

HỆ ĐO TÍN HIỆU CỘNG HƯỞNG TỪ HẠT NHÂN F^{19}

BẠCH GIA DƯƠNG, PTS NGUYỄN KIM GIAO
NGUYỄN QUẢN LÂN

Hiện nay phương pháp cộng hưởng từ hạt nhân đã được sử dụng rất rộng rãi trên thế giới và ở nước ta để nghiên cứu cấu trúc và tương tác phân tử.

Ngay từ khi phát hiện ra phương pháp cộng hưởng từ hạt nhân thì nguyên tử flo đã trở thành đối tượng sử dụng tiện lợi nhất của phương pháp. Sở dĩ như vậy là do ở hạt nhân flo có những đặc điểm như sau:

Hạt nhân flo có mômen từ lớn do đó cường độ phổ tín hiệu cộng hưởng từ hạt nhân lớn và độ dịch chuyển hóa học lớn. Khi chuyển từ loại florit nghịch từ này sang loại florit nghịch từ khác, sự thay đổi độ dịch chuyển hóa học rất lớn (cỡ 50est trong trường 10kest. trong khi đó đối với hydro, nếu với cùng cường độ đó, sự thay đổi của độ dịch chuyển hóa học ở trong từ trường đó nhỏ hơn cỡ 1000 lần so với độ dịch chuyển hóa học của F^{19}).

Giá trị spin của F^{19} bằng 1/2. Điều đó loại trừ khả năng tương tác tứ cực, giúp ta dễ dàng giải thích phổ ghi được.

Flo là nguyên tố rất tích cực, có hợp chất hầu như với tất cả các nguyên tố trong bảng tuần hoàn Mendelêep (trừ heli và neon).

flo có ái lực với điện tử rất mạnh vì thế trong các hợp chất, phần lớn xuất hiện ion F^- .

Tính đối xứng cầu của nguyên tố đó bị phá hủy do liên kết hóa học trong đối nhỏ. Điều đó tiện cho việc tính toán gần đúng.

Tính toán phổ cộng hưởng từ hạt nhân flo dễ dàng ở chỗ đối với ion F^- có tất cả 10 điện tử, đều đã được biết chính xác các hàm sóng.

Ở nước ta phổ kí cộng hưởng từ proton đã được sử dụng rộng rãi để nghiên cứu các hợp chất hữu cơ, song chưa có phổ kí flo để nghiên cứu các hợp chất vô cơ.

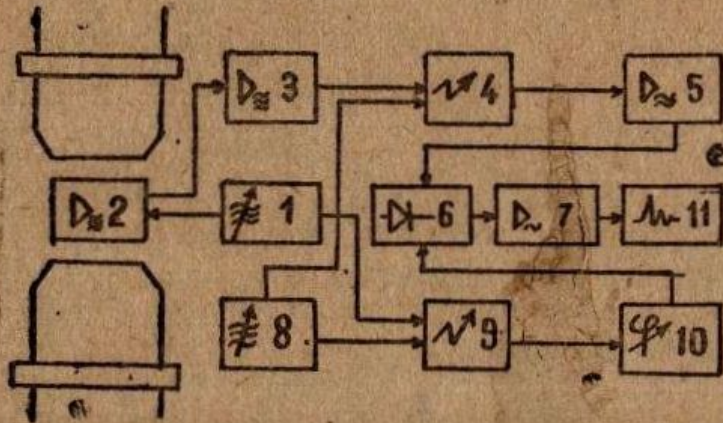
Do yêu cầu của thực tiễn, chúng tôi xây dựng hệ đo cộng hưởng từ hạt nhân F^{19} để mở rộng đối tượng sử dụng của phương pháp. Ta biết rằng phổ kí cộng hưởng từ hạt nhân gồm có ba phần chính:

- Phần tạo từ trường Ho cùng với siêu ổn định từ trường và phần quét từ trường.
- Phần tạo từ trường cao tần.
- Phần thu tín hiệu cộng hưởng từ hạt nhân

Hệ đo tín hiệu cộng hưởng từ hạt nhân gồm 2 phần, phần tạo từ trường cao tần và phần thu tín hiệu cộng hưởng từ hạt nhân. Hệ đo sử dụng từ trường H_0 của máy cộng hưởng từ varian 60MC.

Sơ đồ khối của hệ đo được trình bày trên hình 1.

Trong đó (1) là máy phát cao tần 56MC, bơm vào đầu dò đặt trong từ trường H_0 , trong đó có bộ tiền khuếch đại cao tần (2). Khi có hiệu ứng cộng hưởng từ hạt nhân, ở cuộn thu của đầu dò xuất hiện tín hiệu 56MC bị điều chế. Tín hiệu đó qua bộ tiền khuếch đại cao tần (2) tới đầu vào của bộ khuếch đại cao tần (3), qua bộ trộn (4) mà lối vào thứ hai của bộ trộn là tín hiệu cao tần 60,75 MC được tạo ra từ bộ phát sóng cao tần (8). Tín hiệu 4,75 MC ở lối ra của



Hình 1

bộ trộn (4) được đưa tới khuếch đại trung tần (5). Sau đó được đưa tới tầng tách sóng đồng bộ (6) là tín hiệu 4,75 MC lấy ra từ bộ quay pha điện tử (10), lệch pha 90° so với tín hiệu cần tách sóng lấy ra từ (5). Trong đó (9) là tầng trộn tần chuẩn để đưa đến lối vào bộ quay pha. Tín hiệu từ lối ra của tầng tách sóng đồng bộ được đưa tới tiền khuếch đại tần số thấp trên bộ tiền

khuếch đại (7) được đưa tới quan sát trên dao động ký, hoặc đưa vào thiết bị ghi (11). Trong phổ ký cộng hưởng từ hạt nhân, yêu cầu với từ trường cao tần là ổn định biên độ và ổn định tần số rất cao. Hiệu ứng cộng hưởng từ hạt nhân xảy ra với tỷ số điều chế biên độ trường cao tần rất nhỏ, cỡ 10^{-3} tới 10^{-6} . Giá trị cụ thể của nó tùy thuộc vào các hạt nhân khác nhau. Thông thường khi biên độ từ trường bơm cao tần nhỏ hơn 1 V thì tín hiệu cộng hưởng từ hạt nhân cỡ μV . Do vậy mọi nguyên nhân gây điều chế trường cao tần đều có thể so sánh được với biên độ tín hiệu cộng hưởng từ hạt nhân.

Yêu cầu về độ ổn định tần số trong phổ ký cộng hưởng từ hạt nhân rất cao (cỡ 10^{-6} tới 10^{-10}) tương ứng với cấp ổn định từ trường không đổi H_0 .

Để đạt được yêu cầu ổn định tần số cao trong hệ đo, chúng tôi tiến hành tạo từ trường cao tần bằng hai phương pháp:

1. Phương pháp tạo sóng chủ thạch anh với bộ nhân tần. Ở đây chúng tôi dùng thạch anh với tần số 28 000 000 MC và bộ nhân tần với chỉ số nhân 2. Dao động cao tần 56 MC thu được qua các tầng khuếch đại trung gian và khuếch đại công suất đưa tới cuộn phát của đầu dò. Biên độ trường cao tần được thay đổi từng cấp từ 40 mV tới 1,2 v, thay đổi thích hợp với các mẫu đo. Sử dụng các phương pháp ổn định điện áp, ổn định nhiệt độ, ổn định điểm làm việc của các transistor trong các chế độ làm việc, bọc kim tốt, kết hợp với các phương pháp triệt ký sinh của mạch điện ở tần số cao và điện dung ký sinh giữa 2 giá đỡ bản tinh thể thạch anh. Kết quả kiểm tra độ ổn định tần số hiệu số loại $\mu\text{s}-38$ cho thấy tỉ số $\Delta f/f = 10^{-7}$ trong suốt thời gian dài và đạt được độ ổn định tần số $\Delta f/f = 10^{-8}$ trong vài giờ.

2. Tạo từ trường cao tần bằng phương pháp nhân tần với vòng giữ pha.

Phần thu như đã nói với các hệ số điều chế tín hiệu cao tần khi có hiệu ứng cộng hưởng từ rất nhỏ, hơn nữa tín hiệu lại xuất hiện trong một thời gian rất ngắn so với chu kỳ tín hiệu điều chế từ trường cao tần hoặc điều chế từ trường Ho. Do vậy trong kỹ thuật cộng hưởng từ hạt nhân phải dùng các bộ thu tách sóng đồng bộ cao tần và thấp tần đồng thời sử dụng các tầng khuếch đại chọn lọc với các chỉ tiêu kỹ thuật cao. Để tách sóng đồng bộ biên độ trong hệ đo đã sử dụng phương pháp quay pha đến từ sóng chuẩn 4.75 MC làm chuẩn cho bộ tách sóng đồng bộ. Phần tử quay pha là varicap chọn với đặc tuyến thích hợp ở dải điện áp làm việc của hệ đo.

Để tách sóng đồng bộ tín hiệu tán xạ và thu, trong hệ đo sử dụng tách sóng đồng bộ tần số thấp trên transistor trường loại JFET, đó là khối phụ không vẽ trong hệ đo.

Qua việc sử dụng các linh kiện với tính năng kỹ thuật cao như JFET cao tần, sử dụng các bộ khuếch đại thuật toán, khuếch đại đại công cũng như các bộ khuếch đại chông tầng tần số cao trên mạch vi điện tử, sử dụng các mạch điện hợp lý như các tầng khuếch đại cát cốt cao tần, đã nâng được chất lượng hệ đo lên cao đạt yêu cầu chỉ tiêu kỹ thuật của máy cộng hưởng từ hạt nhân.

Kết quả làm việc của hệ đo cho thấy, hệ đo đã thu được tín hiệu cộng hưởng từ hạt nhân đối với mẫu Li_2SiF_6 tan bão hòa trong nước.

1. Tín hiệu cộng hưởng từ hạt nhân proton ở từ trường 13,155 KGauss.

2. Tín hiệu cộng hưởng từ hạt nhân F^{19} ở từ trường 13,976 KGauss.

Tỉ số tín hiệu trên tạp âm đo trên dao động ký với tín hiệu F^{19} cỡ 35 lần. So với chỉ tiêu máy cộng hưởng từ hạt nhân, tỉ số đó được xếp vào loại máy thu với chất lượng khác.

Độ ổn định của hệ đo khá cao trong thời gian dài. Kết cấu hệ đo gọn nhẹ, chắc chắn. Hệ đo làm việc bền vững với mạng điện xoay chiều thay đổi từ 150V tới 250V.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. ДЖ. Эмели, ДЖ Финей, Л. Сатклиф. Спектроскопия ЯМР высокого разрешения, 1 Мир, М, 1968
2. А. Лёще. Ядерная индукция, Мир, М, 1963
3. С.П. Габуда ЯМР в неограниченных фторидах, Атом, М, 1978.

BAK ZA ZYONГ и Др. — СИСТЕМА ИЗМЕРЕНИЯ ЯМР СИГНАЛОВ.

Система состоит из генератора высокой частоты, работающего на частоте 56 МГц со стабильностью порядка 10^{-7} и синхронного детектора для получения ЯМР сигналов F^{19} и H^1 в магнитном поле 13,155 кгаусс и 13,976 кгаусс

BACH GIA DUONG a o. NMR ARRANGEMENT FOR F^{19} . A NMR arrangement for F^{19} is constructed. This arrangement consists of RF generator of 56Mc with the stability of the order of 10^{-7} and equipment using « look — in » technics for receiving the NMR signals of F^{19} and H^1 at magnetic fields of 13,155 KGauss and 13,976 KGauss.

Nhận 20-4-1985