

Д.О. Торяник, канд. фіз.-мат. наук, доц. (ХДУХТ, Харків)

О.Г. Дьяков, канд. техн. наук, доц. (ХДУХТ, Харків)

О.Ф. Аксьонова, канд. техн. наук, доц. (ХДУХТ, Харків)

І.М. Павлюк, асист. (ХДУХТ, Харків)

ВИЗНАЧЕННЯ ЧАСУ СПІН-СПІНОВОЇ РЕЛАКСАЦІЇ ЗА ДАНИМИ ЯМР-ДОСЛІДЖЕННЯ

Проведено вимірювання амплітуди сигналу спінової луни в водних розчинах сахарози різних концентрацій: 5, 10, 15, 30% за кімнатною температурою. Вимірювання проводили за методикою Хана, яка полягає в тому, що на досліджуваний зразок діють двома радіочастотними імпульсами з інтервалом τ і через час 2τ з'являється сигнал луни, який реєструється вимірювальною системою.

У більшості випадків, коли дифузія є невеликою, амплітуда луни визначається за формулою

$$A(\tau) = A_0 \exp\left(-\frac{2}{T_2} \tau\right)$$

і знаходження часу спін-спінової релаксації T_2 не є серйозною проблемою. Якщо дифузією не можна знехтувати, що відбувається у більшості водних розчинів, амплітуда сигналу ЯМР має вигляд

$$A(\tau) = A_0 \exp\left(-\frac{2}{T_2} \tau - \frac{2}{3} \gamma^2 G^2 D \tau^3\right),$$

де γ – гіромагнітне відношення для ядер, що досліджуються; G – градієнт сталого магнітного поля; D – коефіцієнт самодифузії.

У цьому випадку при визначенні T_2 за експериментальними даними виникають певні труднощі пов'язані з чутливістю регресійних методів до помилок експерименту.

Розглянемо модель

$$A(\tau) = 6 \exp\left(-\frac{2}{1,5} \tau - 1800 \tau^3\right).$$

Та розрахуємо за цією формулою амплітуди при зміні τ від 0,01 с до 0,12 с з шагом 0,01 с (табл.).

Проведемо регресійний аналіз отриманих даних в пакеті MathCAD. Для визначення T_2 використовувався вбудований метод нелінійної регресії за допомогою функції `genfit`. Ця процедура дає значення T_2 , яке виявилось рівним 1,498, тобто майже не відрізняється

від теоретичного значення. Змінимо значення амплітуди, що відповідає $\tau=0,04$ с на 0,069 в бік зменшення. Така зміна відповідає помилці експериментального вимірювання амплітуди сигналу. Інші значення в таблиці залишаємо незмінними.

Таблиця

Розрахункові значення амплітуди сигналу спінової луни

τ, c	0,01	0,02	0,03	0,04	0,05	0,06	0,07	0,08	0,09	0,10	0,11	0,12
A	5,910	5,759	5,491	5,069	4,482	3,755	2,948	2,146	1,433	0,868	0,472	0,228

Таж сама процедура MathCAD дає $T_2 = 1,332$. Тобто розбіжність між отриманими результатами складає більше ніж 30%, що не може нас задовольнити.

Знайдемо T_2 іншим методом. За методом найменших квадратів для модельних даних маємо значення $T_2 = 1,5013$, що також не відрізняється від теоретичного значення, а для змінених даних $T_2 = 1,4961$, тобто розбіжність між модельними та зміненими даними складає менше одного відсотка. Точки даних та рівняння регресії представлені на рис.

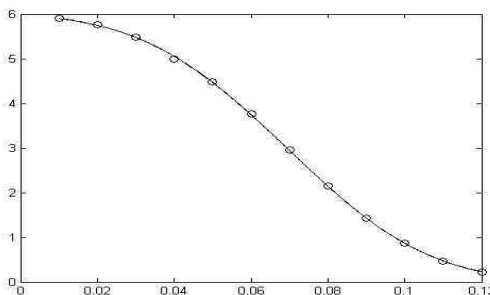


Рис. Рівняння регресії за методом найменших квадратів

Таким чином, встановлена надвелика чутливість вбудованого методу нелінійної регресії програми MathCAD для обробки експериментальних даних в порівнянні з методом найменших квадратів і для коректної обробки даних ЯМР-досліджень водних розчинів потрібно провести додаткові дослідження методів обробки експериментальних даних, які можна легко реалізувати в програмному середовищі MathCAD.