно вновь "собрать" в один вектор, если спустя время τ после окончания действия 90° -импульса включить 180° -импульс вдоль оси x , который повернет "веер" векторов спиновых изохламов вокруг этой оси на 180° (рис. 1.6, в; на рис. 1.5 эти векторы обозначены

пунктиром). Направление векторов спиновых изохромат и направление их вращения поменяется на обратное. По этой причине через интервал времени τ после окончания действия 180° -импульса отдельные спиновые изохромы вновь соберутся вместе. (т.к. вектор, прецессирующий с частотой $\omega_0 + \Delta\omega$ "догонит" вектор с частотой $\omega_0 - \Delta\omega$), но уже относительно оси $(-y)$ (рис. 2, д). Далее получившийся вектор \mathbf{M} , направленный по оси $(-y)$, под действием неоднородного поля \mathbf{H}_0 опять начнет рассыпаться в "веер" спиновых изохромат (рис. 1.6, е).

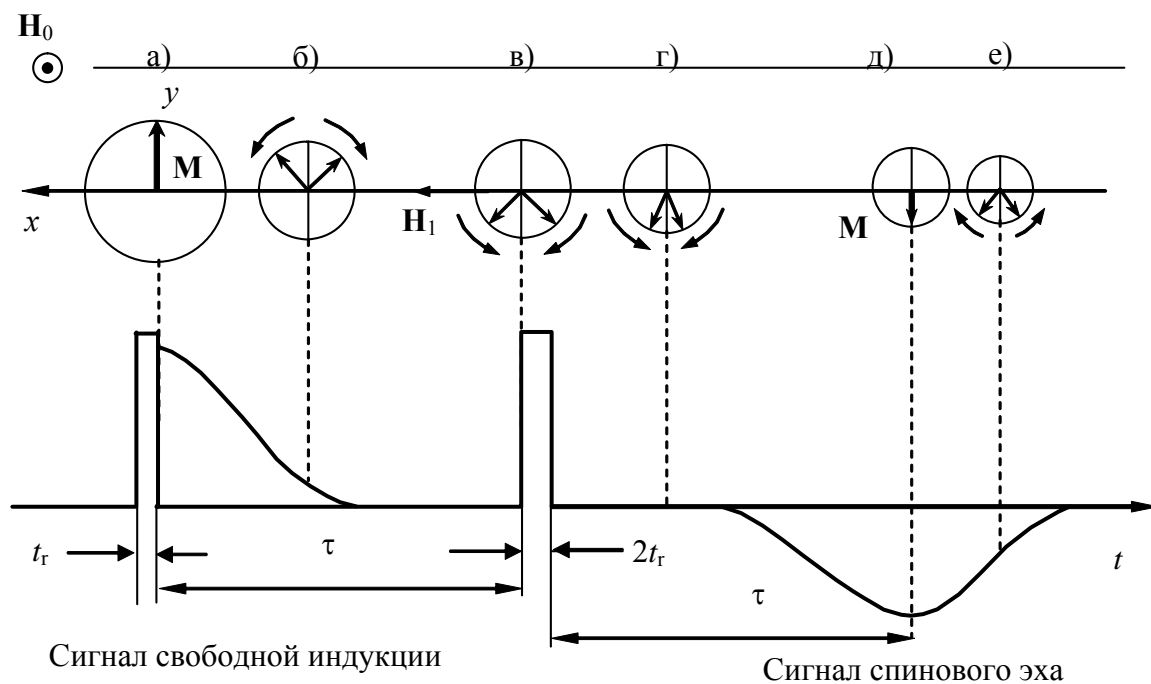


Рис. 1.6. Схема формирования сигналов свободной индукции и спинового эха в неоднородном поле \mathbf{H}_0 при воздействии 90° - и 180° -импульсов: а) - поворот вектора \mathbf{M} в плоскость xy 90° -импульсом; б) - рассыпание в "веер" спиновых изохромат; в) - поворот "веера" векторов вокруг оси x 180° -импульсом; г) - собирание спиновых изохромат; д) - появление максимума сигнала спинового эха; е) - исчезновение сигнала спинового эха.

Для качественной иллюстрации эффекта спинового эха можно использовать «модель блина». Пусть по кромке блина ползут с разными скоростями, но в одну и ту же сторону (скажем, по часовой стрелке) муравьи, стартовавшие одновременно из одной точки. К моменту τ они разбрелись по всей кромке. Перевернем блин вокруг какого-нибудь диаметра на 180° . Пусть муравьи ползут каждый со своей скоростью в том же направлении, что и раньше (по часовой стрелке). Для этого им придется повернуть относительно блина в обратную сторону. Ясно, что в момент 2τ все муравьи соберутся в исходной точке. Потом они опять разбредутся.

Детектирующее устройство в методе спинового эха регистрирует электрический сигнал индукции, наведенный в приемной катушке, причем амплитуда A этого сигнала пропорциональна проекции вектора \mathbf{M} на ось y . Поэтому при использовании описанной выше последовательности импульсов ($90^\circ - \tau - 180^\circ$) сразу после 90° -импульса регистрируется затухающий сигнал, *сигнал свободной индукции* (рассыпание спиновых изохромат), а в момент 2τ (т. к. $\tau \gg t_r$) - сигнал

спинового эха (собираание спиновых изохромат; рис. 1.6, е). В английском языке для обозначения спада свободной индукции (ССИ) используется аббревиатура FID (Free Induction Decay). При расфазировке изохромат сигнал в приемной катушке становится равным нулю. Теоретически затухание свободной прецессии, возникающее после выключения высокочастотного поля \mathbf{H}_1 , впервые было рассмотрено Блохом.

Форма эхо-сигнала, как и форма сигнала ССИ, зависит от временного закона, которому подчиняется распыление в "веер" вектора намагниченности. Если магнитное поле неоднородно, то расфазировка происходит быстро и эхо-сигнал будет узким, шириной порядка $(\gamma\Delta H_0)^{-1}$.

В жидкостях и газах на форму сигналов ССИ и спинового эха оказывает влияние процесс диффузии.

Метод спинового эха можно использовать как для определения резонансной частоты ω_0 , так и для измерения времен спин-решеточной (продольной) релаксации T_1 или спин-спиновой (поперечной) релаксации T_2 , обратные величины которых характеризуют скорость релаксации или восстановления нарушенного каким-либо образом теплового равновесия соответственно между системой ядерных спинов и решеткой либо внутри системы спинов.

Для измерения времени T_2 , характеризующего исчезновение намагниченности в плоскости xy , обусловленное неоднородностью поля \mathbf{H}_0 и спин-спиновой релаксацией, используют последовательность импульсов $90^\circ - \tau - 180^\circ$. Эту последовательность периодически повторяют, каждый раз увеличивая интервал τ . Время T_2 определяют по амплитуде сигналов спинового эха:

$$A(\tau) = A_0 \exp(-2\tau/T_2)$$

Времена T_1 и T_2 , измеренные с помощью метода спинового эха при различных условиях эксперимента, содержат информацию о динамике молекул и атомов в твердых телах, жидкостях и газах. Они позволяют изучать процессы образования комплексов, кинетику химических реакций, внутри- и межмолекулярные взаимодействия, распределение электронов в металлах и сплавах, электрон-ядерные взаимодействия, строение и свойства молекул.

Метод спинового эха позволяет измерять коэффициенты диффузии в жидкостях и некоторых твердых телах, без внесения в исследуемое вещество меченых молекул или атомов. В этом случае получают огибающую сигналов спиновых эхо, как в методе измерения T_2 , но при постоянном или импульсном градиенте магнитного поля, направленного вдоль оси z . Этот метод применяют также для измерения констант спин-спиновой и сверхтонкого взаимодействий, химических сдвигов, магнитного и квадрупольных уширений линий в спектрах ЯМР и ЭПР и других радиоспектроскопических параметров. При этом используют разнообразные последовательности и комбинации импульсов поля \mathbf{H}_1 .

Мы поверхностно затронули лишь некоторые особенности явления ядерного магнитного резонанса. Более подробно с ним можно ознакомиться по литературе, ссылки на которую имеются в конце этого описания.

2. Описание установки

Введение

В конце 80-х гг. для решения задач прецизионных измерений постоянных магнитных полей в ИЯФ СО РАН им. Г. И. Будкера был разработан магнитометр на основе импульсных методов ЯМР. В данной лабораторной работе используется одна из его последних модификаций.

Принцип работы ЯМР магнитометра

Работа всех ЯМР магнитометров основана на измерении тем или иным способом ларморовской частоты прецессии ω_0 ядер в магнитном поле, связанной с напряженностью поля H через гиромагнитное отношение γ_N , являющееся свойством данного типа ядер: $\omega_0 = \gamma_N H$. В основе описываемых магнитометров лежит широко применяемая в ЯМР спектроскопии импульсная методика, представленная на рис. 2.1.

Методика заключается в воздействии на ядра, содержащиеся в образце, высокочастотными (ВЧ) импульсами: 90-градусным и 180-градусным с последующей регистрацией либо сигнала спада свободной индукции (ССИ), либо сигнала спинового эха. Длительность сигналов, оказывающая большое влияние на точность измерений поля, определяется двумя факторами: поперечной релаксацией, обусловленной взаимодействием спинов ядер друг с другом и с решеткой, и разбросом частот прецессии ядер в объеме образца, вызванным неоднородностью магнитного поля.

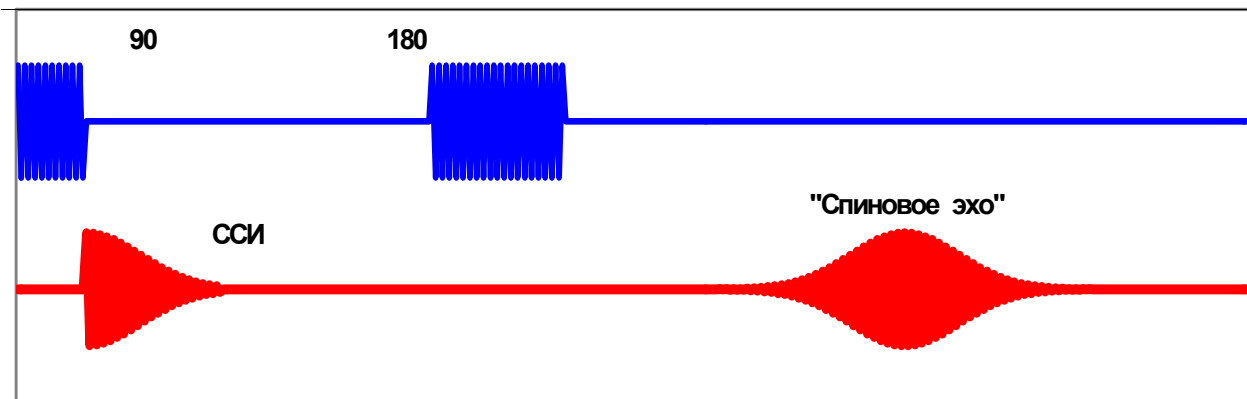


Рис. 2.1. Базовая методика ЯМР. Следует иметь в виду, что амплитуда 90 и 180-градусных импульсов возбуждения на 5-6 порядков превосходит амплитуду сигналов ССИ и спинового эха.

На рис. 2.2 представлена упрощенная функциональная схема магнитометра. Основными функциональными частями магнитометра являются: датчик, приемный тракт, передающий тракт, прецизионный синтезатор частот, аналого-цифровой преобразователь (АЦП) и устройство управления. Поскольку катушка датчика используется и для возбуждения спинов, и для приема сигнала, в процессе работы она поочередно подключается либо к выходу передающего тракта, либо ко входу приемного тракта. Во время возбуждения ВЧ импульсы с частотой синтезатора $F_{\text{синт}}$ и амплитудой порядка нескольких десятков вольт поступают на катушку датчика.

Во время приема сигналы на частоте свободной прецессии ядер $F_{ЯМР}$, наведенные намагниченностью образца и имеющие амплитуду от нескольких микровольт, из катушки датчика поступают на вход приемного тракта в малошумящий усилитель.

После усиления частота сигнала переносится в низкочастотную область путем смешивания сигнала с *ортогональными*, т.е. сдвинутыми по фазе на $\pi/2$ относительно друг друга, напряжениями синтезатора в двух смесителях. Данная квадратурная обработка позволяет однозначно определять знак отстройки частоты синтезатора от частоты сигнала ЯМР. Затем две ортогональные компоненты сигнала разностной частоты $F_P = F_{ЯМР} - F_{СИНТ}$ преобразовываются с помощью АЦП в массивы цифровых кодов. Вся последующая обработка выполняется в цифровом виде во внешней ЭВМ. Конечным результатом обработки сигнала является модуль и знак разностной частоты F_P . Частота ЯМР находится как сумма этой разностной частоты и частоты синтезатора: $F_{ЯМР} = F_P + F_{СИНТ}$.

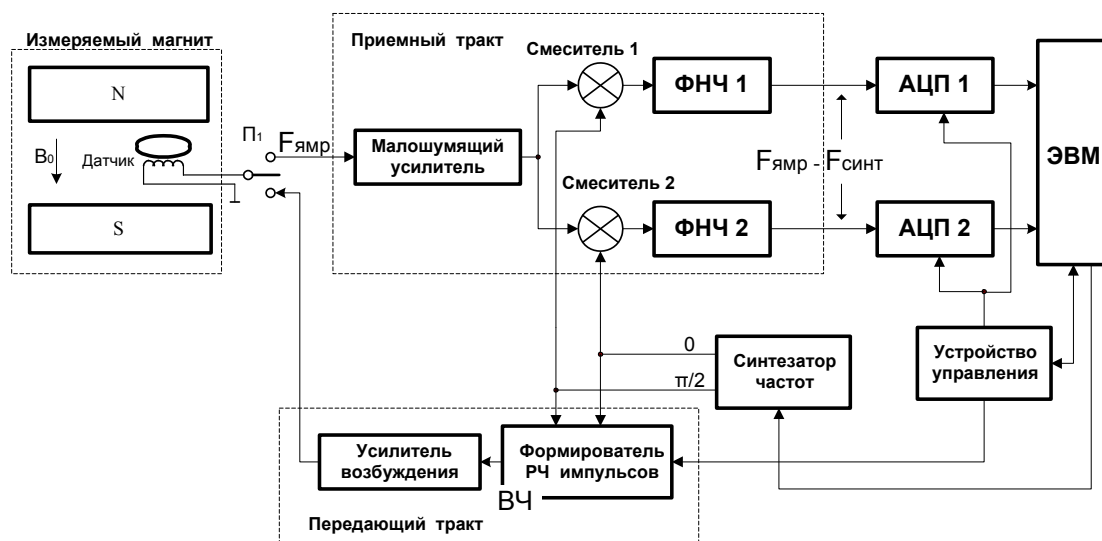


Рис. 2.2. Упрощенная функциональная схема ЯМР магнитометра

Необходимость использования ортогональных сигналов с частотой $F_{СИНТ}$ связана с особенностью дискретного Фурье-преобразования, которое применяется для определения разностной частоты $F_P = F_{ЯМР} - F_{СИНТ}$. Если использовать только одну компоненту, например $\sin(F_{СИНТ} \cdot t)$, то с помощью дискретного Фурье-преобразования невозможно определить знак разностной частоты.

В магнитометре имеет два основных режима работы: режим измерения и режим поиска сигнала ЯМР. Необходимость режима поиска обусловлена узостью полосы пропускания приемного тракта, составляющей порядка 10^{-4} от рабочего диапазона частот магнитометра. В данном режиме осуществляется сканирование частотой синтезатора и грубое нахождение частоты ЯМР. В режиме измерения частота ЯМР определяется с максимальной точностью, при этом частота синтезатора меняется в малых пределах вблизи частоты ЯМР, найденной при грубом сканировании.

Для повышения отношения сигнала к шуму в магнитометре реализовано “накопление сигнала” – суммирование (на цифровом уровне) N однократно зарегистрированных сигналов ЯМР. Цифровая

обработка выполняется уже для “накопленного” сигнала. Организация полного цикла измерения показана на рис. 2.3.

Полный цикл измерения включает в себя две стадии: стадию накопления сигнала и стадию цифровой обработки. На стадии накопления осуществляется суммирование N массивов сигналов, каждый из которых получен в течении одного “элементарного цикла”. В результате накопления сигнала отношение сигнала к шуму возрастает примерно в \sqrt{N} раз.

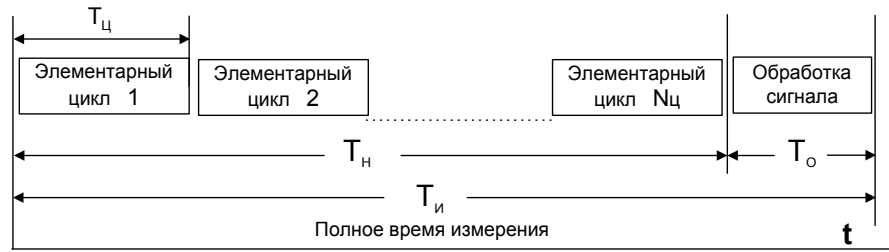


Рис. 2.3. Организация полного цикла измерения

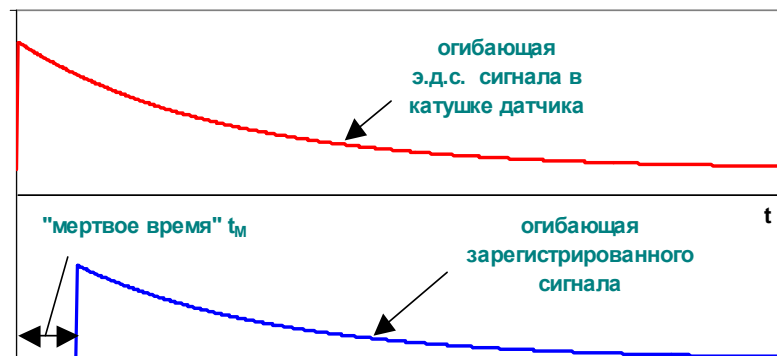


Рис. 2.4. Влияние “мертвого времени” приемного тракта на амплитуду сигнала ССИ.

Важным параметром магнитометра является “мертвое время” приемного тракта – промежуток времени по окончании ВЧ импульса, необходимый приемному тракту для восстановления своей способности принимать и усиливать сигналы ЯМР. “Мертвое время” приемного тракта приводит к потере части энергии сигнала ССИ (рис. 2.4).

Внешний вид магнитометра показан на рис. 2.5. Магнитное поле, в которое помещается датчик, создается блоком постоянных самарий-кобальтовых магнитов. Напряженность поля в зазоре блока составляет приблизительно 4.1 кГс.



Рис. 2.5. Внешний вид ЯМР-магнитометра. Датчик ЯМР помещен в зазор магнита.

Датчики ЯМР

Датчики ЯМР различаются: типом рабочего вещества, электрической схемой, габаритами образца и корпуса. В зависимости от электрической схемы датчики бывают нерезонансными (Рис. 2.5,а), и резонансными с различными схемами включения контура (Рис. 2.6,б,в).

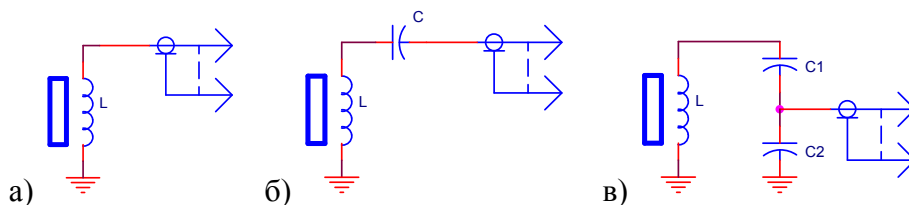


Рис. 2.6. Электрические схемы датчиков ЯМР.

Нерезонансные датчики используются наиболее часто, поскольку способны перекрывать наибольший диапазон полей одним датчиком. Датчики такого типа используются и в этой работе. Внутреннее устройство датчика показано на рис. 2.7.



Рис. 2.7. Внутреннее устройство датчика ЯМР.

Краткое описание программы

Программа, управляющая ЯМР магнитометром, написана под Lab Windows (CVI-5) и представляет собой программу-клиент для сервера, работающего в VME контроллере под ОС

VxWorks. Вначале работы нужно открыть FTP демон “WFTPD”, кликнув соответствующий значок на рабочем столе компьютера. Затем включается VME крейт и VME Контроллер начинает загружаться. По окончании загрузки (когда лампочки перестанут моргать) в Контроллере будет работать сервер и можно запускать программу-клиент «NMR» (рис. 2.8).

В начале работы нужно установить соединение с сервером, нажав кнопку “Connect”. После соединения должна загореться зеленым цветом лампочка “Connection”. Если лампочка не загорается, нужно инициализировать сервер, перезагрузив Контроллер, нажав на его передней панели на черную кнопку (вверху). После перезагрузки Контроллера (через 10-15 секунд) еще раз нажать кнопку “Connect”. После соединения с сервером можно начинать работу. Перед выключением крейта VME нужно нажать кнопку “Disconnect”.

Затем нужно ввести параметры. В левой верхней части панели программы находятся 9 окон для ввода параметров (рис. 2.8):

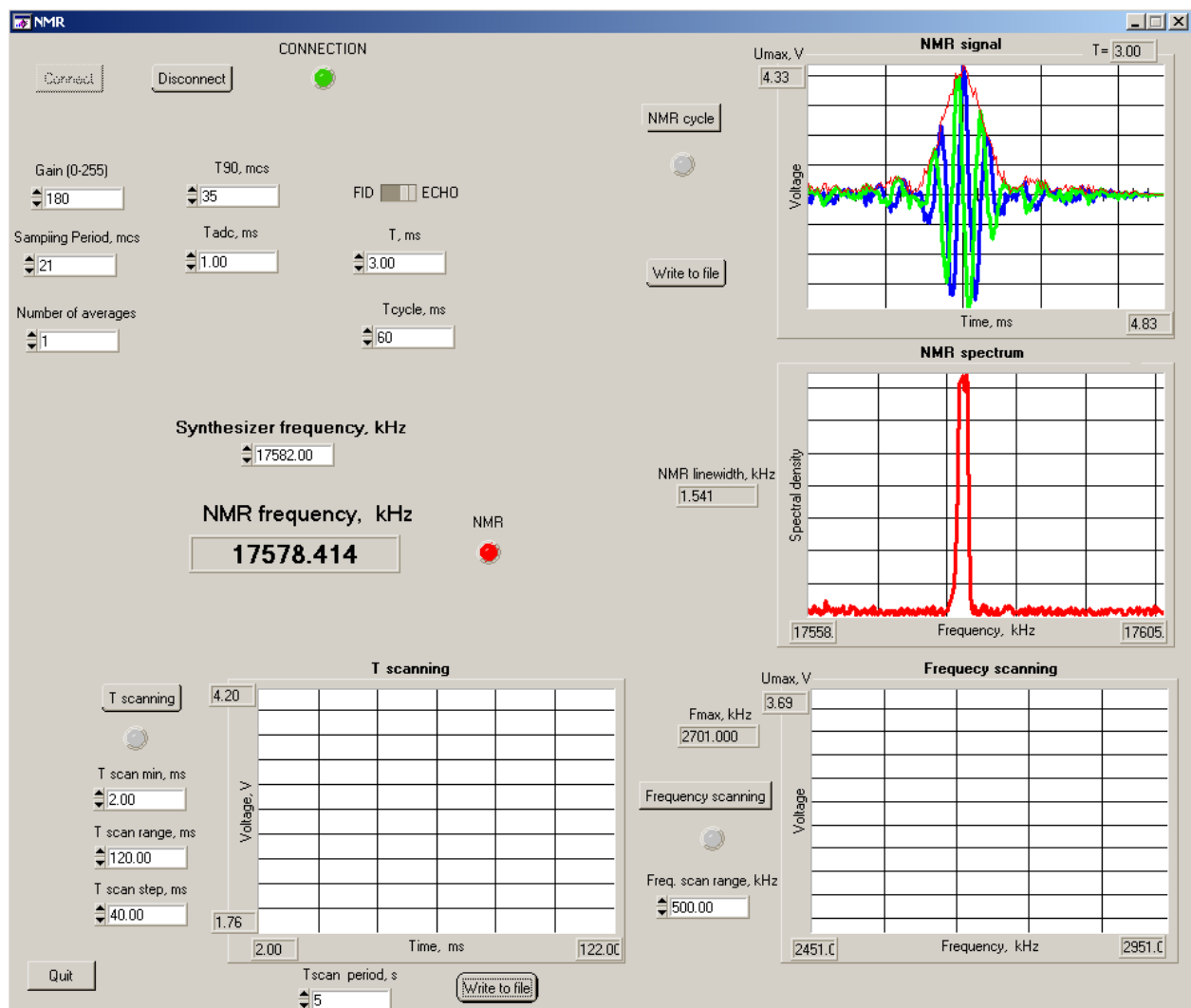


Рис. 2.8. Вид панели программы.

- 1) **Gain (0-255)** – усиление приемного тракта (255 – максимальное усиление), устанавливается разное для различных датчиков и типов ядер (см. Табл.1) исходя из того, чтобы амплитуда сигнала ЯМР была в диапазоне 2-5 В;
- 2) **T90** – длительность 90-градусного импульса в микросекундах, устанавливается разной для различных датчиков и типов ядер (см. Табл.1) исходя из максимума амплитуды сигнала ЯМР;
- 3) **FID-ECHO** – переключатель между сигналом спада свободной индукции (FID) и сигналом спинового эха;
- 4) **Sampling Period** – период между выборками АЦП в микросекундах (минимальный период – 9 мкс, максимальный – 150 мкс);
- 5) **Tadc** – промежуток времени после окончания 180-градусного импульса, когда начинается регистрация сигнала (для сигнала спинового эха);
- 6) **T** – промежуток времени между 90-градусным и 180-градусным импульсами (величина **Tadc** должна быть подобрана таким образом, чтобы интервал регистрации сигнала, равный $T_S \times 230$ мкс, где T_S – период между выборками АЦП, попадал на сигнал ЯМР, максимум которого появляется через время **T** после 180-градусного импульса);
- 7) **Number of averages** – число накапливаемых сигналов (накопление увеличивает отношение сигнала к шуму);
- 8) **Tcycle** – период повторения сигналов ЯМР в режиме накопления в миллисекундах (величина этого периода должна быть в 2-3 раза больше времени релаксации T_2);
- 9) **Synthesizer Frequency** – частота Синтезатора частот (для наблюдения сигнала ЯМР она должна не более чем на 10-20 кГц отличаться от частоты прецессии ЯМР).

После ввода этих основных параметров нажимается кнопка “**NMR cycle**” и запускается цикл регистрации сигнала ЯМР. На время этого цикла загорается красная лампочка внизу кнопки. По окончании цикла на верхнее окно выводится сигнал ЯМР (синусная и косинусная компоненты плюс огибающая сигнала). Полученный сигнал ЯМР может быть записан в файл путем нажатия кнопки “**Write to file**” и ввода имени файла. Формат данных в файле следующий: 2 колонки чисел, разделенные пробелами – левая колонка – косинусная компонента, правая колонка – синусная компонента. *Еще раз подчеркиваем*, что измеряется, оцифровывается и записывается в файл разностная частота $F_P = F_{ЯМР} - F_{СИИТ}$. Значение этой частоты лежит в килогерцовом диапазоне.

В среднее окно выводится спектр сигнала, получаемый в результате 1024-точечного Фурье-преобразования (зарегистрированный сигнал имеет 230 точек, оставшаяся часть 1024-точечного массива дополняется нулями). Рядом со средним окном выводится ширина спектра сигнала в кГц. Если амплитуда сигнала более 1.8 В (некое пороговое значение), в окне “**NMR Frequency**” появляется вычисленная в результате обработки спектра частота ЯМР, а рядом с этим окном загорается красная лампочка.

Если частота ЯМР заранее неизвестна с точностью 10-20 кГц, можно найти ее, осуществив сканирование в заданном диапазоне. Диапазон сканирования вводится в окне “**Freq. scan range**” в кГц в нижней части панели (по умолчанию 500 кГц). Далее нажимается кнопка “**Frequency**

scanning”, после чего загорается красная лампочка внизу этой кнопки. По окончании сканирования в правом нижнем окне выводится зависимость амплитуды сигнала от частоты. Если есть четко выраженный максимум амплитудой более 2 В – это сигнал ЯМР. Частота в кГц, соответствующая этому максимуму, выводится в окне **“Fmax”**.

Для измерения времени релаксации вещества датчика T_2 предусмотрен режим сканирования величиной **T** – промежутком времени между 90-градусным и 180-градусным импульсами. Для этого вначале вводятся параметры сканирования: нижняя граница диапазона сканирования **“T scan min”**, диапазон сканирования **“T scan range”** и шаг сканирования **“T scan step”** (в миллисекундах). Помимо этого в окне **“T scan period”** нужно ввести промежуток времени между двумя соседними циклами получения сигналов ЯМР (в секундах). Это нужно для того, чтобы за этот промежуток времени вещество успело полностью срелаксировать. Для веществ с большими временами релаксации, в частности для датчика 2, это время должно составлять порядка 7-8 сек. После ввода этих параметров нажимается кнопка **“T scanning”**, после чего загорается красная лампочка внизу этой кнопки. В процессе сканирования сигналы с различными **T** и их спектры выводятся в соответствующих окнах. По окончании сканирования результат выводится в виде графика в левом нижнем окне. Результат сканирования можно записать в файл, нажав кнопку **“Write to file”** внизу панели и введя имя файла. Выход из программы осуществляется путем нажатия кнопки **“Quit”**.

Порядок выполнения лабораторной работы

Величина поля постоянного магнита, внутри которого помещаются датчики, известна: $H_0 = 4.13$ кГс. В вашем распоряжении имеются 4 датчика ЯМР с фиксированными веществами. В таблице 2.1 представлены параметры **T90** и **Gain** и F_{NMR} для этих датчиков.

Таблица 2.1. Параметры **T90**, T_2 и **Gain** для различных датчиков.

Номер датчика	Вещество	Тип ядер	T90	Gain	F_{NMR} , кГц	T_2 , мс
1	Раствор медного купороса	Протоны	35	170	17580	28
2	Вода + ?	Протоны	65	190	17580	180
		?	17	190	6200-7000	500
3	?	?	65	240	2300-2800	200
4	Протоны + ?	Протоны	14	190	17580	80
		?	8	230	16400-16900	45

Поле магнита меняется в зависимости от комнатной температуры, что приводит к заметному изменению резонансной частоты F_{NMR} . Данные для протонов из таблицы 2.1 являются приблизительными. Таблица 2.2. содержит данные о спинах и магнитных моментах ядер некоторых изотопов.

Таблица 2.2. Спины и магнитные моменты ядер некоторых изотопов.

ЯДЕРНЫЕ МОМЕНТЫ		
Ядро	Спин(в ед./ 2π)	Магнитный момент (в ядерных магнетонах)
${}^1_0\text{n}$	1/2	-1,9131
${}^1_1\text{H}$	1/2	2,7927
${}^2_1\text{H}$	1	0,8574
${}^3_1\text{H}$	1/2	2,9788
${}^3_2\text{He}$	1/2	-2,1275
${}^4_2\text{He}$	0	0
${}^6_3\text{Li}$	1	0,8220
${}^7_3\text{Li}$	3/2	3,2563
${}^9_4\text{Be}$	3/2	-1,1774
${}^{10}_5\text{Be}$	3	1,8008
${}^{11}_5\text{Be}$	3/2	2,6885
${}^{12}_6\text{C}$	0	0
${}^{13}_6\text{C}$	1/2	0,7024
${}^{14}_6\text{C}$	0	0
${}^{14}_7\text{N}$	1	0,4037
${}^{15}_7\text{N}$	1/2	-0,2831
${}^{16}_8\text{O}$	0	0
${}^{17}_8\text{O}$	5/2	-1,8937
${}^{18}_8\text{O}$	0	0
${}^{19}_9\text{F}$	1/2	4.5532
${}^{57}_{27}\text{Co}$	7/2	4.733
${}^{57}_{26}\text{Fe}$	1/2	0.0905
${}^{63}_{29}\text{Cu}$	3/2	2.2260
${}^{93}_{41}\text{Nb}$	9/2	+6.1705
${}^{180}_{72}\text{Hf}$	0	0
${}^{185}_{75}\text{Re}$	5/2	3.1716
${}^{241}_{94}\text{Pu}$	5/2	-0.730

Упражнение 1. Произведите калибровку магнита, измерив в режиме FID частоту F_{NMR} . Для калибровки используйте датчик 1. Вначале произведите сканирование в диапазоне 100 кГц вблизи частоты, указанной в таблице 2.1., а затем уточните полученное значение. Проведите несколько измерений для различных положений датчика внутри магнита и добейтесь минимальной ширины спектра. Запишите в файл зарегистрированный NMR signal. Запишите в лабораторный журнал ширину на полувысоте зарегистрированного спектра ЯМР (NMR spectrum). Запишите в журнал значение T_{ADC} , с которым проводились измерения.

Упражнение 2. Произведите измерения в режиме ECHO с датчиком 1. Запишите зарегистрированный сигнал в файл. Запишите в журнал значение T_{ADC} , с которым проводились измерения.

Упражнение 3. Определите F_{NMR} для неизвестных веществ в датчиках 2, 3, 4. Не забывайте менять параметры Gain и T90 в соответствии с таблицей 2.1.

Упражнение 4. Измерьте при помощи программы время T_2 для протонов датчика 2. Запишите полученный график в файл.

Задание

1. Рассчитайте магнитные моменты веществ, находящихся в датчиках 2, 3, 4. Используя таблицу 2.2. определите, что это за вещества.
2. Определите время T_2 для протонов в датчике 1, используя файл, записанный в упражнении 4.
3. Используя данные упражнения 1, вычислите поле в магните во время измерений.
4. Оцените по полуширине линии F_{NMR} уровень неоднородности поля в магните для датчика 1.
5. Используя файлы, записанные при выполнении упражнений 1, 2 постройте сигналы ССИ и спинового эха, зарегистрированные спектрометром, в реальном временном масштабе. Можно использовать файл *NMR.mcd*, имеющийся на компьютерах в практикуме (см. Приложение). Чем определяется ширина сигнала спинового эха на полувысоте, неоднородностью поля на размере датчика или временем T_2 ? Ответ обоснуйте расчетами.

Контрольные вопросы

1. Квантовая теория ЯМР.
2. Классическая теория ЯМР.
3. Релаксационные процессы, времена T_1 и T_2 .
4. Явление спинового эха.
5. Устройство и принцип действия спектрометра ЯМР, использовавшегося в работе.
6. Амплитуда ВЧ сигнала в катушке датчика спектрометра равна 10 В. Чему равна амплитуда высокочастотного магнитного поля? Принять добротность катушки равной 1, а индуктивность – 0.5 мкГН. Оцените длительность импульса, необходимую для разворота спина протона на 90° .
7. Оцените F_{NMR} для протонов, находящихся в магнитном поле Земли (1 Гс).
8. Почему в заданиях к лабораторной работе речь идет только о времени релаксации T_2 ? А как же T_1 ?

Библиографический список

1. С. А. Дзюба. Основы магнитного резонанса. Учебное пособие. Новосибирск, РИЦ НГУ, 1994.
2. В. И. Дудкин, Л. Н. Пахомов. Основы квантовой электроники. С.-Пб., Изд-во СПбГТУ, 1999.
3. Н. М. Померанцев. Явление спиновых эхо и его применение. УФН, 1958, LXV, стр. 87-110.

Приложение. Текст файла NMR.mcd

Лабораторная работа 2.3. ЯМР.

Считываем сигнал из файла

Ñeáíàë ýõí:

Ñeáíàë ÑÑÑ:

Èçíàðáíëý áðáíàíë ðàëàëñáðëë :

a1 :=




D:\..\signal2.txt

a2 :=



D:\..\signal3.dat

a3 :=



D:\..\time_relM.txt


im := rows(a1)

im := rows(a2)

T := rows(a3)

i := 1 .. im im = 230

i := 1 .. im im = 230

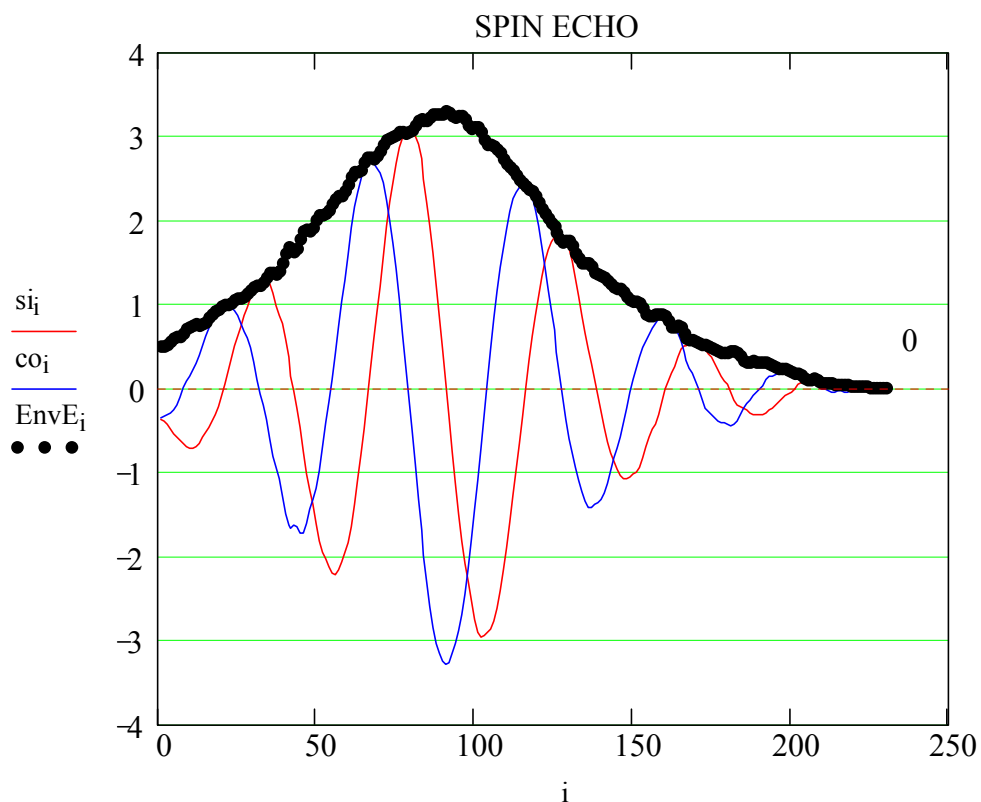
t := 1 .. T T = 61

 $si_i := a1_{i,1}$ $sid_i := a2_{i,1}$ $aS_t := a3_t$ $co_i := a1_{i,2}$ $cod_i := a2_{i,2}$ 

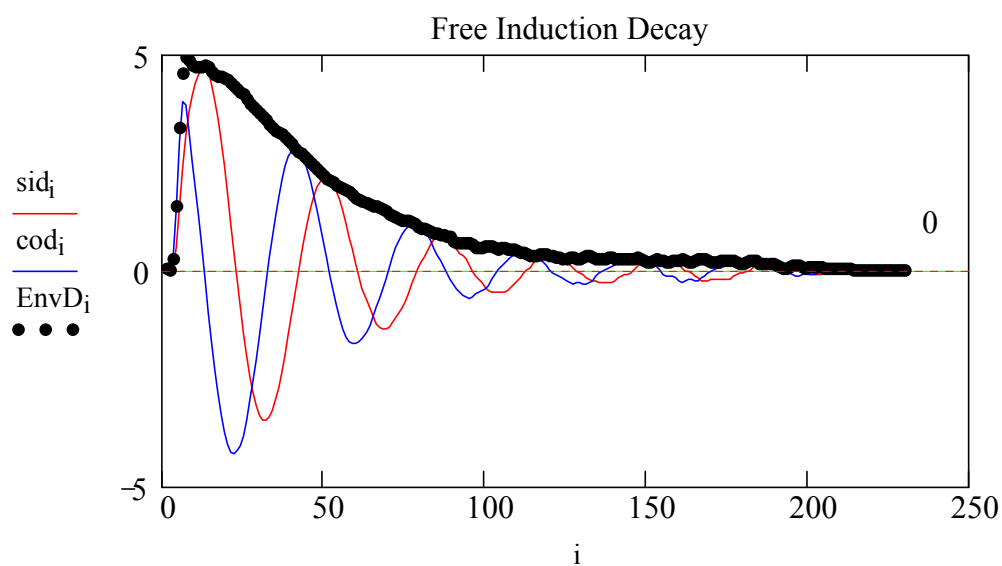
TADC := 1

Шаг АЦП в миллисекундах

$$EnvE_i := \sqrt{(si_i)^2 + (co_i)^2}$$



$$\text{EnvD}_i := \sqrt{(\text{sid}_i)^2 + (\text{cod}_i)^2}$$



Step := 2 Øää èçîáíàíèÿ àðàíàíè çàääðæèè, ìèèèèñâéóíä

N := 14 Ĩöÿläÿ ïàöÿäèääâðñÿ ïà òí÷èè ñ 1 ĩ N-óp

$j := 1 \dots N$ $\text{FL}_j := (\ln(aS))_j$ $\text{TM}_j := j \cdot \text{Step}$

$R := \text{line}(\text{TM}, \text{FL})$ $R = \begin{pmatrix} 1.544 \\ -0.081 \end{pmatrix}$

$x := \text{Step}, 1.05 \cdot \text{Step} \dots N \cdot \text{Step}$ $f(x) := R_1 + R_2 \cdot x$

