

МОДЕРНИЗАЦИЯ СПЕКТРОМЕТРОВ ЯДЕРНОГО МАГНИТНОГО РЕЗОНАНСА BRUKER НА СОВРЕМЕННОЙ ЦИФРОВОЙ БАЗЕ

© 2021 г. С. В. Журенко^{а,*}, А. В. Ткачѳв^а, А. В. Гунбин^а, А. А. Гиппиус^{а,б}

^а Физический институт им. П.Н. Лебедева РАН

Россия, 119991, ГСП-1, Москва, Ленинский просп., 53

^б Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Физический факультет
Россия, 119991, ГСП-1, Москва, Ленинские горы, 1, стр. 2

*e-mail: Zhurenko@lebedev.ru

Поступила в редакцию 23.09.2020 г.

После доработки 13.10.2020 г.

Принята к публикации 20.10.2020 г.

На основе спектрометра ядерного магнитного резонанса (я.м.р.) Bruker MSL-300 разработан способ модернизации спектрометров серий СХР, MSL и Avance-I путем их перевода на современную цифровую базу с заменой аналоговой обработки сигнала на цифровую при максимальном сохранении штатных радиочастотных компонентов. Модернизация подразумевает сохранение широкополосного 250-ваттного усилителя, радиочастотного синтезатора с диапазоном частот 0–250 МГц и узкополосного предусилителя при полном отказе от использования компьютера Aspect и штатной управляющей программы DISMSL. Изменению подвергаются устаревшие блоки формирования радиочастотных импульсов и регистрации сигнала. Это позволяет существенно повысить ремонт-пригодность и надежность спектрометра и обеспечить его связь с современным компьютером. Сравнительные измерения отношения сигнал/шум для образцов Cu_2O на ядрах ^{63}Cu выявили повышение чувствительности новой схемы в 1.5 раза по сравнению с оригинальным я.м.р.-спектрометром Bruker MSL-300.

DOI: 10.31857/S0032816221020257

ВВЕДЕНИЕ

Твердотельные спектрометры ядерного магнитного резонанса (я.м.р.) производства фирмы Bruker 80–90-х годов XX века (поколения СХР, MSL и Avance-I) широко распространены и используются во многих лабораториях я.м.р. до сих пор. Основным их преимуществом являются высококачественные магнитные системы с высокой однородностью поля (<0.5 ppm) и низким расходом криогенных жидкостей, который сопоставим с современными аналогами. Используемые высококачественные радиочастотные компоненты, такие как синтезаторы частоты Programmed Test Sources (PTS), усилители мощности и предусилители, отвечают всем современным требованиям я.м.р.-спектроскопии твердого тела. Стоит отметить, что магниты данных спектрометров, в отличие от современных аналогов, накладывают некоторые дополнительные требования к помещению из-за отсутствия систем активной компенсации рассеянного магнитного поля.

Главным же недостатком этих систем является работа под управлением э.в.м. Aspect-2000 или Aspect-3000, цифровая часть (включая аналого-

цифровой преобразователь (а.ц.п.)) и интерфейс которых безнадежно устарели. Также некоторые части этих э.в.м., в отличие от радиочастотной части спектрометра, характеризуются низкой надежностью и сложностью конструкции, что существенно затрудняет поиск запчастей и их ремонт силами лаборатории.

В данной статье на примере Bruker MSL-300 будет рассмотрен доступный способ модернизации я.м.р.-спектрометров данных поколений и их перевод на современную цифровую часть с максимальным сохранением исходных радиочастотных компонентов.

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ЭЛЕМЕНТНОЙ БАЗЫ СПЕКТРОМЕТРА BRUKER

Я.м.р.-спектрометры рассматриваемых поколений очень громоздки и имеют весьма сложную архитектуру [1].

Основным слабым местом данного спектрометра является э.в.м. Aspect-3000, построенная на закрытой устаревшей архитектуре, не совместимой с персональным компьютером, и имеющая интерфейс типа командной строки. Кроме того,

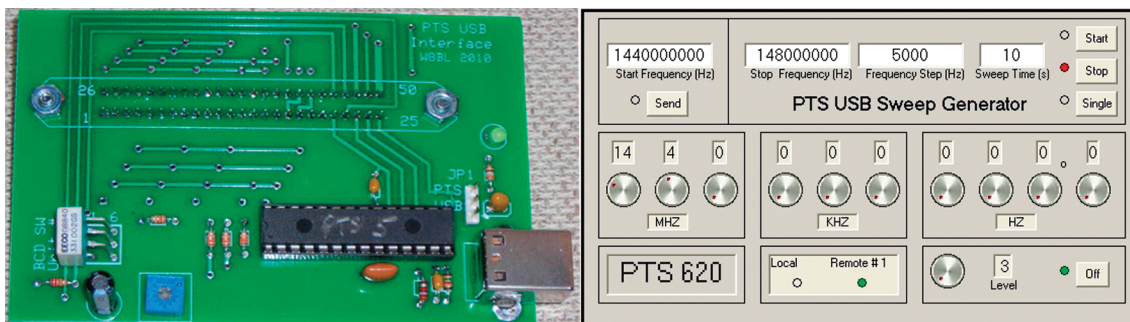


Рис. 1. Внешний вид платы управления и интерфейс программы W8BL USB PTS Interface [2].

радиочастотный модуль (RF-Unit), состоящий из блока модулятора радиочастотных импульсов, приемника и низкочастотных фильтров, также содержит очень сложные электронные схемы с использованием компонентов (микросхем), не производящихся уже более 15 лет. Это делает практически невозможным диагностику и ремонт таких спектрометров силами лаборатории. Также из-за использования интегрированных схем, произведенных по устаревшему технологическому процессу, энергоэффективность данных блоков очень низка, и энергопотребление я.м.р.-спектрометра составляет 3–5 кВт, что не только устанавливает определенные требования на энергосеть лаборатории, но и требует мощной системы кондиционирования воздуха.

В связи с этим нами было принято решение отказаться от всех устаревших блоков, заменив их компактными современными промышленными радиочастотными блоками производства Mini-Circuits (США), Anzac (M/A-COM, США), HD Communications (США), Alan (США), DL Instruments (США), MITEQ (США), Pico Technology (Великобритания), Aktakom (Россия). Основными преимуществами данных блоков являются высокая надежность, низкий уровень шумов, низкое энергопотребление, а также исполнение в корпусе с 50-омными коаксиальными разъемами BNC или SMA, что существенно упрощает наладку и диагностику спектрометра. При этом остался задействованным ряд элементов исходного спектрометра Bruker MSL-300, которые отличаются надежностью и отличными радиотехническими характеристиками (см. ниже).

В качестве синтезатора частоты использован штатный синтезатор спектрометра Programmed Test Sources PTS-250 с диапазоном частот 0–250 МГц и стандартом стабильности частоты ОСХО. Технической особенностью в управлении этого синтезатора является нестандартный способ задания частоты через подачу TTL-сигнала на определенные контакты разъема Centronics 50-pin по команде э.в.м. Aspect-3000. Для управления частотой синтезатора при помощи современного пер-

сонального компьютера существуют, как минимум, два решения: Spincore USB-PTS Interface и W8BL USB PTS Interface (рис. 1). В данной реализации спектрометра было решено использовать второй вариант [2] по причине существенно (более чем в 10 раз) более низкой стоимости.

Я.м.р.-спектрометр Bruker MSL-300 комплектовался широкополосным твердотельным усилителем мощностью 250 Вт, который работал в качестве предварительного каскада для мощного (4 кВт) узкополосного лампового усилителя мощности. Но как показала практика, мощности 250 Вт достаточно для большинства задач я.м.р. твердого тела, а широкополосность этого усилителя значительно повышает удобство работы. Данный усилитель мощности, несмотря на “возраст”, имеет очень хорошие показатели скорости включения после сигнала *blanc* (≤ 100 нс), высокую степень линейности и очень резкие фронты на выходе.

Несмотря на технические характеристики, соответствующие современным требованиям я.м.р. твердого тела, усилитель нуждается в модернизации для запуска без участия э.в.м. Aspect-3000. Радиочастотные импульсы с модулятора подаются (рис. 2) на разъем RF IN (№ 53), бланкирующие импульсы подаются на разъем SPF 1 (№ 58), контролировать прямой и отраженный сигнал можно осциллографом с разъемов F (№ 56) и R (№ 57), соответственно, выход усилителя разъем RF OUT (№ 52).

Для включения в режим усилителя на X-ядрах (режим XL) на управляющий разъем CONTROL (№ 51) Amphenol C091A T 3475 на контакт 5 необходимо подключить землю (gnd), на контакт 1 – +28 В, на контакт 3 – +24 В, на контакт 2 – общий минус (рис. 3а). Для этого удобно использовать регулируемый блок питания консоли Low Voltage Power Supply [1].

В состав предусилителей я.м.р.-спектрометров Bruker поколения CXP и MSL входит набор сменных блоков HR (High Resolution) и HP (High Power). Предусилитель питается напряжением 15 В, подающимся между контактами T (+) и W (gnd)

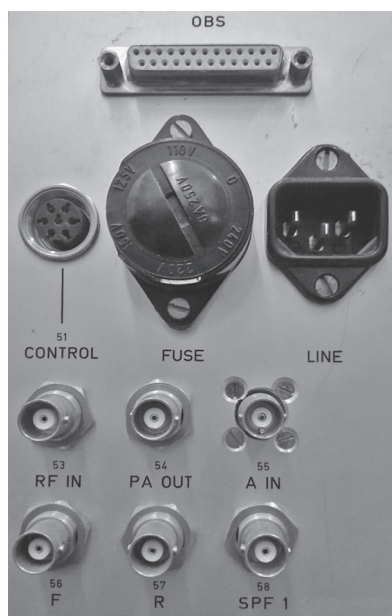


Рис. 2. Задняя панель усилителя мощности Bruker MSL-300.

оригинального разъема (рис. 3б). По умолчанию предусилитель включен в режиме High (усиление 70 дБ). Переключение в режим Low (50 дБ) осуществляется подачей +15 В на контакт *V* контролирующего разъема, но в связи со спецификой я.м.р. твердого тела целесообразно использовать предусилитель только в режиме High. Для удобства использования оригинальный разъем был демонтирован и заменен: выход предусилителя подается на разъем BNC, а питание подается по стандартному двухпиновому разъему. Во избежание случайного отключения питания авторами был использован разъем Lemo.

Блоки НР (рис. 4а) и НР (рис. 4б) представляют собой схему, состоящую из четвертьволновой развязки $\lambda/4$, реализованной набором индуктивностей и емкостей, встречно-включенных диодов 1N4448 на линии передатчика и на землю.

Данный предусилитель по своим характеристикам сопоставим с предусилителями на основе широкополосных усилителей класса MITEQ AU-1466, применяемыми в современных твердотельных спектрометрах Testag, в соотношении сигнал/шум и выигрывает во времени парализации (≤ 3 мкс против ~ 9 мкс). Однако минусом данного решения является достаточно узкая частотная полоса усиления, что создает необходимость подстраивать предусилитель при существенном изменении частоты (более 10%).

Для настройки такого предусилителя его выход подключается к осциллографу, а на вход подается гармонический сигнал амплитудой несколько милливольт. Обычно источником данного сигнала служит синтезатор частоты, подключенный через аттенуатор $-30 \dots -40$ дБ. Регулировкой предусилителя добиваются максимальной амплитуды и минимального отклонения от синусоидальной формы сигнала на экране осциллографа в нужном частотном диапазоне.

УСТРОЙСТВО МОДЕРНИЗИРОВАННОГО Я.М.Р.-СПЕКТРОМЕТРА

Блок-схема модернизированного спектрометра представлена на рис. 5. Она включает как упомянутые в предыдущем разделе компоненты исходного спектрометра Bruker MSL-300, так и новую элементную базу, описанную ниже.

Генератором TTL-импульсов служит цифровой генератор слова Aktakom АНР-3516. Существенным недостатком данного устройства явля-

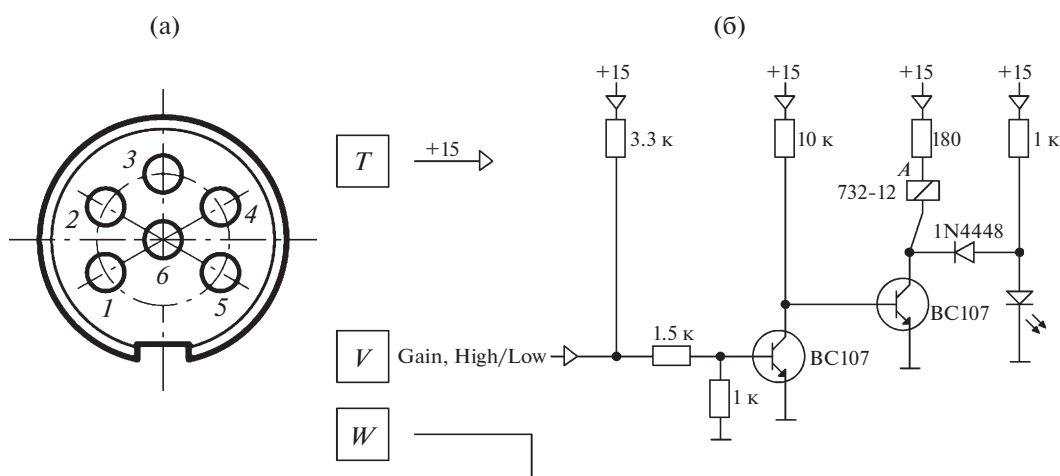


Рис. 3. а — расположение контактов управляющего разъема Amphenol C091A T 3475 усилителя мощности; б — подключение разъема предусилителя Bruker MSL-300 [1].

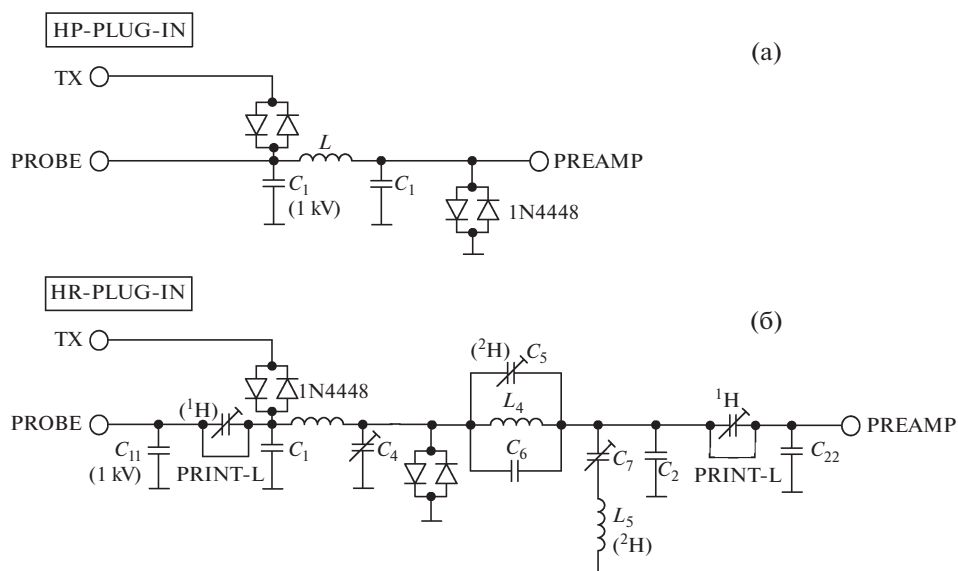


Рис. 4. Схема блоков HP (а) и HR (б) [1].

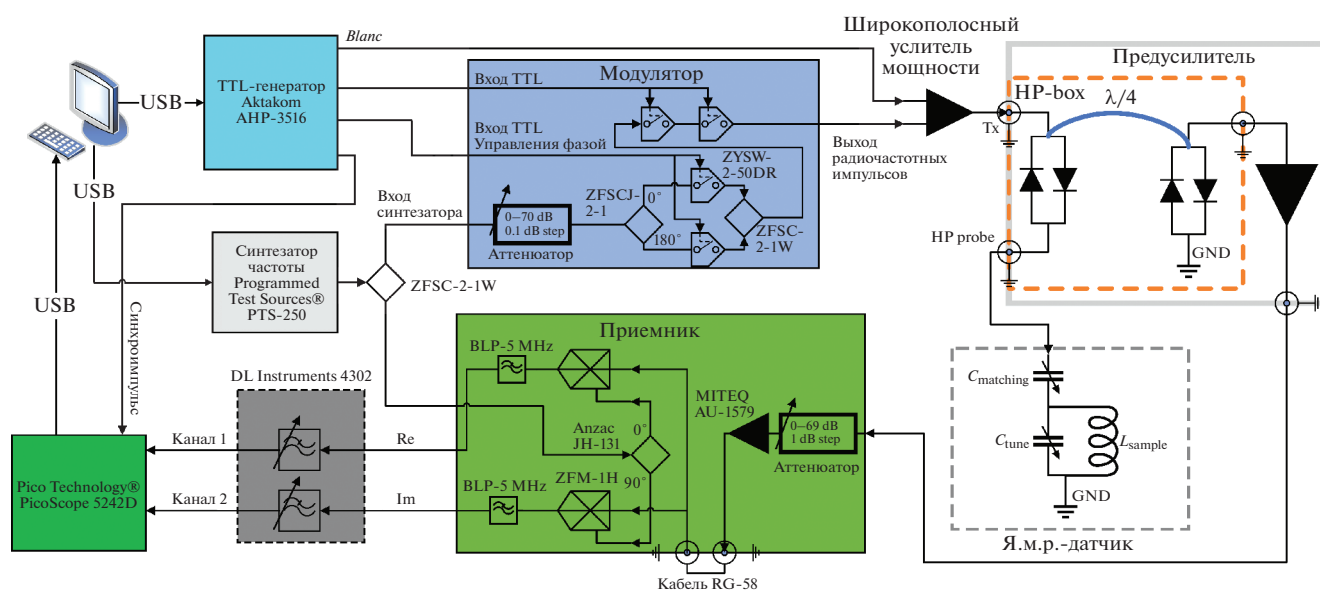


Рис. 5. Блок-схема реализации я.м.р.-спектрометра.

ется достаточно малая максимальная длина инструкции (262144 выборки, без возможности зациклить часть инструкции), ограничивающая длительность импульсной последовательности. При характерной частоте генератора 2.5 МГц это соответствует ≈ 105 мс, однако работа прибора замедляется, уже начиная с длительности команды порядка 10 мс. Такое ограничение затрудняет измерения длинных времен релаксации T_1 и T_2 , а также проведение экспериментов с длительными импульсными последовательностями.

Модулятор (Modulator) построен на базе промышленных TTL-переключателей Mini-Circuits ZYSW-2-50DR, однако их скорости переключения и степени изоляции не хватает для создания достаточно качественных фронтов импульсов, поэтому применена схема из двух последовательно включенных переключателей. Для большинства задач достаточно схемы фазовой циклизации по двум импульсным последовательностям (с фазой первого $\pi/2$ -импульса 0° и 180°) [3], для ее реализации используется разветвитель фаз на 0° и 180° Mini-Circuits ZFSCJ-2-1. В случае необходи-

мости для усиления ослабленного разветвителями сигнала с синтезатора может использоваться дополнительный широкополосный усилитель 6–8 дБ. Настройка амплитуды выходного сигнала производится путем ослабления сигнала с синтезатора регулируемым аттенуатором с шагом 0.1 дБ в диапазоне 0–70 дБ (рис. 5).

Приемник (Receiver) также базируется на промышленных компонентах Mini-Circuits. На входе приемника стоит регулируемый аттенуатор 0–69 дБ с шагом 1 дБ на случай очень интенсивного сигнала, который может вызвать перегрузку других компонентов приемника и их некорректную работу. В первую очередь это касается частотных смесителей Mini-Circuits ZFM-1H, для которых предельная входная мощность составляет 200 мВт (13 дБм), что соответствует амплитуде ≈ 1.4 В. У всех остальных компонентов приемника (Power Splitter, RF switch) максимальная входная мощность составляет 1 Вт.

После аттенуатора сигнал дополнительно усиливается малошумящим усилителем MITEQ AU-1579 1–200 МГц с усилением 35 дБ. Для возможности использования спектрометра без аналоговых преобразований, например в режиме прямого цифрового квадратурного детектирования, предусмотрен выход сигнала после данного усилителя. Усиленный сигнал после разветвителя Mini-Circuits ZFSC-2-1W поступает на частотные смесители Mini-Circuits ZFM-1H, где умножается на синус от синтезатора, прошедший через расщепитель фаз Anzac JH-131 с выходами 0° и 90° , формируя действительную (Re) и мнимую (Im) часть сигнала. Далее каждая составляющая сигнала поступает на фильтр низкой частоты Mini-Circuits BLP-5 (5 МГц). Дополнительно на выходе приемника стоят регулируемые активные фильтры низкой частоты DL Instruments 4302.

В приемнике не используется переворот фазы на 180° , в случае использования фазовой циклизации данная операция выполняется математически после оцифровки сигнала.

Сигнал оцифровывается на осциллографе производства Pico Technology, модель PicoScope 5242D. Преимуществами данного а.ц.п. является быстрый интерфейс USB 3.0, благодаря чему достигается минимальный период повторений $D0 \approx 40$ мс, высокое вертикальное разрешение 15 бит в двухканальном режиме и достаточно высокая частота оцифровки $f = 125$ Мвыборков/с, позволяющая оцифровывать сигналы до 60 МГц без участия вышеописанного приемника в режиме прямого цифрового квадратурного детектирования.

Программное управление разработано на основе системы визуального программирования National Instruments LabVIEW (версия 2012). В данной программе реализованы два режима работы приемника:

1. Аналоговый: на вход а.ц.п. подается действительная и мнимая часть сигнала с выходов регулируемых низкочастотных фильтров DL Instruments 4302. Частотный диапазон такой схемы ограничен максимальной частотой синтезатора частоты и радиочастотных блоков, из которых состоят приемник и модулятор. В данной реализации частотный диапазон ограничен блоком разветвителя фаз Anzac JH-131 и составляет 20–200 МГц. Для работы спектрометра ниже 20 МГц необходимо использовать цифровой режим квадратурного детектирования.

2. Цифровой (для частот ниже 60 МГц): на один вход а.ц.п. подается сигнал сразу после дополнительного усилителя на входе приемника (MITEQ AU-1579), а на второй – опорный сигнал с синтезатора частоты. Квадратурное детектирование осуществляется умножением исходного сигнала на оцифрованный синус с синтезатора частоты и на рассчитанный на его основе косинус. Процедура получения косинуса описана в [4], в ее основе лежит смещение исходного массива оцифрованного синуса $\sin(\omega t)$ на n точек, что эквивалентно добавлению постоянного угла $\varphi = \omega n / f$, а затем применение простой формулы синуса суммы углов $\sin(\omega t + \varphi) = \sin(\omega t)\cos\varphi + \cos(\omega t)\sin\varphi$. При этом стоит обратить внимание, что если фиксировать число точек n , то при некоторых частотах ω значение $\sin\varphi$ может быть очень мало или вовсе оказаться равным нулю, что приведет к ошибкам в расчетах. Поэтому в текущей реализации n варьируется так, чтобы угол φ составлял бы около $\pi/3$.

Переключение между аналоговым и цифровым режимами осуществляется в программе переключателем Analog Mode – Digital Mode (рис. 6).

Слева в окне управляющей программы расположены блоки управления спектрометра. Блок программирования TTL-генератора Aktakom AHP-3516 используется для задания импульсной последовательности. Блок управления а.ц.п. PicoScope 5242D определяет все параметры работы а.ц.п., в частности частоту дискретизации, задаваемую временным отрезком между соседними точками а.ц.п. (данное аппаратное решение поддерживает времена, кратные 8 нс), и чувствительность а.ц.п. в форме максимального входного напряжения в вольтах. Блок настройки параметров обработки сигнала содержит частоту математического низкочастотного фильтра Баттерворта, пределы интегрирования (L_s и R_s), параметры комплексного фурье-преобразования сигнала: координаты центра эха, ширина окна, шаг по частоте, показатель сглаживающей экспоненты.

На основном рабочем экране (слева вверху) отображается результат накопления сигнала: действительная и мнимая части, а также магнитуда сигнала (корень из суммы квадратов действительной и мнимой части). На втором экране (справа вверху) отображается результат фурье-преобразо-

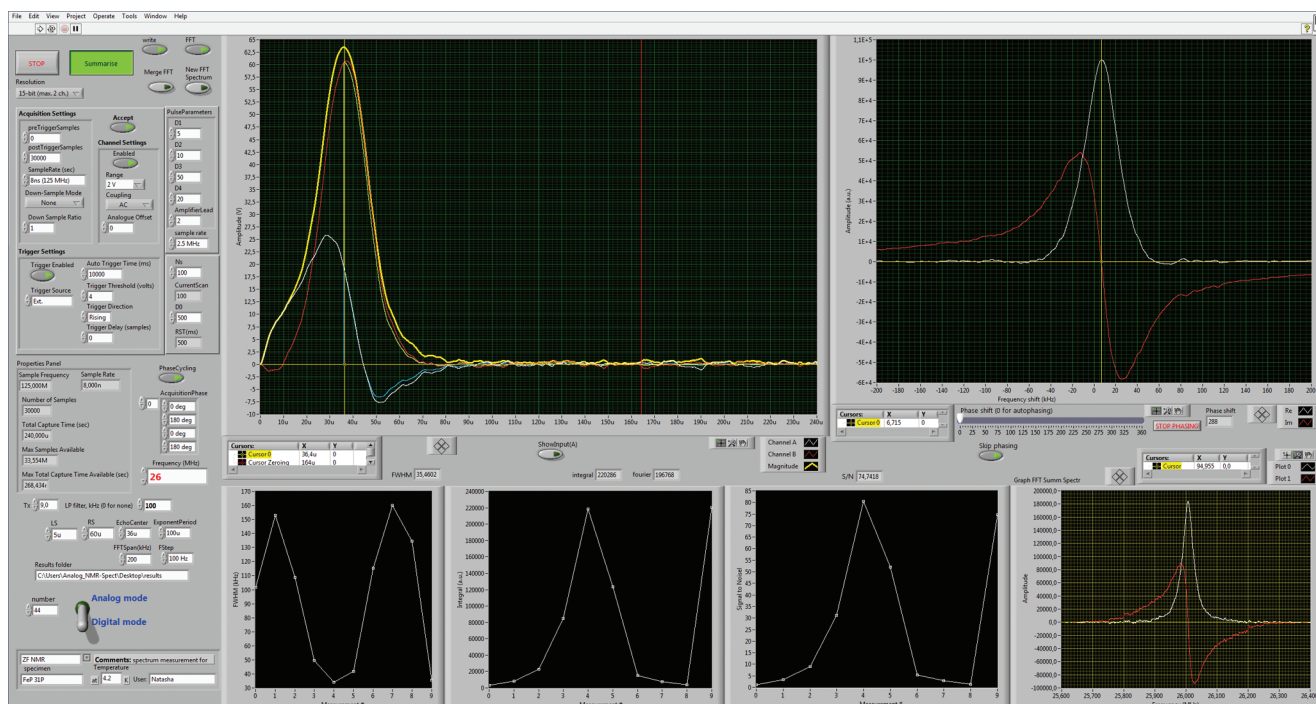


Рис. 6. Интерфейс программы спектрометра.

вания после накопления, начиная от положения, задаваемого параметром echo center. На четырех небольших экранах внизу отображается (слева направо): ширина на полувысоте (FWHM); интеграл сигнала спинового эха в пределах $L_s - R_s$; соотношение сигнал/шум, определяемое как отношение интеграла сигнала к интегралу шумов в конце временного окна в одинаковом временном промежутке $L_s - R_s$; я.м.р.-спектр, полученный методом суммирования фурье-образов [5–8].

СРАВНИТЕЛЬНОЕ ТЕСТИРОВАНИЕ МОДЕРНИЗИРОВАННОГО И ИСХОДНОГО Я.М.Р.-СПЕКТРОМЕТРОВ

Для оценки соотношения сигнал/шум данной реализации была проведена серия экспериментов я.к.р. (ядерного квадрупольного резонанса) при комнатной температуре на ядрах ^{63}Cu на частоте 26.0 МГц как на чистом образце Cu_2O , так и на образцах Cu_2O массой 185 мг и 93.3 мг, разбавленных NaCl в соотношении 1 : 10 и 1 : 20 по массе, соответственно. Эксперимент проводился в стандартном твердотельном датчике Bruker Z32v HP в оригинальной катушке на оригинальном я.м.р.-спектрометре Bruker MSL-300 и на описанном выше спектрометре. Длительность $\pi/2$ -импульса составляла 5 мкс, π -импульса – 10 мкс, расстояние между импульсами равнялось 50 мкс, наполняющая частота импульсов составляла 26.0 МГц,

мощность подбиралась по максимуму интеграла спинового эха.

Для оценки соотношения сигнал/шум брался интеграл магнитуды спинового эха и интеграл такого же временного окна в конце окна оцифровки, что соответствовало шумовому уровню. Результаты приведены в табл. 1.

Как видно из табл. 1, полученное отношение сигнал/шум модернизированного спектрометра в 1.5 раза выше, чем для оригинального я.м.р.-спектрометра Bruker MSL-300. Разница становится особенно заметна для слабых сигналов в сильно разбавленных образцах. Несмотря на преимущества цифрового режима квадратурного детектирования, такие как исключение потенциальных погрешностей работы расщепителя фаз и неидентичность ортогональных каналов регистрации во всем диапазоне рабочих частот [4], он не продемонстрировал явного превосходства в показателях сигнал/шум. Это связано с высоким качеством используемых аналоговых компонентов и проведением эксперимента в их характерном рабочем диапазоне (выше 20 МГц).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На примере Bruker MSL-300 продемонстрирована возможность бюджетной модернизации я.м.р.-спектрометров серий CXP, MSL и Avance-I с использованием современной элементной базы. Модернизированная версия спектрометра позво-

Таблица 1. Соотношения сигнал/шум в экспериментах я.к.р. на ^{63}Cu в различных образцах и на различных спектрометрах

Образец	Число накоплений	Модернизированный спектрометр		Original Bruker MSL-300
		Analog mode	Digital mode	
Cu_2O	50	65.5	61.1	38.8
	100	86.5	86.9	50.5
$\text{Cu}_2\text{O}/\text{NaCl}$ 1:10	50	4.6	3.5	2.9
	100	5.4	4.9	5.1
	200	7.2	7.5	4.0
	500	11.6	11.1	7.5
	1000	17.7	19.0	14.7
$\text{Cu}_2\text{O}/\text{NaCl}$ 1:20	50	2.2	2.4	1.5
	100	3.1	2.8	2.0
	200	3.9	3.6	3.2
	500	5.7	6.0	4.7
	1000	9.3	7.8	5.9
	2000	11.7	10.6	6.7

ляет решать большинство задач твердотельного я.м.р. Стоимость такой модернизации на момент написания статьи составляет около 4000\$, что на порядок дешевле самых доступных современных коммерческих твердотельных я.м.р.-спектрометров, таких как TecMag Scout.

При этом реализованная схема обладает высокой ремонтпригодностью, поскольку, с одной стороны, состоит из серийных легкодоступных на рынке компонентов, с другой – каждый отдельный ее блок может быть легко извлечен, протестирован и, при необходимости, заменен. Управление модернизированным спектрометром осуществляется персональным компьютером посредством современного программного обеспечения, написанного в программной среде LabVIEW, что дает большую гибкость в настройках эксперимента и обработке его результатов.

Модернизированный спектрометр демонстрирует существенно, в 1.5 раза, более высокое соотношение сигнал/шум по сравнению с оригинальным MSL-300. Таким образом, приведенный способ модернизации старых спектрометров Bruker представляется в достаточной степени оправданным и целесообразным практически.

БЛАГОДАРНОСТИ

Коллектив выражает благодарность О.М. Вяселеву за проведение серии сравнительных экспериментов на я.м.р.-спектрометре Bruker MSL-300 оригинальной конструкции.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при поддержке проекта РФФИ-БРИКС № 17-52-80036.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Bruker MSL-300 Manual. Spectrospin-Bruker GmbH. Rheinstetten, Germany. 1986.
2. USB Interface for PTS Synthesizers. W8BL/Bird RF Power Meters. Educational Technologies. <http://www.w8bl.com/projects>
3. Zhang S., Wu X., Mehring M. // Chem. Phys. Lett. 1990. V. 173. № 5–6. P. 481. [https://doi.org/10.1016/0009-2614\(90\)87239-N](https://doi.org/10.1016/0009-2614(90)87239-N)
4. Alakshin E.M., Gazizulin R.R., Klochkov A.V., Kuzmin V.V., Sabitova A.M., Safin T.R., Tagirov M.S. // Magn. Reson. Solids. Electron. J. 2013. V. 15. № 1. P. 13104-1.
5. Мухамедшин И.П. Исследование натриевых кобальтатов Na_xCoO_2 методами ЯМР, ЯКР и мюонной спектроскопии. Казанский (Приволжский) федеральный университет, 2019.
6. Bussandri P., Zuriaga M.J. // J. Magn. Reson. 1998. V. 131. № 2. P. 224. <https://doi.org/10.1006/jmre.1998.1363>
7. Clark W.G., Hanson M.E., Lefloch F., Ségransan P. // Rev. Sci. Instrum. 1995. V. 66. № 3. P. 2453. <https://doi.org/10.1063/1.1145643>
8. Tong Y.Y. // J. Magn. Reson. Ser. A. 1996. V. 119. № 1. P. 22. <https://doi.org/10.1006/jmra.1996.0047>