

$$\sup_{f \in F} |R_n(f)| \leq \sup_{f \in L_2^{(2)}} |R_n(f)|.$$

Из последних неравенств следует равенство

$$\sup_{f \in F} |R_n(f)| = \sup_{f \in L_2^{(2)}} |R_n(f)|,$$

а это доказывает следующее утверждение: среди формул Маркови вида (1) для множества функций  $L_2^{(2)}$  наилучшей является формула с узлами (10) и коэффициентами (13) и (14). Для этой формулы

$$R_n = \frac{M}{12\sqrt{5} \left( 2\sqrt{\frac{2}{3}} + n - 1 \right)^2}.$$

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Никольский С. М., Квадратурные формулы, М., 1958.
2. Крылов В. И., Приближенное вычисление интегралов, М., 1967.

Таллинский политехнический институт

Поступила в редакцию  
24/XII 1968

EESTI NSV TEADUSTE AKADEEMIA TOIMETISED. XVIII KÕIDE  
FÜSIKA \* МАТЕМАТИКА. 1969. NR. 2

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК ЭСТОНСКОЙ ССР. ТОМ XVIII  
ФИЗИКА \* МАТЕМАТИКА. 1969, № 2

<https://doi.org/10.3176/phys.math.1969.2.17>

А. СЮГИС, М. АЛЛА

### ДАТЧИК СПЕКТРОМЕТРА ЯМДР С КОЛЬЦЕВЫМ ОБРАЗЦОМ ДЛЯ КАНАЛА СТАБИЛИЗАЦИИ

A. SUGIS, M. ALLA. TMTR-SPEKTROMEETRI RESONANTSPEA RÕNGAKUJULISE PROOVIGA STABILISATSIOONIKANALI JAOKS

A. SUGIS, M. ALLA. A PROBE FOR NMDR SPECTROMETER WITH ANNULAR SAMPLE FOR STABILIZER CHANNEL

Спектрметры ядерного магнитного двойного резонанса (ЯМДР) требуют максимально высокой степени стабилизации отношения  $\omega/H_0$  для широкого спектрального диапазона дрейфа, помех и шума, начиная от медленного дрейфа и кончая частотами порядка сотен герц [1].

Внутренний спиновый стабилизатор, работающий от эталона (растворенного в аналитическом образце либо помещенного в капилляр или трубку с двойными стенками) [2, 3], имеет некоторые недостатки, затрудняющие его применение в опытах по ЯМДР:

1. Внутренний стабилизатор не может быть быстродействующим. При увеличении быстродействия сигналы от линий спектра проникают в канал стабилизации, вызывая значительные искажения самих линий. Быстродействие приходится выбирать малым также из-за собственных шумов стабилизатора, так как стационарный сигнал от линии для стабилизации обычно довольно слабый.

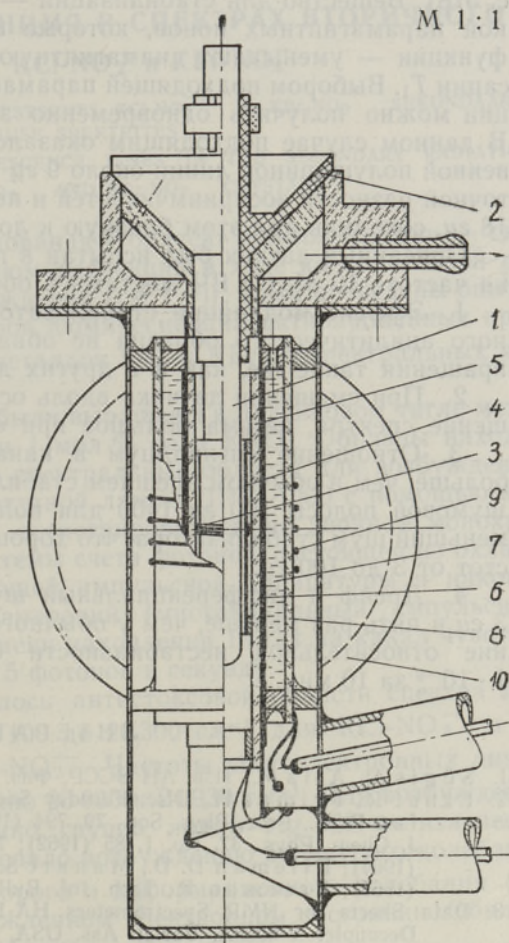
2. Сильное возмущающее ВЧ поле  $H_2$  влияет и на линию стабилизации, нарушая работу стабилизатора. Появляется смещение Блоха—Зигерта и дополнительный шум стабилизации. Этот шум вызван трансформацией в полосу стабилизатора части спектра шума магнитного поля около разности частот ВЧ полей для стабилизации и возмущения спектра. Применяя отделенный капилляром или двойной стенкой образец, можно уменьшить время релаксации стабилизирующей линии при одновременном увеличении ВЧ поля для стабилизатора, но при этом возникает обратное явление — влияние этого поля на линии исследуемого образца.

3. Необходимость добавления стабилизирующего вещества усложняет приготовление образцов и может вызывать нежелательные эффекты [4]. При применении же капилляра или трубки с двойной стенкой наблюдается увеличение интенсивностей боковых полюсов от вращения образца.

Внешний спиновый стабилизатор (работающий от отдельного образца) [3, 5, 6] отличается от внутреннего быстродействием, удобностью и надежностью, и его остаточные шумы в спектральном диапазоне частот от 0,1 до 100 гц меньше, чем при комбинации внутреннего стабилизатора со стабилизатором потока. Этот вывод можно сделать из рассмотрения шумовых спектров, приведенных в [1]. Однако наличие дистанции между образцами (15 ÷ 25 мм) приводит к некоторому дрейфу и дифференциальному шуму поля между образцами, что затрудняет проведение многих опытов по ЯМДР.

Мы применили конструкцию датчика, где образец для стабилизации имеет кольцеобразную форму и окружает аналитический образец (см. рисунок). Таким способом эффективное расстояние между образцами доведено до 7 мм и достигнута симметричность, что обеспечивает более правильную реакцию стабилизатора на изменение градиентов поля. При данной конфигурации близкое к центру расположение образца для стабилизации не ухудшает однородности поля вследствие осевой симметрии.

ВЧ поля для канала спектра и для канала стабилизации полностью разделены латунным экраном 6, нижний конец которого герметично припаян к корпусу датчика. Для поддержания напряжения от другого канала в данном канале ниже уровня термического шума нужно иметь ослабление ВЧ поля 140 дБ, что обеспечивается толщиной экрана не менее 0,25 мм для латуни. Необходимость в такой толщине экрана подтверждается и расчетом, и экспериментом. Катушка канала спектра намотана на стеклянную трубку «соломка» с толщиной стенки 0,23 мм.



Конструкция датчика:

1 — ампула с аналитическим образцом; 2 — воздушная турбинка; 3 — ВЧ катушка канала спектра; 4 и 5 — стеклянные трубки; 6 — экран; 7 — образец для стабилизатора; 8 — стеклянная трубка; 9 — ВЧ катушка канала стабилизации; 10 — модуляционные катушки.



Как известно, сигнал от кольцеобразного образца представляет собой широкую линию с двумя максимумами, расстояние между которыми (см. [7], с. 104)

$$\Delta H/H_0 = 4\pi(\chi_2 - \chi_3)b^2/r^2,$$

где  $\chi_3$  — магнитная восприимчивость для кольцевого образца;  $\chi_2$  — то же для внутреннего пространства (среднее на единицу объема);  $b$  и  $r$  — внутренний и средний радиусы кольцевого образца. Чтобы получить для стабилизатора достаточно узкую линию с близкой к лоренцевой формой, нужно, чтобы  $\chi_3 = \chi_2$ . В нашем случае  $\chi_2$  было приблизительно равно  $0,3 \cdot 10^{-6}$  (вместе с аналитическим образцом, восприимчивость которого весьма редко выходит за пределы  $-(0,55 \div 0,72) \cdot 10^{-6}$ ; см. [7], с. 578). Вещество для стабилизации — вода ( $\chi = -0,72 \cdot 10^{-6}$ ) с добавкой парамагнитных ионов, которые в данном случае выполняют две функции — уменьшают диамагнитную восприимчивость и время релаксации  $T_1$ . Выбором подходящей парамагнитной примеси или их комбинации можно получить одновременно заданные  $\chi_3$  и  $T_1$  (см. [7], с. 257). В данном случае подходящим оказался 0,09 М раствор  $\text{NiSO}_4$  с собственной полушириной линии около 9 гц (при 40 Мгц), которая из-за остаточной разности восприимчивостей и неоднородности поля уширилась до 18 гц, сохранив при этом близкую к лоренцевой форму.

Описанный датчик был испытан в протонном спектрометре ЯМДР [6] на частоте 40 Мгц с ВЧ мостами в обоих каналах.

1. Эффект модуляции стабилизатора от вращения несцентрированного аналитического образца не обнаружен (т. е. боковые полосы от вращения такие же, как и в других датчиках).

2. При смещении датчика вдоль оси  $X$  практически отсутствует смещение спектра, весьма большое при обычном внешнем стабилизаторе.

3. Отношение сигнал/шум в канале стабилизации в четыре раза больше, чем в обычном внешнем стабилизаторе [1], и составляет 7000 для шумовой полосы 100 гц (400 для полосы 30 кгц). Этим обусловлен и меньший шум стабилизатора, что хорошо заметно в спектре шумовых частот от 3 до 100 гц.

4. Дрейф и дифференциальный шум поля до спектральных частот 3 гц в пять раз меньше, чем у обычного внешнего стабилизатора. Значение относительной нестабильности составляет  $2 \cdot 10^{-11}$  за 1 сек. и  $1 \cdot 10^{-9}$  за 10 мин.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Sūgis A., Alla M., Изв. АН ЭССР, Физ. Матем., 17, № 4, 426 (1968).
2. Ernst R., Primas H., Disc. Faraday Soc., 34, 43 (1962); Freeman R., Whiffen D. H., Proc. Phys. Soc., 79, 794 (1962); Anderson W. A., Freeman R., J. Chem. Phys., 37, No. 1, 85 (1962); Noggle J. H., Rev. Sci. Instr., 35, 1166 (1964); Elleman D. D., Manatt S., Pearce C. D., J. Chem. Phys., 42, 650 (1965); Freeman R., Tech. Inf. Bull., Summer 1965, Varian Ass., USA.
3. Data Sheets for NMR Spectrometers HA-100, DA-60, NA-60, A-60D and for Spin Decoupler V-6058A, Varian Ass. USA, 1967.
4. Hoffman R. A., Forsen S., J. Chem. Phys., 45, No. 6, 2049 (1966).
5. Любимов А. Н., Вареник А. Ф., Кессених А. В., Ж. структ. хим., 7, № 5, 694 (1966).
6. Сюзис А., Липпмаа Э., Изв. АН ЭССР, Физ. Матем., 16, № 1, 81 (1967); Сюзис А., Алла М., Липпмаа Э., Изв. АН ЭССР, Физ. Матем., 18, № 3 (1969) (в печати).
7. Попл Дж., Шнейдер В., Бернштейн Г., Спектры ЯМР высокого разрешения, М., 1962.