

Давыдов Вадим Владимирович

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

01.04.01 – Приборы и методы экспериментальной физики

Автореферат диссертации на соискание ученой степени
доктора физико - математических наук

Санкт – Петербург – 2018

Работа выполнена в ФГБОУ ВО «Санкт – Петербургский государственный университет телекоммуникаций им. проф. М.А. Бонч-Бруевича»

Научный консультант:

доктор физико - математических наук, профессор
Дудкин Валентин Иванович

Официальные оппоненты:

1. Салихов Кев Минуллинович – академик РАН, доктор физико – математических наук, научный руководитель Казанского физико – технического института им. Е.К. Завойского.
2. Нейронов Юрий Ильич – доктор физико – математических наук, профессор, главный научный сотрудник Всероссийского научно-исследовательского института метрологии им. Д.И. Менделеева.
3. Жерновой Александр Иванович – доктор технических наук, профессор, Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет)»

Ведущая организация: Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Санкт-Петербургский национальный исследовательский университет информационных технологий, механики и оптики».

Защита состоится «25» мая 2018 года в 14.00 на заседании диссертационного совета Д002.034.01 на базе Института аналитического приборостроения РАН (ИАП РАН) по адресу: 198095, Санкт-Петербург, улица Ивана Черных, д. 31-33, лит. А.

С диссертацией можно ознакомиться в научно-технической библиотеке ИАП РАН по тому же адресу или на сайтах: www.iairas.ru и www.iai.rssi.ru.
Отзывы на диссертацию и автореферат направлять по адресу: 198095, Санкт-Петербург, ул. Ивана Черных, д. 31-33, лит. А.

Автореферат разослан « » _____ 2018 года.

Ученый секретарь диссертационного совета,
доктор физико-математических наук

А.Л. Буляница

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

АКТУАЛЬНОСТЬ ТЕМЫ

Открытая в 1946 году область физических исследований – ядерный магнитный резонанс (ЯМР) в настоящее время является одним из обширных разделом квантовой электроники. Огромные возможности ЯМР выяснились при первых измерениях с его помощью магнитных моментов ядер, так как он превосходил по точности абсолютных и относительных измерений все существующие методы (измерения с его использованием сводятся к определению частоты прецессии ядер в магнитном поле).

В настоящее время разработано большое число методов и способов, с использованием магнитных полей с индукцией от 7 до 12 Тл, позволяющих исследовать форму линии сигнала ЯМР, получать многокомпонентные спектры высокого разрешения и измерять с высокой точностью положение отдельных линий в спектре, изучать процессы релаксации и т.д. Особое место в явлении ядерного магнитного резонанса занимает метод ЯМР в текущей жидкости. 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.

Постоянное расширение круга практических применений различных сред, а также изменение условий эксплуатации измерительной аппаратуры требует совершенствования применяемых и поиску новых методов, основанных на явления ЯМР, 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, решение которой требует, как совершенствования используемых методов, так и разработке новых. Рост цен на энергоносители, а также на их транспортировку и хранение требует поиска новых путей сокращения издержек, один из которых более строгий учет расхода жидкой среды, что может быть реализовано с помощью ЯМР расходомеров и спектрометров.

С другой стороны, актуальность темы работы связана с тем, что среди квантовых магнетометров ЯМР измерители на текущей жидкости 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 магнетометрам, ограничивающие возможности их широкого применения. Исследование нутационной кинетики в сильном неоднородном магнитном поле позволит расширить существующую теорию, убрать некоторые противоречия и увеличить возможности применения ЯМР магнетометров на текущей жидкости. В условиях ухудшающейся экологической обстановки и падения качества производства выпускаемой продукции, в том числе из жидких сред разработка быстрых и надежных методов экспресс – контроля состояния среды очень актуальна. Метод ЯМР в отличие от других методов не вносит необратимых изменений в химический состав и физическую структуру пробы исследуемой среды. Этот факт делает проведение исследований движения вектора ядерной намагниченности в слабом магнитном поле для разработки малогабаритных ЯМР спектрометров, которые будут использованы для решения задач экспресс – контроля состояния жидких сред обоснованными и актуальными.

Цель работы

Диссертационная работа посвящена исследованию характера движения вектора ядерной намагниченности и релаксационных механизмов в текущей жидкости, а также методам управления этим процессами с последующим практическим приложением полученных результатов.

Целью работы являлось исследование характера движения вектора ядерной намагниченности, разработка новых и развитие существующих методов и способов 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 ядерного магнитного резонанса.

Достижение поставленной цели обуславливает решение следующих задач в ходе выполнения диссертационной работы:

1. Анализ ранее проводимых исследований явления ядерного магнитного резонанса, а также реализованных на его основе измерительных схем и приборов;
2. Определение направлений исследований, разработка экспериментальных установок и математических моделей для их реализации;
3. Экспериментальные и теоретические исследования влияния неоднородности и различных режимов модуляции магнитного поля в катушке нутации на процесс формирования линии нутации в текущей жидкости;
4. Экспериментальные и теоретические исследования характера движения вектора ядерной намагниченности в слабом магнитном поле при регистрации сигнала ЯМР от малого объема жидкой среды (не более 0.3 мл);
5. Разработка технологических приемов по созданию малогабаритных магнитных систем с полем высокой однородности между полюсами, схем регистрации сигнала ЯМР от малого объема жидкой среды в этих магнитных системах и его обработки для управления движением вектора ядерной намагниченности и осуществления контроля за этим процессом;
6. Выявить и проанализировать новые функциональные свойства разработанных систем для реализации управления движением вектора ядерной намагниченности с точки зрения их практического применения. Рассмотреть возможность использования предложенных методов и методик для разработки новой концепции измерения параметров сильного неоднородного магнитного поля.

Научная новизна

Научная новизна работы определяется следующими основными результатами, полученными при реализации цели работы:

1. Проведены экспериментальные и теоретические исследования формирования линии нутации в условиях модуляции магнитного поля в зоне размещения катушки нутации. Определены условия измерения расхода жидкости q (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 сделать несущественным влияние на результат измерения q погрешностей, связанных с изменением фазы и амплитуды сигнала ЯМР при быстром изменении расхода q .
2. Впервые предложена и экспериментально подтверждена новая методика, в которой учтено пространственное разделение зон измерения магнитного поля и регистрации

сигнала ЯМР в текущей жидкости, а также влияние неоднородности магнитного поля на ширину линии нутации. Это позволило определять чувствительность ядерно – резонансного магнитометра на текущей жидкости с учетом неоднородности измеряемого поля.

3. Впервые проведены экспериментальные и теоретические исследования нутационной кинетики в текущей жидкости в сильных неоднородных магнитных полях. На основании результатов исследований предложена и экспериментально подтверждена методика определения зоны воздействия радиочастотного поля H_1 на движение вектора намагниченности текущей жидкости, как в объеме катушки нутации, так и за её 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 магнитной восприимчивости коллоидных растворов, размещенных в герметичных феррофлюидных ячейках. Данный способ основан на измерении изменения величины индукции магнитного поля при размещении между полюсами магнитной системы феррофлюидной ячейки и расчете для данного случая проводимости в зоне размещения катушки нутации.

5. На основе разработанного нового метода измерения времени продольной релаксации T_1 в текущей жидкости во всем диапазоне измеряемых расходов q предложена и впервые экспериментально реализована методика, позволяющая 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 во всем диапазоне измеряемых расходов q , ядра которых обладают магнитными моментами на основе измерения констант релаксации разработанными новыми методами. Это позволяет значительно расширить функциональные возможности ЯМР спектрометров.

7. Впервые в мире разработан и реализован метод измерения времени продольной релаксации T_1 от малого объема жидкой среды (не более 0.3 мл) в слабом магнитном поле (индукция менее 0.1 Т), содержащей в своем составе ядра с магнитными моментами. Это позволило реализовать новую методику экспресс – контроля состояния среды в месте взятия пробы.

8. Впервые получен и исследован эффект уменьшения времени продольной релаксации T_1 в текущей жидкости 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 для исследования турбулентных потоков жидких сред.

9. В предложенной и экспериментально реализованной конструкции ЯМР спектрометра с двумя, либо несколькими соединительными патрубками с независимыми катушками нутации исследована зависимость динамического диапазона измерения скоростей жидкостей в этих патрубках одним анализирующим устройством от различных параметров. Полученный результат показал возможности использования данных приборов для различных исследований потоков жидких сред.

Научная значимость

Научная значимость диссертационной работы определяется тем, что полученные результаты в ходе выполнения исследований объясняют ряд закономерностей техники ЯМР в текущей жидкости, связанных с движением вектора ядерной намагниченности. Расширена и дополнена новыми разделами теория нутационной кинетики. Предложенные методы управления движением вектора ядерной намагниченности позволяют обеспечивать при проведении исследований необходимую точность измеряемых величин.

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 структуры турбулентных 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 сред в экспресс - режиме в поле с индукцией менее 0.1 Т вне помещений лаборатории.

Практическая значимость

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. На основе сделанных дополнений в теорию нутационной кинетики впервые предложена и реализована возможность расчета оптимальных параметров катушки нутации ЯМР магнетометра для проведения им измерений в сильных неоднородных полях, что значительно расширяет возможности по его применению, как для исследований, так и в других приложениях. В работе предложены решения некоторых актуальных задач, таких как быстрый и надежный экспресс – контроль состояния жидкой среды в месте взятия пробы, измерение слабых магнитных полей внутри малогабаритных магнитных экранов, измерение магнитной восприимчивости коллоидного раствора внутри феррофлюидной ячейки, контроль качества изготовления магнитных систем, контроль одним измерительным устройством параметров магнитного поля в нескольких более точках и т.д. 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 предложен способ уменьшения степени неоднородности магнитного поля минимум на порядок между полюсами магнитной системы без ухудшения значения индукции, основанный на использовании вставок специальной формы из магнитомягкого материала (шимов). Разработана и реализована конструкция ЯМР спектрометра дифференциального типа позволяющая 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», ФГБОУ ВО «Санкт-Петербургский государственный университет телекоммуникации им. проф. М.А. Бонч-Бруевича» при подготовке аспирантов по направлению «Физики и астрономия». При подготовке диссертации автором опубликовано два учебных пособия. Результаты работы также внедрены на предприятиях Санкт – Петербурга (акты в приложении 7 диссертации).

На защиту выносятся следующие положения:

1. Доказано существование необходимого условия 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. Установлено, что влияние неоднородности и модуляции магнитного поля H_0 приводящие к уширению линии нутации требует введение в уравнения Блоха дополнительных членов в коэффициенты связанный с расстройкой частоты от резонанса $\Delta\omega$. Это позволяет получить форму линии нутации воспроизводящую движение вектора намагниченности текущей жидкости в катушке нутации для определения с высокой точностью величины локального магнитного поля.
3. Доказано, что метод измерения расхода жидкости, состоящий в регистрации сигнала ЯМР с инверсией намагниченности на уровне шумов, позволяет сделать несущественным влияние погрешностей, связанных с изменением амплитуды и фазы сигнала ЯМР при быстрых изменениях расхода на результат измерения q .
4. Установлен эффект уменьшения времени продольной релаксации T_1 жидкости при турбулентном режиме течения (число Рейнольдса не меньше 7000) в момент одновременного воздействия на нее электрического поля с напряженностью более 25 кВ/см и сильного магнитного поля с индукцией более 1.5 Т и неоднородностью 0.1 см^{-1} .
5. При заданных температурах от 2 до 80 °С учет изменения характера движения вектора ядерной намагниченности текущей жидкости от времени её протекания между поляризатором и анализатором и частоты модуляции поля в катушке регистрации сигнала ЯМР, позволяет определять время продольной релаксации T_1 жидкой среды во всем диапазоне измеряемых расходов q с погрешностью не выше 1 %.
6. Установлено уменьшение зоны воздействия поля H_1 на характер движения вектора ядерной намагниченности текущей жидкости в катушке нутации, размещенной в сильном неоднородном поле. При заданном расходе q и температуре T жидкой среды использование этого эффекта позволяет реализовать предельную разрешающую способность и точность в ЯМР магнетометре.
7. Впервые предложена методика, учитывающая пространственное разделение зон измерения магнитного поля и регистрации сигнала ЯМР, что позволяет определять чувствительность ЯМР магнитометра на текущей жидкости с учетом неоднородности измеряемого поля.
8. В слабом магнитном поле установлено влияние характера движения вектора ядерной намагниченности на значение амплитуды регистрируемого сигнала ЯМР с использованием модуляционной методики, что впервые позволило измерять время продольной релаксации T_1 жидкой среды от малого объема (не более 0.3 мл) для контроля в экспресс – режиме её состояния.
9. Метод, основанный на обработке регистрируемого с использованием модуляционной методики сигнала ЯМР, позволяет определять в экспресс - режиме концентрации компонент смеси, состоящих из жидких сред, не вступающих между собой в химическую реакцию.

Апробация работы.

Результаты диссертационной работы докладывались и обсуждались на следующих международных и всероссийских конференциях, конгрессах, симпозиумах и других научных встречах, всего 54 доклада. Наиболее важные из них: научно – техническая конференция «Методы и приборы спектроскопии» (Калининград, Россия, 16 – 18 мая 1992); XIV - ой – Российская научно – техническая конференция «Неразрушающий контроль и диагностика» (Москва, Россия, 23 – 26 июня 1996); The 8th international congress –Metrology – 97” (Безансон, Франция, 20 – 23 октября 1997); V и VII – ая международная конференции «Устойчивость течения гетерогенных жидкостей» (Новосибирск, Россия, 22 – 24 апреля 1998 и 12 – 14 апреля 2000); Международной научной конференции «Магнитные материалы и их применение» (Минск, Беларусь, 30 сентября – 2 октября 1998); Всероссийской научно – технической конференции «Состояние и проблемы технических измерений» (Москва, Россия, 24 – 26 ноября 1998); International conference –H₂O BIETTIVO – 2000 ” (Турин, Италия, 3 – 5 мая 2000); 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 – ой всероссийской научно – технической конференции «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 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 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 10th and 11th international symposium and summer school «Nuclear Magnetic Resonance in Condensed Matter» (Санкт – Петербург, Россия, 8 – 12 июля 2013 и 7 – 11 июля 2014); The 1st, 2st and 3st International School and Conference on Optoelectronics, Photonics, Engineering and Nanostructures «Saint – Petersburg OPEN 2014, 2015, 2016» (Санкт – Петербург, Россия, 25 – 27 марта 2014, 5 – 7 апреля 2015, 28 - 30 марта 2016); Девятая и десятая международная научно – техническая конференция «Безопасность, эффективность и экономика атомной энергетики» (Москва, Россия, 21 – 23 мая 2014, 25 – 27 мая 2016); 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); Международный симпозиум «Магнитный резонанс: От фундаментальных исследований к практическим применениям», (Казань, Россия, 21 – 23 апреля 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 International Youth Scientific Environmental Forum «Ecobaltica - 2017». (Republic of Belarus, Grodno 24-27 August 2017).

Публикации.

Основное содержание диссертации изложено в 82 оригинальных статьях, входящих в перечень ВАК РФ, двух учебных пособиях и 54 тезисах докладов на международных конференциях, двух авторских свидетельствах. Список основных работ приведен в конце диссертации.

Личный вклад автора.

Настоящая диссертация обобщает результаты научной деятельности автора в лабораториях ФБГОУ ВО Санкт-Петербургский государственный университет телекоммуникаций им. проф. М.А. Бонч-Бруевича, ФБАОУ ВО Санкт – Петербургского политехнического университета Петра Великого и других научно – исследовательских организациях за 33 летний период его работы, 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. 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 определении направления исследований, формулировании задач и выборе подхода к их решению. В получении результатов исследований, а также в их обобщении вклад автора диссертации был определяющим.

Структура диссертации.

Диссертация состоит из введения, шести глав, заключения, общего списка литературы, списка публикаций автора по теме диссертации и 6 приложений. Каждая из глав в диссертации завершается параграфом «Выводы», в котором кратко суммируются полученные в ней результаты.

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

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснованы актуальность темы диссертационной работы, выбор направлений исследований, сформулирована цель работы. В введении также определена научная новизна и практическая значимость полученных результатов, изложены защищаемые положения.

Глава 1 представляет собой обзор основных методов используемых для исследования жидких сред и реализованных на их основе измерительных приборов.

В данной главе показано, что в настоящее время для исследования конденсированных сред в стационарных лабораториях 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. Среди бесконтактных методов, которые применяются 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. Проведено сравнение метода ядерно – магнитной спектроскопии с ними. Отмечены его преимущества и недостатки, а также поставлены задачи, решение которых позволит устранить, рассмотренные недостатки или уменьшить их влияние на результаты исследований.

Отмечено, что существует достаточно большой круг задач требующих проведения исследований жидкой среды в текущем потоке. Показано, что при рассмотрении потоков жидких сред необходимо произвести их классификацию, так как используемые для их исследования методы значительно отличаются друг от друга. Наибольшее внимание в исследованиях уделяется потокам жидких сред, протекающих в ограниченном пространстве, например, в плазме или трубопроводе. Контроль состояния параметров этих потоков, в некоторых случаях является достаточно сложной задачей. Для её решения используются различные методы, один из которых основан на явлении ядерного магнитного резонанса. Показано, что разработанные ранее методики измерения параметров текущей жидкой среды не всегда позволяют обеспечить необходимую точность измерений. Поэтому кроме их совершенствования требуется разработка новых на основе проведенных исследований. В некоторых случаях необходима разработка новых концепций для измерения параметров потока жидкой среды. В конце главы сформулированы научные проблемы, которые необходимо решить в данной диссертационной работе для исследования потока жидких сред методом ядерного магнитного резонанса.

Глава 2 посвящена сравнительному анализу возможностей квантовых магнитометров и применяемых в них методов для исследования магнитных полей.

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. Кроме того, принцип измерения индукции магнитного поля, который используется в ядерно – резонансным магнитометрах на текущей жидкости, в силу своих специфических свойств нашел достаточно интересные приложения. Например, измерение константы Кюри и магнитной восприимчивости, поиск образований конгломератов в золях парамагнитных частиц или создание датчиков с использованием коллоидных растворов для измерения термодинамической температуры. Первоначально для этих целей пытались использовать оптические квантовые магнитометры.

В разделе 2.1 на основе анализа различных публикаций автором представлено обобщающее определение квантового магнитометра. На основании данного определения предложена расширенная классификация типов квантовых магнитометров:

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 ядерно – резонансными (ЯМР) магнитометрами на текущей жидкости.

Для рассмотренных типов квантовых магнитометров предложена оценка их вариационной чувствительности, которая начинается с дисперсии σ_T^2 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:

$$\sigma_\tau^2 = \langle B^2(t, \tau) - B_T^2(t, \tau) \rangle \quad (1)$$

где $B(t, \tau)$ – текущее значение измеренной магнитометром индукции в момент времени t , $\langle B_T \rangle$ – среднее значение индукции за время T . Но проведенные исследования показали, что предложенная формулой (1) чувствительность не может быть полной характеристикой измерения во всем временном диапазоне. Более корректно использовать для представления зависимости чувствительности от времени использовать аллановские диаграммы (зависимость от времени аллановских вариаций $\sigma_A^2(\tau)$):

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

где $B_i(\tau)$ – последовательность результатов смежных по времени измерений, выполненных с усреднением за время τ .

В тоже время для измерения магнитных полей важно знать не саму вариацию, определенную по (1) или (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 магнитометра за время τ . И в этом случае начинаются различия в её определении для рассмотренных типов магнетометров, так как она определяется особенностями конструкции и методом измерения B . Исходя из этого были определены направления исследований.

В разделе 2.2 рассматривается цезиевый M_x – магнитометр. Данный магнитометр является самогенерирующим. Приведена структурная схема магнитометра, показана простота его эксплуатации. Также отмечены ряд его 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. Для данного типа магнитометров чувствительность определяется следующим соотношением:

$$\delta B_{\min} = \frac{1}{\gamma} \cdot \frac{N}{\left(\frac{dS(\omega)}{d\omega}\right)_{/\Delta\omega=0}} = \frac{k_F}{\gamma} \cdot \frac{N \Gamma_{full}}{S} \quad (3)$$

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.

Приведены предельные значения погрешностей измерения.

В разделе 2.3 рассмотрен магнитометр с применением СВЧ – резонанса в сверхтонкой структуре (СТС) основного состояния атомов щелочных металлов. Представлена его структурная схема и внешний вид одной из действующих моделей. Отмечены его достоинства и недостатки, показано, что систематическая ошибка такого магнетометра может быть подавлена до уровня 1 пТ, если осуществить в нем балансовую модификацию, а также то, что чувствительность в случае преобладания дробовых шумов фототока над другими шумами, минимально измеряемая вариация поля записывается как:

$$\delta B_{min}^F = \frac{k_F}{\gamma} \cdot \frac{P_N}{S} \cdot \Gamma \sqrt{\Delta f} = \frac{1}{Q} \cdot \frac{1}{\sqrt{2\pi \cdot \tau}} \quad (4)$$

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 $\tau = 1/2\pi\Delta f$).

В разделе 2.4 рассматривается ядроно – гелиевый магнитометр. Данный тип магнитометра интерес тем, что в исследованиях, которые проводятся во Франции в его конструкции кроме изотопов ^3He используют также изотопы ртути ^{199}Hg и ^{201}Hg . Последнее оказалось весьма перспективным направлением, но достичь результатов, которые получены цезиевом и СТС магнитометрах в данный момент не удалось по причине сложности конструкции.

В разделе 2.5 рассматривается калиевый магнитометр лучший в мире 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. Представлена его структурная схема. Также отмечено, что для определения чувствительности используется (4), но если в некоторых схемах калиевого магнитометра доминирует квантовый шум, то для чувствительности используем следующее соотношение:

$$\delta B_{min}^{At} = \frac{1}{\gamma} \cdot \frac{1}{\sqrt{\langle N_{At} \rangle T_2 \tau}} \quad (5)$$

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

Рассматривая формулу (5) необходимо отметить, что это выражение получено, предполагая неопределенность фазы прецессии отдельного атома при измерении 1 рад в течении времени τ . Разрешающая способность калиевого магнитометра в настоящий момент достигает величины порядка 100 фТ/Гц^{1/2}.

В разделе 2.6 рассматривается 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. 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. Рассмотрены его технические характеристики.

В разделе 2.7 рассмотрены магнитометры на многофотонных переходах. Особое место в разделе уделено работе 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. Предложенная этой группой ученых схема магнитометра позволяет проводить измерения модуля магнитной индукции с высокой точностью и быстродействием.

В данном разделе также рассматривается возможность создания магнитометра на эффекте когерентного пленения населенности (КПН). В большинстве работ, в основном теоретических, был сделан вывод о разрешающей способности магнитометра в 500 фТ, но выпускаемых образцов магнитометров на эффекте КПН до сих пор нет.

В разделе 2.8 рассмотрен ядроно – резонансный магнитометр на текущей жидкости. Различные модификации данного прибора благодаря высокой точности, надежности конструкции и простоты эксплуатации нашли большое число применений. Особенно

необходимо отметить, что на их основе многие годы находились в эксплуатации первичные и вторичные средства измерения магнитной индукции. В настоящее время находятся в эксплуатации государственный специальный эталон магнитной индукции, а также вторичный эталон для измерения индукции магнитного поля на основе ЯМР с текущей жидкостью. Изменения в структурной схеме ядерного резонансного магнитометра (рис. 1) при различных условиях его эксплуатации в основном связаны с управлением движением вектора ядерной намагниченности, регистрацией сигнала ЯМР и способами его обработки.

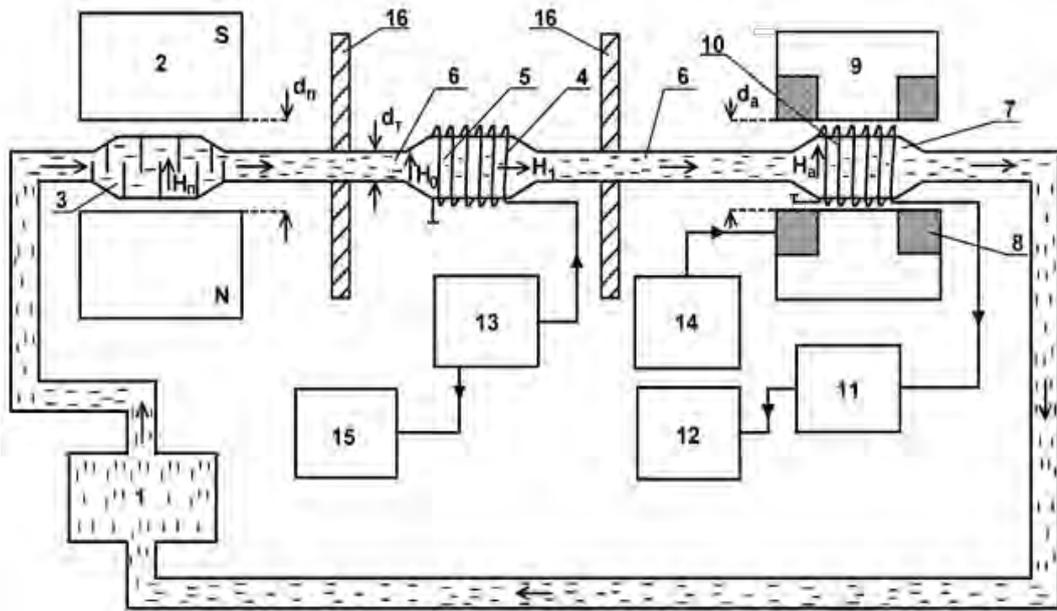


Рис. 1 Структурная схема ядерно - резонансного магнитометра: 1 – помпа; 2 – магнит – поляризатор; 3 – сосуд - поляризатор; 4 – катушка нутации; 5 – объем катушки нутации; 6 – соединительный участок трубопровода; 7 – сосуд – анализатор; 8 – катушка модуляции; 9 – магнит – анализатор; 10 – катушка регистрации;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

На рис 2 представлены регистрируемые сигналы ЯМР с использованием модуляционной методики с инверсией намагниченности, так и без неё в слабом магнитном поле внутри магнитного экрана.

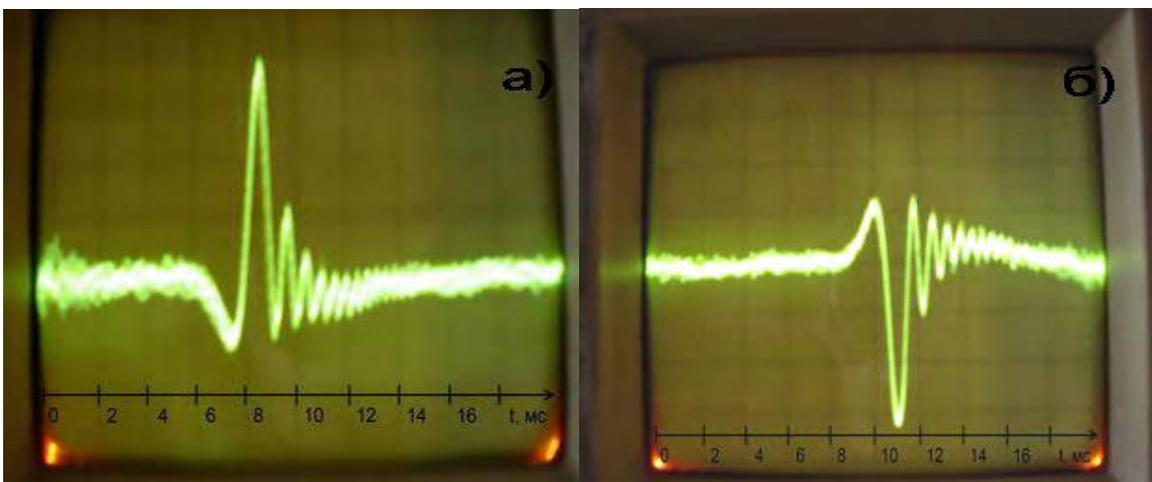


Рис. 2 Вид сигнала ЯМР в детекторе анализирующего устройства: а) без инверсии намагниченности; б) с инверсией намагниченности на частоте $f_n = 0.482$ Гц.

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 которого используется схема накопления. Определены направления исследований влияния механизма формирования линии нутации на метрологические характеристик ядерно – резонансного магнитометра на текущей жидкости.

В разделе 2.9 рассмотрены перспективные направления квантовой магнитометрии. В конце главы представлены выводы.

Глава 3 посвящена рассмотрению теории ядерной магнитной релаксации с микроскопической точки зрения. Наибольшее внимание мною в этой главе уделено магнито – дипольному механизму релаксации. Квадрупольный механизм релаксации и парамагнитный механизм рассматривается в данной главе менее подробно. Это связано с тем, что в ядерно – магнитных расходомерах и магнитометрах используются в основном среды, в которых преобладает магнито – дипольный механизм релаксации.

Рассмотрению вопроса релаксации необходимо уделить внимание, так как релаксационные процессы оказывают существенное влияние на движение вектора ядерной намагниченности, как в текущей, так в стационарной жидкости. Кроме того, одним из основных достоинств ЯМР расходомеров перед другими измерителями, является возможность по регистрируемому сигналу ЯМР, используя разработанные мною методы, измерять константы релаксации T_1 и T_2 , что позволяет контролировать состояние текущей среды в реальном времени.

В разделе 3.1 рассмотрена ядерная магнитная релаксация, возникающая в результате диполь – дипольного взаимодействия. Для получения теоретической «картины», отображающей эксперимент, при изучении магнитных свойств образца учитывается, как ядерный, так и электронный магнетизм. Кроме того, предполагается, что молекулы жидкости не парамагнитны (данный случай в природе встречается достаточно часто для чистых жидкостей – для смесей реже). В этом случае в молекуле нет неспаренных электронов. Также, если считать, что при описании релаксационных процессов диамагнитным вкладом вследствие его малости можно пренебречь, то весь образец можно считать совокупностью ядерных магнитных диполей $\sum_{i=1}^N \mu_{яi}$, хаотически движущихся относительно друг друга. В этих предположениях, решая уравнение Шреденгера, используя функцию корреляции $K(\tau)$, которая количественно характеризует вероятностную связь между случайными событиями в случайном процессе во времени τ_c – время корреляции, выводятся соотношения для оценки констант релаксации.

Для ядер со спином $1/2$:

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

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

Для произвольного спина

$$\frac{1}{T_{1\text{вращ}}} = \frac{2}{5} I(I+1) \gamma^4 \hbar^2 r^{-6} \left[\frac{\tau_c}{1 + \omega^2 \tau_c^2} + \frac{4\tau_c}{1 + 4\omega^2 \tau_c^2} \right], \quad (7)$$

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

Для расчета и $T_{1\text{вращ}}$ и $T_{2\text{вращ}}$ необходимо знать τ_c . Проведенные мною эксперименты показали для жидкостей значение времени корреляции изменяется от 10^{-6} до 10^{-12} с и зависит от многих факторов. В текущем потоке их определять достаточно сложно. Более удобно использовать теорию определения констант релаксации, которая основанную на учете вязких свойств жидкости. Хотя теория вязкости жидких сред почти отсутствует, но с практической точки зрения, градуировочные графики η от температуры T и других параметров среды более предсказуемы, чем подобные зависимости τ_c . Полное время спин-решеточной релаксации с учетом и поступательного и вращательного движений с использованием вязкости η описывается следующим соотношением:

$$\frac{1}{T_{1\text{полн}}} = \frac{1}{T_{1\text{пост}}} + \frac{1}{T_{1\text{вращ}}} = \frac{2\pi a^3 \gamma^4 \hbar^2 \eta}{r^6 k T} \left(1 + \frac{3}{5} \pi \frac{N_0 r^6}{a^3} \right) \quad (8)$$

где a – радиус вращения молекулы в виде жесткой сферы; N_0 – число протонов в 1 см^3

Для чистой воды при 293 К вычисленное с использованием (8) время спин-решеточной релаксации $T_{1\text{полн}} = 3.7 \text{ с}$. Экспериментальное значение T_1 составляет 3.6 с. Проведенные эксперименты показали, что используемая приближенная модель диполь-дипольного механизма релаксации позволяет оценивать T_1 и T_2 для чистых жидкостей по порядку величины.

В разделе 3.2 представлены результаты выполненных мною экспериментальных исследований времен релаксации, обусловленных диполь – дипольными взаимодействиями, различных сред от температуры, вязкости и т.д. Был подтвержден следующий вывод - обратное время спин-решеточной релаксации $1/T_1$ пропорционально отношению коэффициента вязкости к температуре η/T . На рис. 3 в качестве примера представлены исследования констант релаксации опасных сред, применяемых в ядерно – резонансном магнитометре на текущей жидкости).

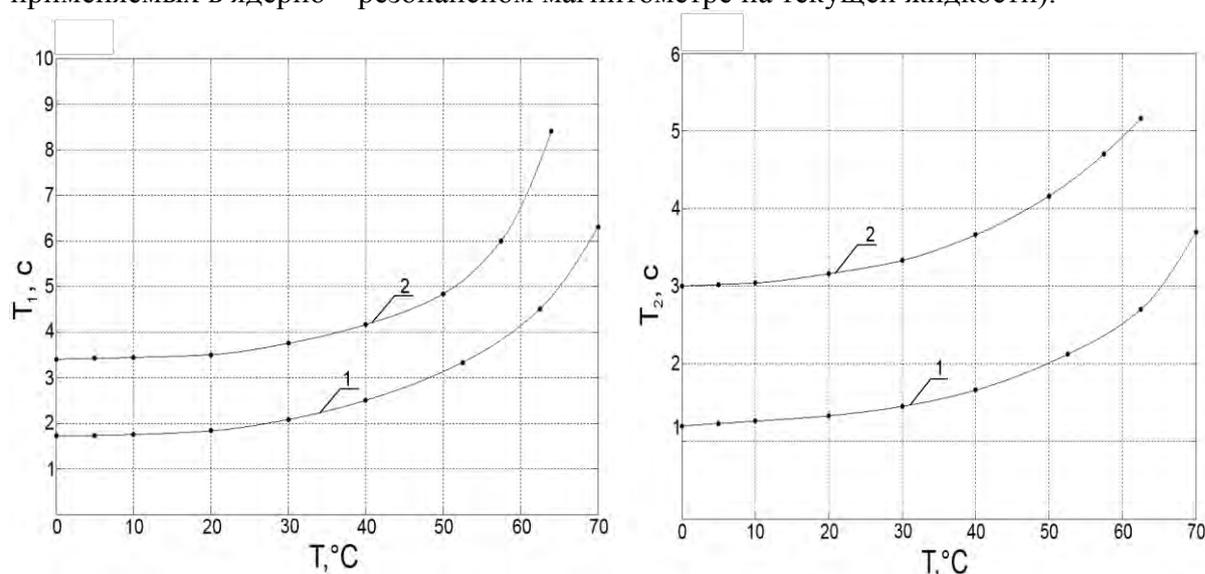


Рис. 3 Зависимость времен продольной T_1 и поперечной T_2 релаксации жидкой среды от температуры. Графику 1 соответствует гептан, графику 2 – модифицированный раствор.

В веществах, вязкость которых сильно зависит от температуры были исследованы зависимости T_2 и T_1 от η/T , в которых не выполняется рассмотренная ранее пропорциональность между T_1 и η/T . Например, в скипидаре или глицерине. Изменяя температуру η варьируется в очень широких пределах. При этом значение τ_c достигает величин сравнимых или даже больше периода прецессии в магнитном поле, в котором размещены ядра. Зависимость T_1 от τ_c для этих веществ имеет минимум. Представлены результаты исследования η различных сред от температуры.

В разделе 3.3 рассмотрены парамагнитный и квадрупольный механизмы релаксации. 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.). Для ядер со спином $1/2$ для времен продольной релаксации определены следующие соотношения:

$$\frac{1}{T_1} = \frac{1}{10} \gamma_I^2 \gamma_S^2 \hbar^2 r^{-6} \left[\frac{\tau_c}{1 + (\omega_I - \omega_S)^2 \tau_c^2} + \frac{3\tau_c}{1 + \omega_I^2 \tau_c^2} + \frac{6\tau_c}{1 + (\omega_I + \omega_S)^2 \tau_c^2} \right] \quad (9)$$

$$\frac{1}{T_1} = \frac{4\pi^2 \gamma_I^2 \eta N_0}{kT} \mu_{\text{эф}}^2 \quad (10)$$

N_0 — число парамагнитных молекул или ионов в единице объема; $\mu_{\text{эф}}^2$ — средний квадрат эффективного магнитного момента неспаренного электрона.

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:

$$\frac{1}{T_1} = \frac{3}{8} \left(1 + \frac{\eta^2}{3}\right) \left(\frac{eQ}{\hbar} \frac{\partial^2 V}{\partial z^2}\right) \tau_c \quad (11)$$

Представлены изменения времен релаксации T_1 жидких сред после взаимодействия их с кислородом. Например, время релаксации T_1 чистого бензина 18.9 с, а после взаимодействия с воздухом (в нем растворился кислород) его $T_1 = 4.5$ с.

В разделе 3.4 рассмотрен эффект уменьшения времени продольной релаксации T_1 в текущей жидкости. Представлена схема экспериментальной установки, в которой реализован режим измерения, позволяющий контролировать движение вектора ядерной намагниченности текущей жидкости в момент одновременного воздействия на неё электрического и неоднородного магнитного поля.

На рис 4 представлены впервые полученные зависимости изменения времени T_1 в турбулентном потоке текущей жидкости от напряжения U (напряженности электрического поля) на пластинах, между которыми располагается трубопровод.

Полученные результаты экспериментальных исследований представляют интерес, как для исследования турбулентных потоков текущих сред, так и для создания новых веществ (например, релаксационный лед и т.д.).

В конце главы сделаны выводы о полученных результатах исследований, предложенных методах расчета констант релаксации и возможностях их практического применения.

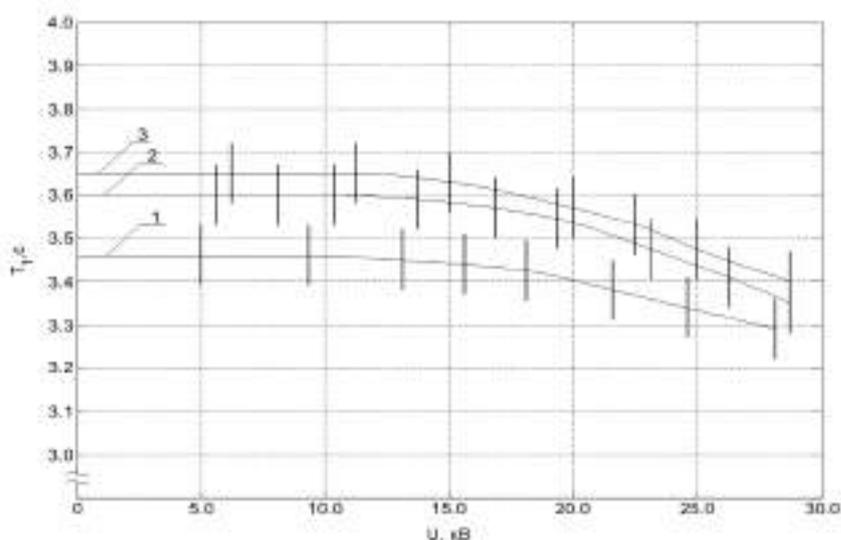


Рис. 4 Зависимость времени продольной релаксации T_1 от U для различных значений температуры потока чистой воды в $^{\circ}\text{C}$: 1 – 16.2; 2 – 19.4; 3 – 25.1.

Глава 4 посвящена рассмотрению особенностей явления ядерного магнитного резонанса в текущей среде и методов контроля характеристик потока. Интерес к использованию данного явления для исследования потоков жидких сред связан с тем, при его использовании полностью исключен контакт измерительных элементов с исследуемой средой, что особенно актуально при работе с опасными жидкостями или, где требуется соблюдение условий стерильности. Отмечено, что проведенные исследования с использованием ЯМР не вызывают необратимых изменений в физической структуре и химическом составе текущей среды и не вносят искажений в структуру потока, в отличие от встроенных в трубопровод ультразвуковых датчиков.

Показано, что большинство проводимых исследований структуры потока и измерений его характеристик связано с управлением движения вектора ядерной намагниченности в текущей жидкости. В текущей среде, в отличие от стационарной возникает ряд особенностей, которые необходимо исследовать и в дальнейшем учесть в конструкциях измерительных приборов.

В разделе 4.1 рассматриваются особенности исследования потоков жидких сред методом ядерного магнитного резонанса. Перед рассмотрением особенностей исследования потоков жидких сред методом ядерного магнитного резонанса рассмотрены функциональные возможности присущие только ЯМР измерителям. Наиболее важная из них связана с тем, что ядерно – магнитные спектрометры являются единственными устройствами, которые позволяют определять кроме q времена продольной T_1 и поперечной T_2 релаксации с погрешностью менее 1 %, как при ламинарном, так и при турбулентном режимах течения жидкости.

В особенностях исследования потоков жидких сред отмечено, что в отличие от стационарного состояния для регистрации значения вектора ядерной намагниченности (сигнала ЯМР) используется модуляционная методика, так как все остальные методики регистрации сигнала ЯМР для измерения q в случае изменения его на два порядка использовать достаточно сложно. Представлена структурная схема экспериментальной установки и дано подробное описание её работы, особенно отмечено каким образом происходит управление движением вектора ядерной намагниченности в текущей жидкости. Необходимо также отметить, что на всем пути протекания жидкой среды от

магнита – поляризатора до катушки нутации, а потом от катушки нутации до магнита – анализатора выполняется условие адиабатической теоремы (вектор ядерной намагниченности текущей жидкости не изменяет своего направления).

На рис. 5 представлены зарегистрированные сигналы ЯМР от водопроводной воды при $T = 16.4\text{ }^{\circ}\text{C}$ с инверсией и без инверсии намагниченности. Рис. 5.а соответствует $\nu_n = 180^{\circ}$ (максимальный сигнал ЯМР с инверсией ядерной намагниченности), а рис. 5.б – $\nu_n = 0$. Угол поворота ν_n вектора ядерной намагниченности в катушке нутации задается частотой и амплитудой H_1 радиочастотного поля, создаваемого в ней генератором нутации.

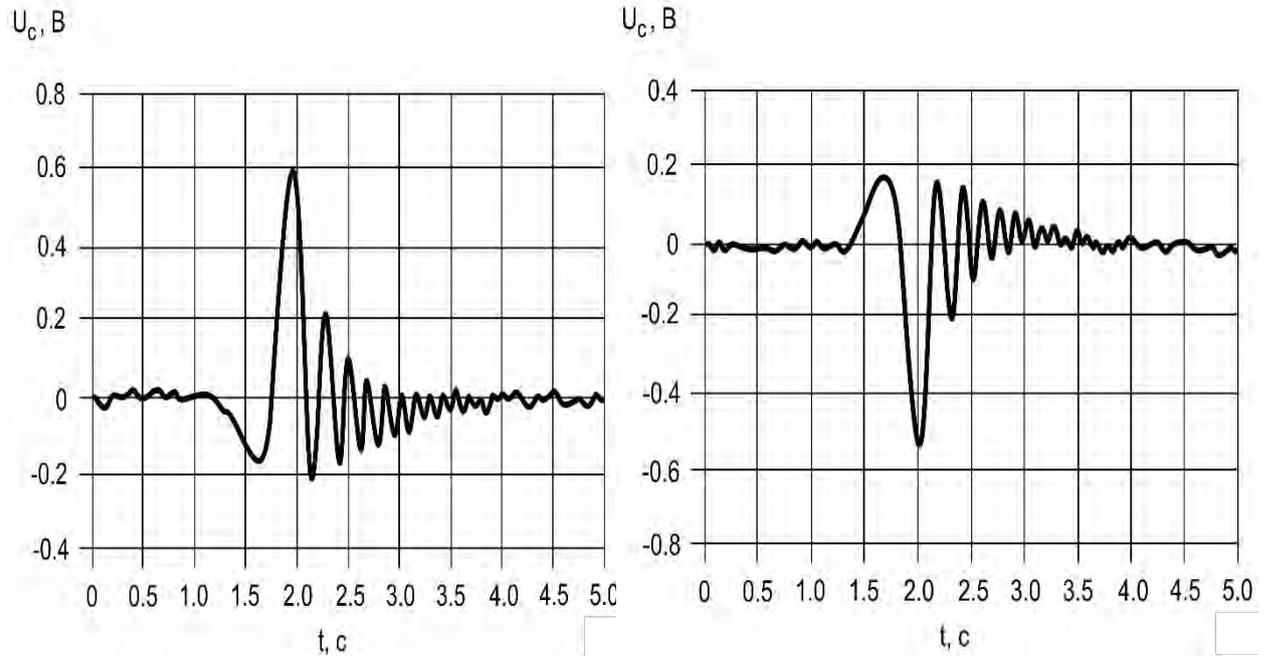


Рис. 5 Форма регистрируемого сигнала ЯМР от воды при $T = 16.4\text{ }^{\circ}\text{C}$; $f_m = 50\text{ Гц}$: а) – с инверсией намагниченности $f_n = 37280\text{ Гц}$, $H_1 = 15.2\text{ А/м}$, б) - $H_1 = 0$.

В случае $\nu_n = 90^{\circ} = 270^{\circ}$ компоненты вектора намагниченности $M_z = M_x = M_y = 0$, поэтому амплитуда ЯМР сигнала в регистрирующем устройстве равна нулю. Остальные значения угла ν_n определяются по линии нутации - зависимость амплитуды регистрируемого сигнала ЯМР от частоты f_n генератора нутации.

На основе проведенных исследований характера движения вектора ядерной намагниченности в текущей среде предложены методы определения констант релаксации T_1 и T_2 . Установлено, что форму регистрируемого сигнала ЯМР (рис. 5) при однократном прохождении через резонанс можно аппроксимировать следующей зависимостью:

$$U_c(t) = U_0 \exp(-t/T_2^*) F(t) \quad (12)$$

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

Поэтому для измерения T_2 выбран традиционный метод, в котором эффективное время поперечной релаксации T_2^* вычисляется по спаду огибающей, построенной по вершинам пиков затухающих гармонических колебаний (рис. 5) в соответствии с (12). Время поперечной релаксации T_2 исследуемой среды определяется по формуле:

$$\frac{1}{T_2^*} = \frac{1}{T_2} + \frac{\gamma \Delta H}{\pi} \quad (13)$$

где ΔH – неоднородность магнитного поля в зоне размещения катушки регистрации сигнала ЯМР.

Для измерения времени продольной релаксации T_1 мною были на основе проведенных исследований разработаны два новых метода, основанные на учете характера движения вектора ядерной намагниченности в текущей жидкости.

В первом случае используется подключенный через переключатели, расположенный определенным образом дополнительный участок трубопровода, так чтобы на всей его длине для намагниченной текущей жидкости выполнялось условие адиабатической теоремы. Время T_1 в этом случае определяется следующим образом:

$$T_1 = \frac{V_{c_2} - V_{c_1}}{q \ln\left(\frac{U_1}{U_2}\right)} \quad (14)$$

где V_{c_2} и V_{c_1} – объемы, в которых изменяется значение вектора ядерной намагниченности при протекании жидкой среды после введения дополнительного участка трубопровода и до него.

Во втором случае в результате проведенных экспериментальных исследований было установлено, что от текущей жидкости сигнал ЯМР регистрируется генератором слабых колебаний (автодином) в условиях быстрого прохождения через резонанс:

$$\frac{1}{T_1} \ll \gamma H_1, H_m \omega_m \ll \gamma H_1^2 \quad (15)$$

Кроме того для обеспечения проведения измерений по регистрируемому сигналу ЯМР должно выполняться следующее условие: $T_m \geq 5 \cdot T_2$. Поэтому, если для времени τ между двумя последовательными прохождениями через резонанс выполняется следующее соотношение $\tau < T_1$, то термическое равновесие не успевает восстанавливаться. Было установлено, что в этом случае амплитуда регистрируемого сигнала ЯМР пропорциональна изменению значения вектора ядерной намагниченности и определяется следующим соотношением:

$$M = M_0 \left(1 - \frac{1 - \exp\left(-\frac{\tau}{T_1}\right)}{1 + \exp\left(-\frac{\tau}{T_1}\right)}\right) \quad (16)$$

Показано, что для определения T_1 необходимо измерить амплитуду регистрируемого сигнала ЯМР при двух различных τ , которая изменяется в соответствии с (16) и графическим методом решить систему уравнений. Сравнение измеренных констант релаксации текущей среды предложенными мною методами со значениям T_1 и T_2 определенными на стационарном ЯМР релаксметре Minispec mq 20, показало совпадение результатов в пределах погрешности измерений.

В данном разделе отмечено, что, 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, можно определить кислотность среды. Значение ν_p определяется по измеренным величинам T_1 и T_2 .

В разделе также представлены результаты исследований жидких сред, содержащих только две комплексные формы парамагнитных ионов. В большинстве 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 гидроксидов. На основании результатов

исследований мною предложен метод определения относительных концентраций комплексных форм в текущей жидкости, используя измеренные методом ЯМР константы релаксации и следующие соотношения:

$$\frac{1}{T_1} = \sum_0^M K_{\varepsilon 1(m)} N_m \quad (17)$$

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

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

На рис. 6 представлены в качестве зарегистрированные сигналы ЯМР от протонов и ядер хлора соляной кислоты HCl при комнатной температуре $T = 18.3$ °C.

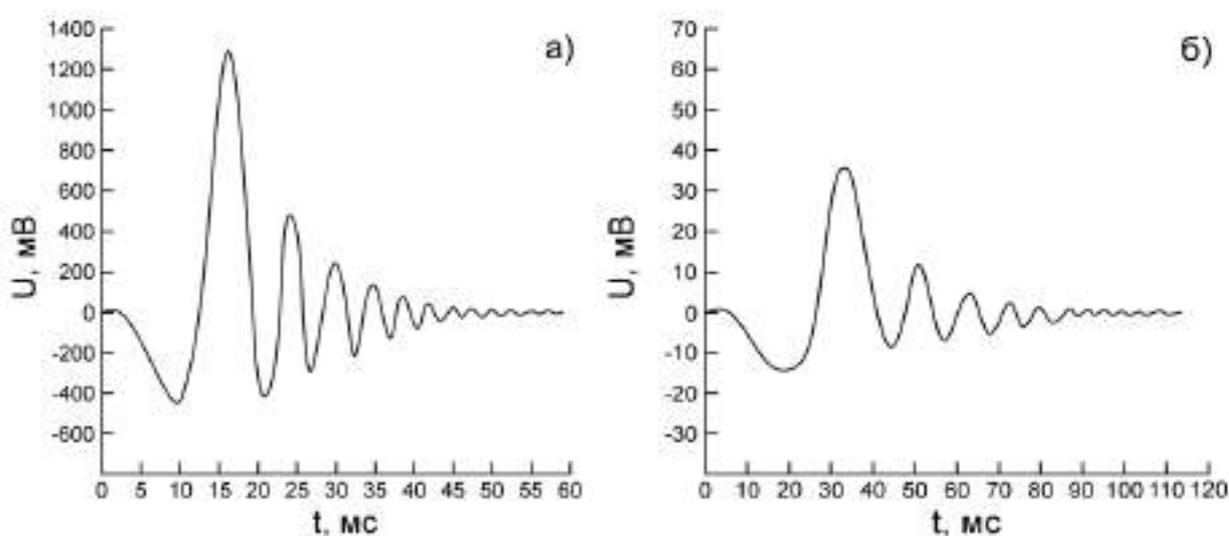


Рис. 6 Форма регистрируемого сигнала ЯМР от соляной кислоты при $T = 18.3$ °C, $f_m = 5$ Гц на частоте резонанса: а) – протонов, б) - ядер хлора.

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. 6) показывает возможность регистрации сигнала ЯМР от ядер хлора обладающих наименьшим гиромангнитным отношением γ и чувствительностью к методу ЯМР по сравнению с другими ядрами, у которых γ выше. Сравнение измеренных концентраций по зарегистрированным сигналам ЯМР протонов и ядер хлора с определенными по (17) по измеренным константам релаксации, подтвердили универсальность применения методов управления вектором ядерной намагниченности для всех ядер, обладающих магнитным моментом. Это позволяет их применять для определения концентрации жидких сред в текущем потоке, что особенно актуально в промышленном производстве медицинских суспензий или биологических растворов.

В разделе также показана особенность метода ЯМР, позволяющая по изменению формы регистрируемого сигнала ЯМР, управляя движением вектора ядерной намагниченности,

определять расход жидкости q , при котором происходит переход ламинарного режима течения в турбулентный. В конце раздела сделаны выводы.

В разделе 4.2 рассмотрены ядерно – магнитные измерители расхода жидких сред, представлены экспериментальные исследования формы линии нутации. Обосновано и экспериментально подтверждено, почему в настоящее время для измерения q используются только ЯМР измерители меточного типа. Для исследований характера движения вектора ядерной намагниченности представлена структурная схема экспериментальной установки. В ней для уменьшения влияния рассеянного неоднородного магнитного поля поляризатора на ширину линии нутации Δf_n , был разработан и установлен магнитный экран между поляризатором и катушкой нутации. Но проведенные эксперименты показали, что линия нутации и в этом случае имеет значительное уширение. Поэтому, чтобы полностью исключить влияние рассеянных неоднородных магнитных полей на Δf_n катушку нутации поместили в воздушный зазор постоянного магнита с индукцией $B_0 = 0.038$ Тл с неоднородностью $1.4 \cdot 10^{-2} \text{см}^{-1}$. В этом случае линия нутации многократно сужается и значение Δf_n определяться только неоднородностью магнитного поля ΔB_0 в зоне размещения катушки нутации.

На рис. 7 представлены полученные экспериментальные линии нутации в отсутствии магнитного экрана, после его установления и при расположении катушки нутации в постоянном магните 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.

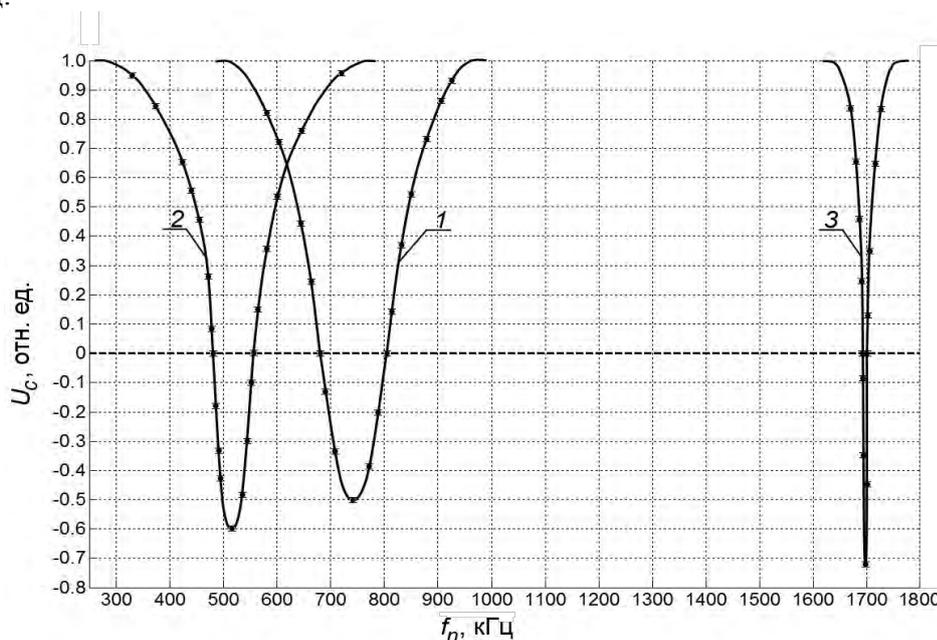


Рис. 7 Форма линии нутации регистрируемого сигнала ЯМР. График 1 соответствует размещению катушки нутации на трубопроводе с $H_1 = 13.16$ А/м, график 2 – с $H_1 = 12.43$ А/м при наличии экрана, график 3 – с $H_1 = 15.11$ А/м в магните при наличии экрана.

Максимальное отношение сигнал/шум регистрируемого сигнала ЯМР при данных временах релаксации и технических характеристиках экспериментальной установки 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, 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. 7 не изменится. При уменьшении температуры воды – времена релаксации уменьшаются, q_{opt} увеличится, но положение нулей относительно максимума линии нутации не изменяется.

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 1.0 % 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 (рис. 7). Причем ширина линии нутации в этом случае определяется следующим образом $\Delta f_n \approx \gamma \cdot \Delta H_0$. Также установлено, 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 .

Но при быстром изменении q в случае узкой линии нутации происходит изменение амплитуды и фазы регистрируемого сигнала (система АПЧ не успевает осуществить подстройку частоты f_n на резонанс), что приводит к большим погрешностям измерения q – более 5 %.

Поэтому в экспериментальной установке был реализован метод управления движением вектора ядерной намагниченности текущей жидкости в катушке нутации. Постоянное магнитное поле H_0 модулировалось переменным магнитным полем H_m с частотой f_m . Получаемая 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. На рис. 8 представлены экспериментальные записи линии нутации в условиях сканирования частоты f_n .

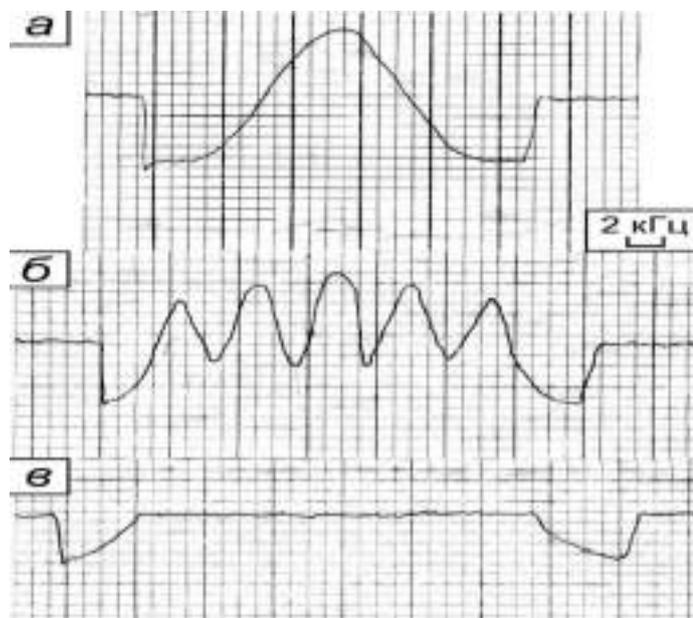


Рис. 8 Экспериментальная запись линии нутации при $T = 18.1$ °С, $q = 29.2$ мл/с, $H_1 = 15.11$ А/м. Представленным графикам соответствуют значения H_m (А/м), f_m (кГц): а) - 0, 0; б) - 20.15, 7.0; в) - 25.54, 2.8.

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. 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.

В предлагаемом мною методе, управляя движением вектора ядерной намагниченности с помощью параметров поля модуляции (H_m и f_m) удалось уменьшить амплитуды линий – сателлитов (рис. 8 график б) до уровня шумов (рис. 8 график в). Полученный результат имеет большое практическое значение, так позволяет при измерении q настроиться на центр линии нутации. Это делает несущественным влияние на результат измерений погрешностей, связанных с изменением амплитуды и фазы сигнала ЯМР и сдвигом сечения отметки при быстрых изменениях q .

В конце раздела представлены выводы по результатам исследований.

В разделе 4.3 рассматриваются уравнения движения вектора ядерной намагниченности текущей жидкости в катушке нутации. Для подробного исследования процесса формирования линии нутации в условиях модуляции поля H_0 переменным магнитным полем, а также влияния неоднородности поля H_0 на её форму линии была собрана экспериментальная установка. Представлена её структурная схема и рассмотрен принцип работы.

На рис. 9 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.

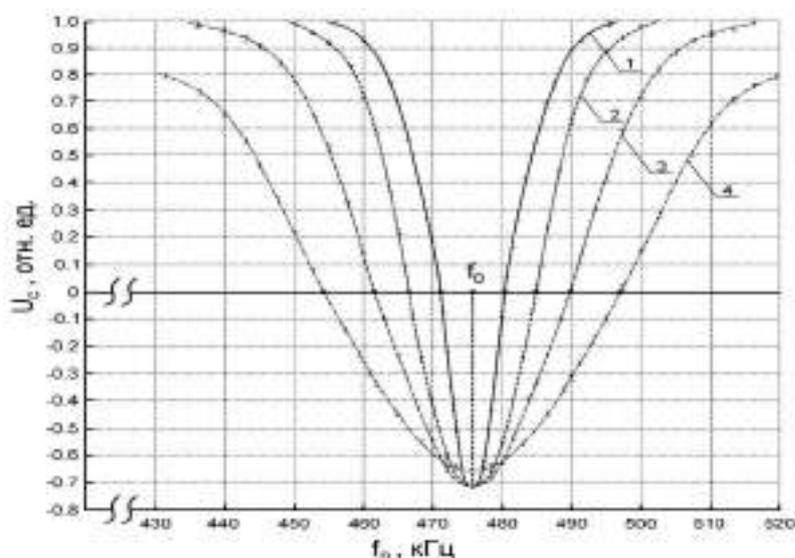


Рис. 9 Форма линии нутации регистрируемого сигнала ЯМР от водопроводной воды. Напряженность поля $H_0 = 9011.61$ А/м. Графикам 1, 2, 3, 4 соответствует напряженность поля H_1 в А/м и неоднородность магнитного поля в зоне размещения катушки нутации в см^{-1} : 7.34, 0.0296; 9.12, 0.0616; 10.56, 0.0945; 13.17, 0.1442.

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. 9). 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 крутизны склона S_n линии нутации, которое обеспечивает проведение измерений с погрешностью не выше 1.0 %.

Проведенные экспериментальные исследования показали, что невозможно описать получаемую в эксперименте форму линии нутации, как в условиях модуляции магнитного поля H_0 , так и в случае размещения катушки нутации в неоднородном магнитном поле, используя применяемую теорию на основе уравнений Блоха:

$$\begin{aligned} dM_x/dt + M_x / T_2 + \Delta\omega \cdot M_y &= 0 \\ dM_y/dt + M_y / T_2 - \Delta\omega \cdot M_x + \gamma \cdot H_1 \cdot M_z &= 0 \\ dM_z/dt + M_z / T_1 - \chi_0 \cdot H_0 / T_1 - \gamma \cdot H_1 \cdot M_y &= 0 \end{aligned} \quad (18)$$

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.

Поэтому мною на основании полученных экспериментальных результатов, а также ранее проведенных исследований, была предложена следующая система уравнений для описания движения вектора ядерной 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:

$$\begin{aligned} dM_x/dt + M_x / T_2 + [\Delta\omega_n + (\Delta H_0 / t_n) \cdot \gamma \cdot t + \gamma \cdot H_m \cdot \sin(\omega_m t)] \gamma M_y &= 0 \\ dM_y/dt + M_y / T_2 - [\Delta\omega_n + (\Delta H_0 / t_n) \cdot \gamma \cdot t + \gamma \cdot H_m \cdot \sin(\omega_m t)] \gamma M_x + \gamma \cdot H_1 M_z &= 0 \\ dM_z/dt + M_z / T_1 - \gamma \cdot H_1 M_y - M_0 / T_1 &= 0 \end{aligned} \quad (19)$$

где $t_n = V_n/q$ – время нахождения сегмента жидкости под действием магнитного поля катушки 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 (19) можно пренебречь. Так как на всем пути протекания жидкости от катушки нутации до катушки регистрации выполняется условие адиабатической теоремы, то угол ν_n изменения ориентации вектора ядерной намагниченности M_p , заданный частотой f_n радиополя H_1 в катушке нутации, сохраняет свое значение до поступления текущей жидкости в катушку регистрации. Поэтому амплитуда регистрируемого сигнала ЯМР в схеме регистрации будет пропорциональна продольной составляющей вектора ядерной намагниченности M_z текущей жидкости, вышедшей из катушки нутации.

На рис. 10 представлены результаты расчетов линий нутации для различных параметров магнитных полей, соответствующих экспериментальным исследованиям. Сопоставление результатов расчетов с результатами экспериментов показывают, что предложенные мною уравнения (19) 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 (рис. 10) обладают повышенной крутизной склона, что согласуется с экспериментом (рис. 8). На основании решения уравнений (19), что в последующем подтвердил эксперимент, было

установлено, что для получения линий – спутников неоднородность магнитного поля в зоне размещения катушки нутации должна быть не выше $3 \cdot 10^{-2} \text{ см}^{-1}$.

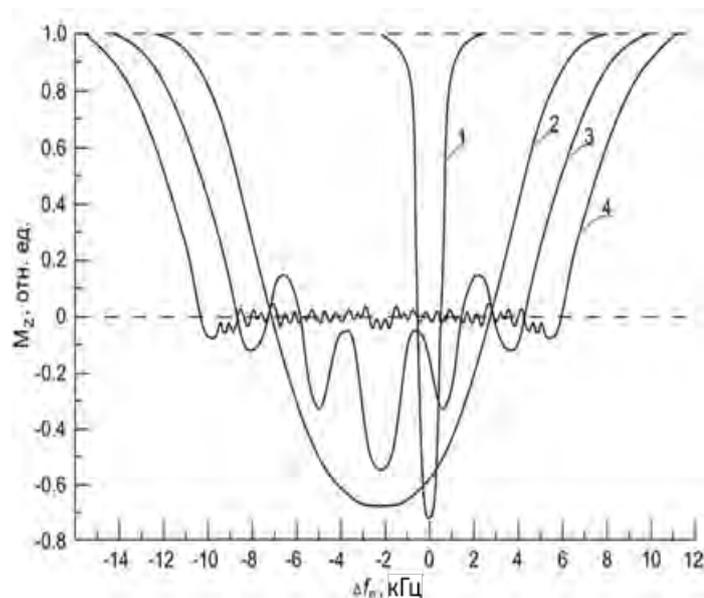


Рис. 10 Расчетная зависимость величины продольной компоненты M_z намагниченности ядер от величины расстройки частоты от резонанса Δf_n при $t_n = 0.0034$, $H_1 = 17.5 \text{ А/м с}$ для водопроводной воды с $T_1 = 1.23 \text{ с}$ и $T_2 = 1.38 \text{ мс}$. Графику 1 соответствует $\Delta H_0 = 0$ и $H_m = 0$, графикам 2, 3, 4 соответствует $\Delta H_0 = 147.8 \text{ А/м}$, а также H_m в А/м и f_m в кГц: 0, 0; 29.3, 8.5; 42.4, 4.3.

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

$$H_1 \leq H_m \leq 3 \cdot H_1 \quad (20)$$

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

В случае невыполнения хотя бы одного из условий неравенства (20) или условия по значению неоднородности магнитного поля H_0 получаемая гребенчатая структура линии нутации не пригодна для проведения измерений.

Данный раздел заканчивается выводами.

Глава 5 посвящена рассмотрению ядерно – резонансных магнитометров на текущей жидкости и методам управления движения вектора ядерной намагниченности в катушке нутации для контроля параметров слабых и сильных неоднородных магнитных полей.

В настоящее время для измерения слабых полей 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. Наибольшее распространение сейчас из них получили квантовые магнитометры с оптической накачкой (КМОН).

Но 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 оказались не заменимыми при проведении исследований сильных неоднородных магнитных полей в условиях наличия большого числа помех и радиационного излучения, например, магнитные системы ускорителей частиц. Одним из факторов, ограничивающих их применение, было отсутствие методики по определению чувствительности данных приборов.

В раздел 5.1 посвящен вопросу разработки методики для оценки чувствительности ЯМР магнитометров с учетом особенностей их конструкции и различных условий эксплуатации. Конструкция ЯМР магнитометра на текущей жидкости принципиально отличается от КМОН тем, что магнитное поле измеряется в одной точке – в зоне размещения катушки нутации, а сигнал ЯМР регистрируется в другой точке. Рабочей характеристикой в ЯМР магнитометрах является линия нутации, крутизна склона S_n которой определяет чувствительность магнитометра $\sigma_{\text{я}}$. Величина S_n линии нутации зависит от многих принципиально неустраняемых факторов. Например, от влияния времен релаксации, а также от конструктивных особенностей данного прибора (геометрических размеров катушки нутации, диаметров трубопроводов и т.д.). Огромное влияние на величину S_n ЯМР магнитометра (в отличие от других типов квантовых магнитометров, например, «калиевый») оказывает неоднородность измеряемого магнитного поля, которая уширяет линию нутации. Особенно этот фактор сказывается при измерении сильных и сверхсильных магнитных полей с высокой неоднородностью.

Следует также отметить, что для различных случаев применения ЯМР магнитометров в них часто используют специально изготовленные жидкие среды, которые значительно отличаются друг от друга по константам релаксации T_1 и T_2 . Кроме того, условие получения полной инверсии намагниченности - максимум отношения сигнал/шум накладывает дополнительные ограничения по расходу жидкости, так как катушка нутации обладает конечными размерами. Для проведения исследований была разработана и собрана экспериментальная установка, её структурная схема представлена в данном разделе. В результате исследований было установлено, что для получения максимального коэффициента инверсии намагниченности необходимо выполнения следующего условия:

$$H_1 \leq 0.1 \cdot H_0 \quad (21)$$

Кроме того, на основании проведенных экспериментов, а также с учетом методики оценки чувствительности в КМОН и особенностей конструкции ядерно – резонансного магнитометра, мною было получено следующее соотношение для оценки $\sigma_{\text{я}}$:

$$\sigma_{\text{я}} = \frac{1}{\gamma} \frac{\Delta f_s}{SNR^* A_s} \frac{\Delta f_n}{f_a \left(1 + \left(\frac{\Delta f_n}{f_0} \right)^2 \right)^{1/2}} \frac{F}{hI(I+1)QN_n} \left(\frac{k^2 T^2}{f_a^5} \frac{BT_1}{T_2} \right)^{1/2} \quad (22)$$

где Δf_s – приращение частоты радиополя H_1 в окрестности нуля линии нутации ($f_n = f_2$) по уровню удвоенного шума, $A_s = (U_3 + U_4)$ - сумма амплитуд регистрируемого сигнала ЯМР в точках: ($f_n = f_3$) и ($f_n = f_4$), I – спин ядра, N_n – полное число резонирующих ядерных моментов в катушке регистрации с учетом фактора заполнения, f_a – частота регистрации сигнала ЯМР, Q – добротность колебательного контура автодина, F – среднеквадратичное напряжение шума на колебательном контуре автодина, 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.

На рис. 11 представлен фрагмент, на котором изображена часть линии нутации с точкой перехода через ноль ($f_n = f_2$). На этом фрагменте отмечены точки f_3 и f_4 между которыми

вычисляется приращение амплитуды регистрируемого сигнала ЯМР. Измерение величины Δf_s в соответствии с методами оценки чувствительности для КМОН производится по уровню удвоенного шума U_n

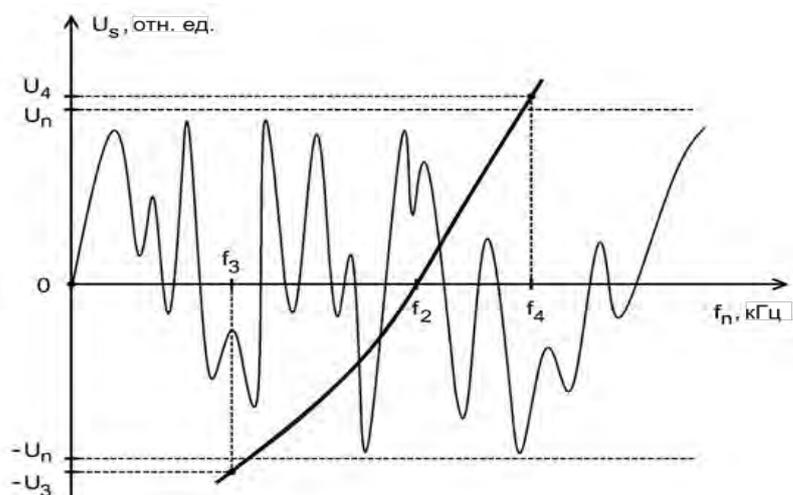


Рис. 11 Фрагмент линии нутации регистрируемого сигнала ЯМР в окрестности нуля.

В данном разделе также представлена таблица, в которой проведено сравнение измеренных вариаций магнитного поля ЯМР магнитометром с вариациями, рассчитанными с использованием (22) и измеренными с помощью измерителей магнитной индукции DX-160 и ПЗ-81-03. На основании проведенных экспериментальных исследований можно сделать вывод, что предложенная методика определения σ_{nmr} для ЯМР магнитометров с текущей жидкостью отражает физические процессы при измерении параметров магнитного поля и учитывает все конструктивные особенности этих приборов.

В раздел 5.2 рассматриваются методы управления движением вектора ядерной намагниченности в слабых магнитных полях и способы контроля параметров данных магнитных полей. Представлена структурная схема экспериментальной установки и результаты экспериментальных исследований. На рис. 12 представлена зависимость формы линии нутации от различных констант релаксации.

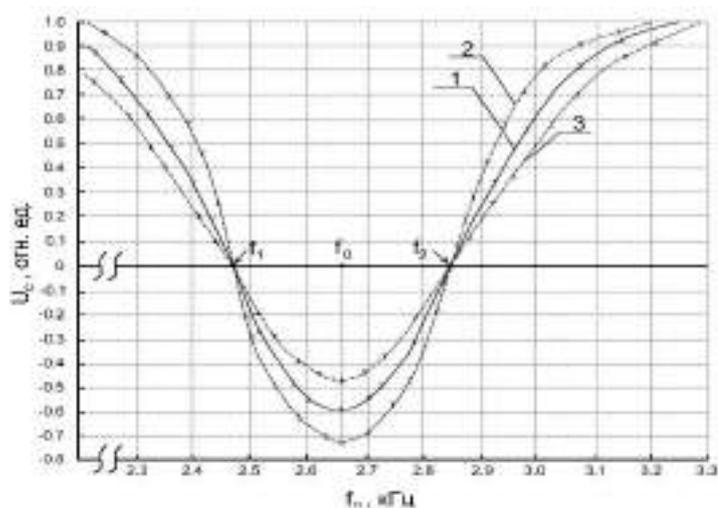


Рис. 12 Форма линии нутации регистрируемого сигнала ЯМР от водопроводной воды при различных её температурах T . Расход воды $q = 1.84$ мл/с. Объем катушки нутации $V_n = 0.095$ мл. Поле $H_1 = 14.58$ А/м. Графикам 1, 2, 3 соответствует температура T в $^{\circ}\text{C}$: 14.2; 18.1; 36.2.

Установлено, что амплитуда регистрируемого сигнала ЯМР зависит от угла поворота θ вектора ядерной намагниченности в меридиональной плоскости. 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 ядерной 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.

Максимальная амплитуда регистрируемого сигнала ЯМР с инверсией намагниченности соответствует:

$$f_n = \gamma \cdot H_0 / 2\pi \quad (23)$$

Экспериментально установлено, что в случае измерения слабого магнитного поля внутри ферромагнитного экрана ширина сигнала нутации будет определяться естественной шириной линии $\Delta f_{\text{ямп}}$, которая связана с временем поперечной релаксации T_2 текущей жидкости следующим соотношением:

$$T_2 = 2 / \Delta f_{\text{ямп}} \quad (24)$$

В соответствии с используемыми методиками нижний предел измеряемого поля ЯМР магнитометром не превышает величину $\Delta f_{\text{ямп}} / \gamma$. Из этого условия, а также с учетом (24) мною было установлено, что если ЯМР магнитометром необходимо измерять поля с B порядка 50 нТл, то рабочая жидкость должна обладать временем поперечной релаксации $T_2 > 1.5$ с.

Кроме того, экспериментально установлено, что для получения полной инверсии намагниченности в катушке нутации, необходимо выполнение следующего соотношения:

$$t_n > T_0 \quad (25)$$

где $T_0 = 2\pi / \omega_0$ – период частоты прецессии, t_n – время нахождения вектора ядерной намагниченности текущей жидкости под действием поля H_1 катушки нутации.

При измерении слабых магнитных полей с $B = 50$ нТл в соответствии с (23) и (25) для протонных жидких сред $t_n > T_0 = 0.476$ с. Полученные соотношения крайне важны при проектировании конструкции ЯМР магнитометров.

Было установлено, что в случае измерения слабого неоднородного магнитного поля, так как линия нутации уширяется, для измерения параметров магнитного в зоне размещения катушки нутации целесообразно использовать следующие соотношения:

$$H_0 = \frac{\pi}{\gamma} (f_2 + f_1); \quad \Delta H_0 = \frac{2\pi}{\gamma} (f_2 - f_1) = \frac{2\pi}{\gamma} \Delta f_n$$

В данном разделе представлены зарегистрированные сигналы ЯМР внутри ферромагнитных экранов, расположенных в лаборатории университета (с коэффициентом экранирования более 10^3 и более 10^4). Проведенные измерения индукции магнитных полей с учетом (24) и (25) показали, что в первом случае поле внутри экрана составило величину $B_0 = 50.33 \pm 0.15$ нТл, во втором - $B_0 = 11.47 \pm 0.07$ нТл. Данные результаты совпали в пределах погрешности измерения с результатами полученными калиевым магнитометром. В конце раздела представлены выводы.

В раздел 5.3 рассматриваются методы управления движением вектора ядерной намагниченности в сильных неоднородных магнитных полях и разработанные на их основе способы контроля параметров этих полей. Представлена структурная схема экспериментальной установки и результаты экспериментальных исследований. Установлено, что с увеличением неоднородности магнитного поля при неизменном значении q уменьшается t_n , что в конечном итоге не позволяет только с помощью увеличения H_1 получать инверсию вектора намагниченности, так как существуют ограничения по току в катушке нутации, что приводит к утере управления движением вектора ядерной намагниченности. На рис. 13 представлен данный процесс.

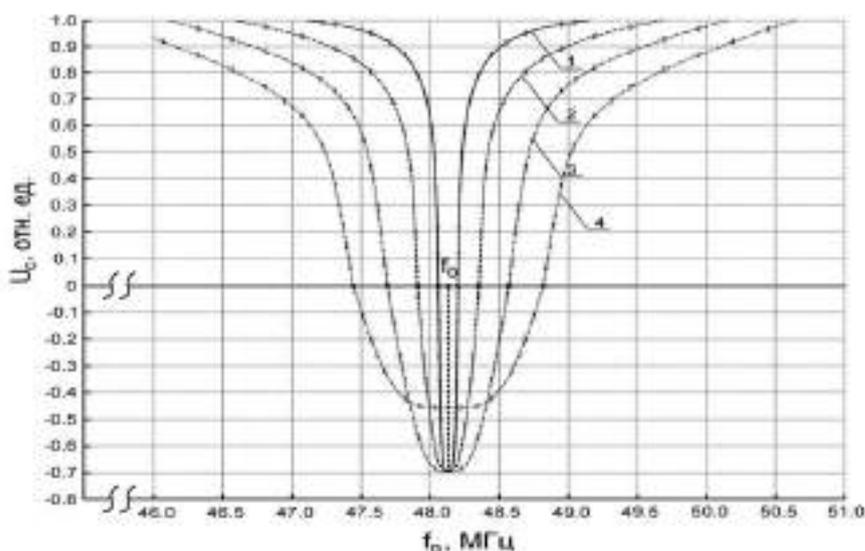


Рис. 13 Форма линии нутации регистрируемого сигнала ЯМР от водопроводной воды. Напряженность поля $H_0 = 899670.86$ А/м. Графикам 1, 2, 3, 4 соответствует напряженность поля H_1 в А/м и неоднородность магнитного поля в зоне размещения катушки нутации в см^{-1} : 10.17, 0.01; 11.68, 0.0296; 14.58, 0.0616; 19.27, 0.0945.

Особенно он активно себя проявляет в сильных полях с высокой степенью неоднородности. Для контроля параметров сильных неоднородных магнитных полей с требуемой точностью экспериментально установлено то, что управление движением вектора ядерной намагниченности текущей жидкости в катушке нутации должно осуществляться в полном объеме (максимум инверсии намагниченности) во всем диапазоне измерения. Кроме того, проведенные мною исследования показали, что геометрические размеры катушки нутации, особенно в условиях сильных неоднородных магнитных полей, оказывают существенное влияние на погрешность измерений, особенно неоднородности, поэтому необходимо рассчитать оптимальные параметры катушки нутации, позволяющие создавать необходимое значение H_1^{opt} требуемое для получения максимума инверсии намагниченности. Для оценки значения H_1^{opt} мною было предложено использовать уравнения (19), в котором $H_m = 0$, а в t_n учесть изменение зоны воздействия H_1 на текущую жидкость. Для этих целей была разработана методика, основанная на том, что ширина линии нутации в сильном неоднородном магнитном поле определяется только величиной ΔH_0 , естественная ширина линии в этом случае не существенна. Это позволило получить для t_n следующее соотношение:

$$t_n = \pi d_T (k)^{1/2} / (\gamma H_0 \Delta_n q)^{1/2} \quad (26)$$

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 авторами из аналитического решения (18) относительно M_z , M_y , M_x при выполнении следующих условий: $H_m = 0$, $M_z = 1$ при $\Delta\omega = 0$, $M_z = 0$ при $\Delta\omega = \gamma\Delta H_0$. В этом случае характеристическое уравнение имеет следующий вид:

$$\cos(\pi(1 + k^2)^{1/2}) = -k^2 \quad (27)$$

Корни решения уравнения (27) - $k = \pm 0.86$. Для определения t_n используется $k = 0.86$. Полученные в результате расчета с использованием (19) с учетом (26) и (27) линии нутации совпадают с экспериментом, что позволяет использовать предложенную методику для расчета оптимальных значений H_1 необходимых для обеспечения инверсии намагниченности во всем диапазоне измерения магнитных полей. В конце раздела представлены выводы.

Глава 6 посвящена рассмотрению особенностей исследования жидких сред в слабых магнитных полях методом ядерного магнитного резонанса. В начале главы рассмотрена необходимость применения методов экспресс – контроля жидких сред, а также показано, что одним из возможных решений задачи, связанной с осуществлением быстрого и надежного экспресс – контроля вместе взятия пробы может быть прибор, принцип работы которого основан на явлении ядерного магнитного резонанса.

Для решения этой задачи была предложена методика, основанная на том, что параметрами любой жидкой среды, по которым можно мгновенно установить изменение ее агрегатного состояния (повышение температуры, появление в ней других веществ, растворенных или нет), являются времена продольной T_1 и поперечной T_2 релаксации. Ядерно – магнитные спектрометры позволяют бесконтактным методом измерять времена релаксации жидкой среды, как в стационарном состоянии, так и в проточном. Единственное условие их применения – это наличие в исследуемой среде достаточного количества ядер с магнитными моментами. Особенно эффективно их применение в жидких средах, содержащих ядра водорода, фтора, лития, железа, хлора, фосфора. Почти во всех жидких средах, которые необходимо исследовать методами экспресс - контроля, есть ядра водорода, обладающие наибольшей чувствительностью к методу ЯМР. Поэтому многофункциональность ЯМР спектрометру обеспечена.

В разделе 6.1 рассматриваются особенности регистрации сигнала ЯМР в слабых магнитных полях. Отмечено, что для сохранения мобильности малогабаритного ЯМР спектрометра вес его конструкции не должен превышать 4 кг. В этом случае регистрация сигнала ЯМР осуществляется в полях с индукцией $B_0 \leq 0.12$ Т от малого объема исследуемой среды (не более 0.3 мл).

На основе проведенных исследований жидких сред были установлены следующие особенности:

1. 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_R , от которых регистрируется резонанс. Большое значение γ или магнитного момента ядра μ при небольшом объеме V_R и слабом поле B_0 не гарантирует регистрацию сигнала ЯМР от таких ядер по сравнению с ядрами с меньшим γ .
2. При регистрации сигнала в малогабаритном ЯМР спектрометре должно выполняться следующее условие:

$$\gamma \cdot H_m > 10 \cdot \Delta f_{\text{ямр}}$$

где H_m – амплитуда поля модуляции, $\Delta f_{\text{ЯМР}}$ – естественная ширина линии сигнала ЯМР.

3. Уменьшение частоты модуляции приводит к уменьшению амплитуды регистрируемого сигнала ЯМР, которое до определенного момента можно компенсировать увеличением H_1 и H_m .

4. Для проведения измерений констант релаксации необходимо выполнение следующего соотношения $T_m > 5 T_2$.

С учетом выявленных особенностей был разработан метод управления движения вектором намагниченности, а также новая конструкция магнитной системы с размещением на полюсах магнитов специальных вставок из мягкого магнитного материала. Результаты расчета вставок были выполнены, так чтобы обеспечить оптимум между значением B_0 , ΔH и V_p , и при управлении движением вектора намагниченности можно было регистрировать сигнал ЯМР с отношением сигнал/шум ≥ 1.3 от различных исследуемых сред (в том числе, в которых нет протонов) с числом «виглей» в нем не менее 5, что позволяет проводить измерения T_2 с погрешностью не выше 1.0 %.

В разделе 6.2 представлена конструкция малогабаритного ЯМР спектрометра. Рассмотрены схемы регистрации и обработки сигнала ЯМР. Представлена конструкция разработанного измерительного зонда с его техническими характеристиками. Рассмотрена работа малогабаритного ЯМР спектрометра, а также обоснована необходимость измерения двух времен продольной T_1 и поперечной T_2 релаксации исследуемой жидкой среды для исключения ошибки в определении её состояния. На рис. 14 представлен сигнал ЯМР от водопроводной воды при $T = 20.1^\circ\text{C}$, $f_{\text{ЯМР}} = 2154.8$ кГц.

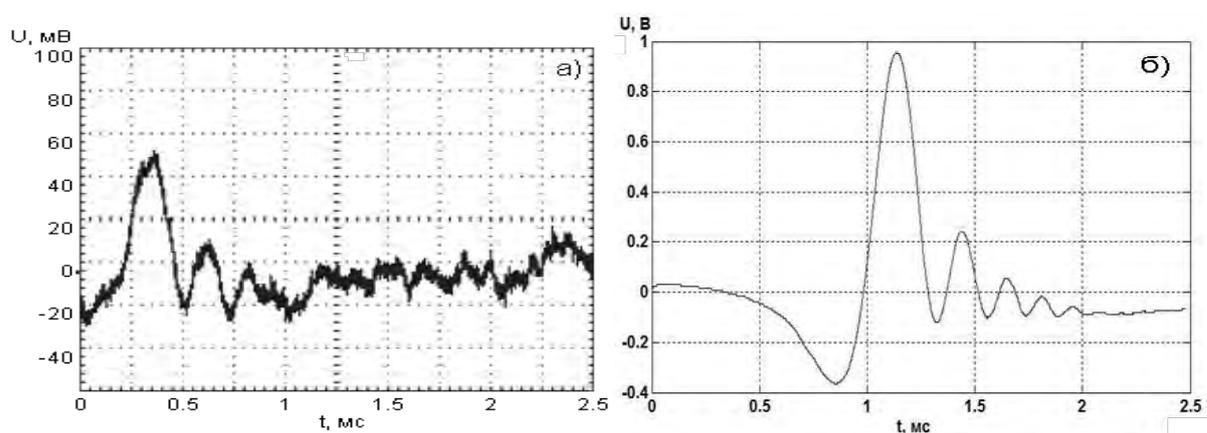


Рис. 14 Регистрируемый сигнал ЯМР: а – без накопления, б – после 100 накоплений.

Так измерения констант релаксации жидкой среды необходимо проводить без внесения изменений в измерительную часть малогабаритного ЯМР спектрометра с учетом формы регистрируемого сигнала ЯМР был разработан новый метод управления движения вектором ядерной намагниченности для измерения T_1 в слабом магнитном поле. Подробно рассмотрен процесс измерения T_1 . Реализация данного метода позволила проводить измерения времени поперечной релаксации T_2 исследуемой жидкой среды по регистрируемому сигналу ЯМР после накопления (рис. 14.б), используя (13) и (14).

Представлены результаты экспериментальных исследований различных сред и их смесей, Определены их константы релаксации для различных температур. Проведено сравнение результатов измерений констант релаксации малогабаритным ЯМР спектрометром с измеренными значениями T_1 и T_2 на ЯМР релаксометре Minispec mq 20. Получено совпадение результатов в пределах погрешности измерения, что подтверждает надежность разработанного мною метода для измерения T_1 .

В конце раздела представлены выводы.

В разделе 6.3 рассмотрен разработанный мною новый метод, позволяющий определять состав и концентрации компонент жидкой смеси по регистрируемому сигналу ЯМР в

слабом магнитном при её исследовании в экспресс – режиме. Обоснована необходимость и актуальность данного метода. Подробно рассмотрены смеси жидких сред, для которых может быть применен предлагаемый мною метод. Отмечено, что смесь должна состоять из жидких сред, которые не вступают между собой в химическую реакцию (например, бензины, керосин и бензин, моторные масла и т.д.), а образуют конгломерат.

В настоящее время нет аналитического выражения для описания формы регистрируемого сигнала ЯМР с помощью модуляционной методики в слабом магнитном поле (рис.14). Поэтому, на основании полученных мною результатов экспериментальных исследований характера движения вектора ядерной намагниченности в жидкой среде было предложено описывать форму данного сигнала, используя уравнения Блоха (18), но введя в них новые коэффициенты, которые учитывают ранее выявленные особенности регистрации сигнала ЯМР в слабых магнитных полях:

1. $\Delta\omega = \gamma H_0 + \gamma H_m \sin(\omega_m t) - \omega$ – расстройка поля от резонанса.
2. $M = \chi (H_0 + H_m \sin(\omega_m t))$ – изменение значения намагниченности

Решение уравнения (18) рассматривается для случая резонанса $\gamma H_0 = \omega$, при следующих граничных условиях $u/t=0 = v/t=0 = 0, M_z/t=0 = \chi H_0$.

Кроме того, экспериментальные исследования показали, что в слабом магнитном поле регистрация сигнала ЯМР от малого объема жидкой среды возможна только в случае настройки H_1 и H_m на максимум отношения сигнал/шум. В этом случае регистрируемый сигнал ЯМР представляет собой сумму сигналов поглощения $v_c(t)$ и дисперсии $u_c(t)$, а его форму $U_{\text{ямр}}(t)$ можно описать следующим выражением:

$$U_{\text{ямр}}(t) = \sqrt{A \cdot v_c^2(t) + B \cdot u_c(t)} \quad (28)$$

где A и B – коэффициенты, определяющие вклады этих сигналов.

Сравнение результатов расчета с экспериментальными данными подтвердили предложенную методику описания формы регистрируемого сигнала ЯМР. В случае смеси жидких сред, сигнал ЯМР будет представлять собой сумму сигналов от двух компонент смеси, причем оба этих сигнала, регистрируются на резонансной частоте протонов. В этом случае сигнал, который регистрируется ЯМР спектрометром от смеси можно представить следующим образом:

$$U_{\text{mix}}(t) = \sqrt{A_{\text{mix}} \cdot v_{\text{mix}}^2(t) + B_{\text{mix}} \cdot u_{\text{mix}}^2(t)} = \\ = \frac{2 \cdot K_1 \cdot N_{1p}}{N_{1p} + N_{2p}} \sqrt{A_1 \cdot v_1^2(t) + B_1 \cdot u_1^2(t)} + \frac{2 \cdot K_2 \cdot N_{2p}}{N_{1p} + N_{2p}} \sqrt{A_2 \cdot v_2^2(t) + B_2 \cdot u_2^2(t)} \quad (29)$$

где N_{1p} и N_{2p} - число протонов в единицу объема для веществ смеси.

$A_{\text{mix}}, B_{\text{mix}}, A_1, B_1, A_2, B_2$ - коэффициенты определяющие вклад в сигнал ЯМР от среды сигналов поглощения и дисперсии.

$K_1 + K_2 \leq 1$ – относительные концентрации веществ смеси.

На рис. 15 представлены формы сигналов ЯМР рассчитанные с использованием (28) и (29) по экспериментальным данным исследований данных сред в экспресс – режиме малогабаритным ЯМР спектрометром.

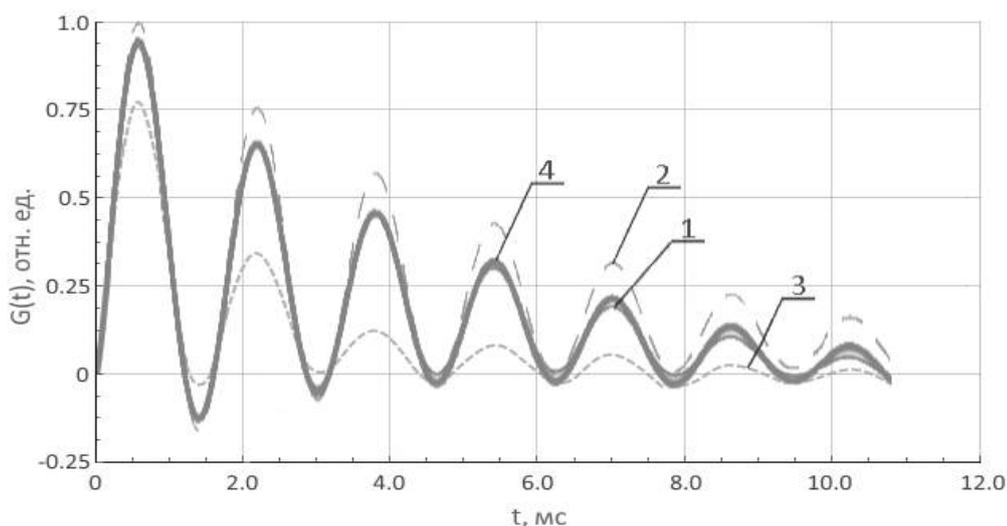


Рис. 15 Формы линий сигналов ЯМР. Экспериментальному сигналу от смеси бензинов АИ-95 и А-76 в пропорции 75% к 25% соответствует график 1. Результату расчета сигналов ЯМР: от чистых бензинов АИ-95 и А-76 — графики 2 и 3, от смеси бензинов АИ-95 и А-76 в пропорции 75% к 25% — график 4.

Сравнение результатов расчетов форм сигналов ЯМР различных смесей с экспериментальными данными подтвердило предложенный метод определения компонент смеси и их концентраций. В конце раздела представлены выводы.

Заключение и выводы.

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 в мире 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.

Основные публикации по теме диссертации:

Статьи в журналах из перечня ВАК:

1. **Давыдов В.В.**, Дудкин В.И., Мязин Н.С., Рудь В.Ю. О возможности исследования конденсированных сред в экспресс-режиме методом ядерного магнитного резонанса. // ПТЭ. 2018. № 1. С. 127 – 135.
2. **Давыдов В.В.**, Величко Е.Н., Мязин Н.С., Рудь В.Ю. Метод исследования магнитной восприимчивости коллоидных растворов в феррофлюидных ячейках // ПТЭ. 2018. № 1. С. 102 – 108.
3. 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.
4. 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.
5. 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.
6. **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.
7. **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.
8. **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.
9. **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.
10. **Давыдов В.В.**, Мязин Н.С. Многофункциональный малогабаритный ядерно – магнитный спектрометр. // Измерительная техника. 2017. № 2. С. 58 – 62.
11. 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.
12. 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.
13. 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.

14. **Давыдов В.В.** Ядерно – магнитный спектрометр для исследования потоков жидких сред. // Измерительная техника. 2016. № 11. С. 46 – 51.
15. **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.
16. **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.
17. **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.
18. **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.
19. **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.
20. **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.
21. **Давыдов В.В.** О некоторых особенностях исследования ядерным магнитным резонансом потоков жидких сред. // Оптика и спектроскопия. 2016. Т. 121. № 1. С. 18 – 25.
22. **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.
23. **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.
24. **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.
25. **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.
26. **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(1). 012108.
27. **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.
28. **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.
29. **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.
30. **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.

31. **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.
32. **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.
33. **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.
34. **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.
35. **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.
36. **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.
37. **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.
38. **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.
39. **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.
40. **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.
41. **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.
42. **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.
43. **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.
44. **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.
45. **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
46. **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.

47. **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.
48. **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.
49. **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.
50. **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.
51. **Давыдов В.В.**, Карсеев А.Ю. Генератор слабых колебаний для регистрации сигнала ядерного магнитного резонанса // Петербургский журнал электроники. 2014. № 1(78). С. 89 - 92.
52. **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.
53. **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.
54. 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.
55. **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.
56. **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.
57. 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.
58. Аюев Б.И., **Давыдов В.В.**, Ерохин П.М. Оптимизационные модели ближайших предельных режимов электрических систем. // Электричество. 2011. № 3. С. 1 – 9.
59. 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.
60. Аюев Б.И., **Давыдов В.В.**, Ерохин П.М. Оптимизационная модель предельных режимов электрических систем. // Электричество. 2010. № 11. С. 2 – 12.
61. Аюев Б.И., **Давыдов В.В.**, Неймин В.Г. Анализ эффективности вычислительных моделей расчета установившихся режимов электрических систем. // Электричество. 2008. № 8. С. 2 – 14.
62. **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.

63. **Давыдов В.В.** Малогабаритный поляризатор для ядерно-магнитных расходомеров и магнитометров. // Известия Высших Учебных заведений. Приборостроение. 2001. Т. 44. № 8. С. 49 - 52.
64. **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.
65. **Давыдов В.В., Ермак С.В.** Квантовый спектроанализатор на радиооптическом резонансе. // ПТЭ. 2001. № 2. С. 92-95.
66. **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.
67. **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.
68. **Давыдов В.В., Семенов В.В.** Линия нутации ядерно – магнитного спектрометра с текущим образцом. // Радиотехника и электроника. 1999. Т. 44. № 12. С. 1528 – 1531.
69. **Давыдов В.В., Семенов В.В.** Нестационарный режим работы нутационных ЯМР расходомеров и магнитометров. // ПТЭ. 1999. № 3. С. 151 – 153.
70. **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. Vol. 30. No. 17. P. 3993 – 3994.
71. **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.

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).