

Tudományos Diákköri Dolgozat

Koczor Bálint

PIC mikrokontroller vezérlésű, gyors analóg-digitál konverter szilárd NMR spektrumok szélessávú detektálására

Témavezető: Dr. Rohonczy János

Kémiai Intézet, Szervetlen Kémiai Tanszék



- Eötvös Loránd Tudományegyetem -
- Természettudományi Kar -

2012.

Tartalomjegyzék:

1. Bevezetés:	3
2. Elméleti háttér:	5
2.1 NMR mérések szilárd fázisban	5
2.2 Analóg-digitál konverterekről	8
3. Megvalósítás:	10
3.1 Az analóg-digitál konverter panel	12
3.2 Vezérlőpanel	15
3.3 A RAM	20
3.4 Buszmeghajtó panel	21
3.5 Mikrokontroller panel	23
4. Felmerült problémák és megoldásuk	
4.1 Az alapvonal torzulása	26
4.1.1 A probléma és annak megoldása	26
4.2 Fésűzaj jelenléte a FID-ben:	28
4.2.1 A vezérlőpanel cseréjének oka	28
4.2.2 A zaj oka	30
4.2.3 Megoldás	32
5. Alkalmazások:	
5.1 A spektrométer átviteli karakterisztikájának kimérése	33
5.2 Szilárd fázisú kvadрупól magok szélessávú detektálása	35
6. Összegzés	37
7. Köszönetnyilvánítás	38
8. Irodalomjegyzék:	37

1. Bevezetés:

Az NMR spektroszkópia jelenleg az egyik legszélesebb körben használt szerkezetkutatási módszer, mely alkalmazható mind oldat, mind pedig szilárd fázisú minták vizsgálatára. Míg a korábbi spektrométerek CW (*continuous wave*) elven működtek, manapság gyakorlatilag csak Fourier transzformációs, FT NMR berendezések használatosak tudományos célokra. Ez utóbbi technika elterjedését egyértelműen a digitális elektronika és a számítástechnika fejlődése tette lehetővé. 1D Fourier transzformációs NMR spektroszkópia esetén az állandó, erős mágneses térbe helyezett minta egy rövid, tipikusan μs -os tartományba eső rádiófrekvenciás pulzussal kerül besugárzásra. Egy késleltetést követően a mérőfejen egy időben oszcilláló feszültségjel detektálható. Ezt megfelelően erősítve, majd a vivőfrekvenciával demodulálva jutunk a FID-hez (*Free Induction Decay*). A FID-et valós időben, a kísérlet során, két csatornán digitalizálják. A digitalizálást az analóg-digitál konverter végzi, melynek feladata, hogy szigorúan meghatározott és ekvidisztáns időnként mintát vegyen az analóg feszültségjelből és azt egy digitális skálán ábrázolja. Ezáltal a FID-nek egy mind időben, mind pedig feszültségben diszkrét reprezentációjához jutunk. Az így kapott diszkrét függvényből előállítható a spektrum Fourier transzformációval. A Nyquist tétel szerint egy ilyen diszkrét Fourier transzformáció esetén a legnagyobb egyértelműen detektálható frekvencia függ a mintavételezés gyakoriságától. Minél gyakoribb a mintavételezés, annál nagyobb frekvenciákat lehet detektálni. Pontosan emiatt a spektrum-ablak szélességét a mintavételezés gyakorisága szabja meg. Oldatfázisú ^1H mérések esetén a spektrum-ablak mindössze néhány tíz kHz széles. Ez az oldott fázisokban kialakuló izotrópia következménye. Mivel a Zeeman-kölcsönhatást perturbáló kölcsönhatások irányfüggőek, tenzorokkal kezelhető mennyiségek, a szabad térbeli mozgások ezeket kiátlagolják. Ennek eredőjeként csak azok a kölcsönhatások detektálhatók, amik a kiátlagolódás hatására nem tűnnek el, vagyis tenzoraik olyan diagonális mátrix-szal írhatók le, melynek nyoma nem nulla. Ilyenek például a skaláris spin-spin csatolás, vagy a kémiai eltolódás. Utóbbi egy 11.744 Teslás (500 MHz-es) készülék esetén (mivel függ a mágneses térerősségtől) ^1H -ra nagyságrendileg a hangfrekvenciás tartományba esik. Oldatfázisú mérés esetén a tenzor diagonális elemeinek átlagértéke detektálható, így viszonylag „egyszerű” spektrumok keletkeznek. Nem ez a helyzet szilárd fázisú mérések esetén. Ilyenkor ugyanis az anizotrópia miatt, az oldatfázisban amúgy eltűnő, a Zeeman-kölcsönhatást perturbáló kölcsönhatások itt nem átlagolódnak ki. Ilyen például a kémiai árnyékolás anizotrópiája, a dipoláris-, és a

kvadrupól kölcsönhatás, mely utóbbi csak $I = \frac{1}{2}$ -nél nagyobb spinű magok esetén létezik és nagyságrendileg a MHz-es tartományban foglal helyet. A spektrumszélesség akár több tíz MHz is lehet, a jelalak pedig teljesen elkenődhet a jelek kiszélesedése miatt. Bizonyos technikákkal a spektrumok felbontása javítható, ilyen például a MAS (*Magic Angle Spinning*). Az említett tényezők miatt a szilárd-NMR az oldatfázisútól különböző méréstechnikát kíván meg, kvadrupól magok esetén például feltétlenül szükséges a nagy spektrum-ablak szélesség, mely a mintavételezés gyakoriságának növelésével érhető el. Erre a célra szélessávú analóg-digitál konvertereket gyártanak.

Munkám során egy olyan mikrokontroller vezérelte analóg-digitál konverter modult építettem, melynek maximális mintavételezési frekvenciája 10 MHz. Erre azért volt szükség, mert a gyári elektronika mintavételezési frekvenciája mindössze 100 kHz, mely meglehetősen kicsi spektrumszélességet tud biztosítani, ami nem teszi lehetővé szélessávú FID-ek detektálását. Egy ilyen gyors analóg-digitál konverter nemcsak szélessávú spektrumok (pl. kvadrupól-magok jeleinek) mérését teszi lehetővé, hanem keskeny spektrum szélességek esetén, lehetőséget biztosít a túlmintavételezésre, ami pedig a spektrum jel/zaj arányát javítja. Nem volt mellékes szempont a konverter ára sem. Az általam tervezett és épített áramkörben mindössze néhány, ma már kommersz integrált áramkört használtam fel (logikai kapukat, ram-okat stb.), így egy gyári szélessávú analóg-digitál konverter árához képest az építés anyagköltsége elhanyagolható. Dolgozatomban ismertetem a megvalósítás részleteit, a felmerült nehézségeket és megoldásukat, illetve a felhasználási lehetőségeket.

2. Elméleti Háttér:

2.1 NMR mérések szilárd fázisban:

Az NMR jelenség alapja, hogy egy NMR aktív magot ($I \neq 0$) erős, állandó mágneses térbe helyezve annak degenerált energiaállapotai a magspin szerint $2I + 1$ szintre felhasadnak. Ez a Zeeman kölcsönhatás. Az energiákat a rendszerre felírt Hamilton-operátor sajátértékei adják [17]:

$$\hat{H}_Z = \hat{\mu}B_0 = -\gamma\hbar\hat{I}_zB_0$$

Mivel az impulzus-momentum vektoroperátorának z komponensére felírt sajátérték egyenlet a következő:

$$\hat{I}_z|\psi_{l,m}\rangle = m|\psi_{l,m}\rangle$$

A Zeeman kölcsönhatás Hamilton-operátorának sajátértékei ezzel arányosak lesznek:

$$E_Z = -\gamma\hbar mB_0$$

A kiválasztási szabályok miatt csak a $\Delta m = \pm 1$ feltételnek eleget tevő átmenetek lesznek megengedettek. Az egykvantumos átmenetek miatt csak a következő energiakülönbségek detektálhatók:

$$\Delta E = \gamma\hbar B_0 = \hbar\omega$$

Mivel az energiaállapotok közt abban az esetben jöhet létre átmenet, ha a közölt energia azonos a fenti energiakülönbséggel, szükségszerűen a besugárzásnak is ω frekvenciával kell történnie. Ez az ún. Larmor- precesszió frekvenciája.

A kémiai szempontból hasznos információt a Zeeman kölcsönhatást perturbáló sokkal finomabb kölcsönhatások energiái hordozzák. A teljes rendszer Hamilton-operátora közelíthető a kölcsönhatások Hamilton-operátorainak összegeként:

$$\hat{H} = \hat{H}_Z + \hat{H}_{CS} + \hat{H}_{SC} + \hat{H}_D + \hat{H}_Q$$

Ahol Z a Zeeman-kölcsönhatás, CS a kémiai eltolódás, SC a spin-spin csatolás, D a dipoláris csatolás, Q pedig a kvadrupoláris csatolás. Míg a fenti kölcsönhatások irányfüggésük miatt anizotróp fázisban matematikailag tenzorokkal írhatók le, addig izotróp fázisban a tenzorkomponensek kiátlagolódása miatt skalárisan kezelhetők.

Az atommagokat a B_0 téren kívül más lokális elektromos és mágneses terek is befolyásolják, ezért az azonos magfajtákhoz kémiai környezetük különbözősége folytán más-

más energiák is tartozhatnak. Ez a kémiai árnyékolás, melynek Hamilton-operátora a következőképpen írható fel:

$$\hat{H}_{CS} = \gamma \hbar \hat{I} \underline{\underline{\sigma}} B_0$$

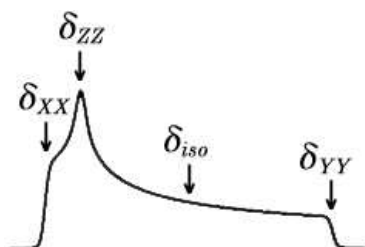
$\underline{\underline{\sigma}}$ a kémiai árnyékolás tenzora, mely mátrixként ábrázolható. A tenzort a főtengetyek bázisrendszerén ábrázolva egy diagonális mátrixot kapunk (PAS=*Principle Axes System*):

$$\sigma_{PAS} = \begin{pmatrix} \sigma_{xx} & 0 & 0 \\ 0 & \sigma_{yy} & 0 \\ 0 & 0 & \sigma_{zz} \end{pmatrix}$$

Mivel oldatfázisban a kémiai árnyékolás anizotrópiája nem játszik szerepet, így a tenzorkomponensek átlagértéke, mint skaláris mennyiség detektálható:

$$\hat{H}_{CS} = \gamma \hbar \hat{I} \frac{\sigma_{xx} + \sigma_{yy} + \sigma_{zz}}{3} B_0$$

Szilárd porminta mérésekor a mikrokristályok véletlenszerű orientációja miatt a PAS koordináta-rendszerek irányai is véletlenszerűen oszlanak el. Mivel a kémiai árnyékolás Hamilton-operátora a laboratóriumi koordináta-rendszerben szögfüggő, így a hozzájuk tartozó energiák is szögfüggők lesznek. A spektrumban ezért minden adott térálláshoz más-más frekvencia fog tartozni, ami miatt egy jellegzetes, folytonos jelalak jön létre. A görbealak segítségével meghatározhatók az egyes tenzorkomponensek.



1. ábra – Egy pormintában mérhető jelalak, melyből meghatározhatók a kémiai eltolódás tenzorának főkomponensei

A kémiai környezeten kívül még más hatások is befolyásolhatják a rezonanciafrekvenciát. Ilyen például a környező, mágneses momentummal rendelkező atommagok parturbatív hatása. Ez lehet skaláris, vagy téren át ható dipól-dipól kölcsönhatás. Amennyiben $I > 1/2$, az atommag térbeli töltéseloszlása miatt rendelkezik elektromos kvadrupólus-momentummal, mely az őt körülvevő, nem gömbszimmetrikus elektroneloszlás elektromos térgradiensével hat kölcsön. Az elektromos tér gradiense a Nabla-operátor és az elektromos térerősség vektorának diadikus szorzata, mely egy 3x3-as mátrix:

$$(\underline{\nabla E}^T)_{j,k} = \frac{\partial E_j}{\partial x_k} = V_{j,k}$$

A kvadrupól kölcsönhatásnak a külső mágneses tértől független Hamilton-operátora:

$$\hat{H}_Q = \frac{eQ}{2\hbar I(2I-1)} \hat{I} \underline{V} \hat{I}$$

Minden $\underline{V}$ -hez létezik olyan unitér mátrix, mely $\underline{V}$ -t diagonális alakra transzformálja, ekkor:

$$\underline{V}_{PAS} = \begin{pmatrix} V_{11} & 0 & 0 \\ 0 & V_{22} & 0 \\ 0 & 0 & V_{33} \end{pmatrix}$$

Míg az utóbbi két kölcsönhatás nulla nyomú tenzorokkal ($\text{Trace}(\underline{V})=0$) leírható mennyiségekként izotróp fázisban eltűnnek, addig anizotróp fázisban a spektrumot tovább bonyolítják, sőt a kölcsönhatás erőssége miatt uralják.

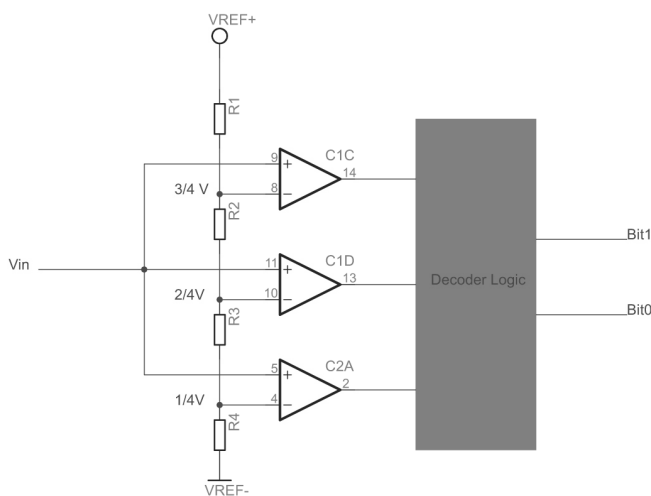
A porminta jel/zaj aránya jelentősen javítható annak gyors forgatásával. A forgatás hatására a Zeeman-kölcsönhatást első rendben perturbáló anizotróp, a jelek kiszélesedését okozó kölcsönhatások egy $(3\cos^2(\vartheta)-1)/2$ faktorral szorzódnak. ϑ a forgatás tengelye és a mágneses tér által bezárt szög. Mivel:

$$\cos^2(\vartheta) = 1/3, \text{ ha } \vartheta = 54.74^\circ$$

Ez a mágikus szög, mely körül nagy sebességgel forgatva a mintát, a kémiai árnyékolás anizotrópiája, a dipólus kölcsönhatás és a kvadrupól kölcsönhatás első rendje kiátlagolhatók. A kvadrupól kölcsönhatás magasabb rendben jelen lévő tagjai okozzák a MAS mérések esetén is észlelhető további jelkiszélesedést. A spektrumban ilyenkor forgási oldalsávok jelennek meg a forgatás frekvenciájának megfelelő közönként. Bár a spektrum MAS esetén jóval egyszerűbb, a jel/zaj viszony is sokkal jobb, de széles marad. Egy ilyen spektrum felvételéhez szélessávú analóg-digitál konverterre van szükség.

2.2 Analóg digitál konverterekről:

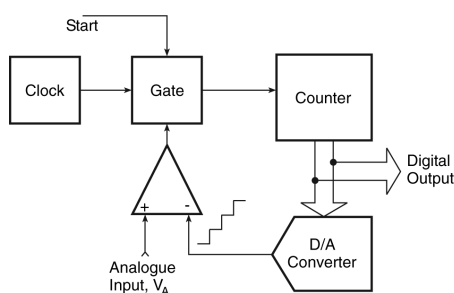
Egy analóg-digitál konverter két paraméterrel jellemezhető, a felbontással és a maximális konverziós frekvenciával. A felbontás bitekben adható meg és azt fejezi ki, hogy a negatív és a pozitív referenciák által meghatározott feszültségablak hány egyenlő részre osztható, ennek következtében a számábrázolás hány bites vektoron történik. Ha például 12 bites a rendszer, akkor 2^{12} értéket vehet fel, így egy 2V-os feszültségablakot $2000/4095=0,5$ mV-os lépésként tud ábrázolni, ezért a kvantálási hiba is 0,5 mV.



2. ábra – Egy lehetséges kétbites Flash ADC

A legegyszerűbb lehetséges ADC az ellenálláshálóra kötött komparátorokból felépített szimultán rendszerű, Flash ADC [3]. Előnye, hogy gyakorlatilag azonnal kiírja a választ az adatbuszra, hátrány viszont, hogy csak kis felbontásra képes, ugyanis egy N bites konverterhez 2^N-1 darab komparátorra és ellenállásra van szükség. Egy lehetséges 2 bites felépítést szemléltet a 2. ábra.

Másik egyszerű konverter típus a számláló alapú (3. ábra). A konverzió elején a számláló nullázódik, majd Start jelre elkezd számolni az órajel lefutó éleit. A számláló értékének



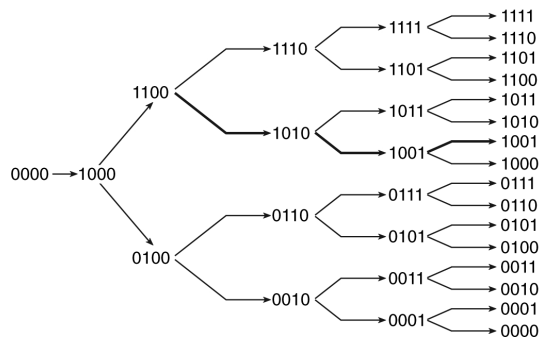
3. ábra – Egy számláló típusú ADC blokkdiagramja

megfelelő feszültséget egy digitális-analóg konverter állítja elő. Ezt a komparátor összehasonlítja az ismeretlen feszültséggel. Ha a DAC kimenetén megjelenő feszültség nagyobb, mint az ismeretlen feszültség, akkor a komparátor alacsony állapotba billen, aminek hatására az órajel letiltódik. Az eredmény a számláló aktuális állása lesz.

Előnye, hogy rendkívül nagy felbontást lehet elérni mindössze egy komparátor és néhány egyszerű digitális áramkör használatával. Hátránya viszont, hogy lassan működik, ugyanis egy N bites rendszer akár 2^N órajel ciklust is

igénybe vehet egy konverzióra. Ez 12 bit és 10MHz esetén akár $4096/10000000=0,41$ ms is lehet.

Jól használható a szukcesszív approximációs eljárás (**4. ábra**) is. Egy lehetséges négybites

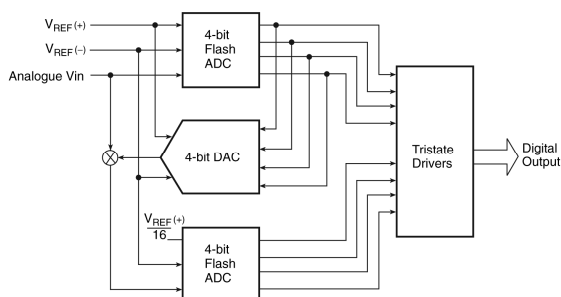


4. ábra – Szukcesszív approximáció 4 biten

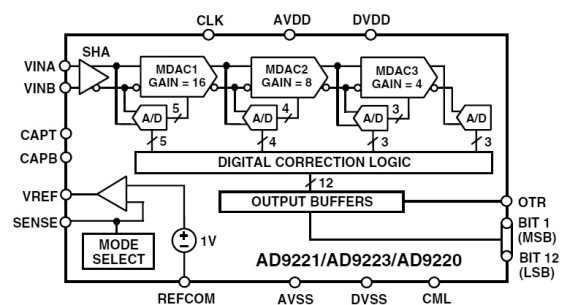
rendszer a következő: egy DAC előállít 0b1000-nak megfelelő feszültséget, majd a komparátor ezt összehasonlítja az ismeretlennel. Ha az ismeretlen nagyobb, mint 0b1000, akkor a további keresés a felső fél feszültségablakban folytatódik tovább. Így a további eljárás már csak egy 3 bites keresésnek felel meg. A komparátor ekkor 0b1100-nak megfelelő feszültséggel

hasonlítja össze az inputot és így tovább. Előnye, hogy nagy felbontásban alkalmazható és viszonylag gyors konverziós idővel, ugyanis egy N bites rendszer N lépésben jut el a végeredményhez.

Az általam használt 12 bites ADC [4] Pipeline Flash típusú. Egy konverzió mindössze 3 órajel ciklust vesz igénybe, de az architektúra miatt minden órajelre kiíródik egy eredmény. Lényege, hogy több kis felbontású Flash ADC-ből (**6. ábra**) épül fel. A legegyszerűbb Pipeline architektúrájú Flash ADC a Half-Flash típus (**5. ábra**). Egy nyolcbites Half Flash ADC felépíthető két darab 4 bites Flash-ből. Első órajelre az első Flash elvégzi a konverziót és egy DAC előállítja az ennek megfelelő analóg feszültséget, az eredmény a 8 bites vektor első 4 bitje lesz. Következő órajelre a második Flash végzi el a konverziót a DAC kimenetének felhasználásával. A második Flash pozitív referencia feszültsége az elsőének 1/16-a. A konverzió végeredménye lesz a második 4 bit.



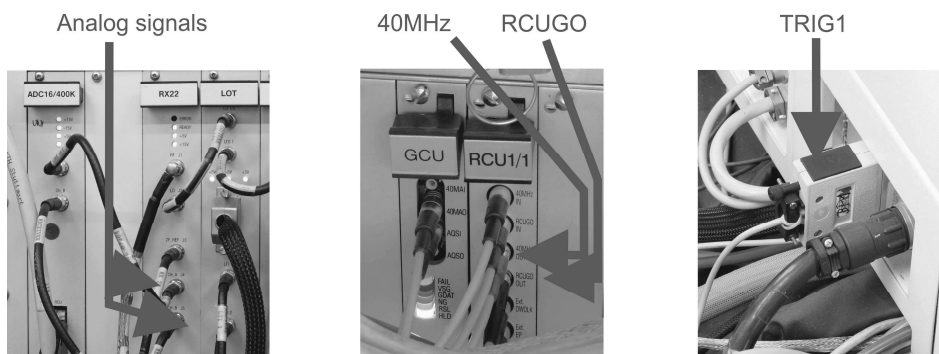
5. ábra – A Half Flash felépítésű ADC blokkdiagramja



6. ábra – Az általam használt ADC blokkdiagramja

3. A megvalósítás

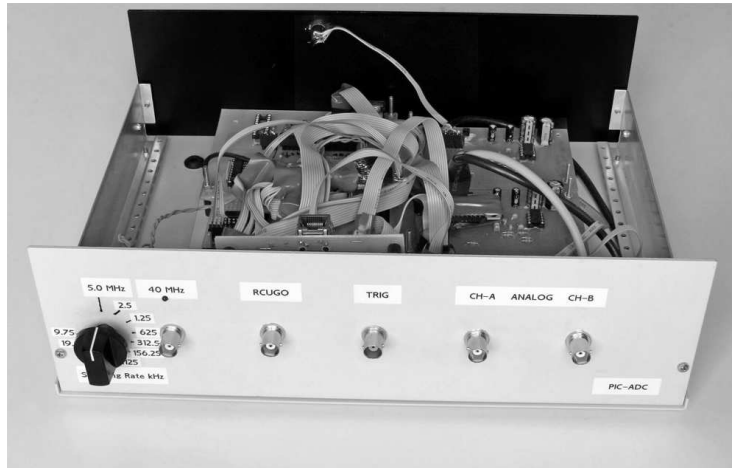
Az analóg-digitál konverter modul a spektrométer három digitális (**40MHZ**, **RCUGO**, **TRIG1**) és két analóg csatornáját használja (7. ábra). A **40MHZ**-es jel szolgáltatja az órajelet [16], **RCUGO** negatív éle indítja a mintavételezést, **TRIG1** pedig a spektrométeren indítja a besugárzást. Ennek érdekében a pulzusprogramot (8. ábra) módosítani kellett úgy, hogy a pulzus alkalmazása csak **TRIG1** negatív élét követően történjen meg. A működése a következő: a *scan* a TopSpin programból indul, majd a spektrométer vár a trigger-jelre. Amint ez megérkezett, megkezdődik a minta besugárzása, melyet egy **DE** késleltetés követ. **RCUGO** negatív élével jelzi a spektrométer, hogy indulhat az adatgyűjtés. Azt követően, hogy megtörtént a FID rögzítése, az ADC-t vezérlő mikrokontroller kiolvassa a RAM tartalmát és PC-re küldi. A modul alapvetően hét különböző panelből épül fel. Ezek a 2 db RAM-, a mikrokontroller-, 2 db ADC-, a vezérlő- és buszmeghajtó-panelek (9. ábra). A számítógépre küldött adatokat egy saját fejlesztésű szoftver fogadja. Az így létrehozott FID-eket megfelelő átalakítást követően a TopSpin szoftverrel is lehet kezelni. Az első eredmény egy szilárd alumínium-szulfát minta ²⁷Al MAS spektrumának felvétele volt, mely a Euromar 2012 konferencián [1], Dublinban került bemutatásra poszterként [2].



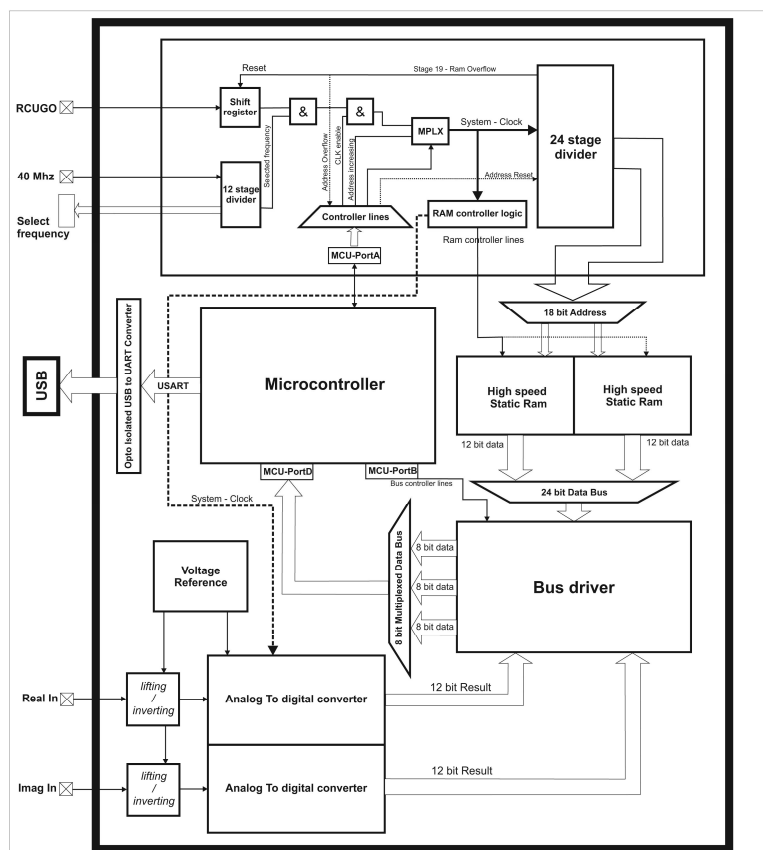
7. ábra -- A spektrométer csatlakozói és az öt vonal kivezetése (RCUGO, 40MHZ, TRIG1, Analog1/2).

```
1 ze
2 30m
  d1
  30m trigne1
  p1*0.33 ph1
  go=2 ph31
  30m mc #0 to 2 F0(zd)
exit
```

8. ábra A *zg30* pulzusprogram módosított, *zg30trig* változatának időzítést leíró részlete



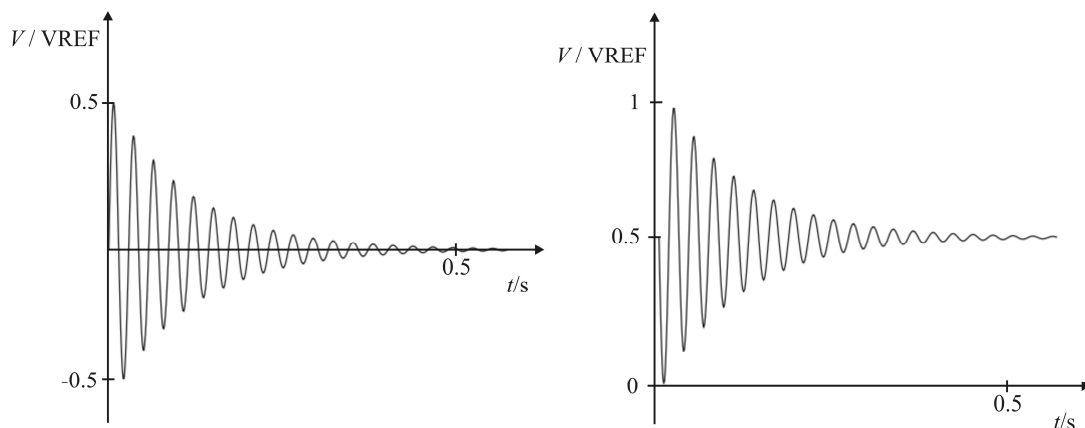
7./b ábra – A műszerdoboz és az előlapi csatlakozók.



9. ábra - Analóg-Digitál konverter modul vázlatos blokkdiagramja

3.1 Az analóg-digitál konverter panel:

A konverziót egy 12 bites analóg-digitál konverter IC végzi [4]. Az IC feladata, hogy a bemenetére érkező analóg jelet az órajel felszálló élére mintavételezze, majd egy három órajellel későbbi felszálló élre a digitális eredményt a kimeneti adatbuszra kiírja. Az eredmény a mintavételezéshez képest a pipeline architektúrájú kialakítás miatt késik. A panelnek a megfelelő működéshez a tápegységen kívül 3 bemeneti jelre van szüksége, ezek: a konverziós órajel (**CLK**), a referencia-feszültség (**VREF**) és az analóg jel (**ANCH1**, **ANCH2**). A konverziós órajel azonos a RAM és a címgenerátor órajelével. Minden órajel-ciklus során megtörténik egy mintavételezés, egy (három órajel ciklussal korábbi) eredmény kiírása az adatbuszra, a cím feljebb lépetése és az eredmény beírása a RAM-ba az adott címen. A referencia-feszültség határozza meg, hogy az eredmény maximális értéke (12 bit esetén 4095, N bit esetén 2^N-1) mely feszültségértékhez tarozzon. Ha **VREF**-nél nagyobb feszültségen van a bemenet, akkor az eredmény 4095, de az **OTR** (Out Of Range bit) 1-es értéket vesz fel. Vannak negatív referencia-feszültséggel rendelkező IC-k is, ezek a digitális 0 értékhez rendelik a negatív referencia-feszültséget. Esetünkben a 0 értékhez a föld (GND) tartozik. Mivel a FID tartalmaz negatív fázisokat, ezért a spektrométerből származó analóg jel is lehet negatív feszültségű. Azért, hogy a negatív feszültségek is konvertálhatók legyenek, gondoskodni kell arról, hogy az egész jel egy konstans feszültséggel, **VREF/2** értékével feljebb legyen tolva és így az IC bemenetére érkező feszültség csak pozitív lehessen (**10. Ábra**). A jel konstans feszültséggel való eltolását a kapcsolási rajzon feltüntetett műveleti erősítő végzi, melynek invertáló bemenetére van kötve a spektrométer által leadott analóg jel, a nem-invertáló bemenetére pedig **VREF/2**.



10. ábra – A spektrométerből származó analóg jel bal oldalt, majd invertálás és konstans feszültséggel való eltolás után jobb oldalt

Az erősítési tényező:
$$-\frac{R_f}{R_{in}} = -\frac{500\Omega}{500\Omega} = -1$$

Ezért:
$$U_{(t)}^{ki} = -U_{(t)}^{be} + VREF / 2$$

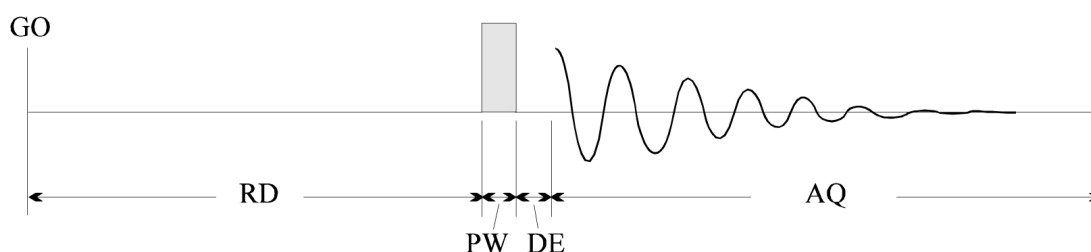
VREF/2-t egy feszültségosztó állítja elő, mely két darab 500Ω -os ellenállásból áll. A kapcsolási rajzon látható, hogy az analóg és digitális rész külön stabilizált tápegységgel vannak ellátva. Ez a kialakítás nagy hatékonysággal akadályozza meg, hogy digitális zaj terhelje az analóg részt. Digitális zaj lehet például egy bit felszökő értéke, ugyanis ez hirtelen tápfeszültség-esést indukálhat. A panelen található egy 13 pin szélességű tükkesor, ez a 12+1 bit-es eredmény busz, mely a buszmeghajtó bemenetére csatlakozik.



3.2 Vezérlőpanel:

Fourier-transzformációs spektroszkópia esetén rendkívül fontos a nagy pontosságú időzítés. A mintavételezés ekvidisztáns pontokon történik, ezért egy nem megfelelően stabil órajellel rögzített FID még egy jó minőségű ADC-vel is komoly zajt produkál a spektrumban (13. ábra, 14. ábra). Az ábrán látható, hogy a külső órajellel rögzített FID spektruma olyan fázishibákat tartalmaz, melyeket nulla és elsőrendű fáziskorrekcióval nem lehet kijavítani. Nagy különbség adódik az alapvonal zajosságában is. A jelalakot legegyszerűbben az abszolút érték spektrumon lehet összehasonlítani (14. ábra, 15. ábra). Látszik, hogy túlzott jelkiszélesedést nem okoz a pontatlan órajel alkalmazása.

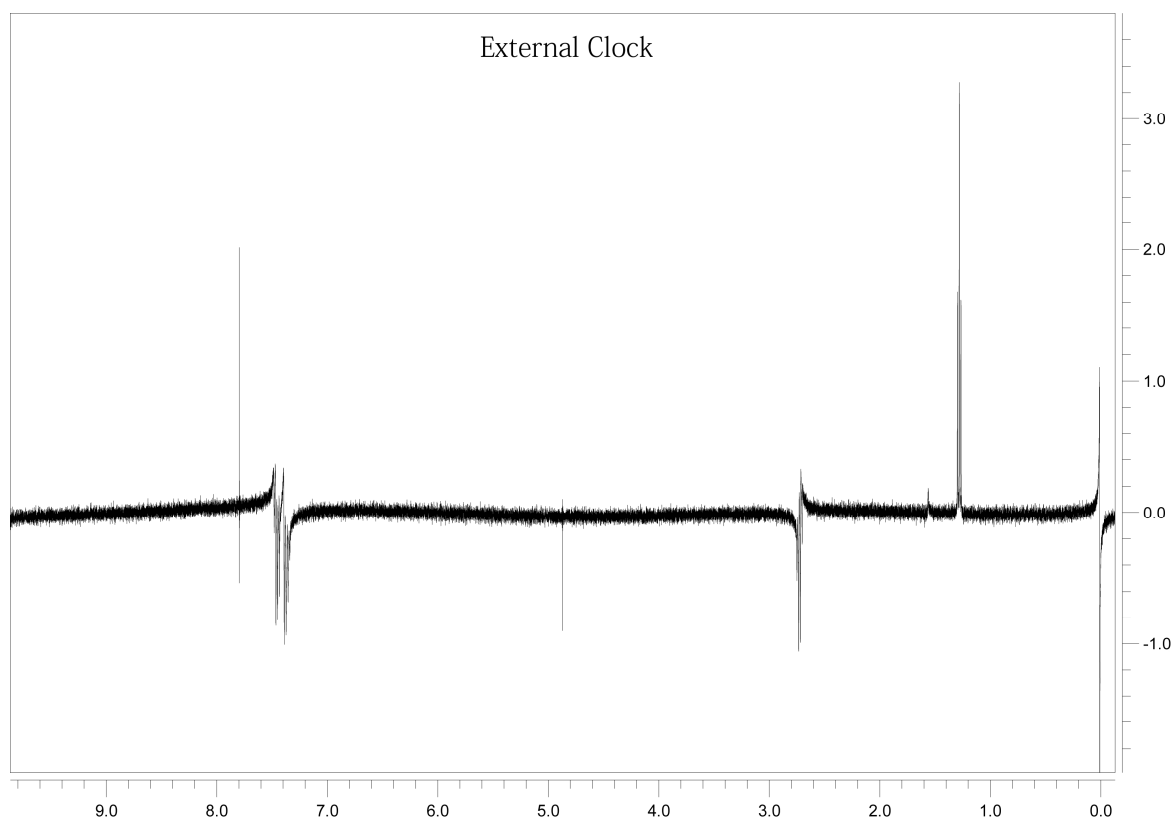
A két mintavételezés között eltelt időt dw (*dwell time*) jellemzi. Az ehhez szükséges órajel dw reciproka, tehát $f_{konv} = 1/dw$. A megfelelő f_{konv} frekvenciájú órajelet a spektrométer stabil belső 40MHz-es (40MHZ) órajeléből állítom elő frekvenciaosztással. A Nyquist-tétel szerint egy ekvidisztáns mintavételezés során a legnagyobb rögzíthető frekvencia a mintavételezés frekvenciájának fele, ezért jelen esetben a spektrumszélesség, swh (*spectrum width/Hz*) = $f_{konv}/2$. A spektrumszélességet ppm egységekben jellemző paraméter sw . A konverzió időtartamát a rögzített pontok száma, td (*time domain data points*) határozza meg, ugyanis aq (*aquisition time*) = $td \cdot dw$. aq másodperces nagyságrendbe is eshet. Az adatgyűjtés késői indítása elsőrendű fázishibát eredményez, mely minden ADC rendszerben jelentkezik. Az elsőrendű fázishiba jellemzője, hogy a hiba lineárisan függ a spektrumközéptől való távolságtól. Ennek oka, hogy a spinek precessziója elkezdődik a detektálás előtt és adott idő alatt minden vektor megtesz egy φ_i fázisszöget. Ez a szög arányos a precesszió frekvenciájával. Valójában minden rendszerben szükség van egy DE (*probe/filter ringdown delay*) késleltetés beiktatására a mintavételezés megkezdése előtt (12. ábra), ugyanis a mérőfejen a besugárzás és a detektálás azonos tekercsen történik, ezért egy pulzus után jelentkező akusztikai zavar károsodást okozhat az előerősítő elektronikában, illetve a FID-re szuperponálódott zaj komoly alapvonal-torzulást okozhat a spektrumban. Ideális elektronika



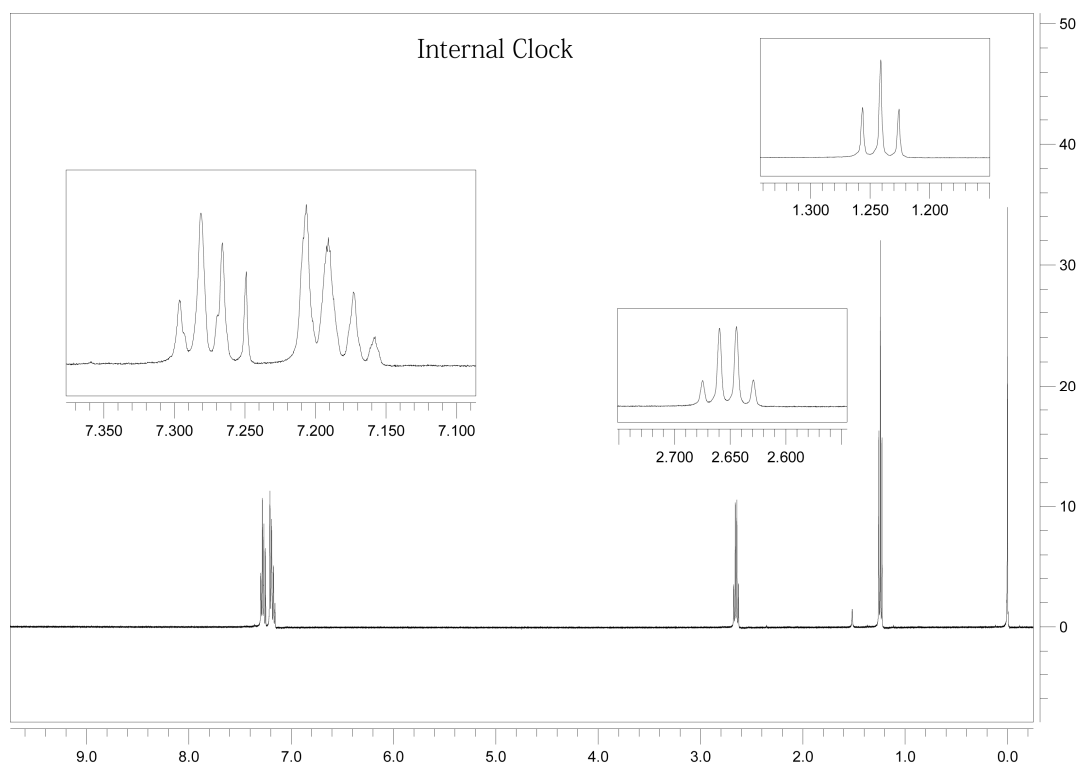
12. ábra – A pulzus alkalmazása utáni késleltetés a DE.

esetén $\varphi_i = f_i \cdot DE$, ahol f_i az i -edik spinfajta precessziójának frekvenciája. **DE** tipikusan a μs -os tartományba esik, ezért túl hosszúvá választása esetén a FID lecsenghet, aminek hatására jelentősen csökken a jel/zaj arány. Ez elsősorban kis relaxációs idők esetén kulcsprobléma. Az adatgyűjtés a spektrométer **RCUGO** vonalának 50 ns-os negatív élére kezdődik meg. Ezzel egy időben a két analóg csatornán is megjelenik a rögzítendő feszültségjel.

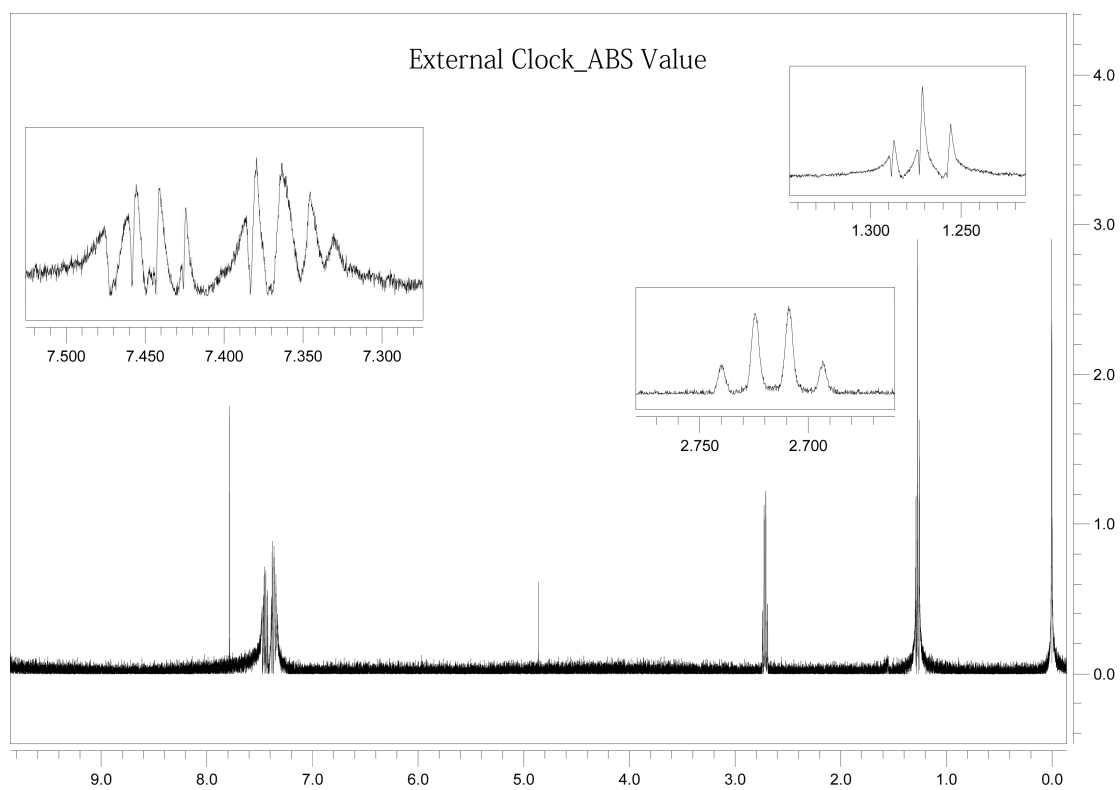
A megfelelő f_{konv} előállítására egy egyszerű bináris számlálót, a 74HC4040N-et [5] alkalmaztam (**17. ábra / IC3**), mely a bemenetére (**P1**) adott négyszögjelből (**40MHZ**) állít elő 2^n -szeres frekvenciákat (Q_n) azáltal, hogy a bemenetén megjelenő lefutó éleket számlálja. Tehát $Q_i = P1 \cdot 2^{-i}$, ahol Q_i az i -edik kimeneten megjelenő négyszögjel frekvenciája. Kényelmi okokból $Q_3 - Q_{12}$ -t kivezettem egy forgó kapcsolóra (**17. ábra / FREQSELECT_in**), mely a műszerdoboz előlapján kapott helyet. Az előlapról így egyszerűen meg lehet választani a mintavételezés frekvenciáját. A belső órajel **RCUGO** lefutó élére kerül engedélyezésre. Ezt szintén egy bináris számlálóval oldottam meg (**17. ábra/IC4**), melynek első kimenete (Q_1) az engedélyező jel. A RAM címének értékét is bináris számlálók állítják elő azáltal, hogy a belső órajel ciklusait számlálják, így az i -edik osztás lesz a cím i -edik bitje. A második változat esetén a számlálókat szinkron rendszerűre (**17. ábra/IC5-8**) cseréltem [6] (*magyarázat később*). Szintén kényelmi okokból $A_{10} - A_{15}$ -öt is egy forgó kapcsolóra vezettem ki (**17. ábra/SIZESELECT_IN**), ezáltal a rögzítendő adatpontok száma is előlapról beállítható. A konverzió befejezését úgy oldom meg, hogy a forgó kapcsoló által kiválasztott cím bitet (**17. ábra/SIZESELECT_OUT = OVFLW**) az **ADDRRST** vonallal OR logikai kapcsolatban az engedélyező IC Reset lábára vezetem. Ha a számláló eléri a 000...0010...0 értéket, ahol 1-es pont a kiválasztott bit (**OVFLW**), akkor az így felszökő érték letiltja a belső órajelet és a számlálót. Letiltáskor a cím értéke azonos **td**-el. A panel végleges változata csak NAND kapukból 74HC00N [7] és bináris számlálókból épül fel 74HC4040N, 74HC163N [5],[6]. A NAND -ekből könnyedén kialakítható inverter (**17.ábra/ IC1A**), OR (**IC1B,IC1C**), és AND (**IC2B,IC2C**) kapu.



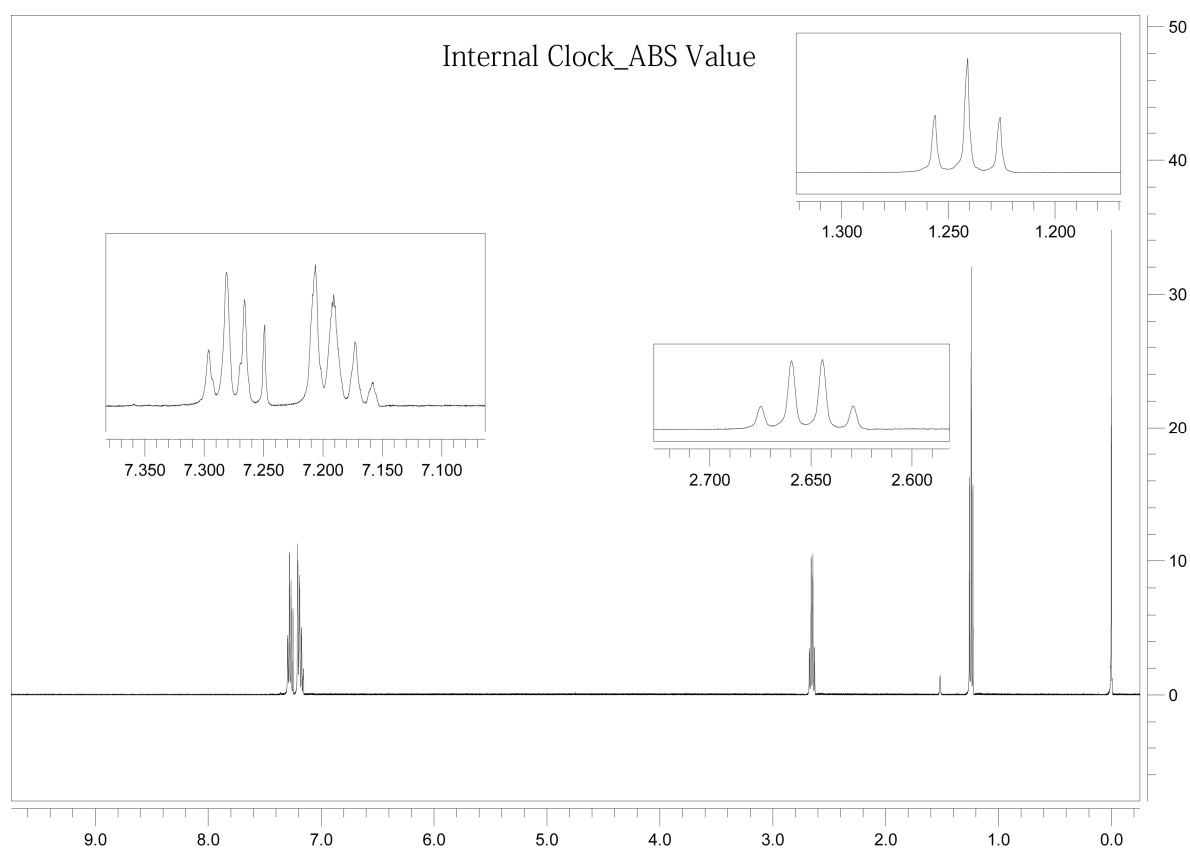
13. ábra – Egy külső, saját készítésű kvarc-oszcillátorral futtatott mérés (Etil- Benzol) spektruma. A mintavételezési frekvencia 9765,625 Hz. Paraméterek: TD=65536, SW_H=4882,8125Hz, SW=9,7630789 ppm



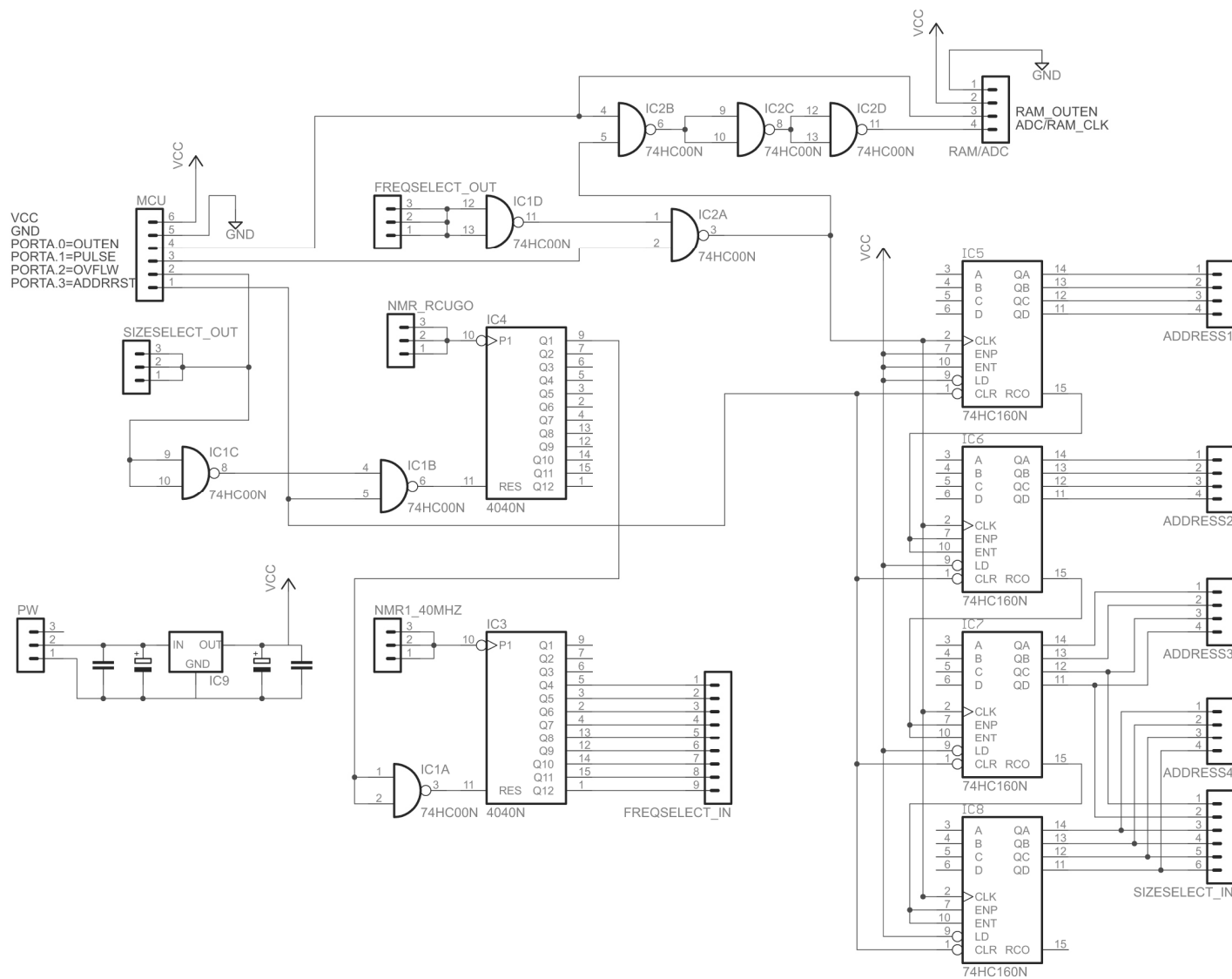
14. ábra – Az Etil- Benzol spektruma a spektrométer belső órajeléről futtatva a mérést. Minden körülmény azonos a 11. ábrával, a különbség csak az órajel forrásában van.



15. ábra – A 11. ábrán szereplő mérés abszolút érték spektruma



16. ábra – A 12. ábrán szereplő mérés abszolút érték spektruma



17. ábra – A vezérlőpanel végleges kapcsolási rajza

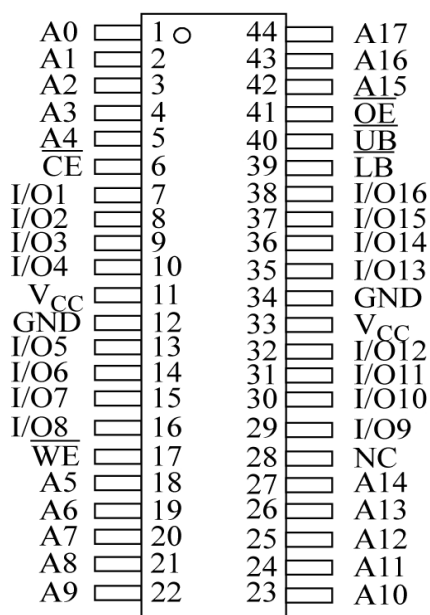
3.3 A RAM:

Az adatpontok digitális értékei a RAM-ban tárolódnak [11], majd a detektálás végeztével a RAM tartalmát egy mikrokontroller segítségével kiolvastatom és PC-re küldöm.

A ciklust a következőképpen oldottam meg:

1. A konverzió **RCUGO** negatív élére indul, ekkor a cím 0.
2. Minden órajel ciklusban megtörténik egy pont digitális értékének kiírása az adatbuszra.
3. Az órajel lefutó élére az eredmény beíródik a RAM -ba, a cím értéke pedig nő egyet.
4. Ha a cím eléri az $n = 1024$ értéket ($n = 1,2,4,8,16,32$), az órajel letiltódik.
5. Ekkor a mikrokontroller magas értéket ad az ADDRST vonalnak, ami nullázza a címet.
6. A mikrokontroller kiolvassa a 0 címhez tartozó 3 bájtot ($12 \text{ bit} \times 2$) és USB-n keresztül PC-re küldi. Ezt követően a mikrokontroller először magasra húzza a **PULSE** lábat, majd vissza alacsonyra, aminek hatására a cím nő egyet.
7. A kiolvasás addig folyik, míg a cím el nem éri az $n = 1024$ értéket.

44-pin (400 mil) SOJ
TSOP2



A feladat ellátására két darab 16-bites, párhuzamos cím és adatelérésű Static RAM-ot használtam (**18. ábra**). **A0-A17** a vezérlőpanelre csatlakoznak. Az **I/O port** (Input/Output) orientációját $\overline{\text{OE}}$ határozza meg. $\overline{\text{WR}}$ a belső órajelre van kötve. **I/O13-I/O16** állandó alacsony értékre vannak húzva, ugyanis analóg csatornánként csak 12 bit tárolására van szükség. Mivel az órajel a 10 MHz-et is eléri, az adatfolyam, melyet hardveresen kezelek, 240Mbit/s.

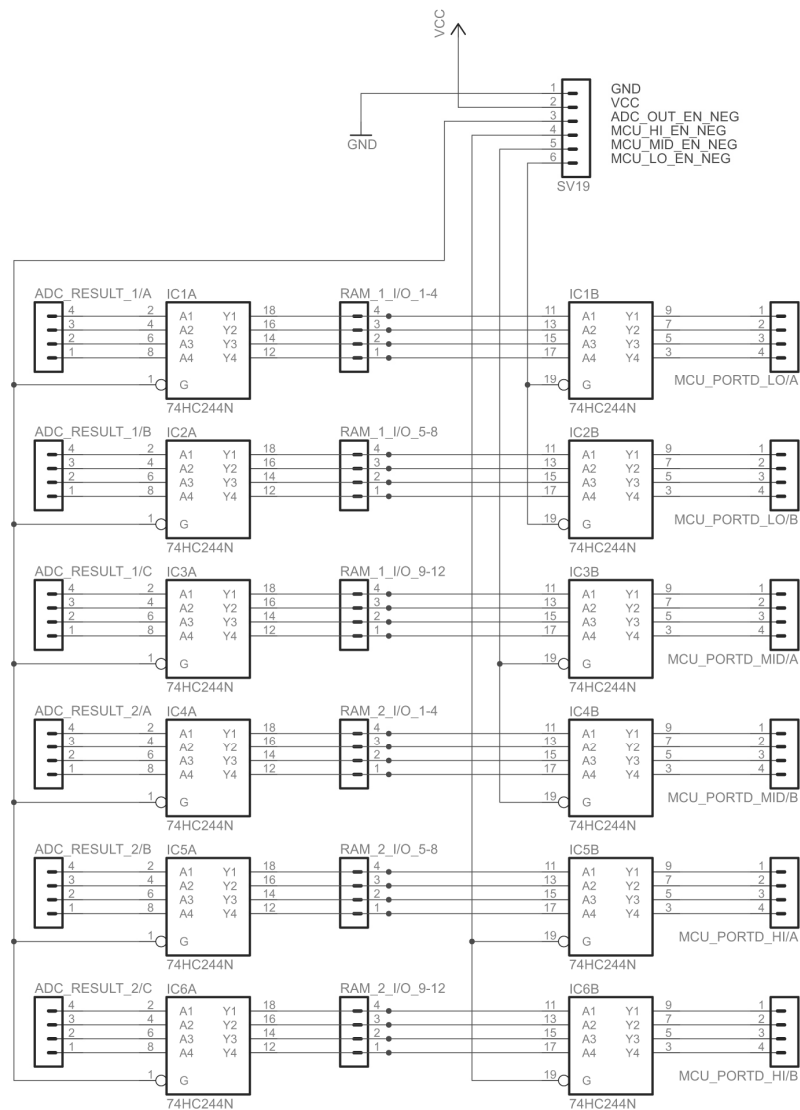
18. ábra – A Static RAM lábkiosztása

3.4 Buszmeghajtó panel:

A buszmeghajtó feladata, hogy megfelelően összekösse a két RAM, a két ADC és a mikrokontroller adatbuszait. Erre 6 darab háromállapotú kimenettel rendelkező, egyenként 8 bites buszmeghajtót (74HC244N) választottam [12]. A buszmeghajtók kimenetei a mikrokontroller B portjával engedélyezhetők, alapállapotban minden kimenet magas impedanciás állapotban van. Amíg a detektálás folyik, a RAM I/O portja inputként viselkedik, ezért a mikrokontroller ez időre **ADC_OUT_EN_NEG** vonalat engedélyezi, alacsony értékre állítja be, a többi vonal pedig magas értéken van, tehát kimenetük nagyimpedanciás állapotú, hogy feleslegesen ne kapcsoljanak. Amint megkezdődik a RAM kiolvasása a mikrokontroller letiltja az ADC adatbuszát az **ADC_OUT_EN_NEG** magasra húzásával. Ekkor az ADC felőli buszmeghajtók (**ADC_RESULT1/2**) kapui magas impedanciás állapotba kerülnek, enélkül a kiolvasás nem jöhetne létre. Kiolvasáskor a RAM I/O portja outputként viselkedik, ekkor az adatokat az **MCU_LO**, **MCU_MID** és **MCU_HI** kapui fogadják. Mivel a mikrokontroller egyszerre csak egy bájtot olvas ki és küld PC-re USB-n keresztül, ezért a teljes 24 bites adatbuszt felbontottam 3 bájtra. Természetesen **MCU_LO**, **MCU_MID** és **MCU_HI** össze vannak huzalozva egy darab egy bájt szélességű adatkábellé, mely a mikrokontroller D Portjára csatlakozik. A kiolvasás folyamata az alábbi szekvenciát követi:

1. **ADC_RESULT1/2** kapuinak letiltása **ADC_OUT_EN_NEG** magasra húzásával.
2. **MCU_LO_EN_NEG** alacsonyra húzása, majd a hozzá tartozó **MCU_LO** bájt kiolvasása és PC-re küldése.
3. **MCU_LO_EN_NEG** visszaállítása magasra.
4. **MCU_MID_EN_NEG** alacsonyra húzása, majd a hozzá tartozó **MCU_MID** bájt kiolvasása és PC-re küldése.
5. **MCU_MID_EN_NEG** visszaállítása magasra.
6. **MCU_HI_EN_NEG** alacsonyra húzása, majd a hozzá tartozó **MCU_HI** bájt kiolvasása és PC-re küldése.
7. **MCU_HI_EN_NEG** visszaállítása magasra.
8. Készen van az első adatpont kiolvasása, ezért a mikrokontroller a következő címre léptet **PULSE** magasra, majd alacsonyra húzásával.
9. 2.-8. ismétlése, míg **OVFLW** magas állapotba nem kerül.

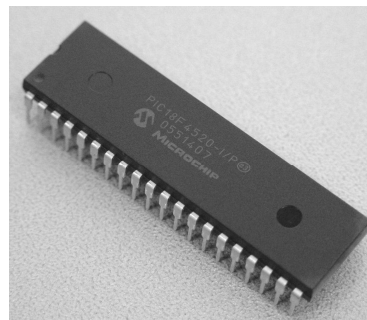
A huzalozást úgy oldottam meg, hogy egy 4 pin-es csatlakozóra forrasztottam 4 adatkábelt, melyeket összesodortam, majd az összesodort kábelkötegre a panelhez közeli részen dupla csomót kötöttem. A két ADC-hez egy-egy önálló adatkábel-köteg megy, mely 3 db 4-es köteg összesodrásából áll elő. Ezt a két köteget középen is többször összecsomóztam. A két darab RAM-ra is ugyanígy készített két kábelköteg megy. A kábelek végére mindkét esetben 12 pin-es NYÁK tűkesort forrasztottam. Az MCU-ra három kábelköteg megy, melyek **MCU_X/A** és **MCU_X/B** négyesek összesodrásából állnak elő. Végükön a három adatkábel bitsorrendnek megfelelően közösítettem, hogy végül egy közös bájtként csatlakozzanak a mikrokontroller D portjára. Természetesen itt is több csomót kötöttem rájuk. A csomók induktivitást eredményeznek, melyek hatékonyan szűrik a magas frekvenciás zavarokat.



19. ábra – A busmeghajtó kapcsolási rajza.

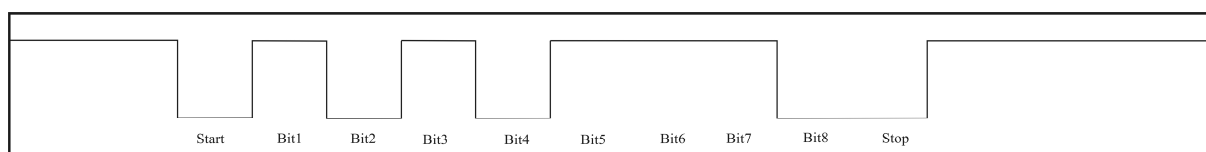
3.5 A mikrokontroller panel:

A mikrokontrollerek gyakorlatilag olyan lapkára integrált, miniatűr számítógépek, melyek elsősorban vezérlési feladatok ellátására lettek tervezve [13]. Nagyon elterjedt eszközök, a hétköznapi elektronikai berendezések túlnyomó többségében is megtalálhatók. Egy általános mikrokontroller a következő alapvető egységekből épül fel: egy egyszerű processzor (aritmetikai és logikai egység), ROM (*Read Only Memory*), mely tartalmazza a programkódot, egy véletlen elérésű memória mezőt (RAM), illetve I/O portokat. Ezen kívül még bizonyos beépített perifériákkal is gyakran rendelkeznek, ilyen például az időzítő/számláló modul (*Timer/Counter*), beépített analóg-digitál konverter, hardveres USART (*Universal Asynchronous Receiver Transmitter*), hardveres SPI (*Serial Peripheral Interface*). Választásom a PIC18f4520-as mikrokontrollerre [14] esett, ugyanis rendelkezik párhuzamos I/O porttal (portD),



20. ábra – A PIC DIL tokozásban

A és B portjait tudom használni I/O-ként a vezérlőpanel és a buszmeghajtó kezelésére, rendelkezik 4×-es PLL-el és hardveres USART-al ezen kívül előny, hogy kapható DIL tokozásban is (20. ábra). Az órajelet egy 7,3728 MHz-es kvarcból állítja elő négyszeres **PLL** szorzással, így a mikrokontroller órajele 29,4912 MHz. A hardveres **USART** órajele 32-es osztással áll elő, így a Baud Rate 921600.



21. ábra – Az USART kommunikáció sémája

Az **USART** (*Universal Asynchronous Receiver Transmitter*) egy digitális aszinkron kommunikációs eljárás, mely a kommunikációra mindössze 2 adatvonalat használ, **RX** (*Receive*) és **TX** (*Transmit*). Ha két eszköz közt akarjuk létrehozni a kommunikációt, akkor az egyik **RX**-ét össze kell huzalozni a másik **TX**-ével és fordítva. **RX** inputként **TX** pedig outputként viselkedik. Alapállapotban **TX** mindkét oldalon, magas értéken van. Egy bájt küldését egy **start bit** előzi meg, mely a **TX** vonal alacsonyra húzása. Ezt követően megtörténik a 8 **data bit** kiküldése, majd a szekvencia egy **stop bit**-tel zárul, mely szintén egy

0. A **21. ábra** például a 0b10101110 bájt kiküldését szemlélteti, mely a decimális 174-nek, vagy az ASCII ®-nek felel meg. A **TX** vonal minden bit értékét 1/**Baud Rate** ideig veszi fel. Ennek megfelelően, ha egy FID-et rögzítünk 4096 ponton, az adatküldés ideje:

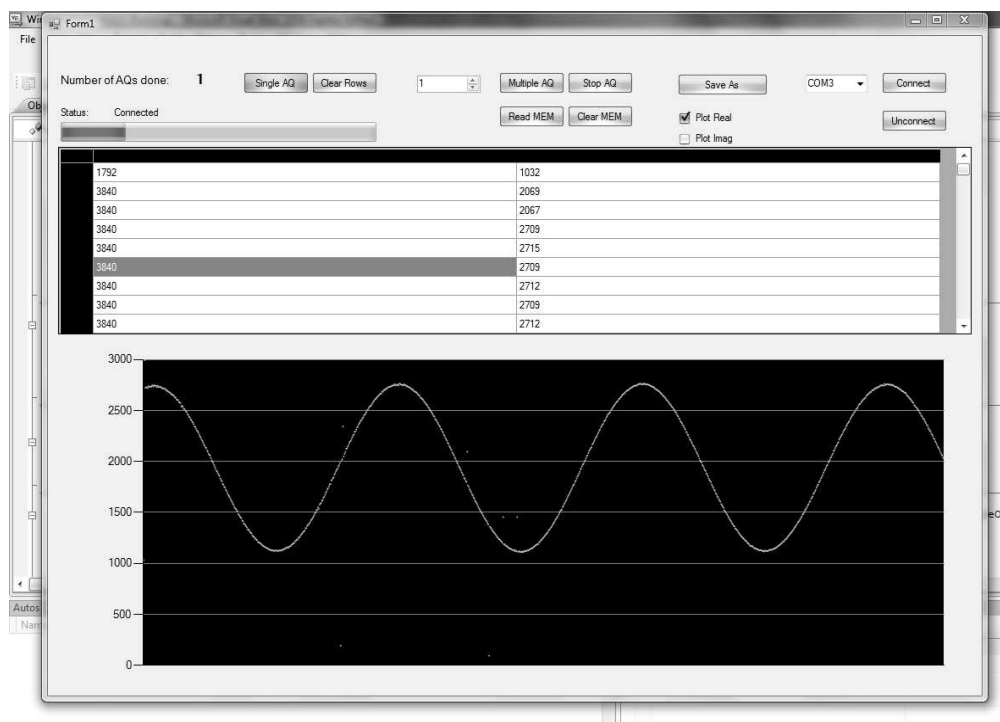
$$t = \frac{4096 \cdot 10 \cdot 3 \cdot 2}{921600} = 0,27s$$

Az adatküldési sebességet fontos minél gyorsabbra választani, ugyanis egy sok **scan**-es kísérlet esetén kiemelt jelentőséget kaphat. A sok **scan**-es kísérlet előnye, hogy N darab azonos körülmények közt rögzített FID-et felösszegezve a tényleges jel N -szeresére nő, a zaj viszont csak $\sqrt{N}$ -szeresére. Egy viszonylag kis természetes izotópgyakoriságú mag esetén (pl. ^{17}O , ^{95}Mo) akár több ezer – tízezer mérést is le kell futtatni, hogy a jel/zaj arány megfelelően nagyra nőjön. Természetesen minden mérés után ki kell várni a relaxációs időket. Kvadrupól magok esetén a relaxáció rendkívül gyors lehet, ezért az adatküldés fogja meghatározni az egyes mérések idejét. A vezérlőpanel első változatának használatakor a **Baud Rate** még csak 128000 volt, ezért a sok **scan**-es kísérleteket csak nagyon hosszú idő alatt lehetett lefuttatni. 921600-nál nagyobb **Baud Rate** használatára már nincs is szükség, a további sebességnövelés csak zajt produkálna.

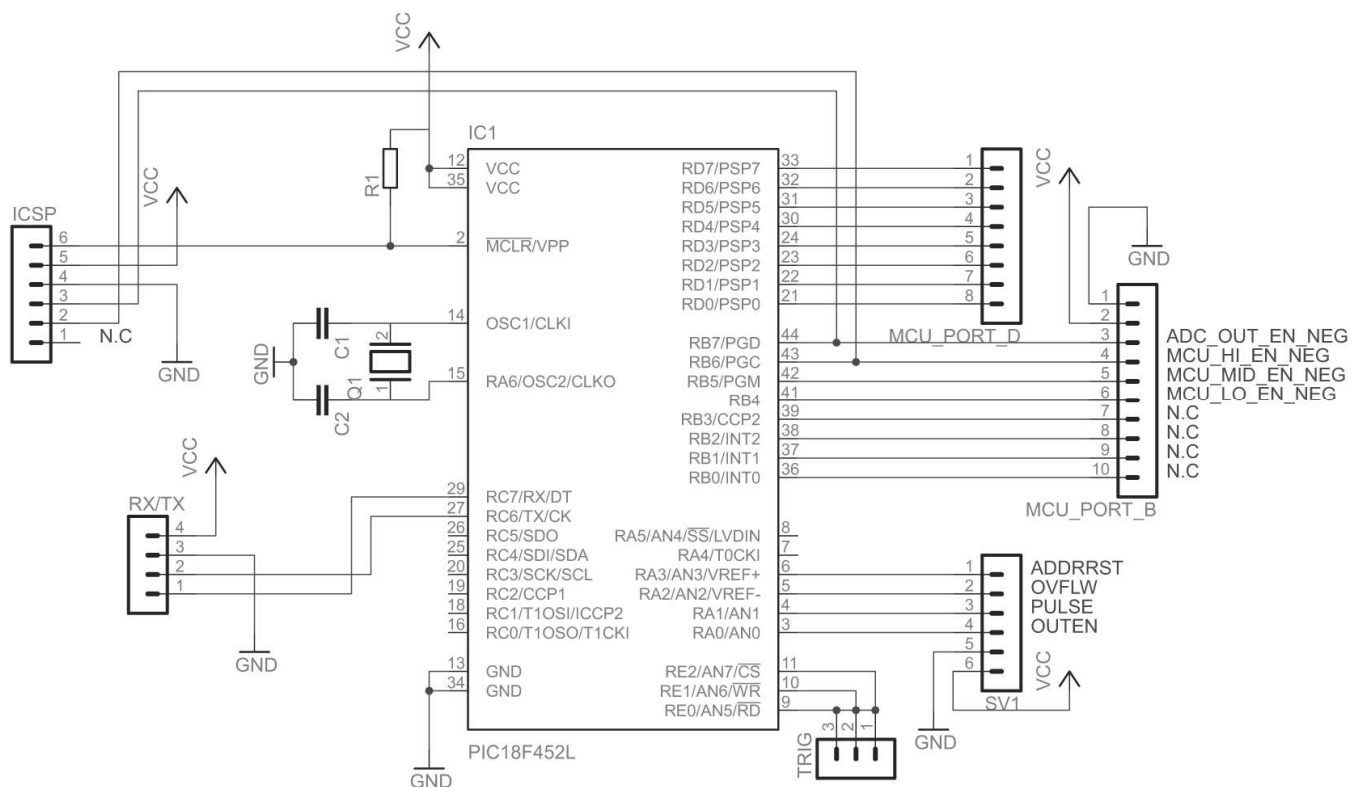
A PIC programját C nyelven írtam. A program egy végtelen cikluson alapul. A ciklus 200 ms-onként ellenőrzi, hogy van-e beérkezett adat az USART pufferben. Ha nincs, akkor a PC-re kiküld egy státuszbitet. Ha van beérkezett adat, akkor ellenőrzi, hogy milyen a fogadott bájt értéke. Ha a PC előzőleg a **scan** futtatásának megfelelő bájtot küldte ki, akkor a mikrokontroller belép az adott függvénybe. Ennek struktúrája a következő:

1. Az **ADDRST**-el minden számlálót resetel.
2. Beállítja a vezérlőpanelt úgy, hogy várakozzon **RCUGO**-ra.
3. **TRIG1**-et alacsonyra húzza, majd magasra. Ez indítja a spektrométeren a **scan**-t.
4. Amint a spektrométer visszajelez **RCUGO**-val, megkezdődik az adatgyűjtés. Ez idő alatt a mikrokontroller készenlétben vár **OVFLW** pozitív élére.
5. Ha **OVFLW** magas a mikrokontroller ismét reseteli a számlálókat, majd kiolvassa és PC-re küldi a RAM tartalmát.
6. A mikrokontroller visszatér a végtelen ciklusba.

A PC-vel történő kommunikáció egy USART/USB átalakítóval történik meg. A szintén saját fejlesztésű PC oldali szoftver a **22. ábra**-n látható.



22. ábra – A PC oldali szoftver az USB-n érkező adatokat fogadja és konvertálja.

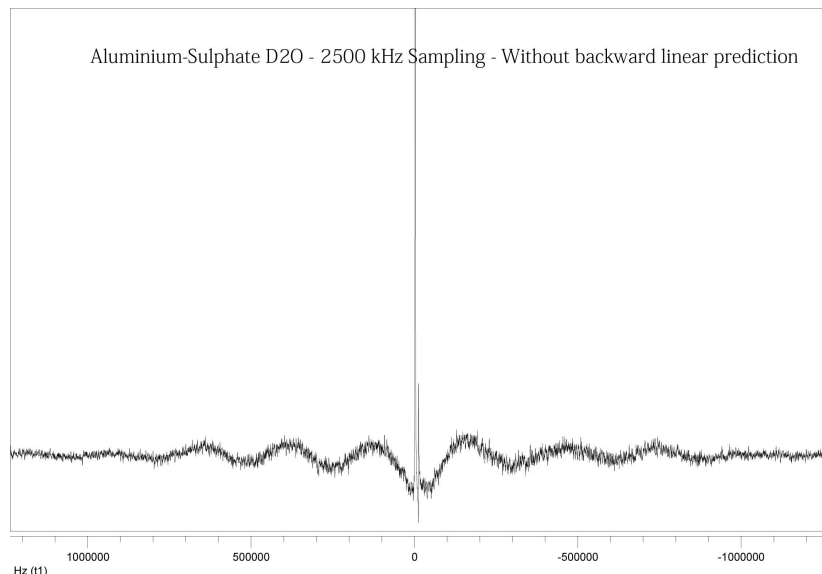


23. ábra – A mikrokontroller panel kapcsolási rajza

4. Felmerült Problémák

4.1 Az alapvonal torzulása

Jelentős alapvonal torzulás volt megfigyelhető a saját építésű analóg digitál konverterrel rögzített FID-ek spektrumaiban (**24. ábra**). A torzulás az alapvonal lassú hullámzását okozta. Bizonyos fázishibák is jelentkeztek, melyeket nulla- és elsőrendben nem



24. ábra - Alumínium- szulfát D2O oldatának FID-je. Jól látható a bázisvonal torzulása és a fázishiba.

lehetett korrigálni. A hibát a FID első néhány hibásan detektált pontja okozta (**25. ábra**), melynek oka az analóg-digitál konverter IC Pipeline architektúrája. Mivel az első minta-vételezés eredményét csak több órajel ciklussal később írja ki az IC az adatbuszra, a RAM-ban az első néhány címen hibás adatok tárolódnak. Kiolvasáskor a

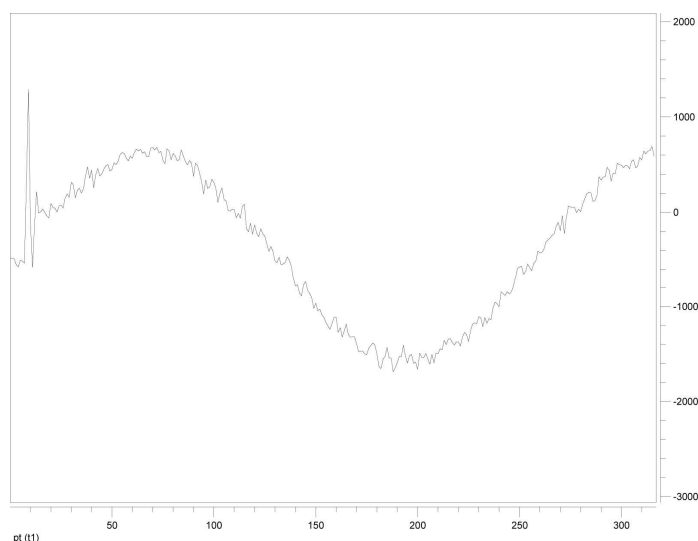
cím nullánál kezdődik, ezért a PC is hibás bájtokat fogad. A Fourier transzformációra nagyon erős hatással van az első néhány pont hibája, mely általános használat esetén a túl magas *Receiver gain* beállításnál is bekövetkezhet. A problémát viszonylag könnyen lehet orvosolni, mivel a FID információtartalma gyakorlatilag nem változik azáltal, hogy az első néhány értéket elhagyom. A gyors Fourier algoritmusok csak kettő hatványainak megfelelő hosszúságú vektort tudnak fogadni bemenő adatként, ezért az elhagyott pontokat pótolni kell. Két út mutatkozik, az egyik, hogy a FID végét feltöltöm nullákkal (*Zero Filling*), ezt már az adat fogadásakor meg lehet tenni, a másik pedig, hogy az első pontokat lineáris predikcióval állítom elő (*Backward Linear Prediction*). A lineáris predikció egy olyan algoritmus mely a FID hiányzó, vagy nem rögzített pontjaira ad jó közelítést. Lényege, hogy a nem ismert pontokat a korábbi, ismert pontok lineáris kombinációjaként állítja elő. Tehát:

$$f'_i = \sum_{i=1}^m a_i f_{(m-i)}$$

Gyakorlatilag egy numerikus szélsőérték keresésre vezethető vissza azáltal, hogy keressük azt az együtthatóvektort, mely minimálja a hibákat:

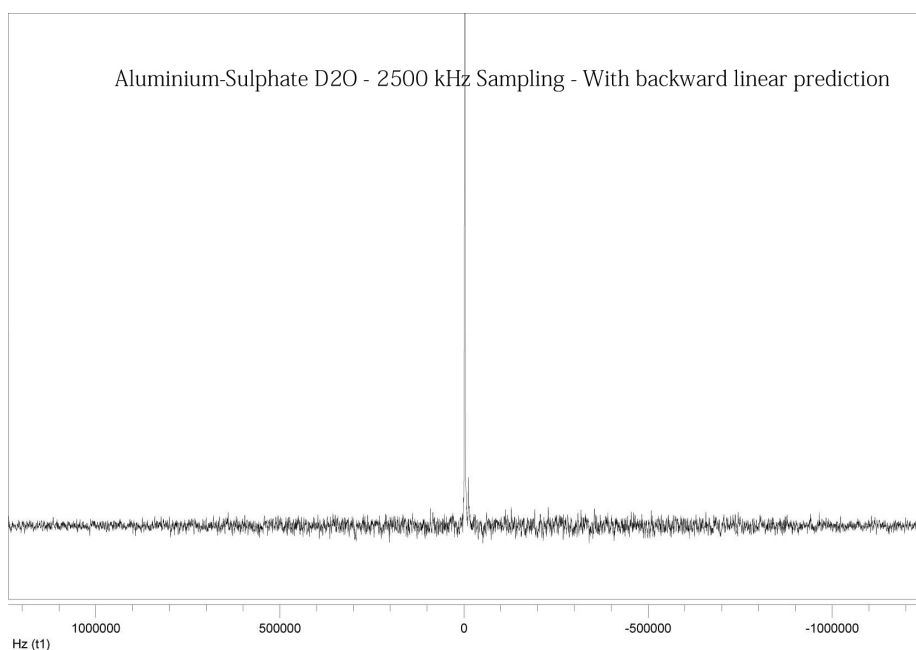
Egy dimenzióban: $h = |f_i - f_i^*|$

Több dimenzióban: $h = \|f_i - f_i^*\|$



25. ábra – A 24.ábrához tartozó FID. Az első 12 pont hibás.

Meghatározó paraméter az m , mely azt adja meg, hogy hány koefficiensből álljon elő a lineáris kombináció. Fontos megadni, hogy a hiba ellenőrzése hány ponton történjen, illetve azt, hogy mennyi legyen a prediktált pontok száma. A **26. ábrán** egy olyan spektrum látható, ahol az első 32 pont lineáris predikcióval lett előállítva 20 koefficienssel, a hiba 32732 ponton lett minimálva. Az algoritmust rutinszerűen használják például COSY, HSQC technikáknál. Jó jel/zaj viszony esetén a FID akár meg is duplázható.



26. ábra – Az alapvonal az után, hogy az első 32 pont lineáris predikcióval lett előállítva.

4.2 Fészú zaj jelenléte a FID-ben

4.2.1 A vezérlőpanel cseréjének oka

A vezérlőpanel első konstrukciójával magasabb mintavételezési frekvenciákon rögzített FID-ek esetén megfigyelhető volt egy fészú jellegű zaj. Mivel a fészűfüggvény Fourier transzformáltja is fészűfüggvény, így a spektrum teljes egészén megjelent a zavarás. Egy ideális fészűfüggvény Dirac-delták összegeként írható fel:

$$f(t) = \sum_{l=-\infty}^{\infty} \delta_{(t-Tl)}$$

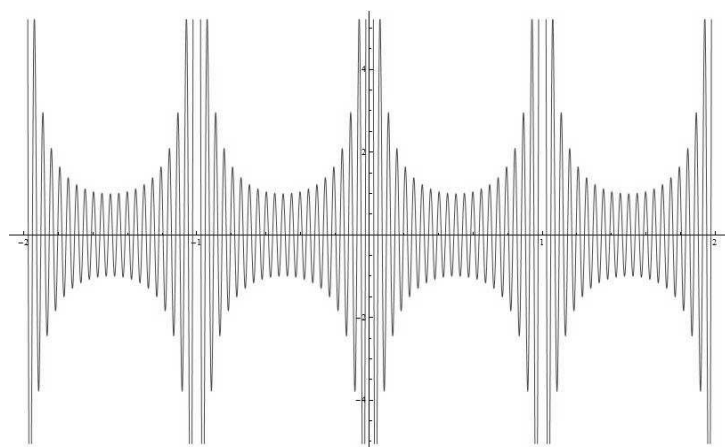
Melyet Fourier transzformálva:

$$\begin{aligned} F_{(\omega)} &= \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} f(t) \cdot \exp(-2\pi i \omega t) dt = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} \left(\sum_{l=-\infty}^{\infty} \delta_{(t-Tl)} \right) \cdot \exp(-2\pi i \omega t) dt \\ &= \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \sum_{l=-\infty}^{\infty} \left(\int_{-\infty}^{\infty} \delta_{(t-Tl)} \exp(-2\pi i \omega t) dt \right) \end{aligned}$$

$$\text{Definíció szerint: } \int_{-\infty}^{\infty} \delta_{(x-k)} f(x) dx = f(k)$$

$$\text{Tehát: } F_{(\omega)} = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \sum_{l=-\infty}^{\infty} \exp(-2\pi i T l \omega)$$

A fészűfüggvény Fourier transzformáltja tehát végtelen sok, a frekvenciatérben oszcilláló, periodikus függvény összege, melyek koefficiensei egyenlők és frekvenciáik ekvidisztáns



osztásokban vannak jelen. A síkhullámok analógiájára $F_{(\omega)}$ kezelhető úgy, mintha végtelen sok olyan hullám szuperpozíciója lenne, melyek az alapprofencia egészszámsorosaal oszcillálnak. A hullámkioltás miatt csak bizonyos pontokon lesz nullától különböző a függvény értéke (27. ábra).

27. ábra – A fészűfüggvény sorfeitése a 20. tagig.

Belátható, hogy $F_{(\omega)}$ is fésűfüggvény: $\left\langle f(t) \right| = \left\langle \sum_{l=-\infty}^{\infty} \delta_{(t-Tl)} \right|$

Ez felírható Fourier sorként: $\left\langle f(t) \right| = \sum_{l=-\infty}^{\infty} c_k \left\langle b_{(t),k} \right| = \sum_{k=-\infty}^{\infty} c_k \exp(2\pi i k / T)$

A koefficiensek skaláris szorzattal előállíthatók:

$$c_k = \frac{1}{T} \left\langle b_{(t),k} \right| f(t) \rangle = \frac{1}{T} \int_{-T/2}^{T/2} b_{(t),k}^* \left(\sum_{l=-\infty}^{\infty} \delta_{(t-Tl)} \right) dt = \frac{1}{T} \sum_{l=-\infty}^{\infty} \left(\int_{-T/2}^{T/2} \exp(-2\pi i k l / T) \delta_{(t-Tl)} dt \right)$$

$$\text{Mivel } \sum_{l \neq 0} \left(\int_{-T/2}^{T/2} \exp(-2\pi i k l / T) \delta_{(t-Tl)} dt \right) = 0$$

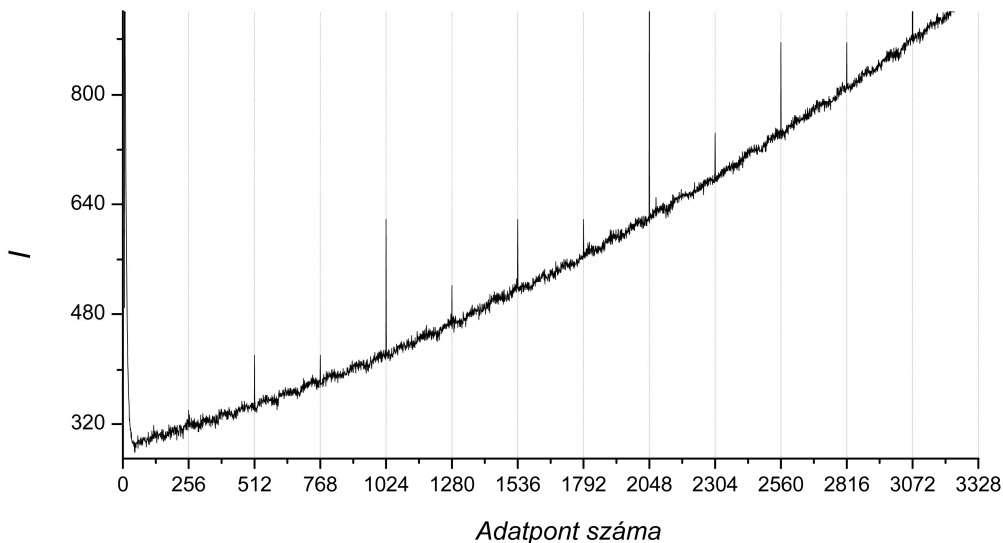
$$c_k = \frac{1}{T} \int_{-T/2}^{T/2} \exp(-2\pi i k l / T) \delta_{(t)} dt = \frac{1}{T} \exp(-2\pi i 0 k / T) = \frac{1}{T}$$

$$\text{Tehát: } f(t) = \frac{1}{T} \sum_{l=-\infty}^{\infty} \exp(2\pi i t l / T) = \sum_{l=-\infty}^{\infty} \delta_{(t-Tl)}$$

$$F_{(\omega)} = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \sum_{l=-\infty}^{\infty} \exp(-2\pi i T l \omega) = \sum_{l=-\infty}^{\infty} \delta_{\left(\omega - \frac{l}{T}\right)}$$

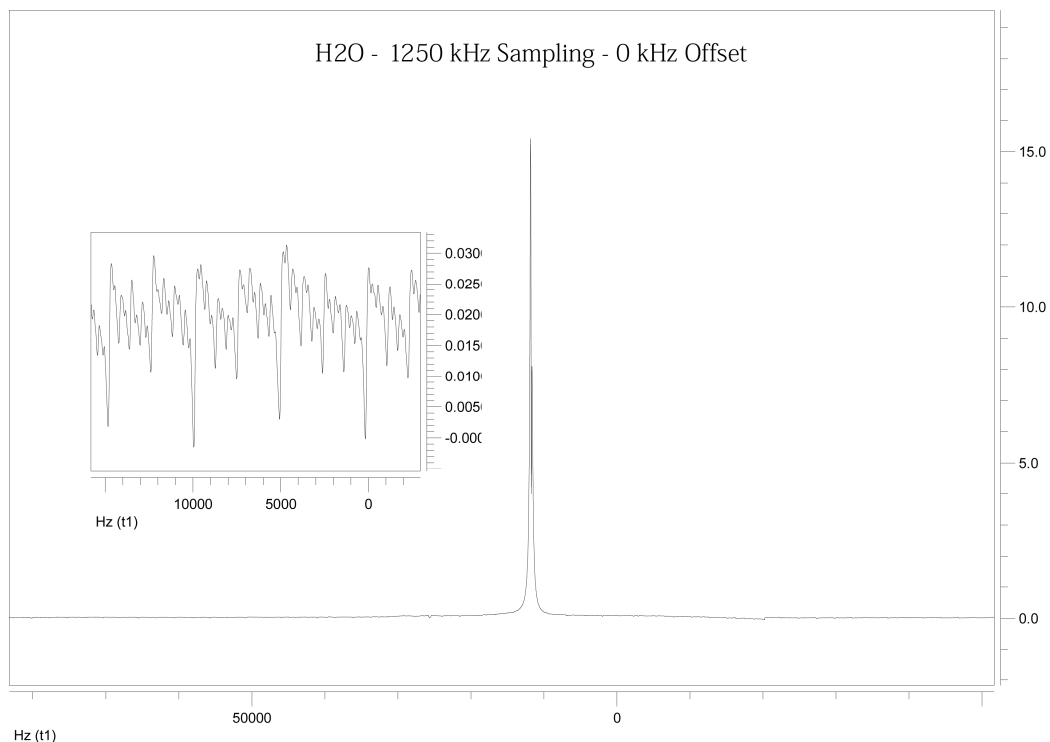
Jól látszik a sorfejtésen az idő és frekvenciatér közt fennálló reciprokvizony. Ami időtérben hosszú, az frekvenciatérben rövid. Jelen esetben, ha T időnként tűnik fel a zaj a FID-ben, akkor 1/T frekvenciánként jelentkezik a spektrumban. A víz FID-je 256 pontonként hibás (28. ábra). Mivel a kísérlet során $\Delta w = 1/1250000$ s, ezért $T = 256/1250000$, a spektrumban ez $1250/256 = 4,88$ kHz-enként kell, hogy jelentkezzen. Valóban (29. ábra)

H2O-1250kHz Sampling-0kHz Offset

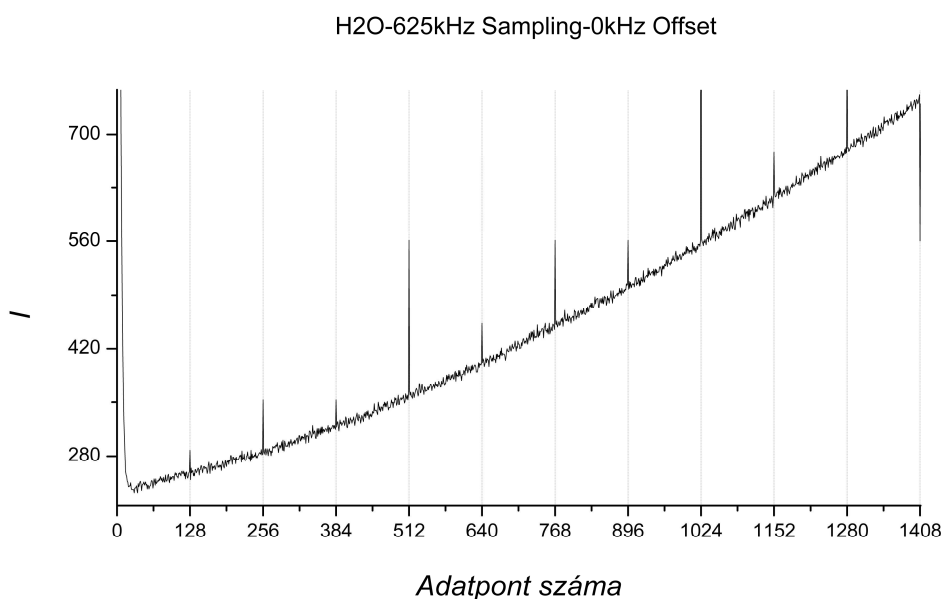


28. ábra – H2O FID. A mintavételezési frekvencia 1,25 MHz. A FID 256 pontonként hibás.

látható, hogy a spektrum alapvonalában nagyon kicsi tüskék jelennek meg kb 5 kHz-enként sorakozva. Amennyiben a mintavételezési frekvenciát felére csökkentem, a zaj fele annyi pontonként jelentkezik. Ebből következik, hogy a zaj állandó periódusidővel jellemezhető, mely független a belső órajeltől, illetve bármitől, ami az órajellel szinkronban működik. Alacsony mintavételezési frekvenciák esetén egyáltalán nem volt kimutatható a zaj.



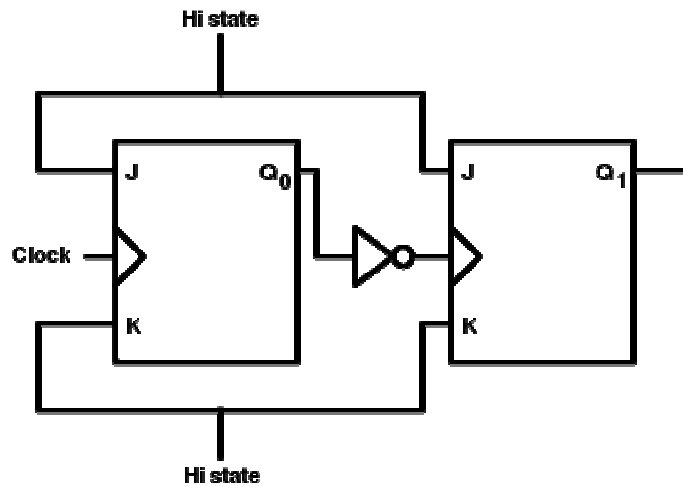
29. ábra - A 25. ábrán látható FID-ből előállított spektrum. A túske itt 5 kHz-enként tűnik fel.



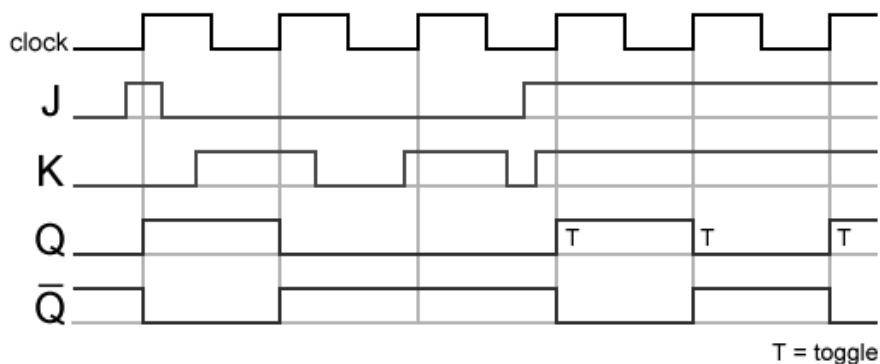
30.Ábra – H2O FID. A mintavételezési frekvencia 625 kHz. A FID 128 pontonként hibás.

4.2.2 A zaj oka

Első esetben cím-generátornak két darab 4040-es IC-t használtam [5], melyek a bemenetre kötött órajel lefutó éleit számlálják. A 4040-es egy aszinkron számláló, melynek általános sémája a 31. ábrán látható. Az aszinkron számlálók egyszerű kaszkádkötésű JK flip-flopok [10]. Ha egy JK flip-flop J és K inputja állandó magas értéken van, akkor a CLK-ra kötött négyszögjelnek megfelelő, fele akkora frekvenciájú négyszögjel jelenik meg a Q



31. ábra – Egy általános aszinkron bináris számláló sémája



32. ábra – Egy JK flip-flop idődiagramja. Amikor J és K magas (a diagram második fele) Q kimeneten megjelenik a kettővel osztott órajel

outputon (32. ábra).

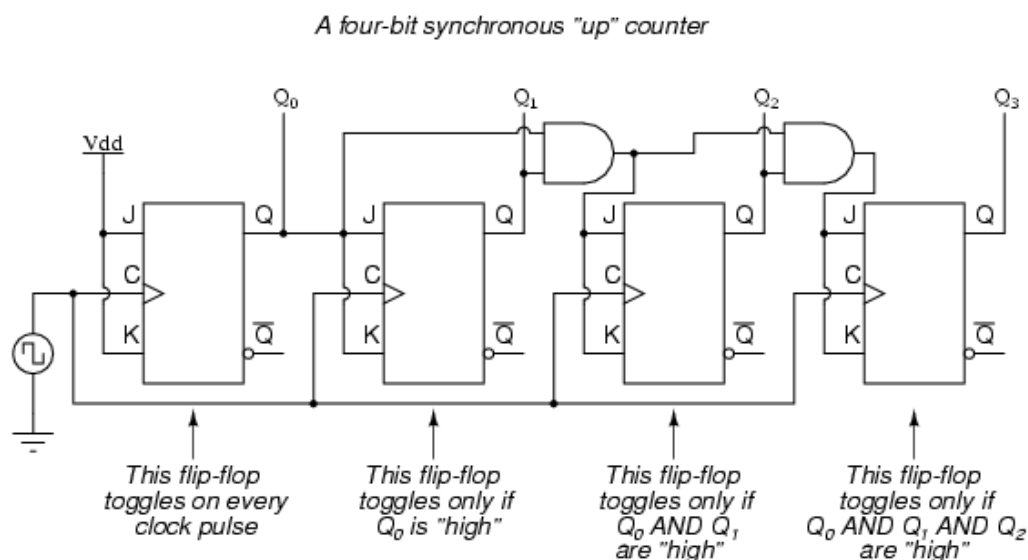
Ennek negáltját rákötve a következő JK flip-flop CLK-jára tovább felezhetem a frekvenciát. Mivel az elektronika nem ideális,

minden Q outputon egy T_d késéssel jelenik meg

az adott érték. A kaszkárendszer miatt a cím n -edik bitje $n \cdot T_d$ késéssel jelenik meg. Ha $n \cdot T_d$ megközelíti az órajel periódusidejét, akkor megtörténhet, hogy az adott címhez tartozó adatpont hibás lesz. Például az 1250 kHz-es mintavételezés esetén 256 pontonként jelentkezett a zaj, az ehhez tartozó cím 0b10000000 és $n = 8$. A rögzítés hibátlanul folyik, míg a cím el nem éri a 0b01111111 értéket. Ekkor a következő órajelre megnő a cím, kiíródik az ADC eredmény az adatbuszra és beíródik a RAM-ba a címbusz szerezplő címre. Mivel $8 \cdot T_d$ olyan nagy, hogy a ciklus végéig nem tud átbillenni a nyolcadik címbit 1-re, ezért az eredmény a 0b00000000-as címre íródik a 0b10000000 helyett. A következő órajel ciklusban az eredmény már jó helyre, a 0b10000001-be íródik. A 8. bit a következő 256-dik pontig 1-es értéken marad, ekkor ismét nem lesz ideje átbillenni, ezért az eredmény a 0b10000000-ra íródik, a 0b10000000 helyett. Ennek eredőjeként minden 256-dik pont hibás értéket vesz fel.

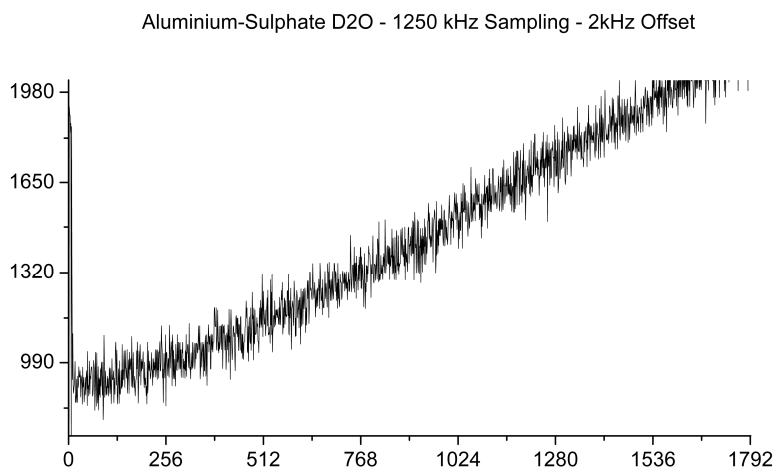
4.2.3 Megoldás

Két lehetőség nyílik a probléma kezelésére, az egyik, hogy az aszinkron számláló T_d értékét redukálom, ezt a tápfeszültség növelésével lehetne elérni. A másik, hogy olyan



33. ábra – Egy szinkron számláló sematikus ábrája.

számlálót építék be, mely az órajellel szinkronban ír ki minden bitet. A választásom a szinkron számlálóra esett (33. ábra). Általánosan ezek is JK flip-flopokból felépített számlálók, azzal a különbséggel, hogy minden flip-flop CLK-ja közös és az n -edik bit J és K inputja akkor magas, ha az összes előtte lévő Q magas, így minden bit T_d késéssel íródik ki a címbuszra. A vezérlőpanel második változatának címgenerátora 74HC163-asokból [6] épül fel (16. ábra/ IC5-IC8). A 34. ábrán látható, hogy a második konstrukcióval rögzített FID-ben nem jelenik meg a szisztematikus hiba.



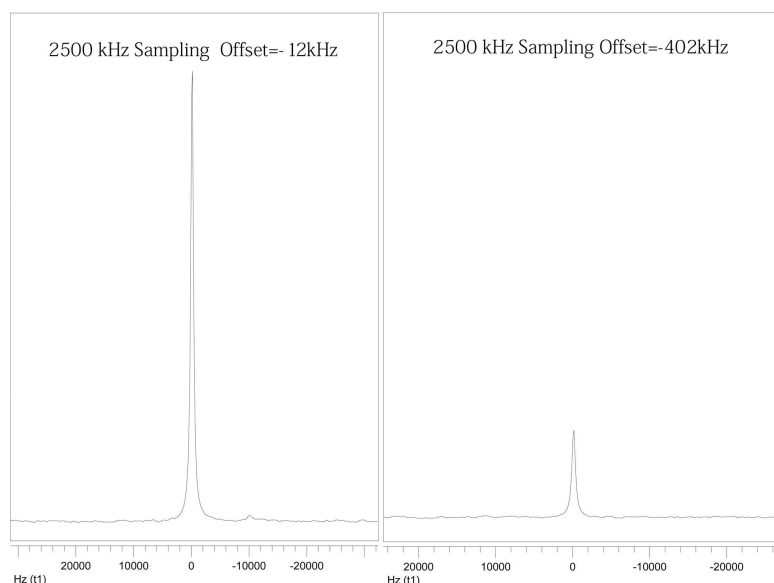
34. ábra - Alumínium-szulfát D2O oldatának FID-je

5. Alkalmazások

5.1 . A spektrométer átviteli karakterisztikájának kimérése

A mérőfejből származó feszültségjel rengeteg áramköri elemen halad keresztül mielőtt a detektálásra, a digitalizálásra sor kerülne. Ezek mind ellenállások, induktivitások, műveleti erősítők, és integrált áramkörök. Mivel nagy részük különböző frekvenciájú jeleket különböző mértékben engednek át, ezért a jel frekvencia szerint torzulni fog. Ezt hívják frekvenciatorzításnak. A függvény, amivel jellemezni tudjuk a jelenséget az átviteli karakterisztika, mely megadja, hogy a bemenetre adott egységnyi intenzitású jelnek mekkora a detektálható intenzitása. Általában az átvitel magasabb frekvenciákon romlik, ezért itt a detektált intenzitás sokkal kisebb lesz. Egy idő után a kimeneti intenzitás nullává válik, ezért a spektrum ablak szélességét magasabb rendben ez is befolyásolja.

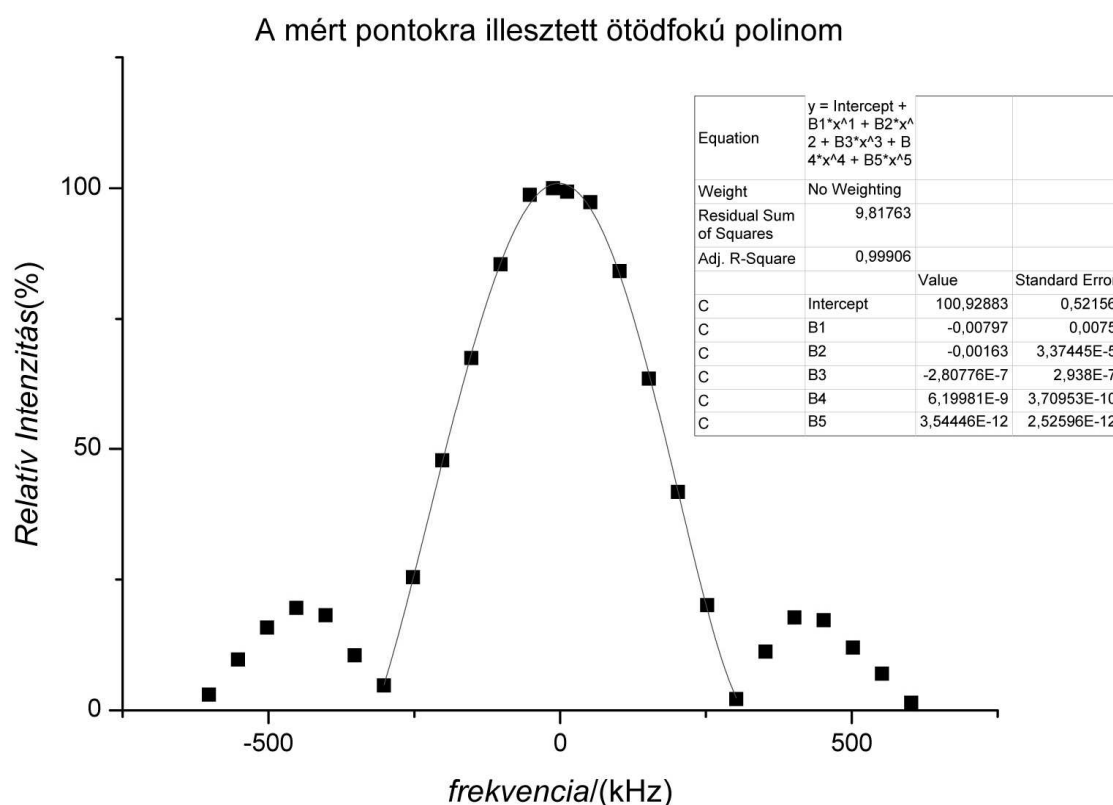
A karakterisztikát MAS mérőfejen, 4 mm-es ZrO₂ rotorban mértük ki alumínium-szulfát D₂O oldatával, mely kvadrupólus mag és csupán egy jelet ad a spektrumban. Az Al mag előnye, hogy 27-es izotópja 100%-os előfordulásúnak tekinthető, ezért viszonylag intenzív jelet tud adni. Rezonancia frekvenciája 130 MHz egy 11.744 Teslás (500 MHz-es) készülék esetén. A mintáról úgy vettünk fel többször egymás után spektrumokat, hogy a vivőfrekvenciát az offsettel állandó lépésekben változtattuk. Ez által a mérőfejből származó jel mindig egy picit másabb frekvenciával lett demodulálva, melynek eredményeként a



35. ábra –Intenzitáscsökkenés az offset növelésének hatására.

detektorra érkező FID sokkal gyorsabban oszcillált. A spektrumban minden mérés esetén azonos frekvenciánál, de a spektrumközéptől fokozatosan távolodva tűnt fel a jel. A frekvencia változása miatt az intenzitása is változott. A mérőfej *matching* és *tuning* értékét minden mérés előtt újra a rezonanciafrekvenciára kellett beállítani, hogy a

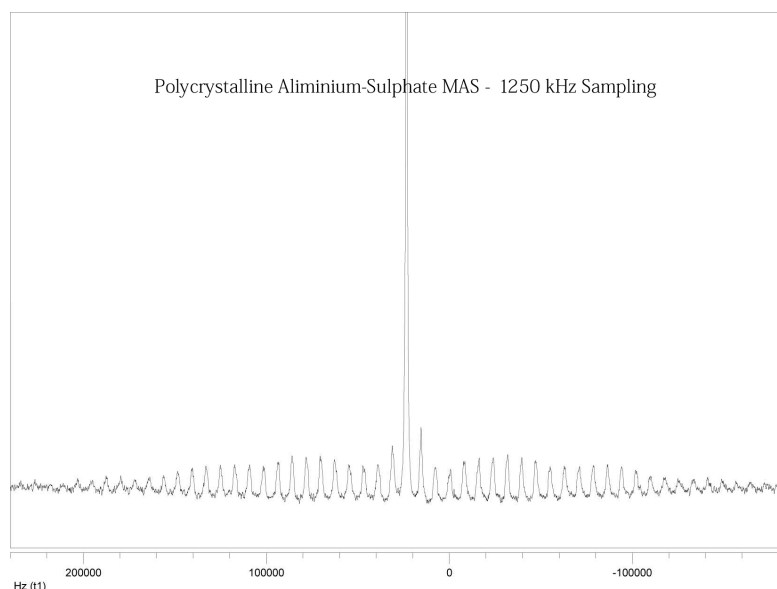
karakterisztika a mérőfejtől független legyen. A jelintenzitásokat az offset frekvenciájának függvényében ábrázolva megkapjuk a spektrométer átviteli karakterisztikáját. Annak érdekében, hogy a csúcsmagasság egyértelműen megállapítható legyen, a jelek félértékszélességét kell jelentősen növelni. Ezt a FID-nek egy exponenciálisan lecsengő függvénnyel való szorzásával lehet elérni. Az $\exp(-x)$ jellegű függvények Fourier transzformáltjai a Lorentz görbék, ezért a spektrum ilyen görbékkel konvolválódik. Az időben gyorsan eltűnő exponenciálisok a két tér közt fennálló reciprokvizony miatt széles Lorentz görbéknek eredményeznek a frekvenciatérben. Digitális reprezentáció esetén a pontok ekvidisztáns osztásokban vannak jelen, ezért egy szélesebb görbén pontosabban meg lehet állapítani a maximumot azáltal, hogy magát a görbét is sokkal több pont alkotja. A jelintenzitás értékekre függvényt illesztve, az így kapott karakterisztika-függvény szélessávú spektrumok jelintenzitásának korrekciójára használható. Hátránya, hogy a spektrumközéptől távolodva a felszorzás miatt romlik a jel/zaj arány. A **36. ábrán** látható, hogy detektálható jel ± 300 kHz körül eltűnik, ezért a függvényt csak az ezen a tartományon belülre eső 14 ponton – ötödfokú polinommal – közelítettem.



36. ábra – A spektrométer átviteli karakterisztikája.

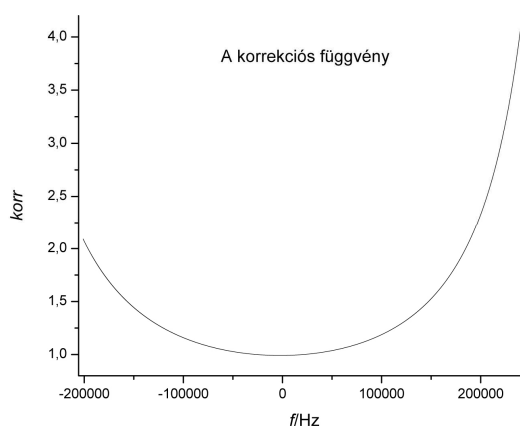
5.2. Szilárd fázisú kvadrupól magok szélessávú detektálása

Kvadrupól magokat szilárd fázisban mérve rendkívül széles spektrumok adódnak. MAS technikával javítható a jel/zaj arány, ugyanis a mágikus szög körül, gyorsan forgatva a mintát az oldafázishoz hasonló kiátlagolódás tapasztalható. A forgatás 10 kHz-es

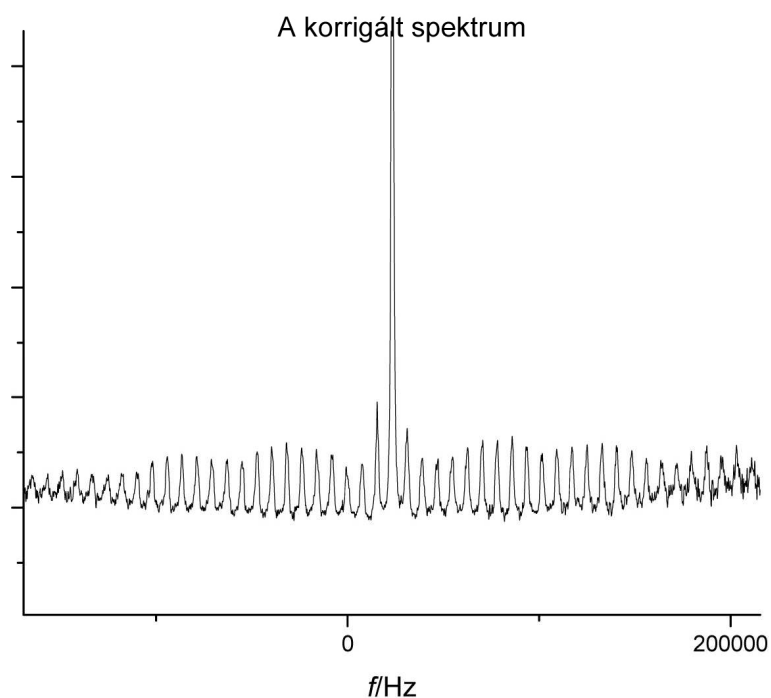


37. ábra - Szilárd Alumínium szulfát MAS porspektruma

ns-el (*number of scan*) le lehet futtatni. A 37. ábrán egy szilárd alumínium-szulfát minta MAS porspektruma látható. Az analóg-digitál konverter mintavételezési frekvenciája 1250 kHz, a MAS rotor pörgetése pedig 8 kHz-en történt, $ns = 16$. Látható, hogy a spektrum rendkívül széles, a spektrométer lineáris tartományából messze kiesik. Az ADC mintavételezési frekvenciája által a detektálható ablakszélesség olyan nagy, hogy a lineáris torzítás miatt a jelalak torzulása meghatározó lesz. A spektrum visszakorrigálható a karakterisztika-függvényből előállított korrekciós függvény segítségével. A 37. ábra frekvenciaintervallumának megfelelő korrekciós függvény a 38. ábrán látható. Ezzel felszorozva az eredeti spektrumot a frekvenciatorzulás korrigálható (39. ábra). A 40. ábrán a

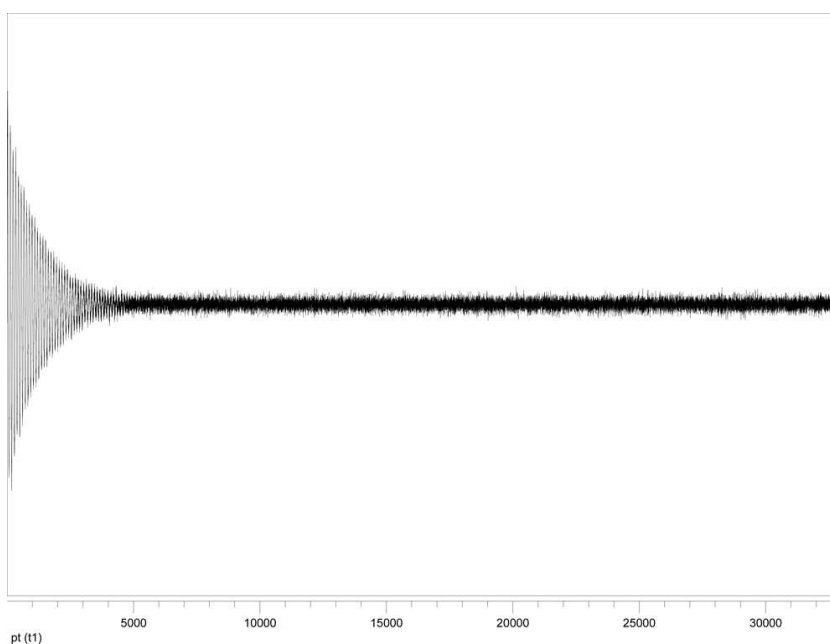


38. ábra – A korrekciós függvény

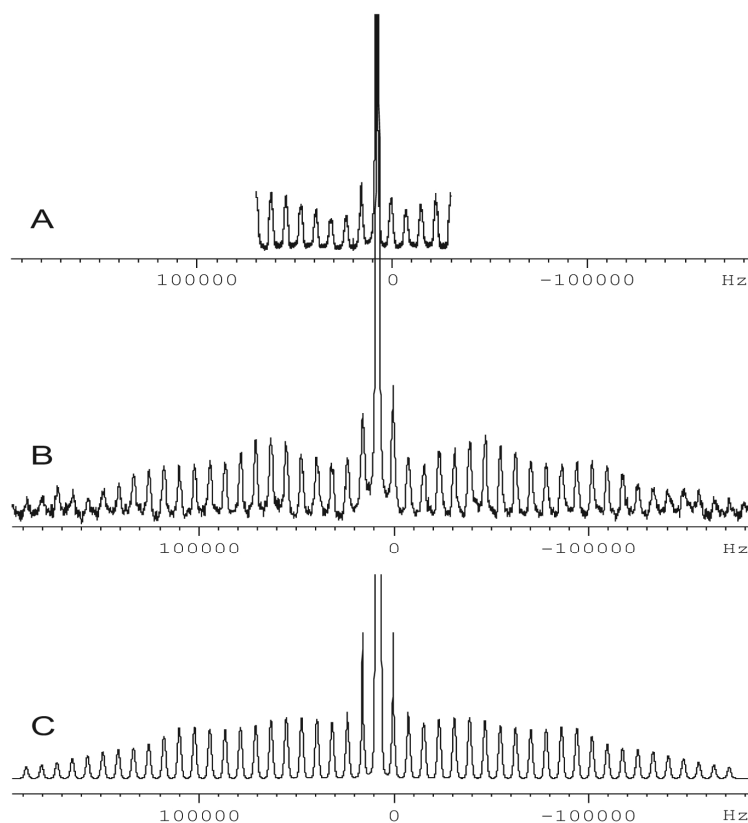


39. ábra – A korrigált spektrum.

A nagy mintavételezési frekvenciára azért is szükség van, mert a FID nagyon gyorsan lecseng. A 41. ábrán látható, hogy a jelszint kb. az ötezredik pontnál a zaj szintjére csökken, ezért az információt jó jel/zaj viszonytal hordozó pontok száma kb 5000. Mivel a mintavételezési frekvencia 1250 kHz volt, a FID-et $5000/1250=4$ ms –ig érdemes detektálni. A mintavételezési frekvenciát növelve a hasznos pontok száma is nőni fog.



41. ábra – A MAS mérés FID-je.



40. ábra – A gyári elektronikával (A), a saját építésű ADC-vel (B) készült és a TopSpin SolidFit moduljával szimulált spektrumok.

6. Összegzés

A saját építésű analóg-digitál konverter nagy mintavételezési frekvenciájának köszönhetően jelentősen képes kiterjeszteni a detektálható spektrumablakot, amit így már csak a spektrométer más analóg elemeinek átviteli karakterisztikája limitál. Megfelelő jel/zaj arány mellett detektálható spektrum kb. 500 kHz széles. A karakterisztikából előállítható korrekciós függvénnyel ezen a tartományon visszaállítható a frekvenciatorzulásból eredő intenzitásveszteség. A kvadrupól magok FID-jei gyors relaxációjuknál fogva hirtelen lecsengenek, ezért az ADC nagy előnye, hogy lehetőség van túlmintavételezni. A túlmintavételezés következtében az FID eleje, mely az információt hordozza sok ponton lesz rögzítve, így csökkentve a spektrum jel/zaj arányát.

7. Köszönetnyilvánítás

Ezúton szeretném megköszönni témavezetőmnek, Rohonczy Jánosnak mind az alapötletet, mind pedig a sok segítséget, melyet a projekt során nyújtott.

8. Irodalomjegyzék:

- [1] Euromar 2012 (*A European Magnetic Resonance Meeting*) – Link: <http://euromar2012.org/>
- [2] János Rohonczy, Bálint Koczor: Pic Microcontroller Based External Fast Analog To Digital Converter to Acquire Wide Line Solid NMR Spectra by BRUKER DRX Spectrometer, *Euromar 2012, (A European Magnetic Resonance Meeting), Dublin, Ireland, 2012.július 1-5.* Link: <http://euromar2012.org/wp-content/uploads/2011/08/EUROMAR-2012-Programme-FINALv2.pdf> , 116
- [3] Anil K. Maini: Digital Electronics: Principles, Devices and Applications, *John Wiley & Sons, Ltd. ISBN: 978-0-470-03214-5, 12,* (2007)
- [4] Analog Devices - AD9221ARZ (12 Bit ADC, 10MSPS, 28SOIC), *Technical Datasheet* (2012): http://www.analog.com/static/imported-files/data_sheets/AD9221_9223_9220.pdf
- [5] Fairchild Semiconductor – MM74HC4040N (Async Binary Counter, DIP16), *Technical Datasheet* (2012): <http://www.fairchildsemi.com/ds/MM/MM74HC4040.pdf>
- [6] Texas Instruments – SN74HC163N (4 –Bit Synchronous Binary Counter, DIP16), *Technical Datasheet* (2012): <http://www.ti.com/lit/ds/symlink/sn74hc163.pdf>
- [7] Fairchild Semiconductor – MM74HC00N (Quad 2 Input NAND Gate, DIP14), *Technical Datasheet* (2012): <http://www.fairchildsemi.com/ds/MM/MM74HC00.pdf>
- [8] Texas Instruments – 74AC11008N (Quad 2 input AND Gate, DIP16), *Technical Datasheet* (2012): <http://www.ti.com/lit/ds/symlink/74ac11008.pdf>
- [9] Texas Instruments – 74AC11004N (Hex Inverter Gate, DIP20), *Technical Datasheet* (2012): <http://www.ti.com/lit/ds/symlink/74ac11004.pdf>
- [10] Anil K. Maini: Digital Electronics: Principles, Devices and Applications, *John Wiley & Sons, Ltd. ISBN: 978-0-470-03214-5, 11,* (2007)
- [11] Alliance Memory – AS7C34098A (Sram, 4MB, 3V, 12ns, 256k x 16, SOJ44) - *Technical Datasheet* (2012): http://www.alliancememory.com/pdf/sram/fa/as7c34096a_v2.1.pdf
- [12] NXP semiconductor – 74HC244N (Octal buffer/ Line driver, 3-State, DIP20), *Technical Datasheet* (2012): http://www.nxp.com/documents/data_sheet/74HC_HCT244.pdf
- [13] Anil K. Maini: Digital Electronics: Principles, Devices and Applications, *John Wiley & Sons, Ltd. ISBN: 978-0-470-03214-5, 14,* (2007)
- [14] Microchip – PIC18F4520 (32 kB Enh Flash, 1536 RAM, 36 I/O, DIP40), *Technical Datasheet* (2012): <http://ww1.microchip.com/downloads/en/DeviceDoc/39631E.pdf>
- [15] CadSoft – Eagle 5.7.0 (PCB Design Software) *Free version:* <http://www.cadsoftusa.com/download-eagle/?language=en>
- [16] Bruker – RCU technical Manual, Bruker BioSpin GmbH, *version 005*
- [17] Rohonczy J.: Szilárd anyagok szerkezetvizsgálata MQMAS NMR módszerrel. A kémia újabb eredményei **95 Akadémiai Kiadó, Budapest, 2005**