

Я. ПАСТ

ИССЛЕДОВАНИЕ СПЕКТРОВ ЯМР ВЫСОКОГО РАЗРЕШЕНИЯ ИМПУЛЬСНЫМ МЕТОДОМ РАЗДЕЛЕНИЯ ВО ВРЕМЕНИ

Метод разделения во времени (РВ) рабочего цикла спектрометра ядерного магнитного резонанса (ЯМР) [1-3] позволяет практически полностью устранить такие распространенные следствия неизбежного несовершенства обычных датчиков (моста или скрещенных катушек), как дрейф нулевой линии и дополнительный низкочастотный (НЧ) шум, возникающие за счет флуктуаций системы компенсации уровня высокой частоты (ВЧ) и микрофонного эффекта. Этот метод обеспечивает хорошую чувствительность спектрометра и при регистрации спектров ядер со слабыми сигналами ЯМР, в частности, спектров углерода-13, азота-14, азота-15, кислорода-17 и др., обладает явными преимуществами перед модуляционными методами [4-6]. Метод РВ легко позволяет создавать значительные уровни измерительного или возмущающего ВЧ полей в большом объеме образца и работать при этом без дрейфа и дополнительного НЧ шума даже в условиях быстрого изменения температуры образца и при механических воздействиях на датчик (вращение ампул большого диаметра или бурные химические реакции с выделением газа).

В настоящей работе, исходя из уравнений Блоха, выведены формулы для выходного сигнала спектрометров с РВ. Рассматривается влияние параметров режима РВ на форму спектральных линий и шумовое отношение при исследовании спектров ЯМР высокого разрешения.

1. Уравнения сигнала

В спектрометрах с РВ спиновая система исследуемого образца возбуждается повторяющимися с периодом $\tau = \tau_1 + \tau_0 + \tau_2$ импульсами вращающегося ВЧ поля $h = \gamma(H_x + iH_y) = h_1 e^{-i\omega t}$, где $h_1 = \gamma H_1$ во время импульса возбуждения τ_1 и $h_1 = 0$ в течение остальной части периода τ . Выходной сигнал спектрометра возникает за счет свободной прецессии вектора ядерной намагниченности, поперечная компонента которого равна $m = M_x + iM_y = m_1 e^{-i\omega t}$, во время измерительной доли цикла τ_2 . Время τ_0 затрачивается на затухание колебаний в контуре датчика и на восстановление режима усилителя сигнала после окончания импульса возбуждения.

Если опорное напряжение фазового детектора изменяется по закону $\sin(\omega t + \varphi)$, где φ — регулируемая фаза, то выходное напряжение спектрометра после усредняющего фильтра с постоянной времени $RC \gg \tau$ равно

$$V = \frac{1}{2} C \omega \operatorname{Im}(\bar{m}_1 e^{i\varphi}), \quad \text{а} \quad \bar{m}_1 = \frac{1}{\tau} \int_{\tau_0}^{\tau_0 + \tau_2} m_1(t') dt', \quad (1)$$

где C — постоянная спектрометра и m_1 — решение уравнений Блоха во

вращающейся системе координат. В комплексном представлении эти уравнения для отдельной спектральной линии имеют вид

$$\dot{m}_1 + [T_2^{-1} + i(\omega_0 - \omega)]m_1 = ih_1M_z, \quad (2)$$

$$\dot{M}_z + \text{Im}(m_1h_1^*) = (M_0 - M_z)T_2^{-1}, \quad (3)$$

где $\omega_0 = \gamma H_0$ и h_1^* — величина, комплексно сопряженная h_1 .

При снятии спектров с узкими линиями методом РВ частота $\omega_m = 2\pi/\tau$ может быть выбрана достаточно высокой по сравнению с шириной линии, так что выполняется условие $\tau \ll T_2$. В этом случае все регистрируемые спектры (в том числе спектры двойного резонанса и адиабатического быстрого прохождения), как было нами показано ранее [2], не отличаются от обычных, снятых с помощью стационарных или модуляционных методов. С другой стороны, выполнение последнего условия затруднено, если исследуемые спектральные линии широкие, как в спектрах ^{14}N , ^{17}O и некоторых других ядер с квадрупольным моментом и коротким T_2 , поскольку возможное уменьшение τ ограничивается длительностью переходных процессов в высокочастотном контуре датчика. Насыщение сигнала, описываемое уравнением (3), здесь обычно незначительно.

В дальнейшем рассмотрим выражения сигнала в этих двух практически важных режимах применения метода РВ.

2. Случай $\tau \ll T_2$

В этом случае ширина отдельной спектральной линии значительно меньше расстояния между составляющими частотного спектра возбуждающего ВЧ поля:

$$h_1 = \gamma H_1 \sum_{n=-\infty}^{+\infty} (n\pi)^{-1} \sin(an\pi) \exp[in\pi(2t'\tau^{-1} + a)],$$

где H_1 , $a = \tau_1/\tau$ — амплитуда и относительная длительность импульсов ВЧ поля соответственно. При решении уравнений Блоха вместо импульсного поля можно рассматривать только ту его составляющую, частота которой близка к резонансной частоте исследуемой спектральной линии. В случае медленного прохождения из (1), (2) и (3) получаем

$$\bar{m}_1 = \gamma H_1 M_0 T_2 \sum_{n=-\infty}^{+\infty} \frac{\sin(an\pi) \sin(bn\pi) (\Omega + 2n\pi\lambda^{-1} + i) \exp[i(2 - a - b)n\pi]}{(n\pi)^2 [1 + (\Omega + 2n\pi\lambda^{-1})^2 + \gamma^2 H_1^2 T_1 T_2 (n\pi)^{-2} \sin^2(an\pi)]}, \quad (4)$$

где $b = \tau_2/\tau$, $\lambda = \tau/T_2$ и $\Omega = (\omega_0 - \omega)T_2$.

Резонансное условие может быть выполнено либо на основной частоте ($n=0$), где

$$\bar{m}_1 = \gamma(aH_1)M_0T_2b \frac{\Omega + i}{1 + \Omega^2 + \gamma^2(aH_1)^2T_1T_2}, \quad (5)$$

либо на одной из боковых полос ($n = \pm 1, \pm 2, \dots$). Формула (5) описывает сигнал и в стационарных методах, где $h_1 = \gamma H_1 = \text{const}$ и $m_1 = \bar{m}_1$, если положить $a = b = 1$. Как видно, при уравнивании факторов насыщения увеличением амплитуды H_1 импульсного возбуждающего поля в $n\pi/\sin(an\pi)$ раз, отдельные сигналы, представляемые выражением (4), отличаются от стационарного лишь величиной и относительной фазой.

Практически наиболее рационально применение резонанса на основной частоте, где требуемое увеличение H_1 наименьшее, а возможное значение шумового отношения — максимально. При этом выходное напряжение спектрометра пропорционально сигналу поглощения при $\varphi = 0$ и сигналу дисперсии при $\varphi = \pi/2$. Из формулы (5) вытекает, что для поддержания постоянным значения фактора насыщения всякое изменение относительной длительности возбуждающего импульса a должно сопровождаться обратным изменением его амплитуды H_1 . В этом случае величина измеряемого сигнала линейно зависит от относительного времени измерения b . Так как напряжение шума на выходе спектрометра пропорционально \sqrt{b} , то шумовое отношение также окажется пропорциональным \sqrt{b} . Теоретическое шумовое отношение спектрометра максимально и равно предельному значению его в стационарных методах при $b \rightarrow 1$, но даже при $b = 0,5$ шумовое отношение имеет величину, характерную для модуляционного метода (резонанс на первой боковой полосе). Целесообразно предельно уменьшить длину возбуждающих ВЧ импульсов и нерабочей части τ_0 периода τ . Однако время τ_0 определяется главным образом длительностью переходных процессов в контуре датчика, и слишком малое значение его ведет к зависящему от частоты генератора дрейфу нулевой линии, что особенно недопустимо в случае применения частотной развертки. τ_0 можно сократить путем кратковременного уменьшения добротности контура после возбуждающего импульса. Относительная доля τ_0 может быть также уменьшена увеличением τ , но возможности для этого ограничены неравенствами $\tau \ll T_2$ и $\tau < 1/\delta$, где δ — протяженность спектра. Нарушение первого условия ведет к искажению формы спектральных линий, а второго — к наложению спектров разных порядков.

Боковые полосы иногда полезны для калибровки спектров при изменении химических сдвигов. При этом амплитуда возбуждающего ВЧ поля на первой боковой полосе меньше, чем в случае стационарного поля в $\sin(a\pi)/\pi$ раз, а фаза сигнала изменена на $(2 - a - b)\pi$. Величина сигнала максимальна при $b = 0,5$, а шумовое отношение — при $b = 0,372$ и составляет 48% от максимального значения на центральной полосе, если факторы насыщения равны. Естественно, что при использовании РВ в фазовом детекторе ВЧ можно выделить и сигнал на частоте ω_m с последующим детектированием на этой частоте, что, очевидно, не дает существенных преимуществ перед работой на основной частоте.

3. Произвольное значение отношения τ/T_2

При исследовании спектров ЯМР со значительным однородным уширением линий часто невозможно обеспечивать $\tau \ll T_2$ и тогда появляются искажения формы регистрируемых спектральных линий вследствие частичного совпадения боковых полос с сигналом на основной частоте. Если насыщение незначительно (что при измерении очень широких линий обычно имеет место), то поведение m_1 описывается линейным дифференциальным уравнением (2), из которого получаем следующее выражение для движения m_1 в промежутках между двумя последовательными возбуждающими импульсами ($0 < t' < \tau_0 + \tau_2$):

$$m_1(t') = i\gamma H_1 M_0 \frac{(e^{-\alpha t_1} - 1)e^{-\alpha t'}}{\alpha(e^{-\alpha \tau} - 1)},$$

где $\alpha = T_2^{-1} + i(\omega_0 - \omega)$.

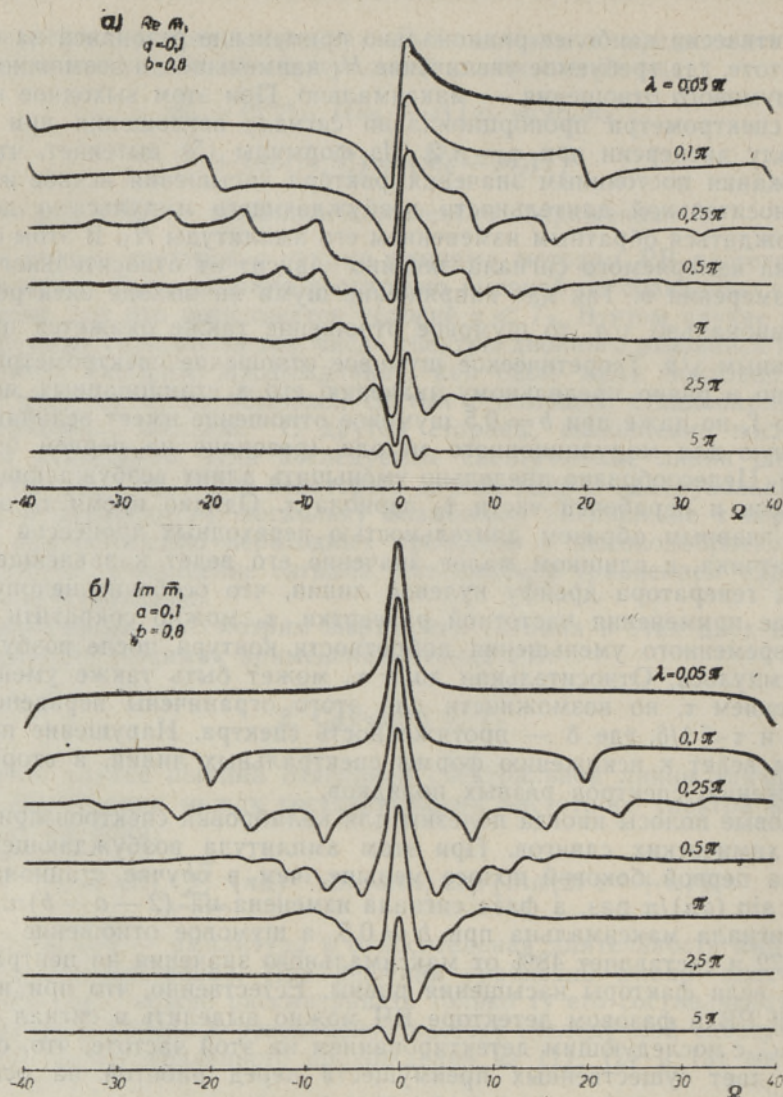


Рис. 1. Теоретические формы сигнала при $a=0,1$ и $b=0,8$ для различных значений λ : а — сигнал дисперсии, б — сигнал поглощения.

Усредненное значение \bar{m}_1 , которое определяет выходной сигнал спектрометра, здесь равно

$$\bar{m}_1 = i\gamma H_1 M_0 \frac{(1 - e^{a\tau_1})(1 - e^{a\tau_2})}{\tau a^2(1 - e^{a\tau})}$$

откуда

$$\operatorname{Re} \bar{m}_1 = \gamma H_1 M_0 T_2 (AB - CD) E^{-1}, \quad (6)$$

$$\operatorname{Im} \bar{m}_1 = \gamma H_1 M_0 T_2 (AD - BC) E^{-1}, \quad (7)$$

где

$$\begin{aligned} A &= 1 - e^{a\lambda} \cos a\lambda\Omega - e^{b\lambda} \cos b\lambda\Omega + e^{(a+b)\lambda} \cos (a+b)\lambda\Omega, \\ B &= (1 - \Omega^2) e^\lambda \sin \lambda\Omega - 2\Omega(1 - e^\lambda \cos \lambda\Omega), \\ C &= e^{a\lambda} \sin a\lambda\Omega + e^{b\lambda} \sin b\lambda\Omega - e^{(a+b)\lambda} \sin (a+b)\lambda\Omega, \\ D &= (1 - \Omega^2)(1 - e^\lambda \cos \lambda\Omega) + 2\Omega e^\lambda \sin \lambda\Omega, \\ E &= \lambda(1 + \Omega^2)^2(1 + e^{2\lambda} - 2e^\lambda \cos \lambda\Omega). \end{aligned}$$

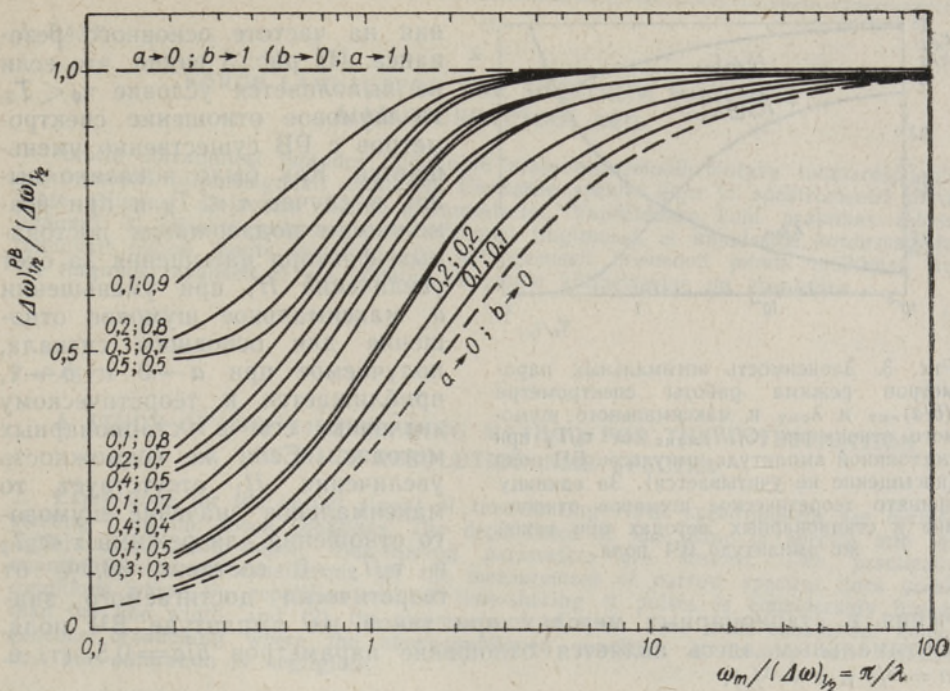


Рис. 2. Зависимость приведенной ширины сигнала поглощения на полувысоте $(\Delta\omega)_{1/2}^{PB} / (\Delta\omega)_{1/2}$ (где $(\Delta\omega)_{1/2} = 2/T_2$ — естественная ширина линии) от относительной частоты повторения импульсов РВ $\omega_m / (\Delta\omega)_{1/2} = \pi/\lambda$. Параметрами являются величины a и b , относительно которых выражение для сигнала инвариантно.

При этом, если фаза опорного напряжения фазового детектора $\varphi = \pi/2$, то регистрируется сигнал, пропорциональный $\text{Re} \overline{m}_1$, а если $\varphi = 0$, то — $\text{Im} \overline{m}_1$, или соответственно сигнал дисперсии и сигнал поглощения на основной частоте.

Зависимость формы одиночного сигнала от величины $\lambda = \tau/T_2$ при $a = 0,1$ и $b = 0,8$ (численное решение уравнений (6) и (7)) получена на ЭЦВМ и результаты представлены на рис. 1. Наблюдается хорошее согласие между экспериментально снятыми спектрами и описываемыми формулами (6) и (7) кривыми сигнала, что подтверждает верность теоретических расчетов.

Очевидно, несоблюдение условия $\tau \ll T_2$ может привести лишь к искажению формы кривой, а не к смещению резонансной частоты основного сигнала, что существенно при измерении химических сдвигов. Большое практическое значение для оценки точности измерения релаксационных параметров квадрупольных ядер имеет исследование зависимости измеряемой ширины линии на полувысоте от условий опыта (рис. 2).

Формула (7) позволяет также определить оптимальные с точки зрения чувствительности условия работы спектрометра с РВ при измерении очень широких линий поглощения, когда измерительное ВЧ поле даже в случае использования полной мощности генератора существенно меньше оптимального и не вызывает насыщения спиновой системы. На рис. 3 приведены кривые зависимости оптимальных параметров режима работы спектрометра и соответствующих значений максимального шумового отношения от τ_0/T_2 при постоянной амплитуде импульсов ВЧ поля H_1 . В расчетах за величину сигнала принята высота сигнала поглоще-

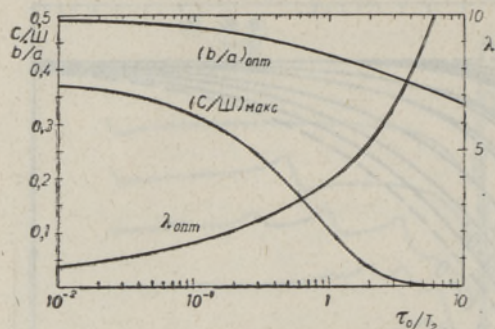


Рис. 3. Зависимость оптимальных параметров режима работы спектрометра $(b/a)_{\text{опт}}$ и $\lambda_{\text{опт}}$ и максимального шумового отношения $(C/W)_{\text{макс}}$ от τ_0/T_2 при постоянной амплитуде импульсов ВЧ поля (насыщение не учитывается). За единицу принято теоретическое шумовое отношение в стационарных методах при такой же амплитуде ВЧ поля.

ния на частоте основного резонанса. Из рис. 3 видно, что если не выполняется условие $\tau_0 < T_2$, то шумовое отношение спектрометров с РВ существенно уменьшается. Как было показано выше, в случае $\tau \ll T_2$ и при возможности поддержания постоянным фактора насыщения за счет увеличения H_1 при уменьшении a , максимальное шумовое отношение для основного сигнала, получаемое при $a \rightarrow 0$ и $b \rightarrow 1$, приближается к теоретическому значению его в стационарных методах. Если же возможность увеличения H_1 отсутствует, то максимальное значение шумового отношения для режима $\tau \ll T_2$ и $\tau_0/T_2 \rightarrow 0$ составит 38,5% от теоретически достигаемого значения

в стационарных методах при такой же амплитуде ВЧ поля. Оптимальным здесь является отношение параметров $b/a = 0,5$ (т. е. $a = 2/3$ и $b = 1/3$).

При теоретическом сравнении шумовых отношений не учитывались дрейф нулевой линии и дополнительные шумы, неизбежные в стационарных методах при подаче возбуждающего напряжения в датчик и не устранимые полностью и модуляцией магнитного поля. На практике, особенно в тяжелых условиях работы датчика, что характерно при измерении слабых сигналов ЯМР, метод РВ с точки зрения чувствительности оказывается более выгодным.

Автор выражает благодарность С. Спектору и Э. Липпмаа за ценные замечания при обсуждении результатов настоящей работы и В. Салум за помощь при машинных расчетах.

ЛИТЕРАТУРА

1. Anderson W. A., Rev. Sci. Instrum., 33, 1160 (1962).
2. Липпмаа Э., Паст Я., Пускар Ю., Алла М., Сюгис А., Изв. АН ЭССР, Сер. физ.-матем. и техн. н., 15, 51 (1966).
3. Baker E. B., Burd L. W., Root G. N., Rev. Sci. Instrum., 36, 1495 (1965).
4. Липпмаа Э., Паст Я., Оливсон А., Салувере Т., Изв. АН ЭССР, Сер. физ.-матем. и техн. н., 15, 58 (1966).
5. Lippmaa E., Pehk T., Past J., Eesti NSV TA Toimet., Füüs.-Matem., 16, 345 (1967).
6. Липпмаа Э. Т., Мяги М. Я., Паст Я. О., Шевелев С. А., Ерашко В. И., Файнзильберг А. А., Изв. АН СССР, Сер. хим. (в печати).

Институт кибернетики
Академии наук Эстонской ССР

Поступила в редакцию
24/III 1970

*J. PAST***KÕRGE LAHUTUSEGA TMR SPEKTRITE MÕOTMINE
AJAJAOTUSMEETODI ABIL**

Blochi võrranditest lähtudes tuletatakse ajajaotusmeetodil töötava tuumaresonants-spektromeetri väljundsignaali avaldised. Uuritakse spektri kuju ja spektromeetri mürasuhte sõltuvust ajajaotuse režiimi parameetreist. Vaadeldakse kaht praktikas tähtsat juhtumit: 1) kitsaste spektraaljoonte mõõtmist tingimusel, et impulsside kordussagedus tunduvat ületab joonte laiuse, ja 2) homogeenselt laienenud joonte mõõtmist, kus see tingimus tavaliselt ei ole täidetud ja joonte küllastumine on ebaoluline.

*J. PAST***A STUDY OF THE TIME-SHARING METHOD FOR THE INVESTIGATION
OF HIGH RESOLUTION NMR SPECTRA**

Expressions for the output signal of time-sharing NMR spectrometers are derived starting from the Bloch equations. The dependence of the shape of spectra and the signal-to-noise ratio upon time-sharing parameters are studied. Two practically important cases are considered: (1) the measurement of narrow spectral lines under conditions where the repetition rate of time-sharing rf pulses is considerably higher than the line width, and (2) the measurement of wide lines with substantial homogeneous broadening where the above-mentioned condition is usually not fulfilled and line saturation is negligible.