

П. А. Куприянов, К. А. Дмитриев, А. В. Чижик

О НЕКОТОРЫХ УСОВЕРШЕНСТВОВАНИЯХ РЕГИСТРАЦИИ ЯДЕРНОГО МАГНИТНОГО РЕЗОНАНСА В ЗЕМНОМ ПОЛЕ*

Санкт-Петербургский государственный университет,
Российская Федерация, 199034, Санкт-Петербург, Университетская наб., 7–9

Описаны особенности регистрации ядерного магнитного резонанса (ЯМР) в земном поле. Рассмотрены способы увеличения отношения сигнала к шуму в случае необходимости сокращения времени одиночного эксперимента при накоплении сигналов в спектроскопии ЯМР высокого разрешения в слабых полях. Обсуждены преимущества метода предварительной поляризации ядер переменным магнитным полем низкой частоты различной формы. Сравниваются варианты предварительной поляризации переменным магнитным полем гармонической формы и в форме кусочно-степенной функции. Представлены результаты моделирования процесса регистрации протонного спектра жидкости с естественным содержанием ядер ^{13}C при накоплении сигналов ЯМР с компенсацией флуктуаций внешнего магнитного поля, что реализуется с применением дополнительного датчика. Описаны конструктивные особенности датчика лабораторного ЯМР-спектрометра в земном поле. Приведены примеры сигналов и спектров ЯМР в магнитном поле Земли, полученные в лаборатории. Библиогр. 14 назв. Ил. 9.

Ключевые слова: ядерный магнитный резонанс, ЯМР в земном поле.

P. A. Kupriyanov, K. A. Dmitriev, A. V. Chizhik

ON SOME IMPROVEMENTS OF NUCLEAR MAGNETIC RESONANCE IN THE EARTH'S MAGNETIC FIELD REGISTRATION

St. Petersburg State University, 7–9, Universitetskaya nab., St. Petersburg, 199034, Russian Federation

The peculiarities of the registration of nuclear magnetic resonance (NMR) in the Earth's field are discussed. The methods of the increase of signal-to-noise ratio in the case of the necessity to reduce the time of a single experiment during the accumulation of signals in high-resolution NMR spectroscopy in weak fields are considered. The advantages of the method of the pre-polarization of nuclei with alternating magnetic fields of low frequency and various shapes are discussed. The comparison of pre-polarization variants with the alternating magnetic fields of a harmonic form and piecewise power function is carried out. The results of modeling the registration process of the proton spectrum of a liquid with the natural content of the ^{13}C nuclei during the accumulation of NMR signals with the compensation of external magnetic field fluctuations, that is implemented using an additional sensor, are presented. The design features of the sensor of the laboratory NMR spectrometer in the Earth's field are described. Examples of NMR signals and spectra in the Earth's magnetic field, obtained in the laboratory, are shown. Refs 14. Figs 9.

Keywords: nuclear magnetic resonance, NMR in the Earth magnetic field.

Введение. Явление ядерного магнитного резонанса (ЯМР) широко применяется в различных областях науки и техники. Области применения метода ЯМР в земном

* По материалам 12-й Зимней молодёжной школы-конференции «Магнитный резонанс и его приложения. Spinus-2015», 15–21 ноября 2015 г., СПбГУ, Санкт-Петербург, Россия, URL: <http://nmr.phys.spbu.ru/spinus>.

Школа-конференция проведена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 15-32-10480) и ООО «Брукер».

© Санкт-Петербургский государственный университет, 2016

поле: геологическая и археологическая разведка, мониторинг магнитосферы, прецессионные гироскопы, жидкостные расходомеры и многое другое. Но ЯМР имеет существенный недостаток — относительно низкую чувствительность, особенно проявляется в слабых магнитных полях. Однако в последнем десятилетии обнаружены интересные особенности его спектров в очень низких полях (порядка магнитного поля Земли) [1–4], что вызвало повышение интереса к слабопольному ЯМР.

Отсутствие химических сдвигов спектральных линий в слабом поле упрощает спектры ЯМР, тем не менее имеющаяся возможность изучения косвенных гетероядерных взаимодействий в последнее время очень привлекает исследователей [1–5]. Классы жидких органических соединений, включающих фосфор, фтор и другие элементы с магнитными изотопами, имеют очень информативные спектры ЯМР в поле Земли.

В статье рассматриваются некоторые усовершенствования системы регистрации сигнала ЯМР в земном магнитном поле в лабораторных условиях, при этом особое внимание уделяется методу предполяризации ядер переменным магнитным полем низкой частоты и нейтрализации флуктуаций магнитного поля Земли (естественного и искусственного происхождения). В заключение приводится краткое описание лабораторного ЯМР спектрометра в земном поле.

Особенности регистрации ЯМР в земном поле. В ЯМР экспериментах в слабых полях в качестве сенсора используется цилиндрическая катушка (L) с конденсатором (C), составляющие резонансный LC -контур. Амплитуда сигнала ЯМР в таком датчике описывается формулой [6–8]

$$u_{s0} = \left| nQ \frac{d\Phi}{dt} \right| = 4\pi S n \omega_0 M_0 Q \eta \cdot 10^{-2}, \quad (1)$$

где u_{s0} — амплитуда (в мкВ) ЯМР-сигнала после 90° импульса; M_0 — ядерная макроскопическая намагниченность; Φ — магнитный поток через поперечное сечение катушки, связанный с M_0 ; ω_0 — резонансная частота; S и n — площадь поперечного сечения и число витков приёмной катушки соответственно; Q — добротность приёмного контура; η — коэффициент заполнения образцом приёмной катушки ($\eta \leq 1$). Амплитуда шума в радиочастотном контуре может быть найдена по теореме Найквиста:

$$\sqrt{u_N^2} = \sqrt{8kTR\delta\nu}, \quad (2)$$

где $\sqrt{u_N^2}$ — среднеквадратичное значение амплитуды шума; T — температура катушки; k — постоянная Больцмана; R — активное сопротивление катушки; $\delta\nu$ — полоса пропускания приёмника. Выражения (1) и (2) включают несколько зависимых друг от друга параметров, и их комбинация не имеет единственной оптимальной реализации.

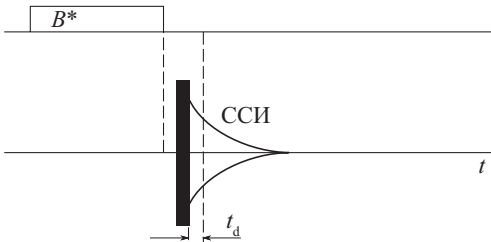


Рис. 1. Схема одного цикла эксперимента ЯМР в земном поле

Для улучшения отношения сигнала к шуму в слабопольном ЯМР используют предварительную поляризацию образца в относительно сильном магнитном поле. Один цикл такого эксперимента выглядит следующим образом (рис. 1): 1) в начале цикла приёмная катушка отключена от входа усилителя, и через неё пропускают постоянный ток для поляризации ядер, после отключения которого выдерживается «мёртвое время» для

затухания переходных процессов, вызванных выключением тока; 2) затем подают возбуждающий 90-градусный импульс, после которого также необходимо выждать некоторое время затухания t_d переходных процессов; 3) после этого катушка подключается к предварительному усилителю для регистрации сигнала свободной индукции (ССИ).

Для создания поляризуемого поля (порядка 100 Гс) через катушку датчика обычно пропускают ток порядка нескольких ампер. Если в эксперименте требуется большое число повторений, то датчик нагревается из-за токов, протекающих через катушку во время поляризации. Нагрев датчика отрицательно сказывается на добротности приёмного контура, что влечет за собой уменьшение амплитуды сигнала ССИ (см. формулу (1)). Кроме того, если измеряется время релаксации (которое зависит от температуры образца), то нагрев датчика накладывает на эксперимент дополнительные ограничения. Таким образом, уменьшение потребляемой энергии в процессе предварительной поляризации образца — одна из первостепенных задач в слабопольных ЯМР экспериментах.

При поиске решения этой проблемы было предложено поляризовать образец более коротким, но высокоамплитудным импульсом [9], чтобы, во-первых, добиться большей намагниченности, чем при обычной поляризации, и тем самым сократить время поляризации, сохраняя одинаковое энергопотребление в обоих случаях, или, во-вторых, при сохранении той же величины намагниченности уменьшить энергопотребление. Оптимальным по энергопотреблению и для накопления сигнала оказалось время поляризации, составляющее $1,25T_1$, где T_1 — время продольной релаксации. Во многих случаях использование переменного тока вместо постоянного бывает более выгодно. Например, проще получить источник необходимого значения тока с помощью трансформатора, подключённого к сети переменного тока, чем использовать электронный источник постоянного тока, который дороже, а питается от той же сети переменного тока. Это привело к идее использовать переменный ток для предварительной поляризации образца [9, 10].

Переходные процессы в датчике сигналов ЯМР при выключении поляризуемого поля. Колебательный контур ЯМР-датчика состоит из катушки индуктивности L с большим количеством витков (1000 и более) и конденсатора C ёмкостью от нескольких десятков до нескольких сотен нанофарад. При конструировании катушки ЯМР-датчика стараются получить входной LC -контур с высокой добротностью. Но стремление к высокой добротности имеет отрицательную сторону: при выключении поляризуемого магнитного поля в LC -контуре возникают переходные процессы.

Постоянная времени затухания колебаний t описывается формулой [11]

$$t = \frac{Q}{\omega_0}.$$

Чтобы амплитуда переходного процесса уменьшилась до уровня шумов необходимо время

$$t_n \simeq (10 \div 15)t.$$

Добротность контура датчиков, работающих в земном поле, обычно не превышает 30. Поэтому t_n составляет несколько десятков миллисекунд. В случае использования переменного тока для создания поляризуемого магнитного поля начальная амплитуда переходного процесса зависит от фазы, в которой выключили ток. Переходной процесс с наименьшей начальной амплитудой получается, если выключить поляризацию в момент, когда ток в катушке равен нулю. Тогда начальная амплитуда переходного процесса определяется величиной остаточного напряжения на конденсаторе C в момент

выключения, зависящего от разницы фаз между током и напряжением на катушке, определяемой по формуле [11]

$$\phi = \arctg \left(\frac{\omega L}{R} - \frac{1}{\omega RC} \right),$$

где ω — частота переменного поля. Отсюда следует, что величина ϕ зависит от сопротивления катушки R и реактивных элементов контура L и C . При подаче поляризирующего поля конденсатор C обычно отключается, но остаётся паразитная ёмкость, которая оказывается довольно большой из-за большого числа витков катушки датчика. На рис. 2 представлены два варианта фазы, при которой отключают переменный ток низкой частоты, и получаемые при этом переходные процессы в датчике. Как показывают расчёты, в случае отключения постоянного тока начальная амплитуда переходного процесса в реальном датчике может на два порядка превышать величину отключаемого напряжения.

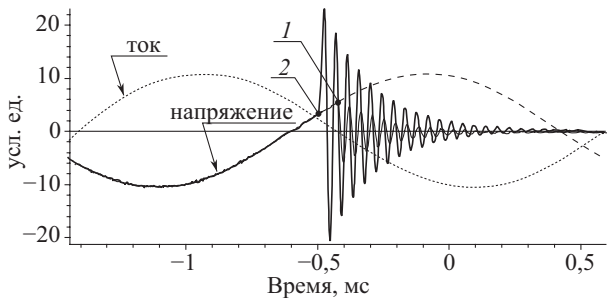


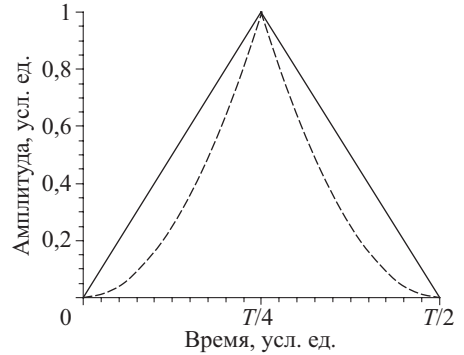
Рис. 2. Экспериментальные данные: переходной процесс в катушке при выключении переменного тока в разных фазах (1 и 2); при выключении в фазе под номером 1 амплитуда переходного процесса минимальна, так как ток в катушке равен нулю

Очевидно, что использование переменного тока вместо постоянного для поляризации образца целесообразнее с точки зрения минимизации переходных процессов в приёмном контуре. Однако при поляризации ядер переменным полем необходимо выполнить условие адиабатичности: суммарная намагниченность образца должна успевать следовать за вектором переменного магнитного поля. Это обстоятельство учитывалось в работе [9], в которой описаны результаты моделирования роста суммарной намагниченности в случае поляризации ядер магнитным полем, создаваемым катушкой с током гармонической формы. Расчёт производился на основе уравнения Блоха для суммарной ядерной намагниченности в «качающейся» системе координат, в которой ось z привязана к вектору суммарного поля.

Расчёт энергопотребления для разных форм переменного тока. Моделирование поведения намагниченности в переменном гармоническом магнитном поле показало рост намагниченности к значению 64% от намагниченности в постоянном поле той же амплитуды. Поскольку при этом выигрыш в энергии, затраченной на поляризацию, составляет 50%, то эффективность применения гармонического поля по сравнению с постоянным составит примерно 15%. По аналогии со случаем гармонической формы переменного магнитного поля здесь будут рассмотрены кусочно-степенная и пилообразная формы, получающиеся из степенной формы при показателе степени $n = 1$.

Рассмотрим переменное магнитное поле в виде степенной функции с показателем n , состоящей из отрезков от 0 до $T/4$, где T — период (рис. 3). Рассчитаем среднее значение (постоянную составляющую) нормированной степенной функции на четверти периода:

Рис. 3. Полупериод переменного поля кусочно-степенной функции тока при $n = 1$ (сплошная линия) и $n = 2$ (пунктирная линия)



$$\bar{F} = A_1 \int_0^{\frac{\tau}{4}} x^n dx = \frac{1}{n+1},$$

и среднее значение нормированной мощности:

$$\bar{P} = A_2 \int_0^{\frac{\tau}{4}} x^{2n} dx = \frac{1}{2n+1},$$

где A_1 и A_2 — нормирующие коэффициенты. Эффективность применения переменного поля охарактеризуем функцией S , которая есть отношение величины получаемой намагниченности образца в переменном поле (она пропорциональна \bar{F}) к мощности, затрачиваемой на создание этого поля (\bar{P}):

$$S = \frac{\bar{F}}{\bar{P}} = \frac{2n+1}{n+1}.$$

При стремлении показателя степени к бесконечности получаем

$$\lim_{n \rightarrow \infty} \frac{2n+1}{n+1} = 2.$$

Таким образом, выигрыш при применении переменного поляризирующего поля имеет предел 2. Заметим, что при увеличении степени n необходимо увеличивать амплитуду функции, чтобы сохранить неизменной постоянную составляющую поляризирующего поля. Очевидно, что стремиться к большому значению показателя степени нецелесообразно, потому что уже при $n = 2$ отношение $S \approx 1,7$, и далее при увеличении n рост функции S замедляется.

Влияние флуктуации магнитного поля Земли. Как уже отмечалось, важнейшим моментом спектроскопии ЯМР в поле Земли является увеличение отношения сигнала к шуму, что необходимо для выявления очень слабых линий спектра (например, линии в протонном спектре от взаимодействия протонов с ядрами ^{13}C при естественном его содержании в веществе). При накоплении сигналов ЯМР важна стабильность выполнения резонансных условий, т. е. соответствия опорной частоты спектрометра частоте резонанса ядер. Пример естественной флуктуации магнитного поля Земли представлен на рис. 4. Эти результаты получены вдали от промышленного и жилого центра на

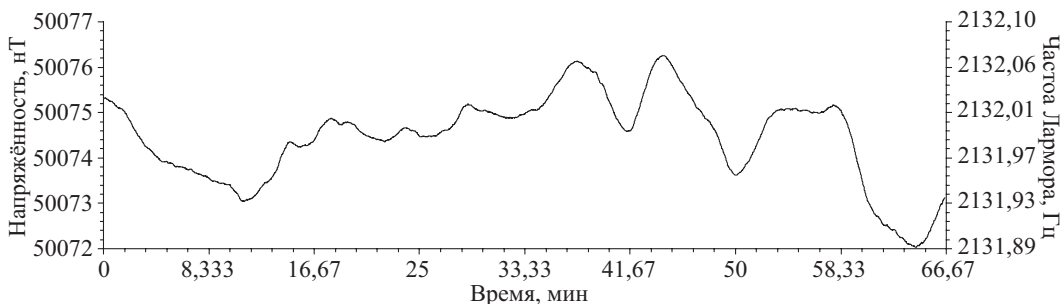


Рис. 4. Пример флуктуаций магнитного поля Земли в течение 1 ч: данные вариометрической станции в Нурмиярви, Норвегия, примерно с 20.00 до 21.00 по всемирному времени 10.07.2015; источник: <http://intermagnet.org/>

вариометрической станции в Нурмиярви (Норвегия) во время относительно слабой солнечной активности. Амплитуда флуктуации достигает 4 нТл, что в переводе на частоту составляет почти 0,2 Гц и значительно превышает естественную ширину спектральных линий ядер водорода (протонов) в жидкостях (до 0,1 Гц). В условиях лабораторного помещения добавляются промышленные помехи и ощущается влияние проезжающего транспорта, особенно электрифицированного (который при разгоне и торможении наводит в контактной сети огромные токи, вызывающие всплески магнитного поля). Флуктуации могут достигать единиц герц, что делает совершенно невозможным качественное накопление сигнала ЯМР без принятия специальных мер.

Для исключения влияния флуктуаций можно использовать способ совмещения спектров от единичных сигналов ССИ (рис. 5), но этот способ применим только для спектров, имеющих хотя бы одну сильную линию, иначе на процесс усреднения оказывает влияние субъективный фактор. Для совмещения спектров реализован следующий алгоритм: в табличных данных каждого из спектров выделяется максимум сильной линии, первый спектр берётся за эталон, далее каждый спектр сдвигают вдоль оси частот на величину разности полученных частот между максимумами первого и текущего спектра до их совпадения, после чего проводят усреднение.

Для улучшения условий накопления спектров необходимо иметь систему слежения за флуктуациями внешнего поля. Для этой цели используют дополнительный датчик [12, 13], в котором находится вещество с одиночной линией в спектре (например, вода). В приборе, описанном в [12], сигнал от дополнительного датчика предложено исполь-

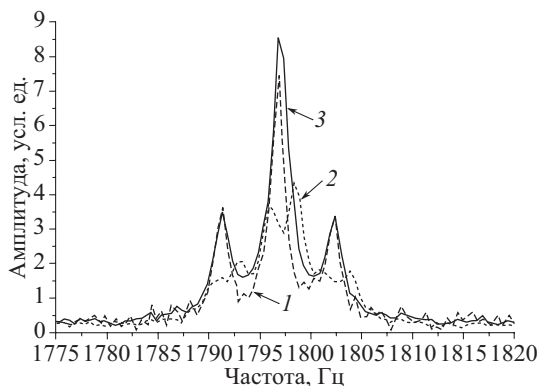


Рис. 5. Полученные в поле Земли спектры ядер ^1H двух образцов — триметилфосфата и воды, одновременно помещенных в датчик:

1 — при однократной регистрации; 2 — формальное сложение 8 спектров при флуктуации частоты ЯМР в пределах 5 Гц; 3 — те же спектры, усреднённые методом совмещения линий; спектры не нормированы

зовать для формирования возбуждающего импульса в основном датчике. В работе [13] сигнал от дополнительного датчика служил опорным сигналом для синхронного детектирования сигнала от основного датчика с исследуемым образцом.

Рассмотрим вариант эксперимента с двумя датчиками, в котором частота сигнала дополнительного датчика используется для генерации как импульсов, так и опорного сигнала. В качестве опорного датчика предполагается использовать тороидальную катушку, полость которой заполнена водой. Такие датчики оправдали себя в плане помехоустойчивости [14]. Кроме того, они не очень критичны к углу поворота их оси по отношению к направлению внешнего магнитного поля. При реализации такого эксперимента можно проводить многократное накопление сигналов и получать спектры высокого разрешения с компенсацией флуктуаций внешнего магнитного поля. Методика проверена нами на модельных сигналах с добавлением значительной шумовой составляющей (50% от амплитуды основного сигнала) и слабого сигнала (1% от амплитуды основного сигнала для моделирования взаимодействия протонов с углеродом ^{13}C естественного содержания) в условиях изменения частоты ЯМР сигнала при вариациях внешнего поля.

Модельные сигналы «генерировались» уравнением

$$x_1(t) = e^{-t} \sin(2\pi f_0 t) + 0,01e^{-t} \sin(2\pi(f_0 + \Delta f)t) + 0,01e^{-t} \sin(2\pi(f_0 - \Delta f)t), \quad (3)$$

где $f_0 = (2100 + \delta f)$ Гц, δf — случайная флуктуация частоты в диапазоне $[-5, 5]$ Гц; $\Delta f = 15$ Гц — величина расщепления линий в спектре ЯМР. Частота выборки сигнала равнялась 8 кГц. К каждому отсчёту сигнала добавлялась шумовая компонента — случайное число в диапазоне $[-0,5, 0,5]$. В качестве сигнала от дополнительного датчика использовалась функция: $x_2(t) = e^{-t} \sin(2\pi f_0 t)$. Для реализации моделирования создана специальная компьютерная программа, написанная на языке Си. Краткое описание алгоритма программы:

- на вход программы поступают два оцифрованных сигнала ЯМР: от датчика с исследуемым образцом и от дополнительного датчика;
- определяется частота сигнала от дополнительного датчика;
- формируется сигнал с частотой, полученной на предыдущем шаге;
- с помощью сформированного сигнала производится квадратурное детектирование сигнала от датчика с образцом;
- алгоритм повторяется нужное количество раз, производится накопление детектированных сигналов;
- производится быстрое преобразование Фурье накопленного сигнала.

Результаты моделирования показывают, что уже при 100-кратном накоплении сигнала слабые линии надёжно детектируются (рис. 6).

Конструктивные особенности лабораторного ЯМР-спектрометра в земном поле. Датчик сигналов ЯМР лабораторного спектрометра представляет собой катушку специальной геометрии (рис. 7). Магнитные потоки, создаваемые основной A и компенсирующей B катушками, равны. Катушки намотаны в противоположных направлениях и соединены последовательно. Из этого следует, что магнитное поле вдали от такой системы будет близко к нулю. Согласно теореме о взаимности антенн дальний сигнал, принимаемый таким датчиком, будет близок к нулю за счёт взаимной компенсации потоков в разнонаправленных обмотках. Расчёт компенсирующих обмоток производился по формуле

$$N_1 S_1 = N_2 S_2,$$

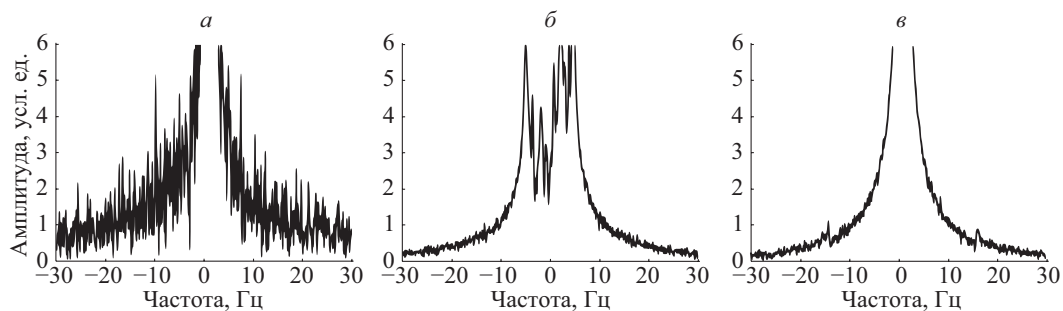


Рис. 6. Моделирование ЯМР сигнала при взаимодействии протонов с ядрами ^{13}C с естественным содержанием (см. формулу (3) и пояснение к ней):

a — без накопления сигнала; *б* — 100-кратное накопление без компенсации флуктуаций частоты; *в* — 100-кратное накопление с компенсацией флуктуаций частоты

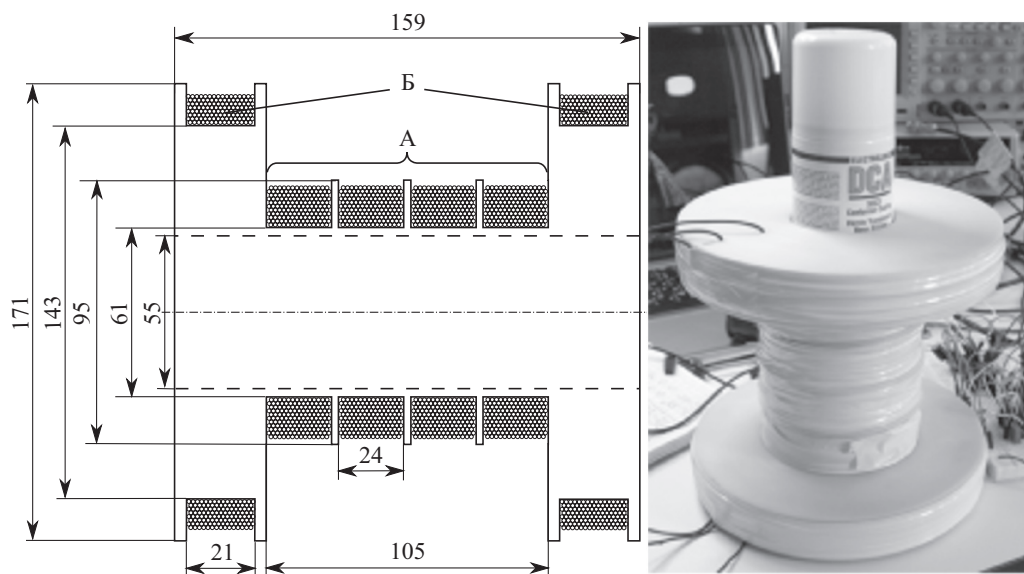


Рис. 7. Чертёж и внешний вид датчика для образцов диаметром 50 мм

где N — количество витков катушки; S — её поперечное сечение; цифры 1 и 2 соответствуют основной и компенсирующей катушкам.

Образец, помещённый в такую систему, в большей мере заполняет катушку A , чем B . Поэтому сигнал от образца, расположенного внутри системы, даст основной вклад в сигнал от датчика.

Для крепления катушек шиммирования (настройка однородности) и возбуждения (создание радиочастотных импульсов) в таком датчике изготовлен каркас. Геометрия катушек выбрана в соответствии с формой используемых образцов (вытянутый цилиндр). Расчёт магнитного поля сводится к задаче о четырёх параллельных проводниках с током, из решения которой вытекает, что для получения в центре однородного поля (для катушки возбуждения) отношение расстояний между проводниками должно равняться $1/\sqrt{3}$, а для получения линейного градиента (для шиммирующей катушки) — 1 (рис. 8). Влияние дальних торцевых частей катушек мало, и их можно не учитывать.

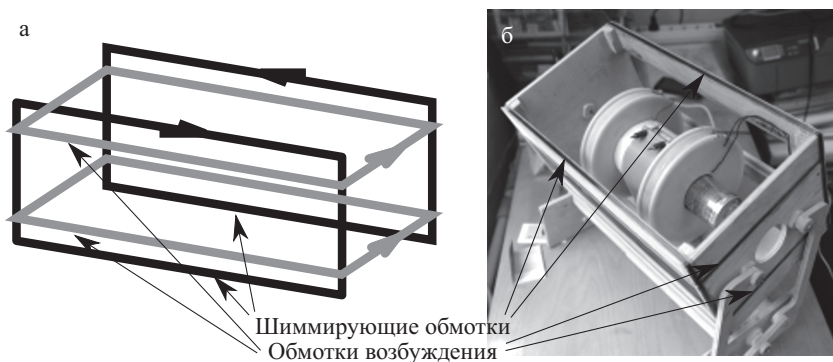


Рис. 8. Схема системы шиммирующей и возбуждающей катушек (а); внешний вид датчика сигналов ЯМР в сборе (б)

Пример сигнала ЯМР в магнитном поле Земли, зарегистрированного в лабораторных условиях, представлен на рис. 9.

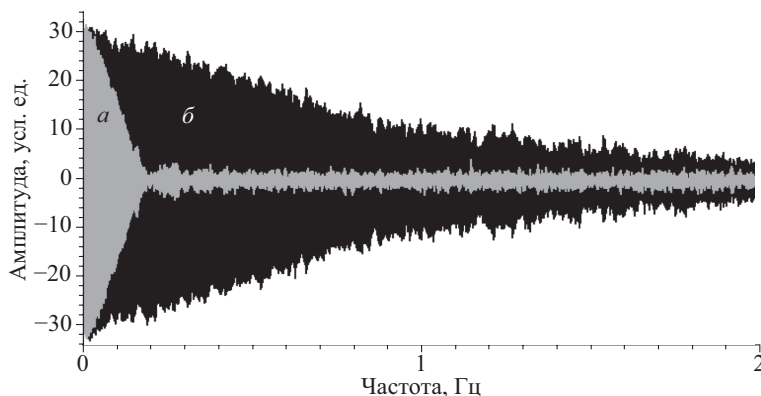


Рис. 9. Пример сигнала ЯМР протонов от образца с водой объёмом 100 мл в лабораторных условиях: а — без шиммирования; б — с компенсацией неоднородности магнитного поля с помощью системы, изображённой на рис. 8

Выводы. Изучены особенности ЯМР экспериментов в земном поле, связанные с накоплением сигналов для улучшения отношения сигнала к шуму, при этом особое внимание уделено энергетическим затратам в процессе предварительной поляризации (которые приводят к нагреву датчика) и флуктуациям внешнего магнитного поля (которые приводят к вариациям резонансной частоты).

Для уменьшения нагрева датчика рассмотрены различные варианты поляризации образца переменным полем низкой частоты. Проведен сравнительный расчёт энергопотребления при различных формах переменного поля. Изучен вопрос об уменьшении переходных процессов в приёмной катушке индуктивности при выключении переменного поляризирующего поля.

Для нейтрализации влияния флуктуаций земного поля рассмотрен вариант системы регистрации ЯМР с двумя датчиками, один из которых играет роль источника опорного сигнала. Приведены результаты моделирования обработки сигналов в такой системе.

Описаны некоторые конструктивные особенности лабораторного релаксометра-спектрометра ЯМР в магнитном поле Земли.

Литература

1. Robinson J. N., Coy A., Dykstra R., Craig D. Two-dimensional NMR spectroscopy in Earth's magnetic field // *J. Magn. Res.* 2006. Vol. 182, N 2, P. 343–347.
2. Appelt S., Häsing F. W., Kühn H., Sieling U. Analysis of molecular structures by homo- and hetero-nuclear J-coupled NMR in ultra-low field // *J. Phys. Chem. Lett.* 2007. Vol. 440, N 4–6. P. 308–312.
3. Appelt S., Glöggl S., Häsing F. W., Sieling U. NMR spectroscopy in the milli-Tesla regime: Measurement of ^1H chemical-shift differences below the line width // *J. Phys. Chem. Lett.* 2010. Vol. 485, N 1–3. P. 217–220.
4. Shim J. H., Lee S., Hwang S., Yu K. Two-dimensional NMR spectroscopy of ^{13}C methanol at less than $5\ \mu\text{T}$ // *J. Magn. Res.* 2014. Vol. 246, N 4. P. 217–220.
5. Morozov A. A., Mel'nikov A. V., Skripov F. I. Applications of the weak-field free nuclear induction technique in high-resolution radio spectroscopy // *Bull. of the Academy of Sciences of the USSR.* 1958. N 22. P. 1127.
6. Чижик В. И. Ядерная магнитная релаксация: учеб. пособие. СПб., 2004. 388 с.
7. Chizhik V. I., Chernyshev Y. S., Donets A. V. et al. *Magnetic resonance and its applications.* Springer-Verlag, 2014. 782 p.
8. Квантовая радиофизика: магнитный резонанс и его приложения / под ред. В. И. Чижика. СПб.: СПбГУ, 2009. 700 с.
9. Chizhik V. I., Kupriyanov P. A., Mozhukhin G. V. NMR in magnetic field of the Earth: Pre-polarization of nuclei with alternating magnetic field // *App. Magn. Res.* 2014. Vol. 45, N 7. P. 641–651.
10. Chizhik V. I., Kupriyanov P. A., Mozhukhin G. V. On question of possibilities of NMR in weak magnetic field for detection of illicit liquids // *NATO-SPS.* 2015. Series C. P. 151–164.
11. Кугушев А. М., Голубева Н. С. Основы радиоэлектроники. М., 1969. 880 с.
12. Чернышев Ю. С. Устройство для проведения ядерного магнитного каротажа по способу спинового эха. Авт. св-во № 166419. 1964.
13. Mohorič A., Planinšič G., Kos M., Duh A. Magnetic resonance imaging system based on Earth's magnetic field // *Instr. Sci. Tech.* 2004. Vol. 32, N 6. P. 655–667.
14. Бородин П. М., Мельников А. В., Морозов А. А., Чернышев Ю. С. Ядерный магнитный резонанс в земном поле. Л.: ЛГУ, 1967.

References

1. Robinson J. N., Coy A., Dykstra R., Craig D. Two-dimensional NMR spectroscopy in Earth's magnetic field. *J. Magn. Res.*, 2006, vol. 182, no 2, pp. 343–347.
2. Appelt S., Häsing F. W., Kühn H., Sieling U. Analysis of molecular structures by homo- and hetero-nuclear J-coupled NMR in ultra-low field. *J. Phys. Chem. Lett.*, 2007, vol. 440, no 4–6, pp. 308–312.
3. Appelt S., Glöggl S., Häsing F. W., Sieling U. NMR spectroscopy in the milli-Tesla regime: Measurement of ^1H chemical-shift differences below the line width. *J. Phys. Chem. Lett.*, 2010, vol. 485, no 1–3, pp. 217–220.
4. Shim J. H., Lee S., Hwang S., Yu K. Two-dimensional NMR spectroscopy of ^{13}C methanol at less than $5\ \mu\text{T}$. *J. Magn. Res.*, 2014, vol. 246, no 4, pp. 217–220.
5. Morozov A. A., Mel'nikov A. V., Skripov F. I. Applications of the weak-field free nuclear induction technique in high-resolution radio spectroscopy. *Bull. of the Academy of Sciences of the USSR*, 1958, no 22, pp. 1127.
6. Chizhik V. I. *Iadernaia magnitnaia relaksatsiia [Nuclear magnetic relaxation. Textbook]*. St. Petersburg, 2004. 388 p. (In Russian)
7. Chizhik V. I., Chernyshev Y. S., Donets A. V. et al. *Magnetic resonance and its applications.* Springer-Verlag, 2014. 782 p.
8. *Kvantovaya radiofizika [Quantum radiophysics]*. St. Petersburg, 2009. 700 p. (In Russian)
9. Chizhik V. I., Kupriyanov P. A., Mozhukhin G. V. NMR in magnetic field of the Earth: Pre-polarization of nuclei with alternating magnetic field. *App. Magn. Res.*, 2014, vol. 45, no 7, pp. 641–651.
10. Chizhik V. I., Kupriyanov P. A., Mozhukhin G. V. On question of possibilities of NMR in weak magnetic field for detection of illicit liquids. *NATO-SPS.* 2015. Series C, pp. 151–164.
11. Kugushev A. M., Golubeva N. S. *Osnovy radioelektroniki [Fundamentals of radio electronics]*. Moscow, 1969. 880 p. (In Russian)

12. Chernyshev Iu. S. *Ustroistvo dlia provedeniia iadernogo magnitnogo karotazha po sposobu spinovogo ekha* [The device for carrying out nuclear magnetic logging on a way of a spin echo]. Author's certificate no 166419. 1964. (In Russian)

13. Mohorič A., Planinšič G., Kos M., Duh A. Magnetic resonance imaging system based on Earth's magnetic field. *Instr. Sci. Tech.*, 2004, vol. 32, no 6, pp. 655–667.

14. Borodin P. M., Mel'nikov A. V., Morozov A. A., Chernyshev Iu. S. *Iadernyi magnitnyi rezonans v zemnom pole* [Nuclear magnetic resonance in the Earth field]. Leningrad, LGU Publ., 1967. (In Russian)

Статья поступила в редакцию 30 ноября 2015 г.

Контактная информация

Куприянов Павел Алексеевич — аспирант; e-mail: p.kupriyanov@spbu.ru

Дмитриев Кирилл Алексеевич — аспирант; e-mail: dmitriev.kirill@gmail.com

Чижик Анна Владимировна — ассистент; e-mail: afrancuzova@mail.ru

Kupriyanov Pavel Alekseevich — post-graduate student; e-mail: p.kupriyanov@spbu.ru

Dmitriev Kirill Alekseevich — post-graduate student; e-mail: dmitriev.kirill@gmail.com

Chizhik Anna Vladimirovna — Assistant Professor; e-mail: afrancuzova@mail.ru