

Автоматизация регистрации и обработки информации от импульсных радиоспектрометров ЯМР. Л а - н и н Е. В., О в с я н н и к о в Ю. Н., Р а к о в Ю. Н., Ф и л а т о в А. Н. — В кн.: Научное приборостроение. Л., «Наука», 1983, с. 137—145.

В работе на основе анализа методов импульсной ЯМР-спектроскопии, особенностей регистрации и Фурье-преобразования выходных сигналов радиоспектрометров производится обоснование выбора структуры, состава оборудования и математического обеспечения для системы обработки импульсных ЯМР-спектров. Предполагаемые решения реализованы в системе обработки информации к многоимпульсному многоядерному радиоспектрометру РИ 2303, разработка которого закончена СКБ аналитического приборостроения НТО АН СССР в 1980 г. В работе приводятся экспериментальные результаты, полученные при совместных испытаниях системы и прибора при исследовании спектров высокого разрешения и определения времен релаксации различных образцов. Лит. — 4 назв., ил. — 7.

АВТОМАТИЗАЦИЯ РЕГИСТРАЦИИ И ОБРАБОТКИ ИНФОРМАЦИИ ОТ ИМПУЛЬСНЫХ РАДИОСПЕКТРОМЕТРОВ ЯМР

Импульсная ЯМР-спектроскопия. Импульсные методы ЯМР-спектроскопии широко используются в последние годы при исследованиях химических и физических свойств веществ, находящихся в различных агрегатных состояниях. В отличие от классических стационарных методов они более информативны и позволяют сократить время измерения или повысить отношение сигнал/шум как при получении спектров высокого разрешения, так и при изучении ядерной магнитной релаксации спиновых систем. В то же время импульсные методы предъявляют повышенные, зачастую взаимоисключающие друг друга требования как к аппаратуре радиоспектрометров ЯМР, так и к соответствующим системам обработки информации.

Основным из них является создание широкополосных трактов регистрации выходных сигналов прибора. Это связано с тем, что после импульсного воздействия на систему ядерных спинов последняя возвращается к равновесному состоянию посредством релаксационных процессов с характеристическими временами T_1 и T_2 (спин-решеточная и спин-спиновая релаксация), значения которых могут лежать в широком диапазоне от 10^{-7} до 10^2 с [1, с. 101]. В свою очередь, например, протонные спектры охватывают интервал химических сдвигов около 1800 Гц при рабочей частоте прибора 60 МГц, при этом расстояние между отдельными линиями тонкой структуры полос поглощения может составлять десятые доли герц. Для других ядер общий интервал химических сдвигов значительно больше; так, например, для ^{19}F и ^{13}C он составляет примерно 24 кГц [2].

Система обработки информации к радиоспектрометру РИ 2303. В 1980 г. СКБ аналитического приборостроения НТО АН СССР закончило разработку

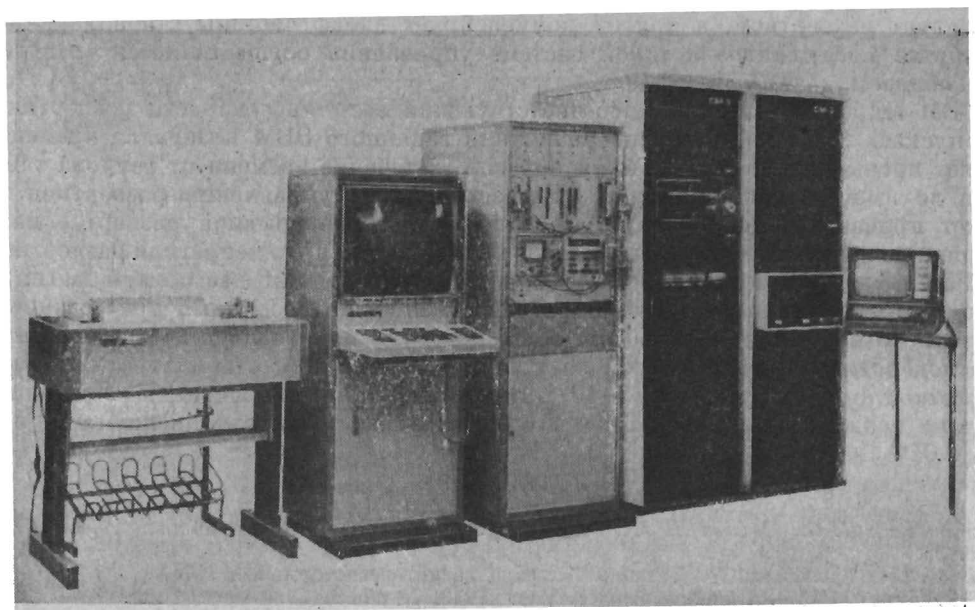


Рис. 1. Внешний вид системы обработки информации.

многоимпульсного многоядерного радиоспектрометра РИ 2303 с системой обработки информации (СОИ). Система предназначена для накопления, регистрации, обработки интерферограмм радиочастотных сигналов, их Фурье-преобразования с целью получения спектров ЯМР низкого и высокого разрешения, определения времен ЯМР релаксации T_1 , T_2 , $T_{1\rho}$, а также обработки данных в режиме сужения линий. Внешний вид СОИ представлен на рис. 1.

Система обеспечивает разрешение 0.12 Гц для полосы частот входного сигнала 0.2— $1 \cdot 10^3$ Гц, 1.22 и 2.44 Гц для полос частот $1-10^4$ и $2-2 \cdot 10^4$ Гц соответственно. Погрешность определения частоты не превышает половины разрешения для соответствующей полосы. При определении постоянных времени экспоненциальных процессов в диапазоне 10 мкс—100 с обеспечивается погрешность не более 2% при отношении сигнал/шум 100 : 1. Максимальное число каналов накопления в СОИ 1 К при частоте временного квантования выходных сигналов прибора 1 МГц и 16 К при частоте 50 кГц.

Приведенные характеристики позволяют СОИ обеспечивать получение спектров высокого разрешения ЯМР для ядер типа ^{13}C , ^{19}F и определение времен релаксаций T_1 , T_2 , $T_{1\rho}$ в диапазоне 10 мкс—100 с, что позволяет производить эксперименты по исследованию твердых тел.

Особенности построения СОИ. На выбор структуры СОИ, состава ее оборудования, технических характеристик устройств, состава и организации математического обеспечения влияет ряд факторов. Основными из них являются высокий темп преобразования и накопления данных, число каналов накопления и их разрядность, особенности Фурье-преобразования радиочастотных сигналов, многочасовое накопление, требующее оперативного контроля, необходимость хранения спектров в цифровой форме с целью дальнейшей обработки.

В первую очередь для регистрации отсчетов интерферограмм необходимо наличие высокоскоростных аналого-цифровых преобразователей с временем преобразования 1—20 мкс и разрядностью 8—15 бит. Разрядность АЦП зависит от используемой в эксперименте импульсной методики, соотношения сигнал/шум и необходимой точности измерений.

Организация накопления с темпом 50 кГц, а тем более 1 МГц непосредственно под управлением серийных микро- и мини-ЭВМ практически невозможна. Для этого требуется использовать на входе ЭВМ или многоканальный накопитель, или канал прямого доступа в память ЭВМ с аппаратным арифметическо-логическим устройством.

Другим ограничением является то, что практически все отечественные микро-мини-ЭВМ имеют разрядность не более 16 бит. В то же время в ЯМР—Фурье-спектроскопии длина слова ЭВМ играет решающую роль для определения динамического диапазона накопления, а он имеет большое значение не только для возможности определения малых сигналов в присутствии больших, но и для повышения отношения сигнал/шум и улучшения разрешения. Если вместо разрядности канала в 16 бит. иметь разрядность 24 бит., то максимальное число циклов накопления N возрастает в 2^8 , а амплитуда когерентных сигналов прямо пропорциональна N , в то время как амплитуда некогерентных шумов пропорциональна \sqrt{N} . Кроме того, если уровень шумов превышает порог чувствительности АЦП, то можно выделить сигналы, не достигающие этого порога. Последнее связано с тем, что уровень шумов статистически меняется от цикла к циклу и возникает случай, когда сумма сигнала и шума оказывается достаточной для превышения порога АЦП. В результате расширение разрядности на 8 бит. позволяет увеличить динамический диапазон в 2^8 и максимально возможное отношение сигнал/шум в 2^4 ($2^{N/2}$), уменьшить минимальную детектируемую амплитуду в 2^8 .

Для обеспечения необходимого темпа регистрации и организации накопления в 24 разрядных словах (при разрядности ЭВМ 16 бит.) в СОИ к РИ2303 используется предпроцессор, разработанный для системы обработки информации к масс-спектрометру МХ1310, которая серийно выпускается Экспериментальным заводом научного приборостроения НТО АН СССР. Предпроцессор обладает набором арифметическо-логических операций, цикл выполнения которых 400 нс, и объемом оперативной памяти 2 кбайт. В режиме съема данных с темпом 1 МГц накопление ведется на памяти предпроцессора, а с темпом 250 кГц и ниже — на памяти ЭВМ.

В последнем случае предпроцессор в каждом цикле съема данных раскомпоновывает три ячейки памяти ЭВМ, две из которых хранят младшие 16 разрядов двух соседних каналов, а третья — их старшие байты. Кроме того, предпроцессор производит суммирование снятых с АЦП отсчетов с накопленными в предыдущих циклах значениями, отображает результат на экране осциллографа и производит управление каналом прямого доступа в память ЭВМ. В тракте регистрации используются два аналого-цифровых преобразователя, обеспечивающих измерение сигналов с максимальной скоростью изменения входного напряжения не менее 0.3 В/мкс. Один АЦП имеет переменную разрядность 7, 9, 11, 15 бит. и время преобразования 20—25 мкс, а другой АЦП имеет разрядность 8 бит. при времени преобразования 1 мкс.

При использовании дискретного преобразования Фурье возникают следующие проблемы: появление ложных спектральных компонент, размывание спектральных составляющих и паразитная амплитудная модуляция спектра. Анализ этих проблем и методам их преодоления посвящен ряд работ [3, 4]. На основании теоретических и экспериментальных исследований нами в СОИ приняты и реализованы следующие решения для преодоления указанных трудностей.

С целью устранения ложных спектральных компонент, которые возникают из-за принятия высокочастотных компонент временной функции за низкочастотные, частота дискретизации сигнала выбирается в два раза выше максимальной частотной составляющей. При этом входной сигнал пропускается через фильтр нижних частот (ФНЧ), с тем чтобы выбрать такую частоту дискретизации, при которой амплитуда компонент с частотами выше частоты Найквиста пренебрежимо мала. Разработанный фильтр имеет 25 перестраиваемых поддиапазонов в полосе частот 0—25 кГц. Неравномерность АЧХ ФНЧ в полосе пропускания не более 2%, спад АЧХ в полосе задерживания не менее 48 дБ на каждую октаву. ФНЧ представляет собой активный РС-фильтр 8-го порядка с аппроксимацией по Баттлеру.

Размывание спектральных составляющих обусловлено тем, что длительность реализации в общем случае не кратна периодам гармоник сигнала. Это приводит к разрывам в сигнале на концах интервала и после Фурье-преобразования исходного массива к появлению в спектре компонент, не являющихся гармониками сигнала. В СОИ используются два метода борьбы с этим явлением.

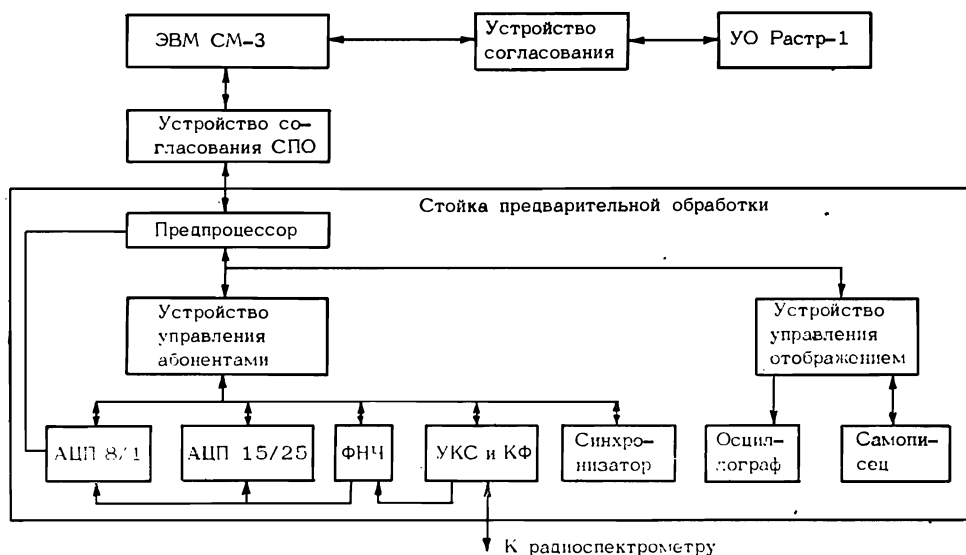


Рис. 2. Блок-схема системы обработки информации.

Первый из них заключается в дополнении исходного массива данных нулями, что дает дополнительные отсчеты спектра на частотах, лежащих между частотами исходной сетки. При этом частотные характеристики фильтров, ассоциируемых с новым набором коэффициентов Фурье, перекрывают друг друга в большей степени. Второй используемый способ направлен на локализацию растекшейся энергии спектральных составляющих. Ее значительная доля обусловлена высоким уровнем боковых лепестков частотных характеристик фильтров. Поэтому средством для уменьшения растекания энергии по боковым лепесткам является использование взвешивающих функций с меньшим уровнем боковых лепестков по сравнению с прямоугольной взвешивающей функцией, образованной путем ограничения временного интервала. В СОИ с этой целью используется процедура аподизации, т. е. умножение усеченного сигнала свободной индукции на функцию, спадающую до нуля более постепенно, чем прямоугольное окно. Используется трапециевидальная весовая функция, а процедура имеет вид

$$X_i = \begin{cases} X_i \frac{i}{N_1}, & i \leq N_1; \\ X_i, & N_1 \leq i \leq N_2; \\ X_i \frac{N-i}{N-N_2}, & i \geq N_2, \end{cases} \quad (1)$$

где N_1 и N_2 — начало и конец плоской части трапеции.

Эффект паразитной модуляции спектра проявляется, когда анализируемый сигнал не совпадает ни с одной из дискретных ортогональных частот, соответствующих частотам главных лепестков фильтров, отвечающих коэффициентам Фурье. Для уменьшения этого эффекта в СОИ используется дополнение исходного массива нулями.

Проведенный выше анализ показывает необходимость построения системы на базе ЭВМ с достаточно высокими техническими характеристиками, широким набором внешних устройств и развитой операционной системой. Этим требованиям отвечают ЭВМ серии СМ (СМ-3, СМ-4). Для СОИ к РИ 2303 была принята ЭВМ СМ-3. Для отображения обрабатываемой информации и контроля процесса накопления в ходе эксперимента используются дисплей Растр-1 и осциллограф с цифровым маркером. Накапливаемая интерферограмма отображается на осциллографе или дисплее. По желанию оператора вместо нее на экране Растра может отображаться спектр мощности или спектр поглощения, получаемые по начальным 1 К каналам массива. Это позволяет оператору контролировать

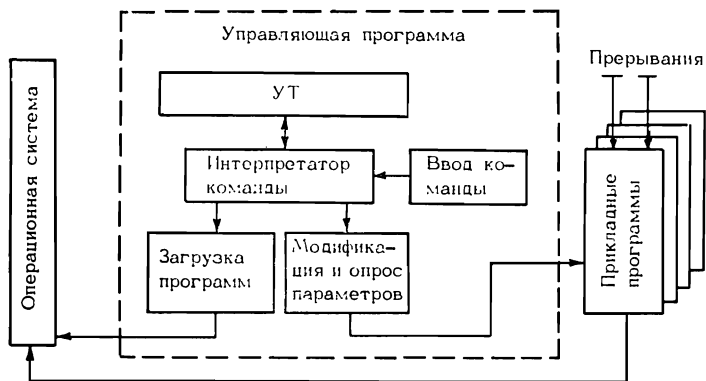


Рис. 3. Блок-схема математического обеспечения.

процесс накопления. Для реализации такой процедуры алгоритм обработки разделяется между ЭВМ, производящей упрощенное Фурье-преобразование, и предпроцессором, осуществляющим накопление на памяти ЭВМ. Блок-схема системы представлена на рис. 2.

Обмен между предпроцессором стойки предварительной обработки и ЭВМ осуществляется в программном и аппаратном (канал прямого доступа) режимах. Обмен информацией между процессором и устройствами измерения, управления и отображения функционально выполнен в стандарте Камак с использованием вертикальной ветви. Для регистрации и накопления данных с частотой 1 МГц организован канал непосредственной связи АЦП 8/1 с предпроцессором. Обмен с радиоспектрометром осуществляется через программно управляемое устройство коммутации сигналов и коррекции фазы.

Математическое обеспечение СОИ (МО СОИ). Основные особенности математического обеспечения системы следующие:

1) наличие библиотеки прикладных программ для решения задач цифровой фильтрации, быстрого преобразования Фурье, коррекции фазы, определения параметров пиков, вычисления моментов спектра, определения времен релаксации, разделения экспонент, регистрации и отображения спектров, формирования отчетов, формуляров, таблиц и т. д.;

2) возможность каталогизации спектров на магнитных дисках;

3) развитые средства ведения диалога;

4) возможность расширения и модификации библиотеки прикладных программ (наличие языков Ассемблер и Фортран);

5) возможность выполнения двух программ одновременно;

6) возможность обработки больших массивов данных, располагающихся на магнитных дисках, прикладными программами в интерактивном режиме.

Структура организации математического обеспечения СОИ представлена на рис. 3. МО СОИ представляет собой оверлейную структуру, корневым модулем которой является управляющая программа (УП), которая по команде оператора загружает требуемую прикладную программу (ПП). Основными функциями УП являются ведение диалога, осуществление ввода (вывода) параметров и диспетчеризация запросов оператора. Всю работу УП ведет на основе управляющих таблиц (УТ), которые хранят информацию об именах, значениях и структуре параметров системы, а также данные, характеризующие прикладные программы. Взаимодействие частей МО СОИ производится следующим образом: командная строка оператора через блок ввода команды передается в интерпретатор командной строки, который, используя УТ, передает управление блоку загрузки программ или блоку модификации и опроса параметров (в зависимости от семантики команды). Далее производится выполнение команды: опрос параметров соответствующей прикладной программы, загрузка ее в ОЗУ и запуск; или просмотр и модификация параметра. Все программные блоки функционируют под управлением операционной системы. Такая организация позволяет иметь в системе ряд сравнительно простых и независимых задач, что дает воз-

СИСТЕМА ОБРАБОТКИ ИНФОРМАЦИИ ЯМФ-СПЕКТРОМЕТРА РН-2303			
*H20			
120- НАКОПЛЕНИЕ 20			
N-КОЛ-ВО ТОЧЕК РЕГИСТРАЦИИ	256	ШТ.	8192
СИКЛ-КОЛ-ВО ЦИКЛОВ НАКОПЛЕНИЯ	128	ШТ.	
SINX-СИНХР-ТОР(1)ПРОГР-ТОР(0)	0		
EXP-ВЫИТ. СРЕДНЕГО(1)БЕЗ(0)	0		
PO-ИНТЕРВАЛ МЕЖДУ СТРОКАМИ	25.00000	МКС	
ВЫВ. НА РАСТР(0)БЕЗ(1)	0		
ВЫПОЛНЯТЬ ?	0		Y
*RAST			
RAST-ВЫВОД НА РАСТР			
ВЫПОЛНЯТЬ ?	0		Y
*MEXP			
MEXP-УМНОЖЕНИЕ НА EXP			
LB-УШИРЕНИЕ ЛИНИИ	1.00000	КГЦ	0.025
ВЫПОЛНЯТЬ ?	0		Y
*BPF			
BPF-ПРЕОБРАЗ ФУРЬЕ			
ВЫПОЛНЯТЬ ?	0	Y	
*FAZ			
FAZ-КОР. ФАЗЫ В ПАМЯТИ			
ПАРАМЕТР А	0.14343	РАД	
ПАРАМЕТР В	-2.54254	РАД	
ВЫПОЛНЯТЬ ?	0		Y
*PO			
PO-ИНТЕРВАЛ МЕЖДУ СТРОКАМИ	25.00000	МКС	
*SAM			
SAM-ВЫВОД НА САМОПИСЕЦ			
КОЛ-ВО ВЫВОДИМЫХ ТОЧЕК-ВСД	8192	ШТ.	
K-НОМЕР 1-ОЙ ВЫВОДИМОЙ ТОЧКИ	1		
ВЫПОЛНЯТЬ ?	0		Y
*EX			
EX-ВЫХОД ИЗ СИСТЕМЫ			
ВЫПОЛНЯТЬ ?	0		Y

Рис. 4. Диалог оператора с ЭВМ.

возможность модифицировать старые и заносить новые прикладные программы, не меняя основной части системы.

Удобство работы с прибором во многом определяется возможностями диалога, к которым в данной системе можно отнести наличие диалогового языка взаимодействия оператора с системой (пример диалога см. на рис. 4), возможности протоколирования работы оператора, объединения ряда команд в пакет и выполнения его, а также выполнения пакета в цикле (снятие серий спектров).

Из прикладных программ наибольший интерес представляют программы БПФ и коррекции фазы. БПФ производит вычисление спектра на массиве из $N=2^k$ вещественных точек. Выбор алгоритма БПФ обусловлен отсутствием аппаратного умножения в ЭВМ СМ-3. Основной операцией в алгоритме БПФ является вычисление типа

$$A \cos \frac{2\pi k}{N} + B \sin \frac{2\pi k}{N}, \quad 0 \leq k \leq N/4 - 1. \quad (2)$$

Для уменьшения количества операций умножения все вычисления разбиты на три этапа: 1) вычисление при $k=0$ (умножений не требует); 2) вычисление при $k=N/8$ (одно умножение); 3) вычисление при $k \neq 0, N/8$ (два умножения). В процессе работы алгоритма одновременно вычисляются четыре суммы вида (2), что позволяет заменить восемь умножений на шесть, используя метод, аналогичный методу перемножения двух комплексных чисел:

$$(a + bi)(c + di) = ac - bd + i[(a + b)(c + d) - ac - bd]. \quad (3)$$

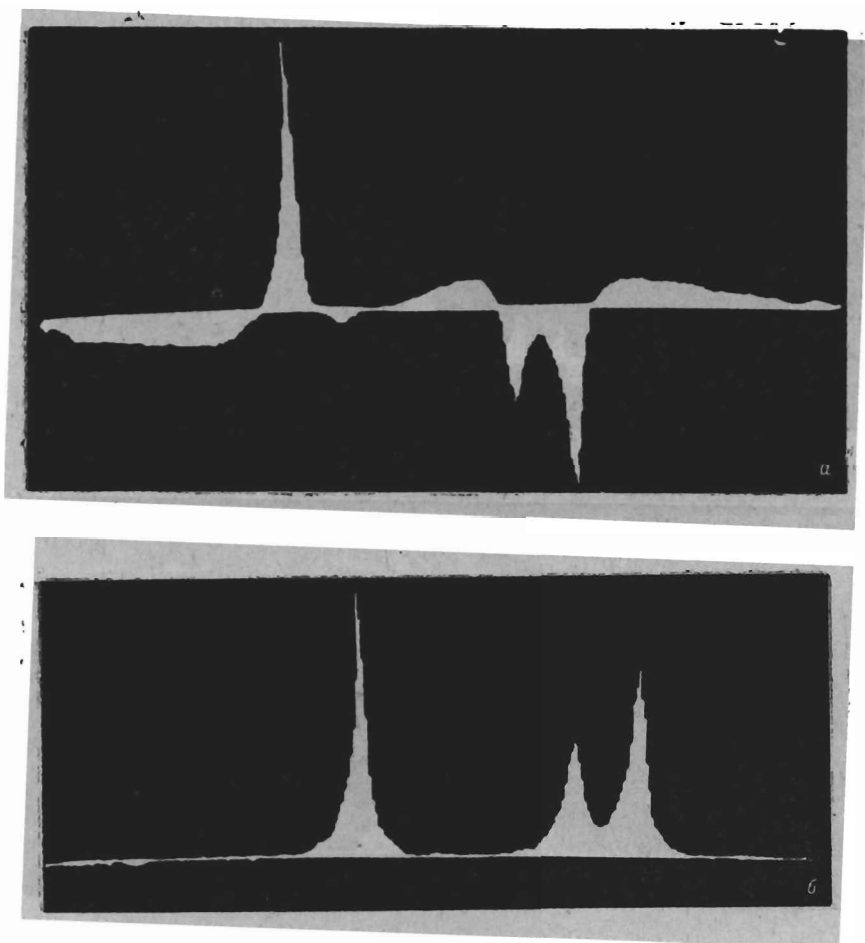


Рис. 5. Спектр этилбензола $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$ до (а) и после (б) коррекции фазы.

Предложенный алгоритм содержит примерно $N/2 \log_2 N$ вещественных умножений, что в 1.5—2 раза меньше, чем в известных алгоритмах БПФ; кроме того, он обеспечивает обработку больших массивов, находящихся на внешних носителях.

Программа коррекции фазы предназначена для определения параметров линейной коррекции A и B :

$$\begin{aligned} X_j &= X_j \cos(A + Bj) - X_{j+N/2} \sin(A + Bj); \\ X_{j+N/2} &= X_j \sin(A + Bj) + X_{j+N/2} \cos(A + Bj). \end{aligned} \quad (4)$$

Разработана полуавтоматическая процедура коррекции. Задание коэффициентов производится потенциометрами, напряжения с которых поступают на вход АЦП. Программа снимает с него коды, усредняет и использует их в качестве коэффициентов. Оператор наблюдает результат коррекции на экране дисплея и в соответствии с видом спектра изменяет положение ручек потенциометров. По достижении коррекции значения A и B распечатываются. Оператор использует их для проведения коррекции в памяти ЭВМ, ранее она выполнялась лишь в памяти Раstra-1.

Общий объем разработанного в СОИ математического обеспечения составил ~50 К команд.

Экспериментальные результаты. Автономной проверкой СОИ с помощью эталонных сигналов от аттестованных генераторов установлено, что амплитудно-частотная характеристика тракта регистрации (АЦП 8/1-ФНЧ) имеет стандартную форму с подъемом 0.47 дБ в области 100 кГц при верхней границе полосы пропускания 140 кГц. Для уменьшения погрешности определения ча-

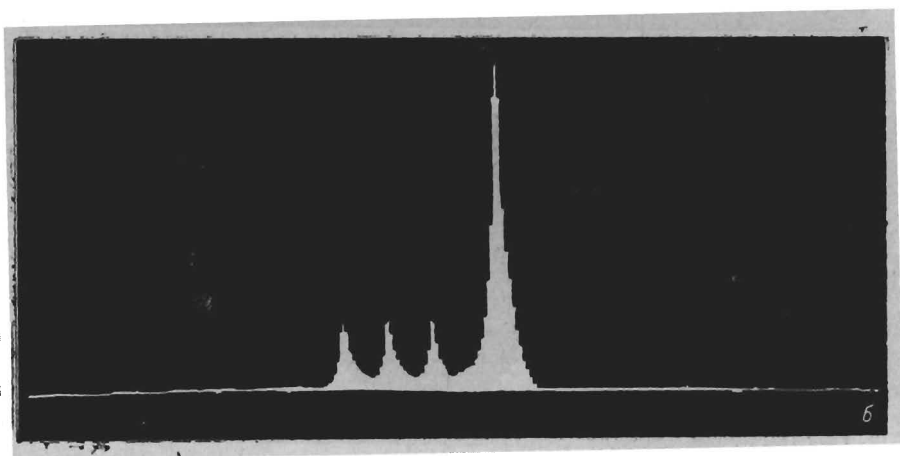
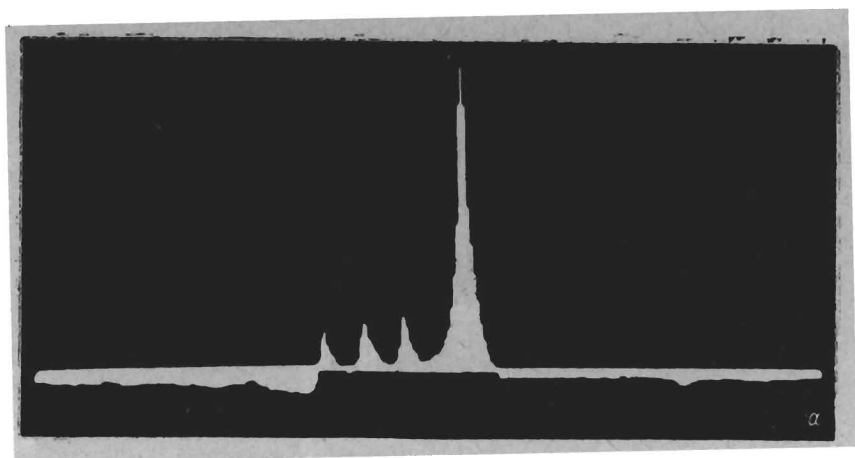


Рис. 6. Спектр $\text{NH}_4\text{NO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ до (а) и после (б) коррекции фазы.

стот в спектрах введен поправочный коэффициент $k=1.00025$, учитывающий погрешность частоты генератора синхронизации. Погрешность вычисления постоянной времени экспоненциальных процессов не превышает 1.3%.

При совместных испытаниях ССИ с радиоспектрометром получены следующие результаты. В режиме сужения линий получены спектры высокого разрешения ядер ^{19}F искусственного кристалла CaF_2 массой 0.3 г. При рабочей частоте 55.5 МГц ширина линии составила 55 Гц. Проверка погрешности измерения времен релаксации в диапазоне от 0.01 до 10^5 мс производилась на образцах оргстекла, глицерина и воды. При этом разброс результатов не превысил $\pm 10\%$.

На рис. 5 приведены фотографии, иллюстрирующие процесс коррекции фазы спектра этилбензола $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_3$, а на рис. 6 — спектра водного раствора NH_4NO_3 со следами серной кислоты. Фотографии получены с помощью автоматической фотокамеры, входящей в состав устройства отображения Растр-1. На рис. 7 приводится формуляр спектра этилбензола.

Итак, впервые в практике отечественного приборостроения в СКБ аналитического приборостроения НТО АН СССР изготовлен многоимпульсный многоядерный радиоспектрометр ЯМР высокого разрешения для исследования твердых тел и создана система обработки информации к нему.

В системе обработки создан тракт регистрации с восьмиразрядным АЦП (время преобразования 1 мкс) и быстродействующим предпроцессором, обеспечивающим накопление отсчетов сигналов с темпом 1 мкс по 1 К каналов; разработан тракт полуавтоматической коррекции фазы при Фурье-преобразовании; разработан пакет программ, работающий в диалоговом и автоматическом режимах, для сбора и обработки данных в типичных режимах импульсной

***** ФОРМУЛЯР ***** 15-ЮН-81 ***** 11:41.05 ***** СОН РИ-2303 *****	
СПЕКТР	ЭТИЛБЕНЗОЛ
ОПЕРАТОР	ИВАНОВ
ОБРАЗЕЦ	100%
ИМП ПОСЛЕДОВАТЕЛЬНОСТЬ	1
ГРАНИЧНАЯ ЧАСТОТА ФИЛЬТРА	10КГЦ
КОЛ-ВО ТЧК. НАКОПЛЕНИЯ	2048
КОЛ-ВО ЦИКЛОВ НАКОПЛЕНИЯ	1
ПЕРИОД ОПРОСА (МКС)	128.00
РАЗРЕШЕНИЕ (ГЦ)	3.81
КОЭФ. ПЕРЕСЧЕТА ШКАЛЫ	1.00
УШИРЕНИЕ ЛИНИИ (КГЦ)	0 00300
НАЧ. ПЛОСКОЙ ЧАСТИ ТРАПЕЦИИ	1
КОН. ПЛОСКОЙ ЧАСТИ ТРАПЕЦИИ	1800

Рис. 7. Формуляр спектра этилбензола.

ЯМР-спектроскопии под управлением дисковой операционной системы СМ ЭВМ. Система обработки информации является универсальной для регистрации и обработки различных типов спектральных радиочастотных сигналов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Фаррар Т., Беккер Э. Импульсная и Фурье-спектроскопия ЯМР. М., 1973.
2. Стозерс Дж. Б. Применение спектроскопии ядерного магнитного резонанса. — В кн.: Установление структуры органических соединений физическими и химическими методами. М., 1967, с. 208.
3. Бергманд. — Зарубеж. радиоэлектрон., 1971, № 3, с. 60.
4. Ефанов В. М., Коршевер И. И., Лобастов В. М. — Автометрия, № 3, 1973, с. 11.