

저자장에서 자기유도법에 의한 핵자기공명 측정

유권상 · 김창석

한국표준과학연구원

대덕연구단지, P. O. Box 3

(1994년 8월 1일 받음, 1994년 9월 15일 최정수정본 받음)

일반적으로 양성자의 핵자기 공명주파수를 정밀하게 측정하는데 사용되는 자기유도법은 저자장에서 매우 균일한 자장공간이 필요하다. 이를 위해 4전류 솔레노이드와 Rabi법 핵자기 공명 마그네토미터에 의하여 솔레노이드 중심 축상 ± 20 nm에서 6 ppm으로 자장균일도를 향상시킨 후, 1.0 mT의 저자장에서 자기유도법으로 공명신호를 관측하였다. 그리고 4전류법과 단전류법에 의해 형성된 3 ppm/cm와 40 ppm/cm의 자장기울기에서 측정한 공명 흡수신호를 이론치와 비교하였다.

I. 서 론

기본물리상수중의 하나인 양성자 자기회전비율($\gamma_p' = \omega_p' / B$)을 정밀하게 측정하기 위해서는, 솔레노이드의 Dimension과 전류에 의하여 자장 B 를 결정하고, 이 자장 속에 놓여있는 25 °C, 구형 H₂O 시료에서 양성자 핵자기 공명주파수 ω_p' 을 측정하여야 하는데[1], 솔레노이드의 자장균일도가 γ_p' 정밀측정에 중요한 역할을 한다. 핵자기 공명주파수 측정방법에는 첫째, RF 코일과 탐지코일을 솔레노이드 자장방향과 각각 수직이 되게한 후, RF 자장의 주파수가 솔레노이드 자장 주위로 세차운동하는 양성자 핵자기모우먼트의 Larmor 주파수와 같을때 공명현상이 일어나는데, 이때 핵자기모우먼트의 Larmor 주파수와 같을때 공명현상이 일어나는데, 이때 핵자기모우먼트의 세차운동에 의해 탐지코일에 유기되는 전압을 측정하는 자기유도법[2, 3], 둘째, 한 개의 코일만을 사용하여 코일속에 있는 H₂O 시료에 RF 자장을 가하여 공명이 일어날 때 코일로부터 흡수되는 에너지를 측정하는 Bridge법[4, 5], 셋째, H₂O 시료를 정자장으로 분극시키고 그 자장의 수직방향으로 RF 펄스를 가한후 정자장 주위로 회전하는 핵자기모우먼트의 주파수를 측정하는 자유세차법[6] 등이 있다.

자기유도법 및 Bridge법으로 공명신호를 측정하는 경우, 1 mT 저자장 속에 놓여있는 직경 약 60 mm의 구형 H₂O 시료에서는 공명신호가 수백 nV 정도로 작기 때문에 넓은 주파수영역에서 Sweep하면 공명신호를 얻기가 어려워진다. 그러므로 이러한 저자장에서는 이들 방법보다 수백배 이상의 큰 신호를 갖고, 보다 넓은 영역의 주파수 Sweep에서도 신호관측이 용이한 Rabi법 핵자기공명 마그네토미터로 정확한 자장값을 측정하고[7-11], 보조 전류 크기를 조정하여 솔레노이드의 자장균일도를 향상

시킨 후 자기유도법이나 Bridge법으로 좁은 주파수 영역에서 Sweep하면 보다 쉽게 공명신호를 관측할 수 있다.

본 연구에서는 4전류 솔레노이드에 1.0 mT의 자장을 발생시킨 후, Rabi법 핵자기공명 마그네토미터로 자장을 측정하고 솔레노이드 중심 축상 ± 20 mm 내에서의 자장균일도를 6 ppm으로 향상시킨 후 자기유도법에 의하여 직경 60 mm인 구형 H₂O 시료의 공명신호를 측정할 실험에 대하여 논의한다. 그리고 4 전류법과 단전류법에 의해 형성된 3 ppm/cm와 40 ppm/cm의 솔레노이드 자장기울기에서 측정한 공명 흡수신호의 반치폭에 대하여 논의하고, 이를 이론치와 비교분석한다.

II. NMR의 이론적 배경

회전좌표계에서 핵자기모우먼트의 완화과정을 포함하는 Block 방정식은 다음과 같이 주어진다[12].

$$\left[\frac{d\vec{M}}{dt} \right]_{\text{rot}} = \gamma_p \vec{M} \times \vec{B}_{\text{eff}} + \left[\frac{d\vec{M}}{dt} \right]_{\text{rot}}^{\text{relax}} \quad (1)$$

여기서 \vec{M} 과 γ_p 는 양성자 스핀계의 자화 및 자기회전비율이고, \vec{B}_{eff} 은 실효자장(Effective Field)으로 정자장(\vec{B}_0), RF 자장(\vec{B}_1) 및 가상자장(Fictitious Field)의 합, 즉, $\vec{B}_{\text{eff}} = \vec{B}_0 + \vec{B}_1 + \vec{\omega} / \gamma_p$ 이며, 해는 다음과 같이 주어진다.

$$M_x = \frac{-\gamma_p B_1 (\omega - \omega_p) T_2^2 M_0}{1 + T_2^2 (\omega - \omega_p)^2 + \gamma_p^2 B_1^2 T_2^2} \quad (2-a)$$

$$M_y = \frac{\gamma_p B_1 T_2 M_0}{1 + T_2^2 (\omega - \omega_p)^2 + \gamma_p^2 B_1^2 T_2^2} \quad (2-b)$$

여기서 ω_p 는 공명중심주파수, T_1, T_2 는 양성자 스핀계의 종적 및 횡적 완화시간이고, M_0 는 열적 평형상태가 이루어졌을 때 스핀계의 자화로 다음과 같이 주어진다.

$$M_0 = \frac{N_0 \mu^2 (I + 1)}{3 k_B T I} B_0 \quad (3)$$

여기서 N_0 는 단위체적당 양성자의 갯수, μ 는 핵자기 모멘트, I 는 양성자의 스핀, k_B 는 Boltzmann 상수, T 는 스핀계의 절대온도이다. 그림 1에 나타낸 것과 같이,

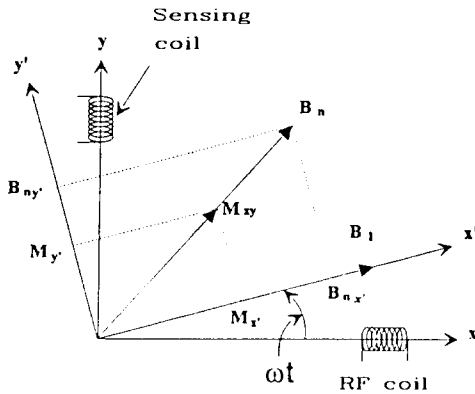


Fig. 1. A diagram of the nuclear magnetic field B_n in the transverse $x'y'$ plane.

양성자 스핀계가 공명조건을 만족할 때 자화에 의하여 자장 $B_n = \mu_0 M_{xy}$ 가 유기되고, 이 자장에 의하여 단면적이 A 인 탐지코일에 다음과 같은 자속 ϕ 가 유기된다.

$$\phi = A\eta [B_{nx'} \cos(\omega t - \theta) + B_{ny'} \cos(\omega t + \pi/2 \cdot \theta)] \quad (4)$$

여기서 η 는 Filling Factor로 탐지코일에 시료가 얼마나 차있는가를 가늠하는 인자로써 $0 \leq \eta \leq 1$ 이고, θ 는 RF 코일과 탐지코일의 사이각이며, $B_{nx'}$ 과 $B_{ny'}$ 는 회전 좌표계에서 B_n 을 x' 및 y' 축상에 내린 정사영의 크기이다. 자기유도법의 경우 $\theta = \pi/2$ 이므로 식 (4)는 다음과 같이 정리된다.

$$\phi = A\eta [B_{nx'} \cos(\omega t - \theta) + B_{ny'} \cos \omega t] \quad (5)$$

자속 ϕ 에 의해 단위 권선당 유도되는 전압 V_r 은 다음과 같다.

$$\begin{aligned} V_r &= - d\phi / dt \\ &= A\eta \mu_0 \omega [M_x \sin(\omega t + \pi/2) - M_y \sin \omega t] \quad (6) \\ &= V_d \sin(\omega t + \pi/2) + V_a \sin \omega t \end{aligned}$$

따라서 전압 V_r 은 주파수가 ω 로 같고, 위상차가 90° 인 진동하는 두 성분, 즉 분산신호(V_d)와 흡수신호(V_a),

$$V_d = A\eta \mu_0 \omega M_x \quad (7-a)$$

$$V_a = A\eta \mu_0 \omega M_y \quad (7-b)$$

의 합으로 나타낼 수 있는데, 이 두 신호는 Lock-in 증폭기로 선별하여 관측할 수 있다. 식 (7-b)에 식 (2-b)와 (3)을 대입하고 정리하면 다음과 같다.

$$V_a = A\eta \mu_0 \omega \frac{\gamma_p B_1 T_2 N_0 \mu^2 (I + 1) B_0}{3 k_B T I (1 + T_2^2 (\omega - \omega_p)^2 + \gamma_p^2 B_1^2 T_1 T_2)} \quad (8)$$

공명이 일어날 때, 즉 $\omega = \omega_p$ 일때 위식은

$$V_a = A\eta \mu_0 \omega_p \frac{\gamma_p B_1 T_2 N_0 \mu^2 (I + 1) B_0}{3 k_B T I (1 + \gamma_p^2 B_1^2 T_1 T_2)} \quad (9)$$

으로 주어지고, $\gamma_p^2 B_1^2 T_1 T_2 = 1$ 일때 V_a 는 최대값을 갖는다.

$$V_{a \max} = \frac{A\eta \mu_0 \gamma_p}{6 k_B T I} N_0 \mu^2 (I + 1) B_0 (T_2 / T_1)^{1/2} \quad (10)$$

식 (10)에서 공명신호는 정자장의 크기의 제곱에 비례하므로 저자장에서 공명신호를 관측하기가 쉽지 않다. 따라서 자기유도법보다 신호가 수 백배 큰 Rabi법 핵자기 공명으로 자장을 측정 한 후, 자기유도법으로 좁은 주파수 영역을 Sweep하여 공명신호를 관측하는 것이 편리하다.

III. 측정시스템 구성

자기유도법에 의한 공명신호 측정용 시스템의 개략도가 그림 2에 주어져 있다. 대형 3축 헬름홀츠코일에 의하여 생성된 Zero-Field 공간에 4전류 솔레노이드를 안치한 후 [13], 솔레노이드 중심에 자장방향과 수직이 되게 RF 코일을 두고, 두 자장방향과 각각 수직이 되게 탐지코일을 두었다. 솔레노이드는 반경 311 mm, 길이 1470 mm, 권선수 1172인데, 1.018 A의 주전류에 양단 286 권선에 각각 54.30 mA, 48.45 mA, 중심 200 권선에 -3.89 mA의 보조전

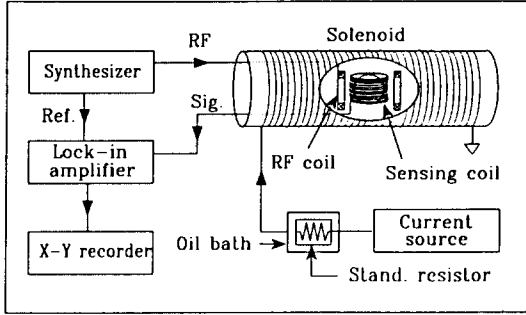


Fig. 2. Schematic diagram of NMR signal detection system.

류가 인가되게 하였다[14]. RF 코일은 직경 100 mm, 두께 10 mm인 헬름홀쯔형 Bobbin에 직경 0.4 mm의 에나멜선을 각각 30 회씩 감아 제작하였고, 탐지코일은 직경 70 mm, 길이 70 mm인 솔레노이드형 Bobbin에 직경 2 mm의 에나멜선을 380회 감아 제작하였다. Video Bridge(Electro Scientific Industries 2150)로 주파수에 따른 탐지코일의 Q 을 측정하였는데, 40 kHz 근처에서 최대값 약 45를 갖으므로 1 mT 영역의 자장측정용으로 적당함을 알 수 있었다. 파형합성기(HP 3325A)로 RF 자장의 주파수를 Sweep하면서 탐지코일에 유도되어 Lock-in 증폭기(EG & G PAR 5210)에 의해 증폭된 공명신호를 X-Y 레코더(HP 7045B)로 관측하였다.

IV. 실험결과 및 고찰

1. 양성자 핵자기 공명신호 관측

대형 3축 헬름홀쯔 코일에 의하여 외부자장이 상쇄된 Zero-Field 공간에 솔레노이드를 설치하여 솔레노이드 내부에 약 1 mT의 자장을 발생시킨후 Rabi법 핵자기공명을 이용한 마그네토미터로 자장을 측정하고, 또 자장기울기를 3 ppm/cm로 향상시킨후[14], 자장 1.0 mT에 해당하는 공명주파수 42.588 Hz를 중심으로 $\pm 0.02\%$ 정도의 주파수를 0.1 Hz 씩 Sweep 시켰다. 이로부터 60 mm인 구형의 H₂O 시료에서 공명신호를 측정하여 그 결과를 그림 3(a)에 나타내었는데, 신호의 반치폭은 약 2.2 Hz이었다. 이때 탐지코일의 공명주파수를 양성자의 핵자기 공명주파수에 Tuning 시켰다. Lock-in 증폭기의 감도는 300 μ V이었고, 시정수는 1 s이었다.

보조전류의 크기를 조정하여 4 전류법에 의해 생성한 3 ppm/cm의 자장기울기와 단전류법에 의해 생성된 40 ppm/cm의 자장기울기에서 측정된 공명신호를 그림 3

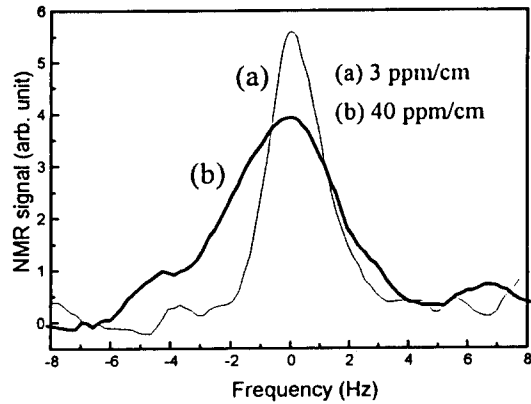


Fig. 3. NMR signals measured in the field gradients (a) 3 and (b) 40 ppm/cm.

(a), (b)에 나타내었는데, 이 신호의 반치폭은 각각 2.2 Hz 및 4.1 Hz, 공명중심주파수는 각각 42.588 및 42.571 Hz로 관측되어 자장기울기가 커짐에 따라 반치폭이 증가함을 알 수 있었다.

2. 공명신호에 미치는 자장기울기의 영향

정자장이 가해진 시료계에 자장방향과 수직인 방향으로 공명조건을 만족하는 RF 자장이 가해질때, 자화 M의 운동에 의해 탐지코일에 유도되는 흡수신호는 식(2-b)와 같이 주어진다. 그리고, 그림 4와 같이 시료단면을 대칭면

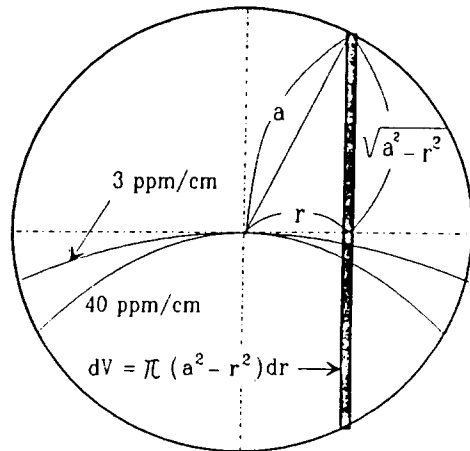


Fig. 4. Cross section of water sample for calculating the bandwidth of NMR signals in the field gradients 3 and 40 ppm/cm.

으로하여 자장기울기를 0, 3, 및 40 ppm/cm인 경우에 시료의 체적 Weighting Factor를 고려하여 식 (2-b)를 다음과 같이 쓸 수 있다[15].

$$M_y = \frac{1}{V} \int \frac{\gamma_p B_1 T_2 M_0}{1 + T_2 \{ \omega - (\omega_p - \Delta\omega) \}^2 + \gamma_p^2 B_1^2 T_1 T_2} dV \quad (11)$$

여기서 ω_p 는 시편 중심에서의 공명주파수, $\Delta\omega$ 는 시편의 중심과 체적소 중심에서의 공명주파수 차, V 는 시료전체의 체적이다. 그림 4에서 빗금친 부분의 체적 dV 는 $\pi(a^2 - r^2)dr$ 로 주어지므로 식 (11)은

$$M_y = \frac{1}{V} \int_a^a \frac{\gamma_p B_1 T_2 M_0 \pi(a^2 - r^2)}{1 + T_2 \{ \omega - (\omega_p - \Delta\omega) \}^2 + \gamma_p^2 B_1^2 T_1 T_2} dr \quad (12)$$

이다. 여기서 a 는 물시편의 반경이다. 공명흡수신호는 RF 자장이 $1/\gamma_p \sqrt{T_1 T_2}$ 일때 최대값을 갖게되고[12], 일반적으로 액체인 경우 $T_1 \approx T_2$ 이므로 식 (12)는 다음과 같이 정리된다.

$$M_y = \frac{M_0}{V} \int_0^a \frac{2\pi(a^2 - r^2)}{2 + T_2 \{ \omega - (\omega_p - \Delta\omega) \}^2} dr \quad (13)$$

자장이 균일할때(자장기울기 0 ppm/cm) 공명중심주파수를 42.576 Hz, $T_2 = 2.3$ s로 두고 식 (13)를 계산한 결과를 그림 5에 나타내었다. 신호의 반치폭은 0, 3, 40 ppm/cm에서 각각 0.2, 0.8, 3.9 Hz로 계산되어 40

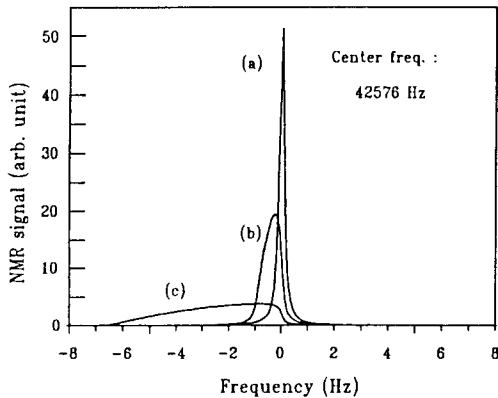


Fig. 5. NMR absorption signals calculated in the field gradients (a) 0, (b) 3, and (c) 40 ppm/cm

ppm/cm의 자장기울기에서는 측정치와 잘 일치하였으나, 3 ppm/cm의 자장기울기에서는 다소 큰 차이를 보였는데, 이는 솔레노이드의 Off-axis에서의 자장기울기가 3 ppm/cm의 자장기울기에 미치는 영향이 더 크기 때문으로 사료되며, 자장기울기가 클수록 신호반치폭이 커짐을 알 수 있다.

V. 결 론

자기유도법에 의한 핵자기공명 측정시스템을 구성하여 1.0 mT의 저자장에서 공명신호를 관측하였는데, 자장기울기가 3 ppm/cm일때 공명중심주파수는 42.588 Hz이고 반치폭은 2.2 Hz였다. 자장기울기가 3 및 40 ppm/cm에서 관측한 공명신호의 반치폭과 체적 Weighting Factor를 고려하여 계산한 반치폭을 비교한 결과, 40 ppm/cm의 기울기에서는 잘 일치하였으나 3 ppm/cm의 자장기울기에서는 다소 큰 차이를 보였는데, 이는 솔레노이드 Off-axis에서의 자장기울기에 기인하는 것으로 사료된다.

참고문헌

- [1] B. W. Petley, The Fundamental Physical Constants and Frontier of Measurement, Adam Hilger Ltd., Bristol, 1985, P. 119.
- [2] F. Block, W. W. Hansen, and M. Packard, Phys. Rev. **69**, 127(1946).
- [3] P. T. Olsen, and R. L. Driscoll, Atomic Mass, and Fund. Const. **4**, 471(1972).
- [4] E. M. Purcell, H. C. Torrey, and R. V. Pound, Phys. Rev. **69**, 37(1946).
- [5] H. Nakamura, N. Kasai, and H. Sasaki, IEEE Trans. Instrum. Meas., **IM-36**(2), 196(1987).
- [6] K. Weyand, IEEE Trans. Instrum. Meas., **IM-34**(2), 167(1985).
- [7] N. F. Ramsey, Molecular Beams, Oxford press, London, pp. 2-10(1965).
- [8] J. M. Pendlebury, K. Smith, P. Unsworth, G. L. Green, and W. Mampe, Rev. Sci. Instrum. **50**(5), 535(1979).
- [9] C. Sherman, Rev. Sci. Instrum. **30**(7), 568 (1959).
- [10] 유권상, 김철기, 우병철, 임애란, 김창석, 한진우, 새물리, **32**(4), 547(1992).

- [11] C. G. Kim, K. S. Ryu, B. C. Woo, and C. S. Kim, Digest of INTERMAG '93, Stockholm, Sweden, 1993.
- [12] M. L. Martin, G. J. Martin, and J. J. Delpuech, Practical NMR spectroscopy, Heyden, London, pp. **411-416**(1980).
- [13] 우병철, 박포규, 김철기, 유권상, 김창석, 한국자기학회지, **2**(2), 156(1992).
- [14] 김철기, 유권상, 우병철, 김창석, 한국자기학회지, **2**(3), 268(1992).
- [15] 유권상, 김철기, 우병철, 김창석, 한국자기학회 춘계 연구발표회 digests(1993), pp. 32-33.

NMR Measurement by Induction Method in a Low Magnetic Field

K. S. Ryu and C. S. Kim

Korea Research Institute of Standards and Science, Taejon 305-606

(Received 1 August 1994, in final form 15 September 1994)

The NMR signal by induction method was observed in a solenoid field of 1.0 mT. The center frequency and the half width at the half maximum of NMR signal were 42.588 Hz and 2.2 Hz in a field gradient of 3 ppm/cm. The NMR signals in different field gradients were compared with the theoretical values by considering the weighting factor of sample.