

Э. ЛИППМАА, Ю. ПУСКАР, Я. ПАСТ

ПРИМЕНЕНИЕ МНОГОКАНАЛЬНОГО ИМПУЛЬСНОГО АНАЛИЗАТОРА В КАЧЕСТВЕ НАКОПИТЕЛЯ СПЕКТРОВ ЯМР

*E. LIPPMAA, I. PUSKAR, J. PAST. PALJUKANALILISE IMPULSSIDE ANALÜSAATORI
KASUTAMINE TMR SPEKTRITE KESKMISTAMISEKS*

*E. LIPPMAA, I. PUSKAR, J. PAST. USE OF A MULTICHANNEL ANALYSER FOR TIME
AVERAGING OF NMR SPECTRA*

С расширением областей применения ядерного магнитного резонанса все большее значение приобретает измерение слабых сигналов и точное интегрирование спектральных линий. В обоих случаях точность измерения определяется отношением сигнал/шум. Это отношение можно улучшить применением очень медленной развертки, причем успех зависит от характера шума. Если спектральная плотность шумовой мощности равна

$$W_n(\omega) = W_0 \omega^{-\lambda} \quad \text{и} \quad 0 \leq \lambda \leq 1, \quad (1)$$

то отношение сигнал/шум при оптимальном фильтре зависит от времени измерения T следующим образом [1]:

$$(S/N)_1 = (S/N)_0 T^{\frac{(1-\lambda)}{2}}. \quad (2)$$

В случае белого шума ($\lambda = 0$) достигается значительный эффект, однако влияние шума типа $1/\omega$ ($\lambda = 1$) не уменьшается и более медленная развертка не дает никакого выигрыша. В то же время накопление сигнала [1-6] практически всегда улучшает отношение сигнал/шум, даже при наличии усиливающегося к низким частотам ($1/\omega$) шума [1]. При оптимальной фильтрации сигнала перед накопителем имеем

$$(S/N)_N = (S/N)_0 t^{\frac{(1-\lambda)}{2}} \sqrt{N}, \quad (3)$$

где N — число разверток и t — продолжительность одной развертки. Если сравнить возможности однократной очень медленной развертки и накопления в соответствующих оптимальных режимах при одинаковом искажении сигнала и одинаковой полной длительности измерения $T = tN$, то получим

$$\frac{(S/N)_N}{(S/N)_1} = N^{\frac{\lambda}{2}}. \quad (4)$$

При наличии шума, усиливающегося к низким частотам ($\lambda > 0$), накопление сигнала значительно выгоднее однократного очень медленного прохождения спектра. В реальных ЯМР-спектрометрах всегда $\lambda > 0$, даже в случае применения модуляции на высокой звуковой частоте. Нестабильность и микрофонность головок и низкочастотного генератора вызывают дополнительную инфранизкочастотную шумовую модуляцию высокой модуляционной частоты, что ведет к росту λ на низких частотах. Даже в случае преобладания белого шума накопление удобнее, чем медленная развертка, так как оптимальные условия для снятия спектра можно выбирать и проверять на опыте быстро и независимо от общей длительности измерения.

Для успешного применения накопителя необходима очень высокая стабильность частоты и магнитного поля спектрометра. Каждому каналу анализатора должна соответствовать в спектре определенная резонансная частота, неизменная в течение времени Nt с точностью малой доли ширины линии. Это достигается лишь применением спиновой стабилизации [7, 8].

Для накопления сигнала могут быть использованы специальные накопители, предназначенные только для этой цели, или же более распространенные и доступные многоканальные импульсные и амплитудные анализаторы. Последние обычно снабжены большим набором выходных устройств, в том числе цифropечатающим механизмом с сумматором, позволяющим суммировать общее число импульсов в какой-то группе каналов памяти прибора. Это обстоятельство позволяет использовать анализаторы не только для накопления сигнала, но и в качестве точных печатающих интеграторов. При интегрировании расщепленных спектральных линий в опытах по ядерному магнитному двойному резонансу возможность наложения и вычитания линий моно- и двойного резонанса, зарегистрированных, соответственно, в двух половинах памяти прибора, позволяет легко определить дрейф нулевой линии и точность наложения возмущающего высокочастотного поля на нужную спектральную линию. Кроме того, при применении многократной развертки возможно улучшение отношения сигнал/шум интеграла [1] и даже интегрирование сигнала дисперсии [9].

Для использования анализатора с ЯМР-спектрометром необходимо преобразовать постоянное напряжение, получаемое на выходе спектрометра, в линейно зависящую от амплитуды сигнала частоту. Анализатор не может заменить фильтра, и перед преобразователем необходимо использовать фильтр для подавления высоких шумовых частот. Постоянная времени этого фильтра должна быть порядка t/n , где n — число каналов анализатора [1].

Блок-схема накопителя показана на рис. 1. Сигнал от фазового детектора ЯМР-спектрометра проходит через фильтр и подается на предварительный линейный усилитель постоянного напряжения с глубокой отрицательной обратной связью на транзисторах (T_{6-9}). Усиление регулируется ступенчато (2, 20 и 200 раз) изменением глубины обратной связи (рис. 2). Преобразователь напряжения в частоту или в число импульсов может содержать либо генератор, управляемый напряжением, либо интегратор для преобразования частоты в напряжение [10]. Первый вариант проще и обеспечивает достаточную для радиоспектроскопии линейность и точность. Среди транзисторных схем наиболее распространены мультивибраторы [11] и модифицированные мультивибраторы с одним конденсатором между эмиттерами [12, 13], управляемые зарядным током конденсаторов. Последние обеспечивают хорошую

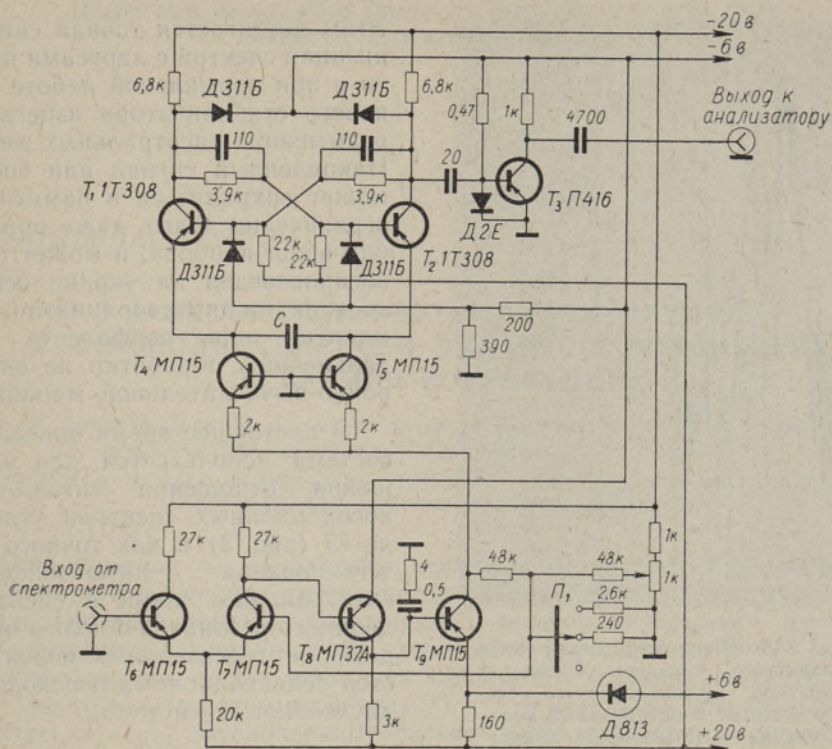


Рис. 2. Преобразователь напряжения в частоту с линейным предусилителем.

линейность при более высоких рабочих частотах и применяются в настоящей работе. Изменение входного напряжения на эмиттерах T_4 и T_5 в пределах от $+2$ до $+12$ в определяет величину постоянного зарядного тока конденсатора C , а тем самым и частоту колебаний релаксационного генератора на T_1 и T_2 в пределах от 1,35 до 7,90 кГц с линейностью 0,5% и высокой стабильностью во времени. Средняя рабочая частота генератора обратно пропорциональна емкости C , которая для указанного частотного диапазона равна 0,07 мкф. За счет уменьшения C средняя частота может быть увеличена в десять раз при той же линейности; при повышении средней частоты до 450 кГц линейность снижается до 3%. Кроме постоянства зарядного тока, линейность преобразования зависит также от амплитуды колебаний генератора, которая стабилизируется диодными ограничителями. В выходном буферном каскаде на T_3 происходит дифференцирование и усиление импульсов релаксационного генератора до нужного для анализатора уровня.

Импульсный анализатор типа LP4050/512ABP фирмы «Суомен Каапелитехдас» работает без переделок, и используемая часть его состоит из арифметического устройства, магнитного запоминающего устройства, содержащего 512 каналов с емкостью 100 000 импульсов каждый, регистра адресов каналов памяти с генератором развертки, цифрового аналогового преобразователя и выходных устройств. Ступенчатое напряжение от цифрового аналогового преобразователя регистра адресов подается через фильтр и согласователь импеданса на управляемый генератор частотной развертки ЯМР-спектрометра [8].

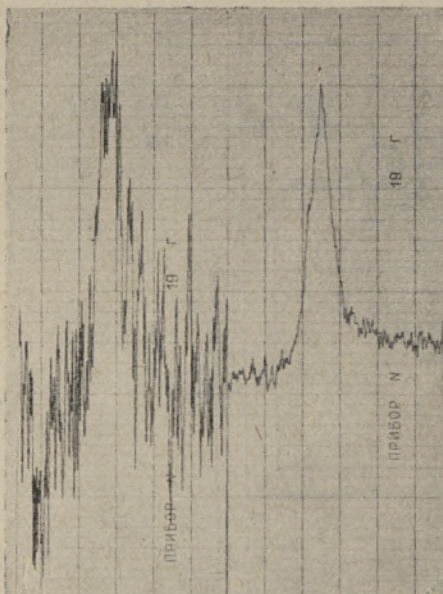


Рис. 3. Абсорбционный спектр четыреххлористого углерода. Слева — однократное прохождение со скоростью 4 гц/сек в оптимальных условиях; справа — то же после 49-кратного накопления.

Этим достигается точная синхронизация спектра с адресами памяти и при нормальной работе спинового стабилизатора избегается размывание спектральных линий. Накопленный сигнал или спектр может сохраняться в памяти неограниченно долго, даже при выключении прибора, и может быть воспроизведен на экране осциллоскопа, на двухкоординатном самписце или перфоленге для дальнейшей обработки на электронно-вычислительной машине.

В настоящее время описанная система используется для улучшения отношения сигнал/шум абсорбционных спектров углерода-13 (рис. 3) и для точного интегрирования интенсивностей спектральных линий в спектрах двойного резонанса с целью определения относительных вероятностей релаксационных переходов в двухспиновых системах.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ernst R. R., in Waugh J. S., ed., *Advances in Magnetic Resonance*, Vol. 2. Academic Press, New York, 1966.
2. Klein M. P., Barton G. W., *Rev. Sci. Instr.*, **34**, 754 (1963).
3. Lazlo P., Schleyer P. R., *J. Am. Chem. Soc.*, **85**, 2017 (1963).
4. Allen L. C., Johnson L. F., *J. Am. Chem. Soc.*, **85**, 2668 (1963).
5. Jardetsky O., Wade N. G., Fischer J. J., *Nature*, **197**, 183 (1963).
6. Ernst R. R., *Rev. Sci. Instr.*, **36**, 1689 (1965).
7. Сюгис А., Липпмаа Э., *Изв. АН ЭССР. Физика. Математика*, **16**, № 1, 81 (1967).
8. Lippmaa E., Pehk T., Past J., *Изв. АН ЭССР. Физика. Математика*, **16**, № 3, 345 (1967).
9. Kent M., Mallard J. R., *Nature*, **207**, 1195 (1965).
10. Jones R. J. P., *Electronic Engng*, **39**, 14 (1967).
11. Biddlecomb R. W., *Electronics*, **36**, 32 (1963).
12. Cooper J. J., *Electronic Engng*, **35**, 595 (1963).
13. Barber D. L. A., *Electronic Engng*, **35**, 242 (1963).

Институт кибернетики
Академии наук Эстонской ССР

Поступила в редакцию
13/XI 1967