EESTI NSV TEADUSTE AKADEEMIA TOIMETISED. XVI KÖIDE
FÜÜSIKA * MATEMAATIKA. 1967, NR. 1

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК ЭСТОНСКОЙ ССР. ТОМ XVI
ФИЗИКА * МАТЕМАТИКА. 1967, № 1

https://doi.org/10.3176/phys.math.1967.1.08

А. СЮГИС, Э. ЛИППМАА

СПЕКТРОМЕТР ЯМР ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ ДВОЙНОГО РЕЗОНАНСА ПРОТОНОВ СО СПИНОВОЙ СТАБИЛИЗАЦИЕЙ

Обсуждаются вопросы стабилизации и развертки спектрометров ядерного магнитного двойного резонанса (ЯМДР) высокой разрешающей способности. Описан универсальный спектрометр на частоте 40 *Мгц*, стабилизированный фазово-синхронизированным спиновым генератором, и с линейной частотной разверткой. Схема спектрометра обладает гибкостью, позволяющей проводить все виды опытов по ЯМДР в широком диапазоне амплитуды возмущающего ВЧ поля, и достаточной стабильностью для полного использования разрешения магнитов ($< 1 \cdot 10^{-8}$).

Применение двойного резонанса для исследования спектров ЯМР находит все более широкое распространение [1, 2]. При разработке спектрометров для исследования ЯМДР необходимо решать две основные физико-технические задачи, а именно — задачу стабилизации отношения ω/H_0 и задачу обеспечения различных разверток ВЧ полей H_1 и H_2.

Почти все опыты по ЯМДР требуют значительно более высокой стабильности спектрометра (до 0,05 *гц* за время снятия спектра), чем в случае монорезонанса. Если при монорезонансе недостаточное быстродействие стабилизатора успешно компенсируется увеличением постоянной времени регистрирующего устройства [3], то при двойном резонансе это едва ли осуществимо и не только чрезмерно увеличивает время снятия спектра, встречая ограничения со стороны термического дрейфа магнита, но может привести даже к исчезновению исследуемого эффекта вследствие влияния быстрых помех. Влияние магнитных помех на спектр из-за медленной работы стабилизатора трудно устранимо еще потому, что при двойном резонансе даже малые (меньше ширины линии) и очень кратковременные отклонения частоты возмущающего поля H_2 от резонансного могут привести к большим изменениям формы и интенсивностей измеряемых линий.

Устройств, использующих НЧ модуляцию магнитного поля в образце с последующим фазовым детектированием для слежения за отношением ω/H_0, описано очень много. Они используют отдельную головку ЯМР и работают по схеме автодина или с внешним ВЧ генератором, а в качестве обратной связи имеют подстройку магнитного поля [4–8, 11], частоты [9, 11] или ту и другую одновременно [10, 11]. Достигнута долговременная стабильность $10^{-5} \div 10^{-7}$. Известно также применение ЯМР «мазера» для регулировки магнитного поля [12]. Сверхрегенеративный стабилизатор [13] при хорошем быстродействии и стабильности непригоден из-за большого дополнительного шума, генерируемого сверхрегенератором [14]. Оптимизм Блюма и Уильямса [15] в отношении стабилизатора этого типа мало обоснован. В стабилизаторе Бейкера и Бэрда [16] высокий коэффициент стабилизации достигается за счет уменьшения быстродействия [14]. В то же время дрейф моста, флуктуации усиления и уровня ВЧ уменьшают долговременную стабильность, так как амплитудная модуляция ВЧ без дополнительных мероприятий [17] не устраняет упомянутые ложные сигналы [14].

Спиновые стабилизаторы, использующие общий со спектрометром образец, имеют очень хорошую стабильность, но медленны и требуют применения дополнительной модуляции поля [18–22] или использования ядер другого элемента [23, 24].

Другая возможность осуществления спиновой стабилизации заключается в применении спиновых генераторов. Спиновые генераторы с высокочастотной обратной связью [25, 26] недостаточно стабильны из-за дрейфа нуля датчика и т. п. Это устранено в спиновых генераторах на боковой полосе [14, 17, 27–30]. Система со спиновым генератором на общем образце [27] обладает стабильностью и быстродействием, однако имеет ограниченное применение при двойном резонансе, хотя использование различных ядер может оказаться перспективным [23]. Мы отказались от схемы стабилизатора, которая на быстрые помехи реагирует изменением частоты модуляции, имея медленную подрегулировку по высокой частоте [28, 29], и применили фазовую синхронизацию частоты модуляции с быстродействующим управлением генератора ВЧ [2, 31, 32].

Развертка поля, успешно используемая при монорезонансе [28], при двойном резонансе имеет весьма ограниченное применение. Единственным универсальным решением является использование частотной развертки. В описываемом спектрометре предусмотрена развертка частоты ω_1 поля H_1, частоты ω_2 поля H_2, а также развертка ω_1 и ω_2 одновременно. Для получения полей H_1 и H_2 применяются четыре метода: 1) поле H_1 является модуляционной боковой полосой, а H_2 — основной линией [19, 33]; 2) H_1 — основная линия, H_2 — боковая полоса [34]; 3) поля H_1 и H_2 являются боковыми полосами [20]; 4) H_1 и H_2 — основные линии. В последнем случае необходимо применение синтезаторов частоты [17, 29, 35].

Первый способ приводит к большой кратности изменения частоты модуляции, возможному попаданию другой боковой полосы в область спектра и вообще к слишком малому значению частоты модуляции. Третий способ приводит в случае модуляции магнитного поля к большой затрате ВЧ энергии, ограничивающей увеличение H_2 из-за разбаланса датчика, и к ухудшению работы ВЧ приемного тракта. Модуляционные методы затрудняют применение дополнительной модуляции поля H_2. Наиболее совершенным и гибким при умеренной сложности является синтез частот [1, 2, 29, 35–37]. Этот метод обеспечивает получение всех необходимых разверток и работу в разных импульсных [21, 41] или модуляционных [38, 39] режимах.

Блок-схема

Спектрометр имеет два канала: канал стабилизации и канал спектра; соответственно имеет он и два датчика (рис. 1) и работает на частоте 40 *Мгц* с электромагнитом JM-300 фирмы «JEOL» (Япония). Канал стабилизации — это фазово-синхронизированный спиновый генератор [31]. Сигнал от датчика после усиления и ВЧ фазового детектирования поступает в НЧ часть спинового стабилизатора, от которого получается напряжение модуляции для поддерживания генерации и (после НЧ фазового детектирования) управляющее напряжение для синтезатора ВЧ I. Этим и поддерживается синхронизм с задающим генератором НЧ. Низкая частота генерации поддерживается тем самым постоянной, и за изменениями поля H_0 следит частота синтезатора ВЧ I. От частоты синтезатора I при помощи двух НЧ генераторов синтезируются другие ВЧ напряжения: для поля H_1 — в синтезаторе II и для H_2 — в III. Установка частот ω_1 и ω_2 и развертка спектра осуществляются вышеотмеченными тремя генераторами НЧ, один из которых имеет развертку частоты по пилообразному напряжению генератора развертки. Канал спектра может работать с модуляцией поля или без нее. Имеется возможность интегрирования спектра при помощи электронного интегратора [40].

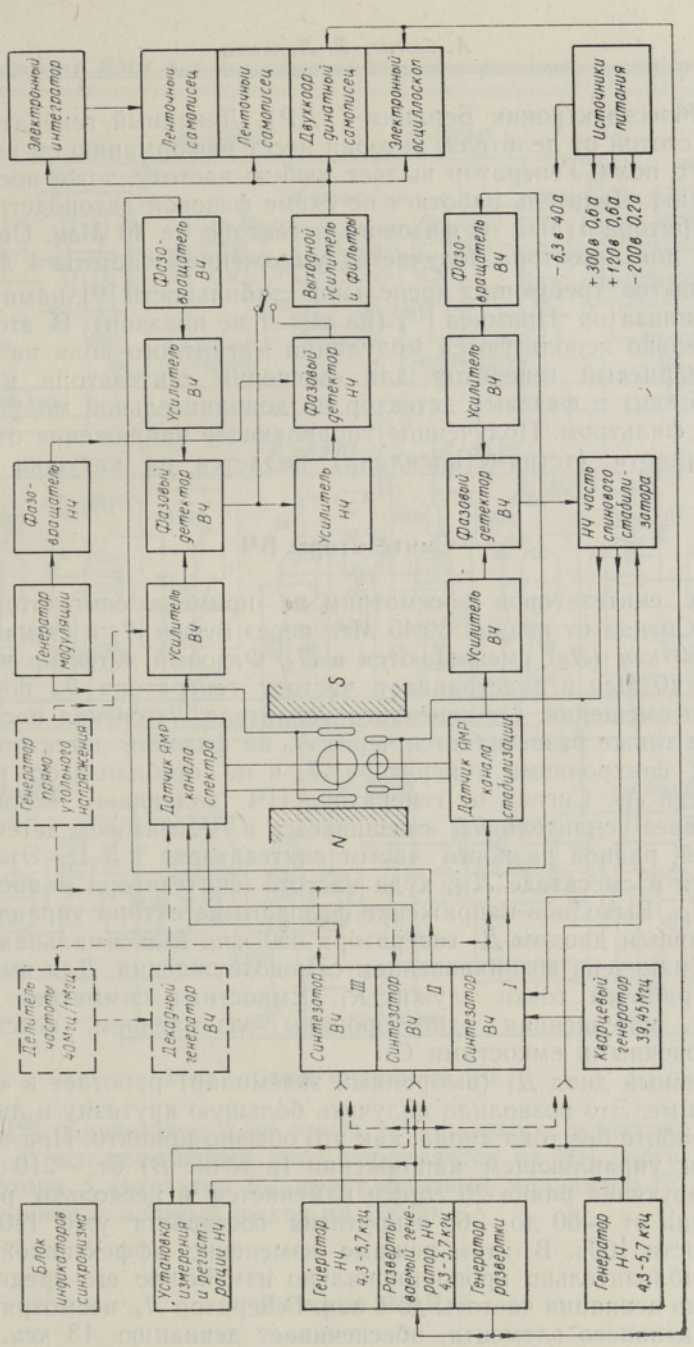


Рис. 1. Блок-схема спектрометра.

Установка для измерения и регистрации НЧ состоит из модифицированного нами счетного частотомера типа 3506 и печатающего устройства типа 3503 («Функверк Эрфурт», ГДР). Блок индикаторов синхронизма позволяет наблюдать одновременно три фигуры Лиссажу, контролирующие синхронизм спинового генератора и синтезаторов ВЧ II и III с задающими генераторами. Имеется возможность работать по методу разделения времени путем включения генератора прямоугольного напряжения [41], а также применять модуляцию синтезатора III [39]. Для двойного резонанса между различными ядрами можно включить в схему делитель частоты 40 *Мгц*/1 *Мгц* и декадный генератор типа PDG-1

фирмы «Мэссэлектроник Берлин» (ГДР). Декадный генератор управляется частотой от делителя, которая несет информацию об изменениях магнитного поля. Генератор выдает любую частоту, тоже носящую эту информацию. Делитель работает по схеме фазовой автоподстройки частоты генератора 1 *Мгц* от фазового детектора на 40 *Мгц*. Опорное напряжение для детектора получается умножением частоты 1 *Мгц*.

Для опытов, требующих предельной стабильности [42], нами применен еще стабилизатор Примаса [18] (на рис. 1 не показан). В этом случае дополнительно используются модуляция магнитного поля на двух частотах, кварцевый генератор для смещения синтезатора на 10 *кгц* (вместо 5 *кгц*) и фазовый детектор на дополнительной модуляционной частоте с фильтром. Полученное управляющее напряжение от внутреннего стандарта (тетраметилсилана) подается на катушки в зазоре магнита.

Синтезаторы ВЧ

Работу синтезаторов рассмотрим на примере синтезатора ВЧ II (рис. 2). Сигнал от кварца 39,45 *Мгц* через буфер $Л_1$ и сигнал от генератора 550 *кгц* ($Л_2$) смешиваются в $Л_3$. Фазовый детектор использует их сумму 40 *Мгц* и подстраивает частоту генератора $Л_4$ посредством изменения смещения. От конечного усилителя $Л_5$ сигнал поступает на выходы, а также разветвляется через $Л_6$ на фазовый детектор для поддержания синхронизма генератора $Л_4$ и на стабилизатор выходного напряжения $Л_7$. Сигнал от генератора НЧ (задающего частоту синтезатора) через усилитель $Л_{86}$ смешивается в НЧ фазовом детекторе $Д_{2,3}$ с частотой, равной разности частот синтезаторов I и II. Эта частота образуется в смесителе $Л_{11}$, куда частота синтезатора I поступает от буфера $Л_{10}$. Выходное напряжение фазового детектора управляет через $Л_9$ реактивным диодом $Д_1$ генератора 550 *кгц*. Максимальная скорость работы ограничена возникновением самовозбуждения. Для выбора подходящей рабочей точки служит R_1. Емкостная симметрия фазового детектора, нарушенная односторонним заземлением, восстановлена балансировочными емкостями C_6.

Реактивный диод $Д_1$ (выбранный экземпляр) работает в «детекторном» режиме. Это позволило получить бо́льшую крутизну и линейность, чем при работе без тока диода, как это обычно принято. При амплитуде ВЧ 80 *в* и управляющем напряжении (в точке *B*) от —210 до —90 *в* средняя крутизна равна 20 *гц/в* и изменяется в несколько раз; а при напряжении от —60 до +60 *в* крутизна составляет уже 140 *гц/в* при нелинейности 10%. В этом режиме изменение эффективной емкости диода приблизительно пропорционально изменению его среднего тока. Обеспечена девиация частоты до 8 *кгц*. Генератор $Л_4$, несмотря на отсутствие реактивного элемента, обеспечивает девиацию 13 *кгц*. Частота среза характеристики регулирования синтезатора доходит до 150 *гц*.

Чистота выходного напряжения: боковые полосы 550 *кгц* (существенные только при работе с мостовым датчиком) ослаблены на 70 *дб*, а амплитуда боковых полос с частотой НЧ генератора зависит от режима работы (R_1) и не превышает —50 *дб*. Однако наиболее существенное влияние оказывает взаимное паразитное проникновение частот синтезаторов, причем особенно вредно проникновение частоты синтезатора II в III, вызывающее искажение спектров ЯМДР. Для уменьшения этого служат буферы ($Л_{1,10}$) и тщательно выполненная конструкция и экранирование. Достигнутое ослабление —70 *дб* является минимально необходимым и вполне позволяет исследовать межмолекулярный двойной

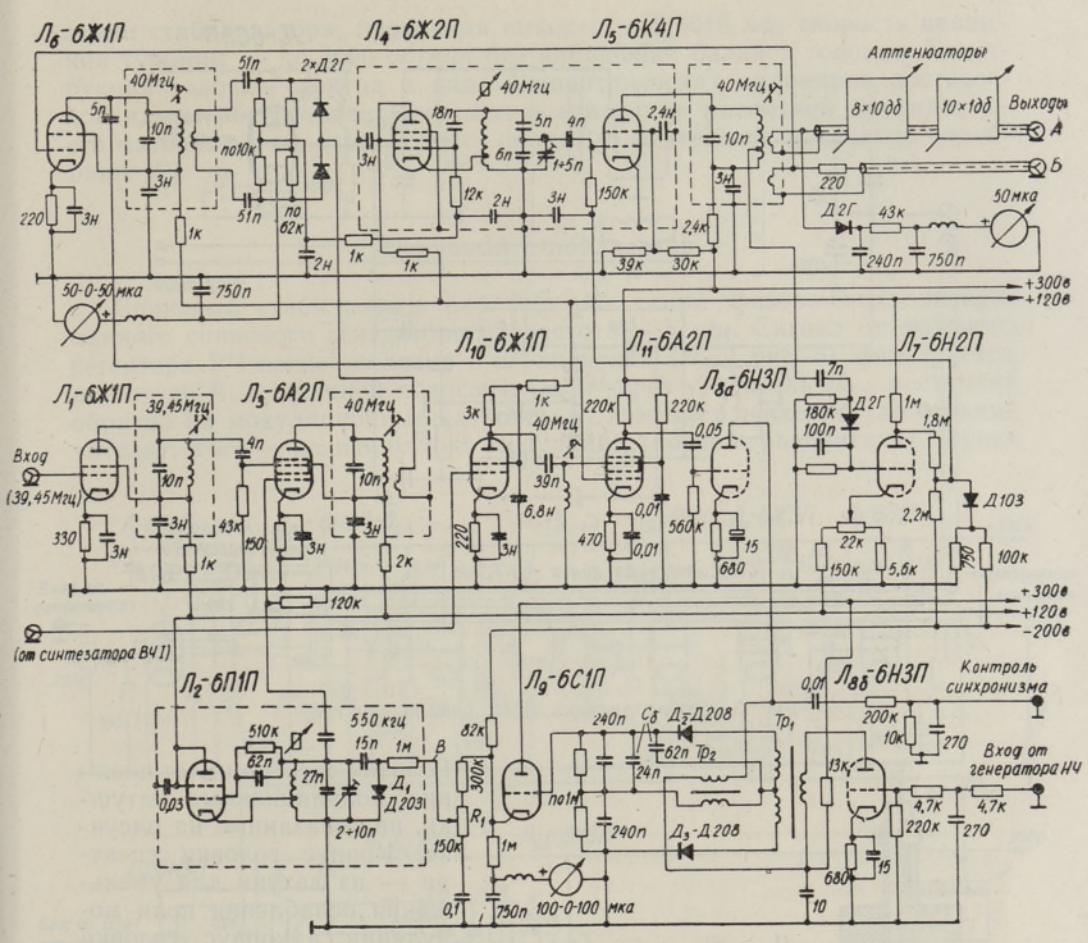


Рис. 2. Схема синтезатора ВЧ II.

резонанс [43]. Синтезатор I не имеет НЧ фазового детектора (отсутствуют $Л_{8-11}$), его реактивный диод управляется от НЧ части спинового стабилизатора. Синтезатор III имеет фазовый модулятор [39], импульсное управление и мощный выход на ГУ-50.

Датчики ЯМР

Мостовая схема для ЯМДР с сильным полем H_2 недостаточно стабильна и широкополосна, поэтому нами выбраны скрещенные катушки. Мы применили компактную и стабильную конструкцию без регулировочных приспособлений, наличие которых усложняет конструкцию [16, 44–46] и уменьшает однородность поля. Однажды проведенная юстировка сохранялась в течение полутора лет. Остаточный разбаланс устраняется вспомогательным мостом [46] с симметрирующим трансформатором *Тр* (рис. 3). Смесительная линия [47] с $Z_0 = 100$ *ом* обеспечивает развязку синтезаторов на —35 *дб* и передачу сигналов с минимально возможными потерями (3 *дб*).

На рис. 4 слева видна конструкция головки канала спектра, а справа — стабилизатора. Расстояние между центрами головок — 22 *мм*.

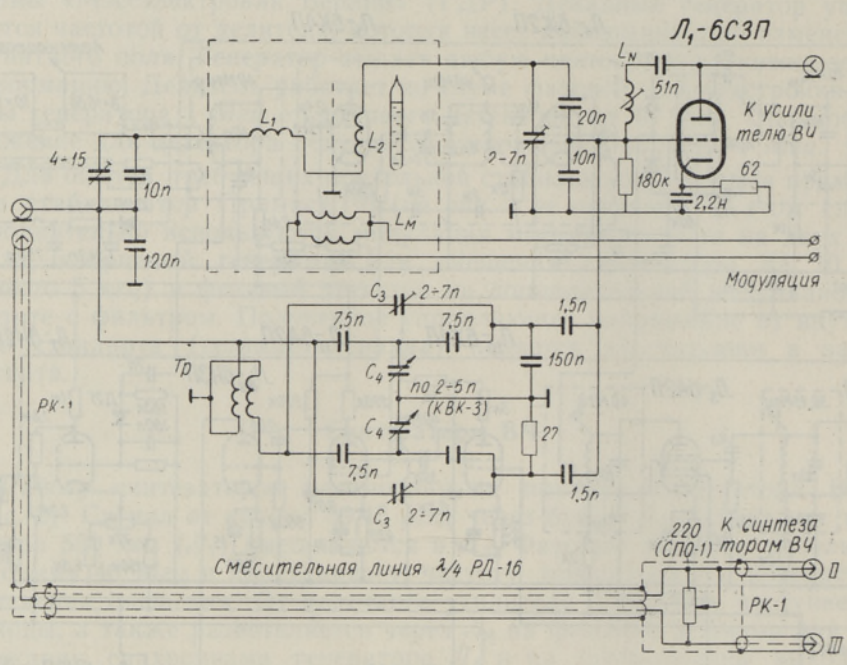
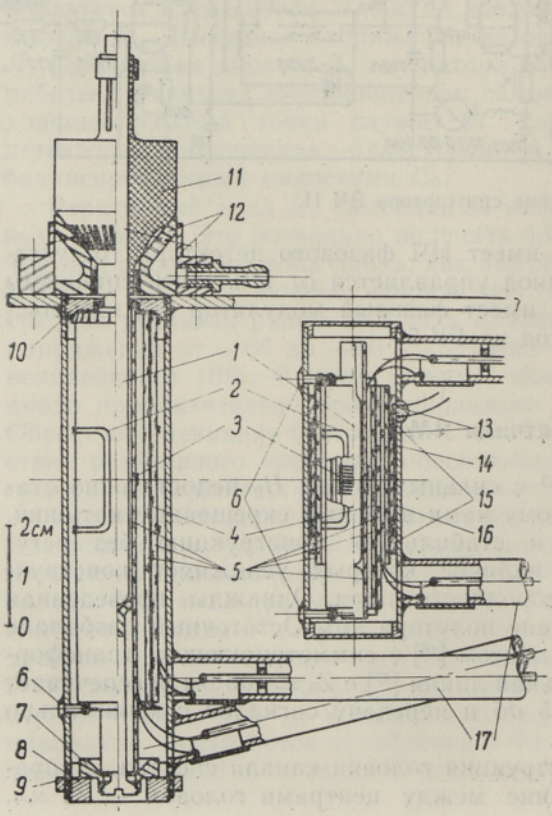


Рис. 3. Схема датчика ЯМР канала спектра.



Головка спектра имеет внешние модуляционные катушки, не показанные на рисунке. Корпус головки спектра — из латуни для уменьшения ослабления поля модуляции, а корпус головки стабилизатора — из меди для ослабления взаимного влияния модуляционных полей. Все катушки прикреплены к трубкам тонкими капроновыми нитками.

Характеристики головок: легко достигается ослабление на —70 *дб* для головки спектра и —50 *дб* для го-

Рис. 4. Головки ЯМР со скрещенными катушками:

1 — ампулы с образцами; *2* — передающие катушки; *3* — приемные катушки; *4* — разрезные экраны; *5* — стеклянные трубки; *6* — поддерживающие штифты; *7* — юстировочный конус; *8* — зажимное резьбовое кольцо; *9* — контргайка; *10* — резьбовое кольцо; *11* — турбина; *12* — детали воздушной камеры; *13* — модуляционные катушки и их выводы; *14* — накладки; *15* — кольца; *16* — сплошной экран; *17* — трубки с линиями.

ловки стабилизатора; проходная емкость — 0,0018 *пф*; скорость вращения турбины — до 3000 *об/мин* без нарушения баланса головки. Конструкция головки спектра в виде концентрических цилиндров достаточной длины обеспечивает минимальное влияние магнитной проницаемости материалов на однородность поля. Все материалы тщательно подобраны [48].

Спиновый стабилизатор

Спиновый стабилизатор работает по схеме фазово-синхронизированного спинового генератора на частоте ~ 5 *кгц*. Сигнал от фазового детектора ВЧ после усиления и ограничения ($Л_{1,2}$, рис. 5) фильтруется в контуре K_1 с шириной полосы 1 *кгц* и через усилитель $Л_{4,5}$ поступает обратно на модуляционные катушки. R_1 изменяет усиление (до ограничителя), а R_2 — величину тока модуляции (после ограничителя). Функ-

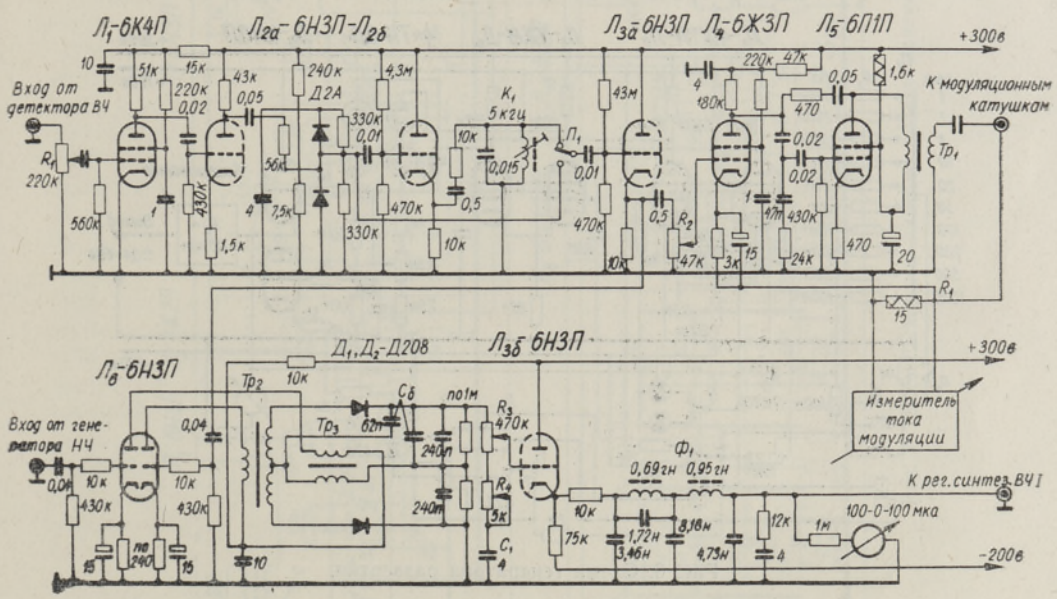


Рис. 5. Схема НЧ части спинового стабилизатора.

цию фазовой синхронизации выполняет фазовый детектор $Л_6$, $Д_{1,2}$. Полученное управляющее напряжение через $Л_{3б}$ и фильтр $Ф_1$ подстраивает синтезатор ВЧ I. Максимальная скорость работы ограничена возникновением самовозбуждения в цепи фазовой синхронизации. При увеличении быстродействия компенсация быстрых помех улучшается, но одновременно возрастает и доля собственных шумов, проникающих в синтезаторы. Эти шумы создаются в основном термическими шумами в приемном контуре с образцом. В зависимости от характера внешних помех и требований опыта по ЯМДР находят компромиссное решение. При монорезонансе вопрос о собственных шумах не имеет практического значения. Фильтр нижних частот $Ф_1$ с частотой среза 3,4 *кгц* препятствует чисто электрическому самовозбуждению через модуляцию синтезатора ВЧ I на частоте ~5 *кгц*.

Развертка спектра

Развертку спектра осуществляет генератор развертки (рис. 6), который состоит из интегрирующей цепочки R_0C_0 и усилителя $Л_{1-5}$ в цепи обратной связи. Схема реверсируется автоматически ($P_{1,2}$) и имеет симметричную треугольную и пилообразную (прямую и обратную) формы выходного напряжения, переключаемые $П_2$. Схема может в любой момент реверсироваться ($П_3$) или останавливаться ($П_4$). При длительностях развертки от 1 до 1000 *сек* генератор имеет нелинейность $\leqslant 0{,}05\%$, что обеспечивается качественными R_0 и C_0, достаточным усилением ($\geqslant 20\,000$), большим напряжением питания резистора R_0, балансной схемой компенсации дрейфа нуля и малым сеточным током $Л_1$ ($1 \cdot 10^{-11}$ *а*), дающим за 1000 *сек* ошибку только 0,002%. Выходной ток — до 10 *ма*, при потреблении лампой $Л_5$ только 20 *ма*. Описанные в литературе генераторы не удовлетворяли по точности [49] или же чрезмерно громоздки [50].

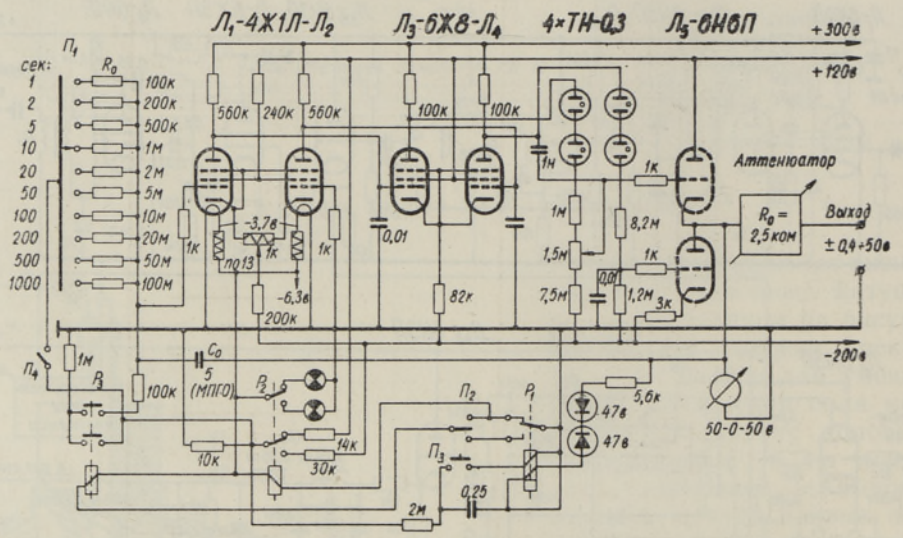


Рис. 6. Схема генератора развертки.

Частотно-линейно развертываемый генератор НЧ изображен на рис. 7. Частота собственно генератора $Л_1$ преобразуется при помощи вспомогательного генератора $Л_3$ в смесителе $Л_4$ в частоту, которая всегда изменяется в одном и том же отношении 3 : 5, независимо от диапазона развертки ($П_1$). Полученная смесь фильтруется в фильтре нижних частот $Ф_1$ с частотой среза 2,1 *кгц* и формируется в прямоугольное напряжение ($Л_{5а-7}$). После фиксации уровней ($Д_{3-5}$, 3×Д813) это напряжение преобразуется в пропорциональное его частоте постоянное напряжение при помощи дозирующей системы (C_0, $Д_{6,7}$) и усилителя ($Л_{8-10}$) с обратной связью (R_1, C_1). Полученное напряжение сравнивается с напряжением от генератора развертки в $Л_{11}$, и выделенный сигнал ошибки через усилитель подстраивает генератор при помощи насыщаемого ферритового реактора *ФР*.

Основные индуктивности генераторов L_2 и L_4 — воздушные и могут быть термостатированы. Применение ферромагнитного сердечника приводит к большой потере стабильности частоты и допустимо только в

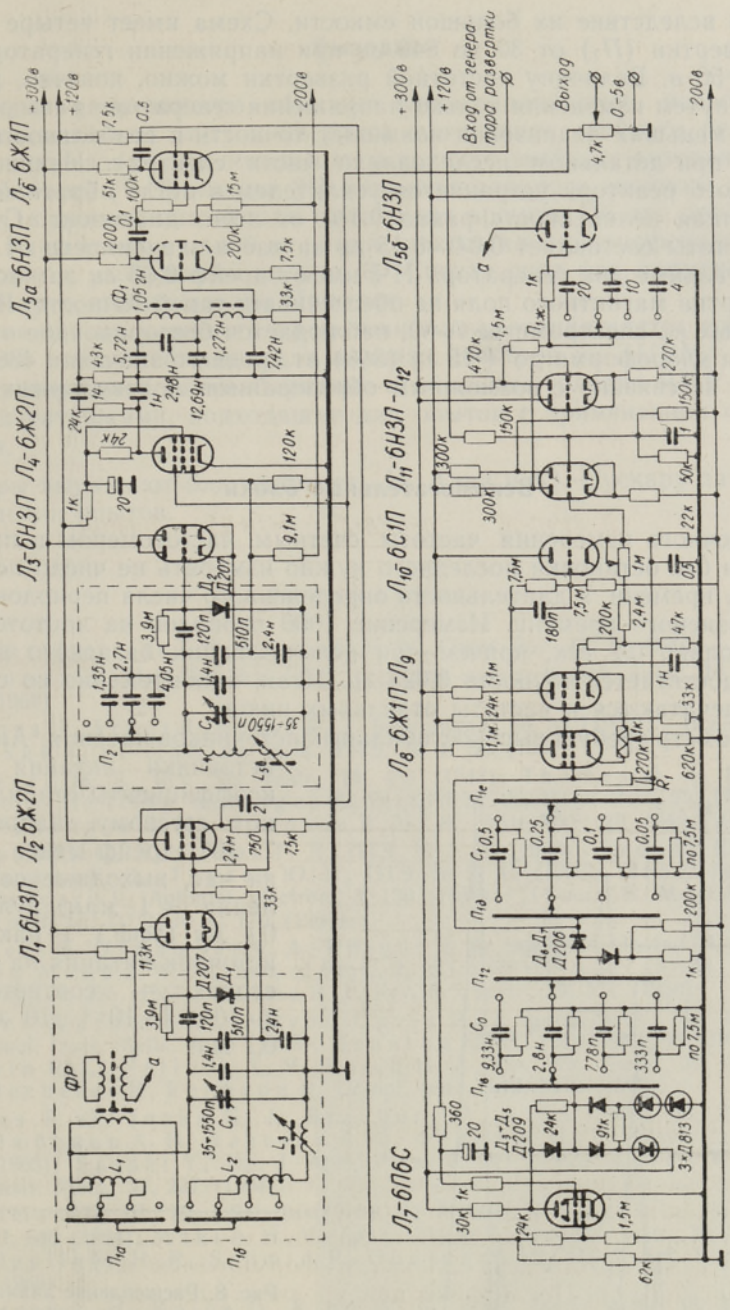


Рис. 7. Схема частотно-линейно развертываемого генератора НЧ.

верньерных катушках L_3 и L_5 с долей 1/100. Диоды $Д_{1,2}$ намного уменьшают зависимость частоты от изменения эмиссионных параметров ламп и обеспечивают изменение амплитуды менее 1,5% в полном рабочем диапазоне (улучшение в 5 раз). Остальные два генератора НЧ (см. блок-схему рис. 1) — аналогичные, но без переключаемых элементов. Дозирующие конденсаторы C_0 должны иметь утечку не более $5 \cdot 10^{-12}$ *а* при 300 *в*. Диоды $Д_{6,7}$ типа Д206 выбраны по обратному току $\leqslant (1 \cdot 10^{-9}$ *а*). Диоды с малым обратным током Д225 и подобные им не

пригодны вследствие их большой емкости. Схема имеет четыре диапазона развертки ($П_1$) от 30 до 840 *гц* при напряжении генератора развертки ± 50 *в*. Величину частотной развертки можно, конечно, регулировать и путем изменения только напряжения генератора развертки, но введение меньших диапазонов повышает точность и стабильность (применяется при детальном исследовании части спектра). Нелинейность ферритового реактора устраняется усилителем в петле обратной связи, и остаточная нелинейность равна 0,1% от всего диапазона. Стабильность частоты составляет 0,04—0,15 *гц* за час в зависимости от диапазона. Остальные два генератора НЧ имеют дрейф 0,03 *гц* за час.

Развертка магнитного поля не обеспечивает такой точности. В спектрах, снятых на спектрометре А-60, наблюдается беспорядочное отклонение линии хлороформа до ± 15 *гц* (3%) от среднего значения 436 *гц* [51]. Это явно не связано с возможным образованием молекулярных соединений.

Вспомогательные блоки

Для точного измерения частоты счетным частотомером в процессе развертки без остановки последнего нужно измерять не число периодов в единицу времени, а длительность определенного числа периодов в единицах базисного времени. Измерение 1000 периодов на частоте 5 *кгц* длится только 0,2 *сек*, причем при использовании базисного времени 1 *мксек* достигается точность 0,025 *гц*. Итак, одновременно со снятием спектра печатаются и частоты отдельных пиков.

Спектрометр требует высокостабильных источников питания. Анодные источники питания имеют коэффициенты стабилизации по сетевому напряжению $7 \cdot 10^4$, дрейф менее $1 \cdot 10^{-4}$ за час, выходные сопротивления ~ 1 *мом*, пульсацию 0,4 *мв* (эфф.), а накальный источник питания на транзисторах — соответственно $2 \cdot 10^4$, $1 \cdot 10^{-4}$, 10 *мком* и 0,7 *мв*.

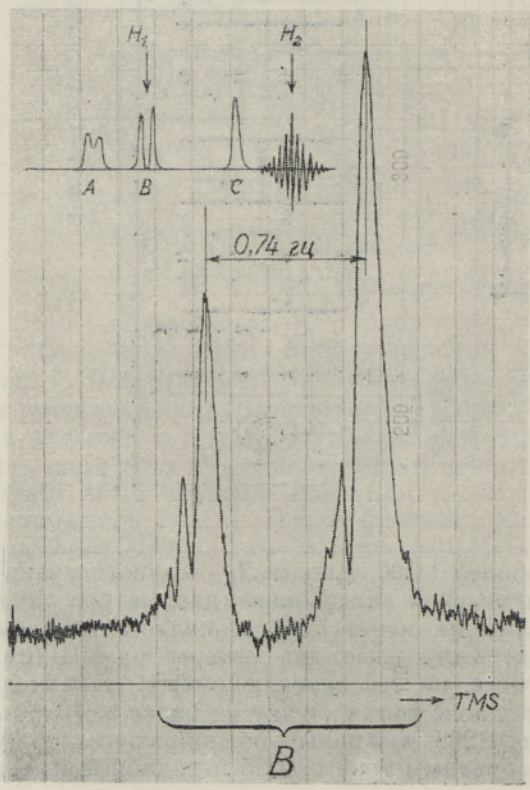


Рис. 8. Расщепление линии *B* спектра 2-хлор-5-иодтиофена в результате тиклинга линии *D*.

60%-ный раствор в сероуглероде, освобожденный от воздуха. Скорость развертки в сторону увеличения частоты 0,011 *гц/сек*; скорость передвижения ленты самописца 0,66 *мм/сек*. Спектр снят с помощью очень слабого измерительного поля без насыщения

$$\gamma^2 H_1^2 T_{1B} T_{2B} \cong 0{,}025.$$

Выводы

1. Схема спектрометра обладает универсальностью, позволяющей проводить все виды опытов ядерного магнитного двойного резонанса. Прибор использован для локального и полного двойного резонанса (тиклинг и коллапс) [52, 53], индора [42], межмолекулярного двойного резонанса [43] и для применения метода разделения времени [41] при двойном резонансе. Расщепление одной из линий спектра хлориодтиофена в результате тиклинга изображено на рис. 8. Спектр снят без применения дополнительного стабилизатора Примаса.

2. Имеется возможность очень точного измерения частот спектральных пиков, что существенно для анализа спектров на ЭЦВМ.

3. Применяются малогабаритные стабильные головки ЯМР со скрещенными катушками, подходящие для опытов с применением сильного ВЧ поля.

Авторы выражают благодарность М. Алла и Ю. Пускару за помощь в проведении опытов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Baldeschwieler J. D., Randall E. W., Chem. Rev., **63**, 81 (1963).
2. Липпмаа Э., Изв. АН Эст. ССР. Сер. физ.-матем. и техн. наук, **14**, № 1, 125 (1965).
3. Primas H., Arndt R., Ernst R., Z. Instrumknd., **68**, 55 (1960); Владимирский К. В., Лабзов Б. А., ПТЭ, № 4, 59 (1961).
4. Packard M. E., Rev. Sci. Instr., **19**, 435 (1948); Thomas H. A., Electronics, No. 1, 114 (1952); Beringer R., Heald M. A., Phys. Rev., **95**, 1474 (1954); Михайлов В. И., Морозов В. М., Ж. техн. физ., **25**, 1649 (1955).
5. Егоров Ю. С., Латышев Г. Д., ПТЭ, № 2, 80 (1956); Егоров Ю. С., Латышев Г. Д., Трулев Ю. И., ПТЭ, № 5, 41 (1957); Drâghicescu P., Pascaru L., Automat. electron., **3**, 130 (1959); Деняк В. М., Сидоренко Л. И., ПТЭ, № 6, 176 (1963).
6. Bowers K. D., Kamper R. A., Knight R. B. D., J. Sci. Instr., **34**, 49 (1957); Du Mond J. W. M., Ann. of Phys., **2**, 283 (1957); Andersen H., Z. Angew. Phys., **9**, 326 (1957); Blume R. J., Rev. Sci. Instr., **29**, 574 (1958).
7. Müller-Warmuth W., Servoz-Gavin P., Z. Naturforsch., **13a**, 194 (1958); Nucl. Instr. Meth., **4**, 90 (1959); Денисов Ю. Н., ПТЭ, № 1, 96 (1959); Garwin R. L., Patlach A. M., Reich H. A., Rev. Sci. Instr., **30**, 79 (1959); Becherer R., Reimann R., Compt. rend., **249**, 1340 (1959).
8. Eades R. G., Jenks G. J., Bradbury A., J. Sci. Instr., **38**, 210 (1961); Любимов А. Н., Вареник А. Ф., Федин Э. И., Ж. структ. хим., **4**, 919 (1963); Sasaki Y., Jap. J. Appl. Phys., **2**, 641 (1963); Olsen W. C., Nucl. Instr. Meth., **31**, 237 (1964).
9. Feldman D. W., Rev. Sci. Instr., **31**, 72 (1960); Niemelä L., J. Sci. Instr., **41**, 646 (1964); Maki A. H., Volpicelli R. J., Rev. Sci. Instr., **36**, 325 (1965); Oppliger H. R., Schmid P., Günthard Hs. H., J. Sci. Instr., **42**, 865 (1965).
10. Vincent C. H., Kaine D., King W. G., Nucl. Instr. Meth., **16**, 163 (1962); Vincent C. H., Kaine D., Titchmarsh R. S., Ibid., **27**, 156 (1964); Marsden K. H., J. Sci. Instr., **38**, 471 (1961).
11. Primas H., Arndt R., Ernst R., Z. Instrumknd., **68**, 8 (1960); Kanert O., Ibid., **73**, 344 (1965); Winterhoff H., Ibid., **74**, 12 (1966).
12. Hahn H., Compt. rend., **250**, 2335 (1960).
13. Pound R. V., Freeman R., Rev. Sci. Instr., **31**, 96 and 103 (1960).
14. Липпмаа Э. Т., Сюгис А. Ю., Тр. Таллинск. политехн. ин-та. Сер. А, № 195, 59 (1962).
15. Blume R. J., Williams W. L., Rev. Sci. Instr., **35**, 1498 (1964).
16. Baker E. B., Burd L. W., Rev. Sci. Instr., **28**, 313 (1957); **34**, 238 (1963).

17. Anderson W. A., Rev. Sci. Instr., **33**, 1160 (1962).
18. Primas H., 5th European Congr. of Molec. Spectr., Amsterdam, 1961.
19. Freeman R., Whiffen D. H., Mol. Phys., **4**, 321 (1961); Proc. Phys. Soc., **79**, 794 (1962); Drescher K., Garte D., Exp. Tech. Phys., **11**, 109 (1963).
20. Freeman R., Anderson W. A., J. Chem. Phys., **37**, 2053 (1962); Kaiser R., Ibid., **39**, 2435 (1963); Noggle J. H., Rev. Sci. Instr., **35**, 1166 (1964).
21. Gordon S. L., Baldeschwieler J. D., J. Chem. Phys., **43**, 76 (1965).
22. Knight S. A., Erskine R. L., J. Sci. Instr., **42**, 669 (1965).
23. Pettig M., Exp. Tech. Phys., **13**, 270 (1965).
24. Ernst R. R., Anderson W. A., Rev. Sci. Instr., **37**, 93 (1966).
25. Schmelzer Ch., Physikertagung Innsbruck, Mosbach, 1954, S. 16; Lösche A., Kerninduktion, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin, 1957, S. 184; Blume R. J., Rev. Sci. Instr., **30**, 41 (1959); Fechner E., Storek W., Hochfrequenzspektroskopie, Akademie-Verlag, Berlin, 1961, S. 95.
26. Скрипов Ф. И., Докл. АН СССР, **121**, 998 (1958); Вестн. ЛГУ. Сер. физ. и хим., № 4, 26 (1964); Веселаго В. Г., Радиотехника и электроника, **6**, 849 (1961); Веселаго В. Г., Косичкин Ю. В., Там же, **8**, 967 (1963).
27. Vladimirsky K. V., Labzov B. A., Nucl. Instr. Meth., **14**, 94 (1961); Владимирский К. В., Лабзов Б. А., ПТЭ, № 2, 103 (1962).
28. Data sheet for A-60 Spectrometer, Varian Ass., USA, 1961.
29. Липпмаа Э. Т., Тр. Таллинск. политехн. ин-та. Сер. А, № 195, 65 (1962).
30. Умарходжаев Р. М., Вестн. МГУ. Сер. III, № 5, 88 (1964); Иевская Н. М., Умарходжаев Р. М., Электричество, № 7, 57 (1965).
31. Липпмаа Э., Сюгис А., Изв. АН Эст. ССР. Сер. физ.-матем. и техн. наук, **14**, № 1, 129 (1965).
32. Data Sheei for Spin Decoupler V-6058 for A-60 and A-60A Spectrometers, Varian Ass., USA, 1965.
33. Itoh J., Sato S., J. Phys. Soc. Japan, **14**, 851 (1959); Freeman R., Mol. Phys., **3**, 435 (1960); **5**, 499 (1962); Kaiser R., Rev. Sci. Instr., **31**, 963 (1960); Elleman D. D., Manatt S. L., J. Chem. Phys., **36**, 2346 (1962).
34. Turner D. W., J. Chem. Soc. (Lond.), **1962**, 847.
35. Baker E. B., J. Chem. Phys., **37**, 911 (1962); Baker E. B., Burd L. W., Root G. N., Rev. Sci. Instr., **34**, 243 (1963).
36. Anderson W. A., Phys. Rev., **102**, 151 (1956).
37. Freeman R., Anderson W. A., J. Chem. Phys., **39**, 806 (1963).
38. Anderson W. A., Nelson F. A., J. Chem. Phys., **39**, 183 (1963).
39. Freeman R., Anderson W. A., J. Chem. Phys., **42**, 1199 (1965).
40. Сюгис А., Изв. АН Эст. ССР. Сер. физ.-матем. и техн. наук, **15**, № 1, 46 (1966).
41. Липпмаа Э., Паст Я., Пускар Ю., Алла М., Сюгис А., Там же, **15**, № 1, 46 (1966); Липпмаа Э., Паст Я., Оливсон А., Салувере Т., Там же, **15**, № 1, 58 (1966).
42. Липпмаа Э., Пускар Ю., Алла М., Там же, **14**, № 3, 487 (1965).
43. Lippmaa E., Alla M., Там же, **15**, № 3, 473 (1966).
44. Arnold J. T., Phys. Rev., **102**, 136 (1956).
45. Abrahamson D. E., Heinen C., J. Sci. Instr., **39**, 513 (1962).
46. Kerninduktions-Spektrograph. Bedienungsanleitung. Trüb, Täuber, Zürich; Primas H., Arndt R., Ernst R., Z. Instrumknd., **68**, 21 (1960).
47. Rauffus G., Funkschau, Nr. 13, 367 (1963).
48. Липпмаа Э. Т., Тр. Таллинск. политехн. ин-та, Сер. А, № 195, 79 (1962).
49. Keunig R., Rev. Sci. Instr., **31**, 839 (1960); Декабрун Л. Л., Кильянов Ю. Н., ПТЭ, № 2, 72 (1964); Пикалов А. П., ПТЭ, № 5, 130 (1964).
50. Weir W. D., Enke C. G., Rev. Sci. Instr., **35**, 833 (1964).
51. Bhacca N. S., Johnson L. F., Shoolery J. N., NMR Spectra Catalog, Varian Ass., USA, 1962, Spectra No. 34, 38, 50, 55, 63, etc.
52. Липпмаа Э., Пускар Ю., Алла М., Сюгис А., Изв. АН Эст. ССР. Сер. физ.-матем. и техн. наук, **14**, № 2, 306 (1965).
53. Липпмаа Э., Ранг С., Эйзен О., Пускар Ю., Изв. АН Эст. ССР. Сер. физ.-матем. и техн. наук, **15**, № 4, 615 (1966).

Институт кибернетики
Академии наук Эстонской ССР

Поступила в редакцию
20/X 1966

A. SÜGIS, E. LIPPMAA

KÕRGE LAHUTUSVÕIMEGA SPINSTABILISEERITUD TMR-SPEKTROMEETER PROOTON-TOPELTRESONANTSI UURIMISEKS

Kirjeldatakse universaalset topeltresonants-spektromeetrit prootonite topeltresonants-spektrite uurimiseks.

A. SÜGIS, E. LIPPMAA

A SPIN-STABILIZED HIGH-RESOLUTION NMR SPECTROMETER FOR PROTON DOUBLE RESONANCE

An introductory discussion of NMR stabilization methods is followed by a detailed description of a universal 40/60 Mc NMR spectrometer (Fig. 1) for various double resonance experiments. This spectrometer is stabilized by a phase-synchronized spin generator (Fig. 5) and it uses frequency synthesis to generate the necessary measuring and perturbing frequencies which can be swept independently or together. Frequency synthesis offers some advantages over modulation methods, particularly if precise calibration of *rf* amplitude, additional modulation, very strong swept *rf* fields or very different frequencies for heteronuclear double resonance are necessary. Synthesizer (Fig. 2) incorporates a current-driven parametric diode and features a wide 8 kc working range as well as pure signal with parasitic modulation sidebands 50 db and spurious signals from other synthesizers 70 db down. Two small probes with crossed coils (Fig. 4) are used, one for stabilization while the other contains the spinning sample tube. Stability (better than 10^{-8}) is sufficient for tickling and INDOR experiments, yet quite strong *rf* fields (up to 36 cps in the small probe) can be generated for spin decoupling and the study of inter- and intramolecular Overhauser effects. A highly linear (better than 0.1 per cent) and stable frequency-swept audio-frequency generator with ferrite reactor (Fig. 7) is used to obtain the spectra. The line positions are measured simultaneously with the spectrum registration by a printing digital frequency meter with high precision (0.025 cps).