

Die Anwendung von Digitalrechnern zur Steuerung und Datenverarbeitung im spektroskopischen Laboratorium*

Von RICHARD R. ERNST

Laboratorium für physikalische Chemie, Eidgenössische Technische Hochschule Zürich

Summary

A survey is given over the different possibilities and needs for computer applications in chemical spectroscopy. Four different phases in the spectroscopic data gathering process are distinguished: (1) the spectroscopic experiment, (2) data transformation and filtering procedure, (3) the data reduction process and (4) the data interpretation. It is shown that in all four phases computers may enhance performance and efficiency. Particularly, FOURIER transform techniques which depend on the availability of digital computers have opened new dimensions to spectroscopy.

Einleitung

Die Automatisierung analytischer Methoden durch Einsatz von Digitalrechnern hat einen wesentlichen Anteil an der gegenwärtigen Entwicklung der chemischen Instrumentation. Es gibt wohl kaum eine Methode, deren Automatisierung mittels Digitalrechnern nicht versucht worden wäre. Gegenüber der direkten Automatisierung von Geräten mittels Regel- und Kontrollmechanismen hat der Einsatz von Digitalrechnern den Vorteil der Universalität und Anpassungsfähigkeit, so daß der Aufwand an Entwicklungsarbeit geringer ist und das System leichter zukünftigen Entwicklungen angepaßt werden kann. Dies ist von besonderer Bedeutung in der chemischen Spektroskopie, die sich durch komplizierte Versuchsabläufe und durch große anfallende Datenmengen auszeichnet. Es ist heute offensichtlich, daß eine zukünftige Entwicklung spektroskopischer Methoden unumgänglich auf die Anwendung von Digitalrechnern angewiesen ist.

Es sollen hier nicht so sehr die spezifischen Anwendungen, noch die Details der Instrumentation, wie etwa das Interfacing, im Vordergrund stehen, sondern es soll versucht werden, einen Überblick über die Mannigfaltigkeit der prinzipiellen Einsatzmöglichkeiten von Digitalrechnern in der spektroskopischen Anwendung zu geben. Es werden vorwiegend Beispiele aus dem Gebiet der magnetischen Resonanz angeführt, ohne daß jedoch die generellen Methoden auf diese Anwendung beschränkt wären.

Die spektroskopische Datengewinnung gliedert sich in verschiedene Phasen. In einer gewissen Willkür kann man vier aufeinanderfolgende Prozesse unterscheiden, wie sie in Abb. 1 dargestellt sind:

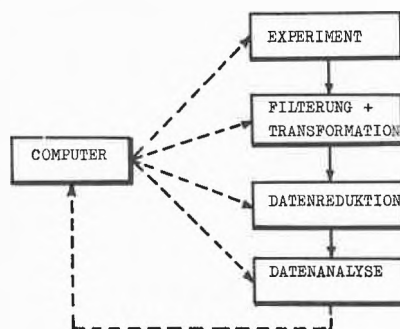


Abb. 1. Die vier Stufen der spektroskopischen Datengewinnung

1. Das spektroskopische Experiment erzeugt eine Zeitfunktion, die die gewünschte Information beinhalten soll. Das Experiment kann entweder von Hand oder mittels Digitalrechner gesteuert werden. Es stellt sich hier die Frage nach dem optimalen Experiment zur Gewinnung der maximal möglichen Information in einer gegebenen Meßzeit. Es zeigt sich hier, daß Digitalrechner ganz neue Möglichkeiten eröffnen.

Die weiteren drei Stufen bilden zusammen die Datenverarbeitung und bezwecken die optimale Extraktion der Information:

2. *Lineare Filterungs- und Transformationsprozesse* bringen die originale Zeitfunktion in eine für die weitere Verarbeitung optimale Form. Das Ziel kann hier die Minimalisierung des instrumentellen Rauschens zur Verbesserung der Empfindlichkeit, die künstliche Erhöhung der Auflösung oder die Elimination instrumenteller Verzerrung sein. Weiter wichtige Transformationsprozesse sind die Fourier-Transformation und die Hilbert-Transformation.
3. *Die Datenreduktion* hat die Aufgabe, die relevante Information der Zeitfunktion in numerischer Form zu entnehmen. Sie kann entweder, nach geeigneter Transformation, manuell mit Maßstab und Zirkel oder automatisiert mittels Approximationsverfahren durchgeführt werden.

* Vorgetragen am 3. Schweizerischen Treffen für Chemie (110. Veranstaltung der Europäischen Föderation für Chemie-Ingenieurwesen) am 15. September 1971 anlässlich der 5. Internationalen Fachmesse für Laboratoriums- und Verfahrenstechnik, Meßtechnik und Automatik in der Chemie (ILMAC) in Basel.

4. Die Dateninterpretation versucht schließlich, die numerische Information mit dem Molekülbau in Verbindung zu bringen und beinhaltet die eigentlich schöpferische Tätigkeit bei der spektroskopischen Datenverarbeitung. Auch hier kann der Digitalrechner, wenigstens in vorbereitenden Stufen, mit Erfolg eingesetzt werden.

Das spektroskopische Experiment

Die Aufgabe der Spektroskopie ist die Charakterisierung von Systemen, meist von molekularen Systemen, auf Grund ihrer frequenzspezifischen Absorptionseigenschaften, mit dem Ziel der Identifizierung und Strukturklärung von Molekülen. Das direkte spektroskopische Verfahren mißt die Absorption einer monochromatischen Strahlung und trägt diese als Funktion der Wellenlänge auf, wobei das Spektrum erhalten wird, das die gesuchte Information in Form von wohlseparierten oder von überlappenden Resonanzlinien enthält (Abb.2).

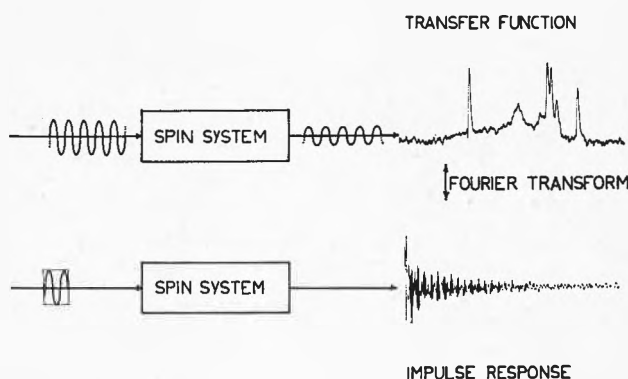


Abb.2. Zwei Möglichkeiten des spektroskopischen Experimentes: a) Direkte Bestimmung der Transferfunktion. b) Messung der Impulsantwort. Die beiden Funktionen bilden ein Fourier-Transformationspaar

Das Spektrum $S(\omega)$ in seiner komplexen Form,

$$S(\omega) = A(\omega) + iD(\omega),$$

stellt nichts anderes als die Transferfunktion oder Frequenzresponse des untersuchten Systems dar. Dabei ist $A(\omega)$ das Absorptionsspektrum, das die mit der Erregung in Phase stehende Komponente darstellt, während das Dispersionsspektrum $D(\omega)$ die zur Erregung 90° außer Phase stehende Komponente mißt. In manchen spektroskopischen Experimenten wird das Absolutquadrat von $S(\omega)$ gemessen, so etwa in den üblichen Verfahren der optischen Spektroskopie.

Anstelle der monochromatischen Erregung kann auch eine impulsartige Erregung gewählt werden, um das System zu stören. Dies führt zur sogenannten Impulsresponse $s(t)$ (Abb.2). Ein wohlbekanntes Theorem¹ sagt aus, daß für lineare, zeitunabhängige Systeme Impulsresponse und Transferfunktion Fourier-Transformierte voneinander sind:

$$S(\omega) = \int_0^{\infty} s(t) e^{-i\omega t} dt.$$

Beide Experimente liefern somit dieselbe Information, wobei aber das Spektrum diese in viel evidenterer Form darstellt. Wird somit die Impulsresponse gemessen, so muß schließlich mittels einer numerischen Fourier-Transformation das Spektrum berechnet werden.

Es stellt sich nun die Frage nach dem Sinn dieses indirekten spektroskopischen Verfahrens durch Messung der Impulsresponse. Dies ist hauptsächlich eine Frage der Empfindlichkeit, also des Verhältnisses von Signalstärke zur Rauschspannung des Instrumentes. Der Wunsch zur Untersuchung kleinerer Substanzmengen tritt in der chemischen Analytik immer wieder auf, wobei die Grenze gegeben ist durch die endliche Empfindlichkeit der zur Verfügung stehenden Geräte.

Die Empfindlichkeit wird üblicherweise durch das Signal-zu-Rausch-Verhältnis gemessen, das folgendermaßen definiert ist:

$$S/N = \frac{\text{Signal-Spitzenspannung}}{\text{Streuung der Rauschspannung}}$$

Das Signal-zu-Rausch-Verhältnis läßt sich mittels linearer Transformationsprozesse optimieren, wobei das optimale, sogenannte angepaßte Filter eine Empfindlichkeit von^{2,3}

$$(S/N)_{\text{opt}} = \left\{ \frac{\text{totale Signalenergie}}{\text{Rauschleistung pro Bandbreite}} \right\}^{1/2}$$

erzeugt.

Bei gegebenem Instrument ist die Rauschleistung pro Bandbreite fixiert und die Empfindlichkeit somit bestimmt durch die totale Signalenergie, die nun maximiert werden soll.

Die einfachste Möglichkeit zur Erhöhung der Signalenergie ist die Verringerung der Sweep-Geschwindigkeit. Damit wächst die Signalenergie proportional zur gesamten Meßzeit, und die Empfindlichkeit steigt proportional zur Quadratwurzel der Meßzeit an. Eine obere Schranke ist im allgemeinen gesetzt durch instrumentelle Instabilitäten, die eine Verlängerung der Meßzeit unprofitabel machen.

Die Einführung von Digitalrechnern hat die Methode der Signalmittelung (Time-Averaging) ermöglicht, die auf der Addition von zahlreichen Durchgängen durch dasselbe Spektrum beruht^{4,5}. Dabei steigt die Signalspannung linear, während das Rauschen nur mit der Quadratwurzel der Zahl der Durchgänge anwächst. Wiederum ist die Empfindlichkeit proportional zur Quadratwurzel der Zeit. Die Empfindlichkeitssteigerung geht somit auf Kosten einer wesentlich längeren Meßzeit (Abb.3).

Als ein für die Spektroskopie sehr fruchtbares Konzept erwies sich das Konzept des Multikanal-Spektrometers (Abb.4). Anstatt das Spektrum mittels einer monochromatischen Erregung punktweise abzutasten,

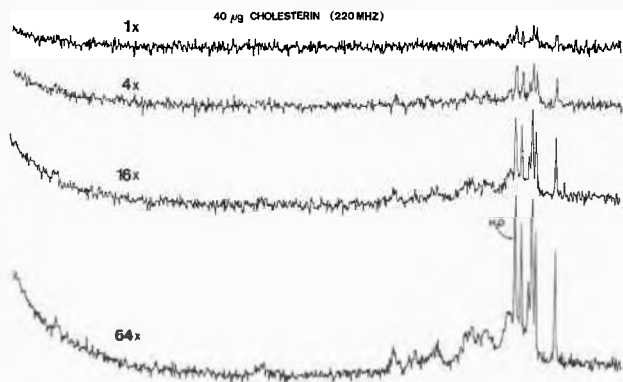


Abb. 3. Ein Beispiel für den Signalmittelungsprozeß zur Erhöhung der Empfindlichkeit. 220-MHz-Protonenresonanzspektrum von 40 µg Cholesterin in 0,5 cm³ Tetrachlorkohlenstoff und 0,01 cm³ Benzol zur Feldfrequenzstabilisierung. Die vier Spektren geben die Summe von 1, 4, 16 bzw. 64 Durchgängen in je 250 Sekunden

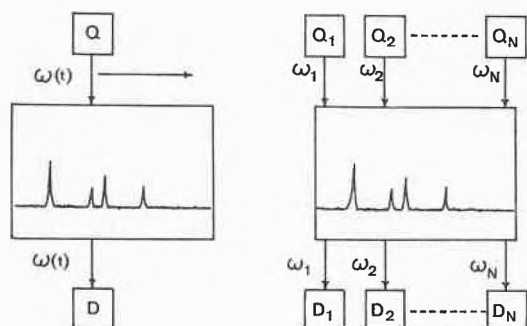


Abb. 4. Vergleich von Einkanal- und Multikanalspektrometer zur Erhöhung des Informationsflusses oder zur Reduktion der Versuchszeit durch parallele Datengewinnung

ist es ökonomischer, das ganze Spektrum simultan zu registrieren. Dies kann mittels eines Multikanal-Spektrometers durchgeführt werden, wobei für jeden relevanten Punkt eines Spektrums (d. h. für jedes sogenannte spektrale Element) eine monochromatische Strahlungsquelle und ein entsprechender Detektor zur Verfügung stehen muß. Der Empfindlichkeitsgewinn bei konstanter Meßzeit gegenüber einer Sweep-Methode ist dabei gegeben durch die Quadratwurzel der Anzahl spektraler Elemente. Diese Methode eignet sich somit hauptsächlich für hochaufgelöste Spektren mit einer großen Anzahl von spektralen Elementen.

Eine direkte Realisierung des Multikanal-konzepts ist wohl kaum möglich. Doch zeigten sich verschiedene, mehr indirekte Möglichkeiten der praktischen Verwirklichung. Diese sind jedoch stark an die spezifischen Eigenschaften der betreffenden Spektroskopie gebunden. Es sollen im folgenden einige praktisch wichtige Realisierungen aufgezeigt werden.

Die einfachste Möglichkeit bietet die optische Spektroskopie mit Photoplatten-Registrierung. Hier wird die Probe mit weißem Licht bestrahlt. Das durchtretende Licht wird durch ein dispersives Element (Prisma oder Strichgitter) in seine spektralen Bestandteile zerlegt und die einzelnen Wellenlängen örtlich separiert auf eine

Photoplatte fokussiert. Damit wird also die gesamte Strahlungsleistung ausgenützt im Gegensatz zu spektralen Sweep-Methoden, wo die meiste Energie im frequenzselektiven Element eliminiert wird. Eine ähnliche Möglichkeit bietet auch die Massenspektroskopie, wo dispersive Elemente durch Kombination von magnetischen und elektrischen Feldern realisiert werden können. Doch hat die Verwendung von Photoplatten verschiedene Nachteile. Insbesondere ist eine weitere digitale Datenverarbeitung nur nach einer umständlichen Verarbeitung der Photoplatte möglich. Überdies lassen sich Linienintensitäten meist nicht genügend genau messen.

Besonders in der magnetischen Resonanz läßt sich das Multikanalspektrometer durch Messung der eingangs erwähnten Impulsresponse realisieren^{3,6}. Das System wird durch eine repetitive Folge von sehr kurzen Pulsen erregt (Abb. 5). Nach jedem Puls erfolgt eine identische Impulsresponse. Die verschiedenen Responsefunktionen werden kohärent addiert und einer Fourier-Transformation unterworfen, um das gewünschte Spektrum zu erhalten. Dies führt somit zur Fourier-Spektroskopie. Durch die Folge kurzer Pulse wird das gesamte Spektrum gleichmäßig erregt, wie aus dem Spektrum der Pulssequenz selbst ersichtlich ist (Abb. 5). In der Impuls-

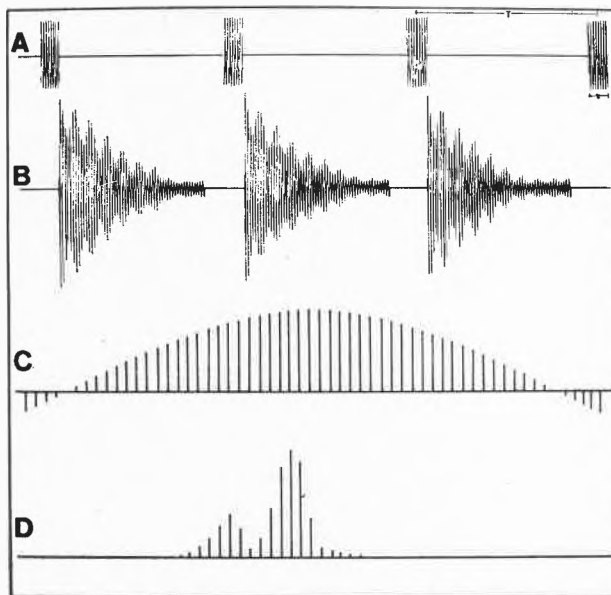


Abb. 5. Schematische Darstellung eines repetitiven Pulsexperimentes zur Realisierung eines Multikanalspektrometers: A) Erregende periodische Pulsfolge. B) Periodische Impulsresponse des zu untersuchenden Systems. C) Fourier-Spektrum der Pulsfolge A. D) Fourier-Spektrum der Impulsresponse B

- ¹ R. M. BRACEWELL, *The Fourier Transform and its Applications*, McGraw-Hill, New York 1965.
- ² S. GOLDMAN, *Information Theory*, Prentice Hall, Englewood Cliffs, New Jersey 1953.
- ³ R. R. ERNST, *Advances in Magnetic Resonance* 2 (1966) 1.
- ⁴ M. P. KLEIN und G. W. BARTON, *Rev. Sci. Instr.* 34 (1963) 754.
- ⁵ R. R. ERNST, *Rev. Sci. Instr.* 36 (1965) 1689.
- ⁶ R. R. ERNST und W. A. ANDERSON, *Rev. Sci. Instr.* 37 (1966) 93.

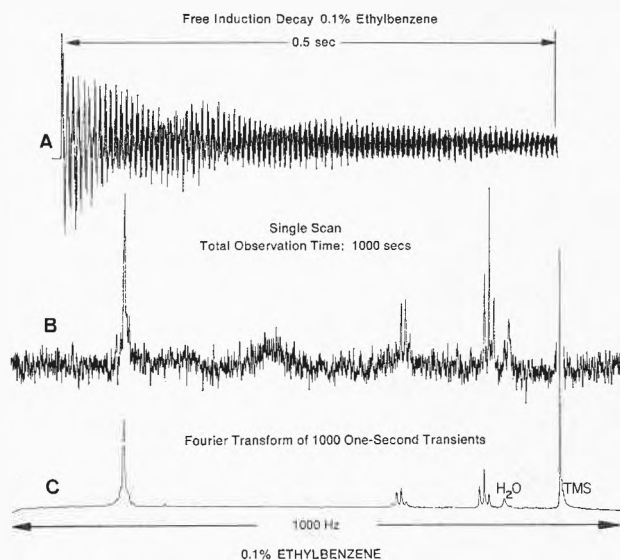


Abb. 6. Vergleich von konventionellem und Fourier-Experiment in der magnetischen Kernresonanz: A) Summe von 1000 Impulsresponse-Signalen von 0,1% Äthylbenzollösung, gemessen auf Varian-HA-100-Spektrometer. B) Konventionelles Experiment, durchgeführt in 1000 Sekunden. C) Fourier-Transformierte von A mit einer Empfindlichkeitsverbesserung von etwa 10 gegenüber dem Spektrum B (Varian-Datenblatt FT-100)

response sind dann nur noch die Resonanzfrequenzen der untersuchten Probe vorhanden. Wiederum ist der Empfindlichkeitsgewinn gegeben durch die Quadratwurzel der Zahl der spektralen Elemente.

In der hochauflösenden Kernresonanzspektroskopie ergibt sich damit ein Empfindlichkeitsgewinn von 10 bis 20 in einer fixierten Meßzeit. Ein Vergleich eines Fourier-Spektrums mit einem konventionellen Spektrum derselben Probe mit derselben Meßzeit ist in Abb. 6 gegeben.

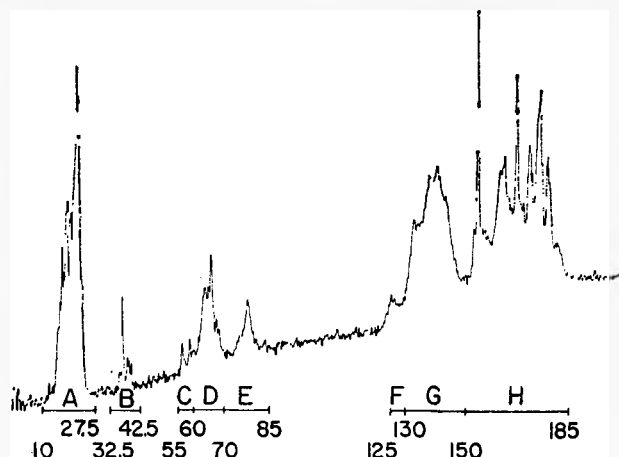


Abb. 7. Kohlenstoff-13-Fourier-Spektrum einer 0,02-molaren Lösung von Ribonuclease. 65 000 Impulsresponse-Signale wurden in 10 Stunden aufsummiert⁷

Von ganz besonderer Bedeutung ist die Fourier-Spektroskopie in der Kohlenstoff-13-Resonanz geworden, wo ohne diesen Empfindlichkeitsgewinn die Untersuchung chemisch interessanter Verbindungen praktisch unmöglich wäre. Erst damit wurde die Behandlung biochemischer Probleme mit C-13-Kernresonanz möglich, wie ein Fourier-C-13-Spektrum von Ribonuclease zeigen soll⁷ (Abb. 7). Gleichzeitig läßt sich mit Fourier-Spektroskopie auch die Versuchszeit drastisch verkürzen (Abb. 8), was bei der Untersuchung von zeitabhängigen Phänomenen von Bedeutung ist.

Für die Realisierung der Fourier-Spektroskopie ist ein Digitalrechner notwendig. Vorteilhaft wird er nicht nur zur Datenverarbeitung, sondern auch zur Instrumentensteuerung benützt. Abb. 9 zeigt einen möglichen Ver-

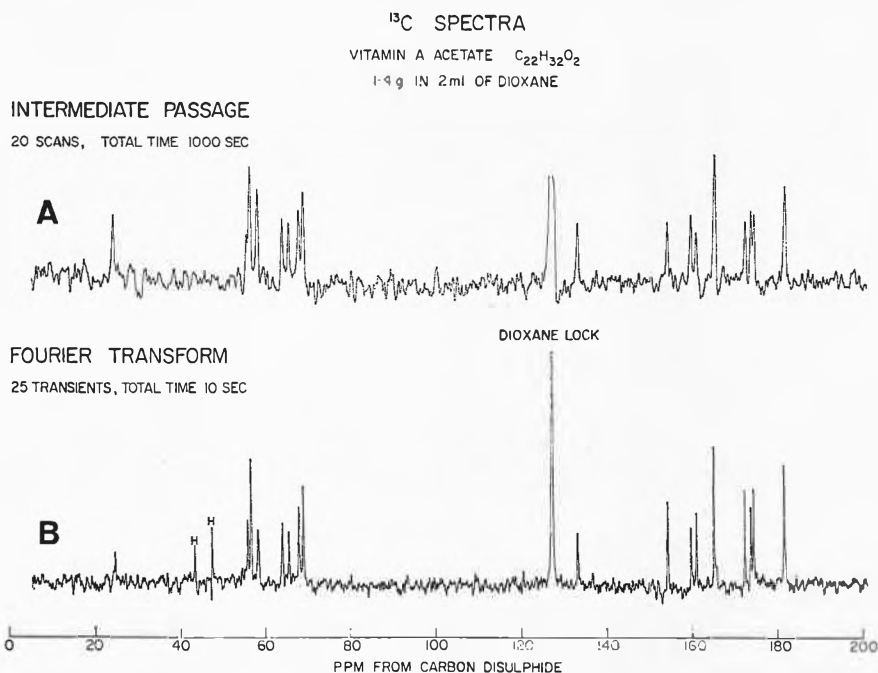


Abb. 8. Vergleich von zwei Kohlenstoff-13-Spektren von Vitamin-A-Acetat: A) Rascher Durchgang mit Signalmitteilung in 1000 Sekunden. B) Fourier-Spektrum in total 10 Sekunden. Hier wurde somit ein 100facher Zeitgewinn ohne Empfindlichkeitsverlust realisiert (Varian Associates, Palo Alto, Calif., U.S.A.)

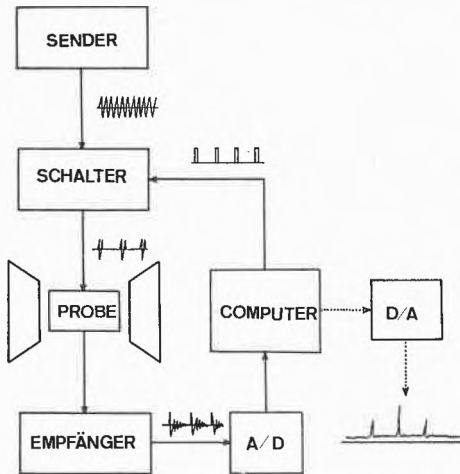


Abb. 9. Schematische Darstellung des Versuchsaufbaus eines Kernresonanz-Fourier-Experimentes

suchsaufbau, wo der Rechner die Pulsfolge erzeugt, die dann auf einen Hochfrequenzträger aufmoduliert wird. Die Impulsresponse wird digitalisiert und im Rechner kohärent aufaddiert. Nach der Fourier-Transformation wird das Spektrum über einen Digital-zu-Analog-Wandler einem Schreiber zugeführt.

In der optischen Spektroskopie kann die Impulsresponse nicht direkt registriert werden, denn die Zerfallszeit des Signals ist umgekehrt proportional zur Linienbreite, so daß die optischen Zerfallszeiten äußerst kurz sind (eine Linienbreite von $0,3 \text{ cm}^{-1}$ entspräche einer Zerfallszeit von $0,1 \text{ nsec}$). Besonders im fernen Infrarot hat sich eine interferometrische Methode als Realisation eines Multikanalspektrometers als nützlich erwiesen⁸⁻¹⁰. Wiederum wird die Probe mit weißem Licht gestrahlt. Als breitbandigen Detektor wird jedoch ein Michelson-Interferometer benützt (Abb. 10). Das Licht wird mittels eines halbdurchlässigen Spiegels in zwei Strahlen getrennt, die an je einem Spiegel reflektiert werden und schließlich auf denselben Detektor fokussiert werden. Der eine Spiegel wird nun langsam vorwärts getrieben. Dabei tritt eine Interferenz der beiden Strahlen auf, die je nach Weglängeunterschied additiv oder subtraktiv sein kann. Effektiv wird damit jede einfallende Frequenz mit ihrer eigenen Wellenlänge amplitudenmoduliert. Am

Ausgang des Detektors tritt nun eine Superposition der verschiedenen Modulationsfrequenzen auf, und es ist leicht zu zeigen, daß dieses Signal ein getreues Abbild der Impulsresponse des Systems ist. Nur ist der Zeitmaßstab nun durch die Vortriebsgeschwindigkeit des Spiegels gegeben. Das Interferogramm wird wiederum digitalisiert und einer Fourier-Transformation unterworfen und führt zum gewünschten Spektrum. Ein Beispiel eines fernen Infrarotspektrums von Wasserdampf ist in Abb. 11 gegeben.

Eine Analogie zum interferometrischen Experiment der optischen Spektroskopie bildet die stochastische Resonanz in der magnetischen Resonanz^{11,12}. Hier wird das weiße Licht durch ein Rauschsignal mit weißem Spektrum zur Erregung des Systems ersetzt. So kann beispielsweise eine pseudostochastische binäre Puls-

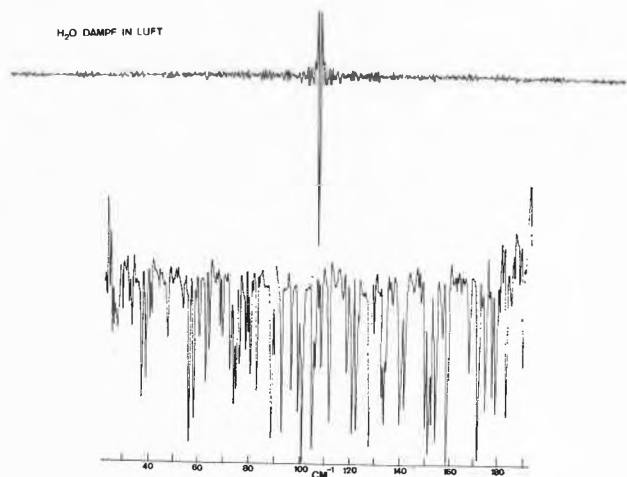


Abb. 11. Infrarot-Interferogramm von Wasserdampf in Luft mit dem durch Fourier-Transformation erhaltenen fernen Infrarotspektrum (Infrarot-Gruppe von Professor GÜNTARD, ETH Zürich)

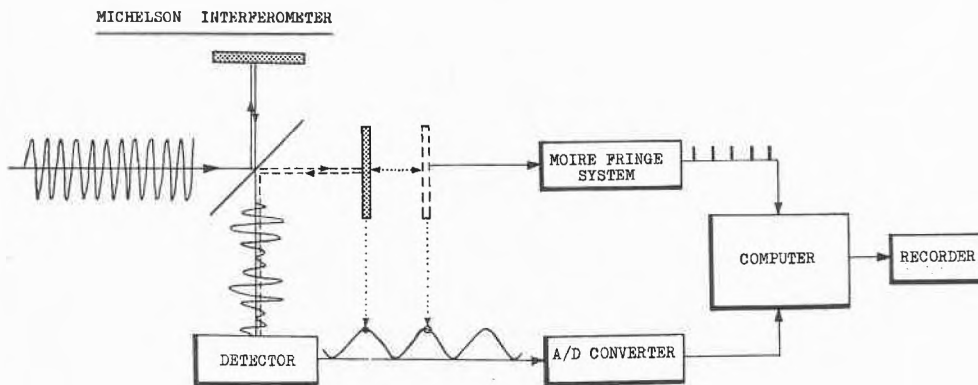


Abb. 10. Schematische Darstellung eines Michelson-Interferometers für Infrarot-Fourier-Spektroskopie. Es ist nur eine Frequenzkomponente der breitbandigen einfallenden Strahlung skizziert

- 7 A. ALLERHAND, D. W. COCHRAN und D. DODDRELL, *Proc. Nat. Acad. Sci.* 67 (1970) 1093.
- 8 P. B. FELLGETT, Thesis, University of Cambridge, 1951.
- 9 G. A. VANASSE und H. SAKAI, in *Progress in Optics* 6 (1967) 259.
- 10 P. L. RICHARDS, in *Spectroscopic Techniques*, Ed. D. H. MARTIN, North Holland Publ., Amsterdam 1967.
- 11 R. R. ERNST, *J. Magnetic Resonance* 3 (1970) 10.
- 12 R. KAISER, *J. Magnetic Resonance* 3 (1970) 28.

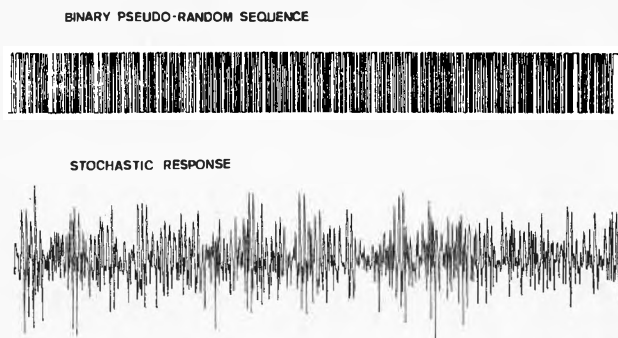


Abb. 12. Die erregende Funktion in einem stochastischen Resonanzexperiment der magnetischen Kernresonanz ist eine binäre pseudo-stochastische Pulssequenz. Die Fluor-Response des Spinsystems von 2,4-Difluortoluol ist ebenfalls eine stochastische Funktion, jedoch mit einem charakteristischen Spektrum¹¹

sequenz verwendet werden (Abb. 12). Die Response ist ebenfalls ein stochastisches Signal, wobei aber nur die Resonanzfrequenzen des untersuchten Systems auftreten können. Es zeigt sich, daß die Kreuzkorrelationsfunktion zwischen Response und erregendem Signal wiederum gleich der Impulsresponse ist und somit zur Berechnung des Spektrums verwendet werden kann (Abb. 13). Der Empfindlichkeitsgewinn ist demjenigen der Puls-Fourier-Spektroskopie identisch.

Wie schon erwähnt, kann die Fourier-Spektroskopie dank der sehr kurzen Versuchszeit – sie ist von der Größenordnung einer typischen Relaxationszeit – zur Verfolgung von zeitabhängigen Phänomenen verwendet werden, so z. B. zur Untersuchung von chemischen Reaktionen oder zur Messung von Relaxationszeiten in der magnetischen Kernresonanz^{13, 14}. Die Relaxationszeiten

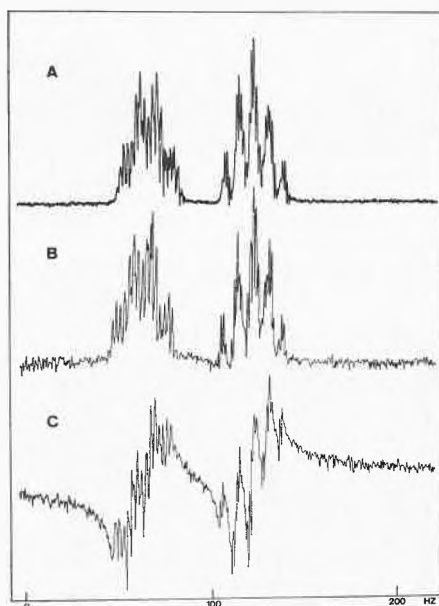


Abb. 13. Fluor-Kernresonanzspektren von 2,4-Difluortoluol: A) Konventionelles Spektrum, aufgenommen in 250 Sekunden. B) Fourier-Spektrum, erhalten durch Analyse der stochastischen Response von Abb. 12 mit einer Meßzeit von 2,5 Sekunden. C) Entsprechendes Dispersionssignal, berechnet ausgehend von derselben stochastischen Response

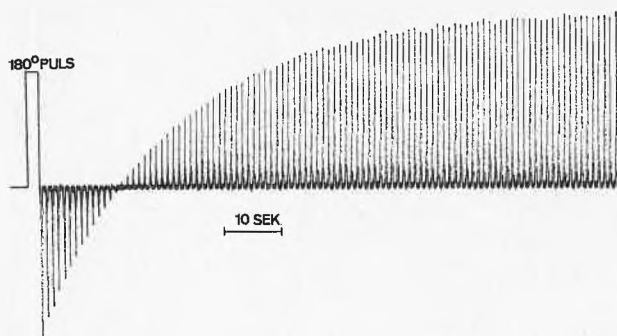


Abb. 14. Konventionelle Messung der Spin-Gitter-Relaxationszeit T_1 von Benzol. Nach einer 180° -Inversion des Magnetisierungsvektors wird die Erholung desselben mit repetitiven raschen Durchgängen verfolgt

messen die Zeit, die zur Erholung des Systems nach einer Störung desselben notwendig ist. Beim konventionellen Verfahren zur Messung der Spin-Gitter-Relaxationszeit einer einzelnen Linie wird mittels eines 180° -Pulses die Richtung des Gleichgewichtsmagnetisierungsvektors invertiert. Der Grad der Erholung kann dann mit einem wiederholten raschen Sweep-Experiment erprobt werden (Abb. 14). Für Spektren mit mehreren Linien ist diese Methode ungeeignet. Hier bietet sich die Fourier-Methode an, wo zur Messung von Relaxationszeiten zu verschiedenen Zeiten nach dem ersten 180° -Puls weitere schwächere Pulse angebracht werden, die die Messung der Impulsresponse erlauben und nach Fourier-Trans-

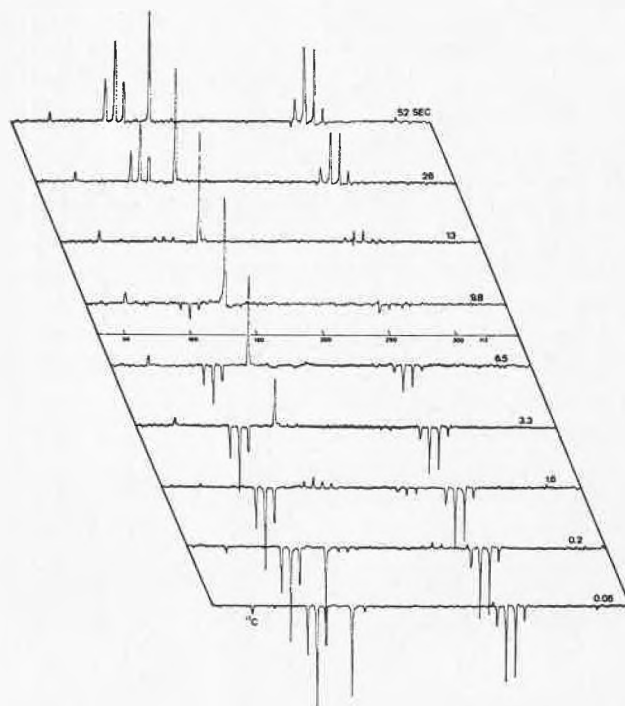


Abb. 15. T_1 -Spektrum von Äthylalkohol. Nach einem anfänglichen 180° -Puls wurden zu verschiedenen Zeiten Impulsresponse-Signale registriert und Fourier-transformiert. Die Spektrfolgen zeigt die sukzessive Erholung der verschiedenen Linien mit verschiedenen, charakteristischen Zeitkonstanten. Es handelt sich dabei um ein Fourier-Differenzexperiment (R. R. ERNST, *J. Magnetic Resonance* 4 [1971] 280)

formation spezifische Information über die Erholung jeder einzelnen Linie zum betreffenden Zeitpunkt geben. Das Resultat ist hier eine Folge von Spektren, wie sie in Abb. 15 für Äthylalkohol aufgezeichnet ist. Es zeigt sich, daß die Relaxationszeiten für die Interpretation sehr nützliche Information enthalten. Dies gilt insbesondere für die Kohlenstoff-13-Spektroskopie¹⁵.

Neben Methoden zur Empfindlichkeitserhöhung rufen auch Doppelresonanzexperimente nach Digitalrechnern zur Steuerung von komplizierten Versuchsabläufen. In Doppelresonanzexperimenten wird eine zweite monochromatische oder breitbandige Strahlung benützt, um das System in eine geeignete Form zu bringen, gleichzeitig wird mittels einer schwachen Störung die lineare Response des modifizierten Systems registriert (Abb. 16).

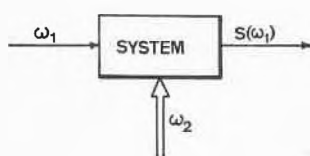


Abb. 16. Prinzipschema eines Doppelresonanzexperimentes

Die Zahl der zu kontrollierenden Parameter erhöht sich in Doppelresonanzexperimenten wesentlich, so daß eine Computersteuerung naheliegend ist. Als Beispiel mag eine Methode zur Messung der Triplet-Triplet-Absorptionsspektren von angeregten aromatischen Molekülen dienen. Hier hat die Doppelresonanzfrequenz die Aufgabe, die kurzlebigen angeregten Zustände zu erzeugen, wobei gleichzeitig die Absorptionsspektren mittels einer monochromatischen, in der Frequenz variablen Strahlungsquelle abgetastet werden¹⁶.

Lineare Filterungs- und Transformationsprozesse

Spektroskopische Signale werden meistens vor der weiteren Verarbeitung einem analogen oder digitalen linearen Filterungsprozeß unterworfen, um die Darstellung des Signals zu optimieren. Die Optimierung kann zwei verschiedene Ziele haben: a) Verbesserung der Empfindlichkeit durch Unterdrückung des Rauschens, b) Erhöhung der Auflösung oder Elimination von instrumentellen Verzerrungen durch Transformation der Linienform³.

Lineare Filterungsprozesse können immer als Faltungsintegrale dargestellt werden und werden charakterisiert durch eine Kern- oder Filterfunktion. So ist beispielsweise das optimale Filter zur Maximalisierung der Empfindlichkeit, das angepaßte Filter, charakterisiert durch eine der originalen Linienform identische Kernfunktion. Die Auswertung eines Faltungsintegrals oder eines gewichteten Mittelwertes mit der Kernfunktion als Gewichtsfunktion ist ein aufwendiger Prozeß. Es ist nun wohl bekannt, daß der Faltung zweier Funktionen die Multiplikation der entsprechenden beiden Fourier-Transformierten entspricht. Dank der Einführung der raschen Fourier-Transformation ist es nun ökonomischer, die zu faltenden Funktionen zu transformieren

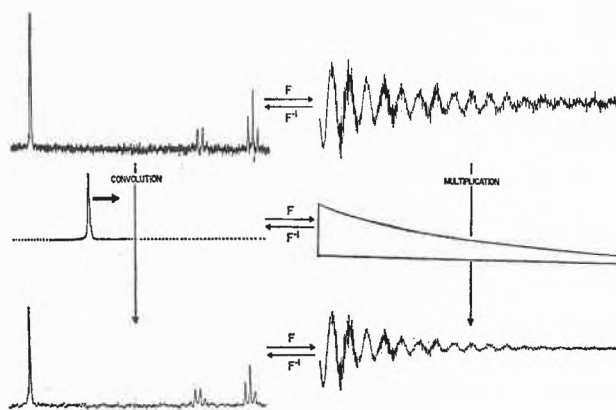


Abb. 17. Schematische Darstellung eines Faltungsprozesses zur Empfindlichkeitsverbesserung mittels eines angepaßten Filters. Die Faltung im Frequenzbereich reduziert sich auf eine Multiplikation im Zeitbereich

und das Produkt der Fourier-Transformierten wieder zurückzutransformieren (Abb. 17). Dieser Prozeß zeigt auch klar die Bedeutung eines angepaßten Filters. Die Fourier-Transformierte der Filterfunktion ist gerade die Enveloppe der Impulsresponse, so daß die Multiplikation mit dieser Funktion eine Gewichtung jedes Punktes der Impulsresponse mit dem lokalen Signal-zu-Rausch-Verhältnis bedingt. Das Signal-zu-Rausch-Verhältnis ist anfänglich groß, verringert sich aber mit zerfallendem Signal. Durch diese Gewichtung wird das maximale Signal-zu-Rausch-Verhältnis erhalten.

Jeder Filterungsprozeß zur Verbesserung der Empfindlichkeit hat gleichzeitig eine gewisse Signaldeformation zur Folge. Digitale Filterungsprozesse haben gegenüber analogen Prozessen mit elektronischen Filtern den Vorteil, daß asymmetrische Verzerrungen, wie sie in Abb. 18 ersichtlich sind, leicht vermieden werden können.

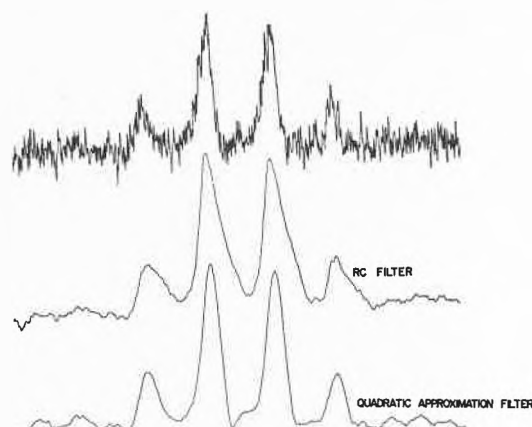


Abb. 18. Zwei Beispiele zur Filterung zwecks Empfindlichkeitserhöhung: Ein RC-Filter erzeugt gleichzeitig eine starke Signalverzerrung. Bei einem digitalen Filterungsprozeß kann die asymmetrische Linienverzerrung vermieden werden

¹³ R.L. VOLD, J.S. WAUGH, M.P. KLEIN und D.E. PHELPS, *J. Chem. Physics* 48 (1968) 3831.

¹⁴ R. FREEMAN und H. HILL, *J. Chem. Physics* 54 (1971) 3367.

¹⁵ A. ALLERHAND et al., *J. Amer. Chem. Soc.* 93 (1971) 544.

¹⁶ H. KÄNZIG und U. WILD, *Proceedings of the 6th European DECUS Seminar, September 1970, München.*

Trotzdem wird im allgemeinen bei Prozessen zur Empfindlichkeitsverbesserung die Auflösung durch Linienverbreiterung verringert. Es besteht eine Unschärferelation zwischen Empfindlichkeit und Auflösung.

Durch einen inversen Prozeß muß es auch möglich sein, die Auflösung, diesmal auf Kosten der Empfindlichkeit, zu verbessern^{17,3}. Dabei wird die ursprüngliche Linienform in eine gewünschte endgültige Form mit geringerer Breite transformiert. Im Prinzip kann jede Linienform durch eine lineare Transformation erreicht werden, doch setzt die dabei erhaltene Empfindlichkeits- einbuße den praktischen Möglichkeiten enge Grenzen. Abb. 19 zeigt die sukzessive Linienverschmälerung durch lineare Transformation einer einzelnen Resonanzlinie.

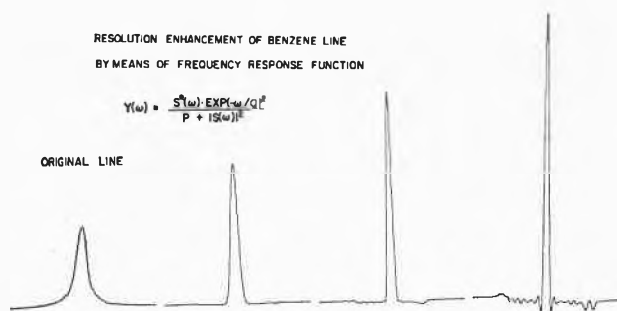


Abb. 19. Beispiel eines Filterungsprozesses zur Verbesserung der Auflösung. Die originale und drei verschieden stark gefilterte Linien werden gezeigt. Das Auftreten von zusätzlichem Rauschen bei starker Verbesserung der Auflösung ist evident

Da es sich um einen linearen Prozeß handelt, können überlappende Linien auf dieselbe Art transformiert werden, wie es aus Abb. 20 ersichtlich ist. Das Auftreten von zusätzlichem Rauschen bei stärkerer Transformation ist evident. Die maximale praktisch erreichbare Verbesserung der Auflösung beträgt etwa einen Faktor 3, wobei

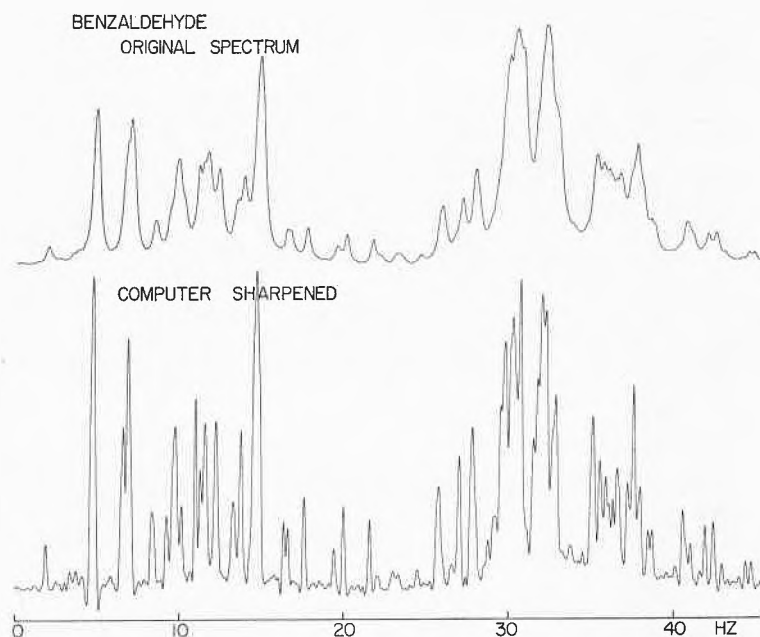


Abb. 20. Beispiel eines Protonenresonanzspektrums von Benzaldehyd bei 60 MHz, das einem digitalen Auflösungsverbesserungsprozeß unterworfen wurde

eine Verschlechterung der Empfindlichkeit um einen Faktor 50 in Kauf genommen werden muß³. Für eine erfolgreiche Durchführung müssen sämtliche überlappenden Linien dieselbe Linienform besitzen.

In analoger Weise lassen sich auch Signalverzerrungen, die instrumentell bedingt sind, durch einen Faltungsprozeß eliminieren, so z.B. Verzerrungen, verursacht durch ein RC-Tiefpaßfilter.

Der wichtigste Transformationsprozeß ist wohl die Fourier-Transformation, deren Bedeutung schon genügend unterstrichen wurde. Eine Transformation von gewisser Bedeutung, insbesondere in der magnetischen Resonanz, ist auch die Hilbert-Transformation. Sie erlaubt, Absorptions- und Dispersionssignale ineinander zu transformieren¹⁸. In manchen Experimenten ist es kaum möglich, eine genaue Phasenadjustierung während des Experiments vorzunehmen, so daß eine Linearkombination von Absorptions- und Dispersionssignal erhalten wird. Dies ist insbesondere bei der Mittelung sehr schwacher Signale der Fall, wo das einzelne Signal nicht aus dem Rauschen hervortritt. Eine nachträgliche Hilbert-Transformation erlaubt es, ein reines Absorptionssignal zu berechnen. Ein Beispiel ist in Abb. 21 gegeben.

Datenreduktion

Die Datenreduktion bezweckt, die kontinuierliche oder abgetastete Signalfunktion in einen minimalen Satz von Zahlen, der die gesamte relevante Information beinhaltet, zu reduzieren. In ihrer einfachsten Form besteht die Datenreduktion in der Ermittlung von Linienpositionen, Linienintensitäten und einem oder mehreren Linienformparametern.

Für nicht-überlappende Resonanzlinien ist die Datenreduktion sehr einfach. Die Linienpositionen können

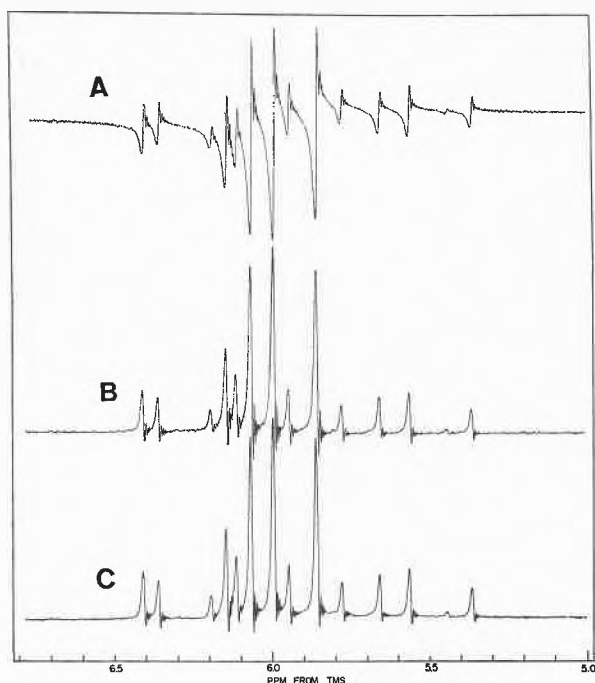


Abb. 21. Beispiel einer digitalen Phasenadjustierung eines originalen Kernresonanzspektrums A von Acrylonitril bei 60 MHz. B ist das phasenadjustierte Spektrum. In C ist ein Vergleichsspektrum gegeben, das mit richtiger Phaseneinstellung registriert wurde¹⁸

nach Anwendung eines angepassten Filterungsprozesses an der Position der Linienmaxima abgelesen werden. Intensitäten werden durch direkte Integration bestimmt.

Im Fall von überlappenden Resonanzlinien bieten sich drei Möglichkeiten der Datenreduktion an:

- a) *Trennung von überlappenden Linien mittels einfacher Konstruktionsprinzipien:* Bei schwach überlappenden Linien ist es leicht möglich, durch geeignete Schnitte die gemeinsame Fläche auf die einzelnen Linien zu verteilen. Von solchen Konstruktionsprinzipien wird in der Auswertung von Gaschromatogrammen ausgiebig Gebrauch gemacht¹⁹. Damit läßt sich insbesondere bei stärker überlappenden Linien sowie bei asymmetrischen Linien nur beschränkte Genauigkeit erreichen.
- b) *Auflösungsverbesserung durch lineare Transformation:* Nach einer geeigneten Linienformtransformation können Positionen, Intensitäten und Linienbreiten auf einfache Weise bestimmt werden.
- c) *Datenreduktion mittels Approximationsverfahren:* Dieses Verfahren besteht in der Wahl einer geeigneten Versuchsfunktion mit einer Anzahl von freien Parametern, z. B. zusammengesetzt aus N überlappenden Linienfunktionen mit unbestimmter Position, Intensität und Linienbreite. Unter Verwendung eines Approximationskriteriums, meistens der mittleren quadratischen Abweichung, werden nun die Parameterwerte variiert, bis eine genügend exakte Approximation der Versuchsfunktion an das experimentelle Spektrum gefunden ist^{20, 21}. Die optimalen

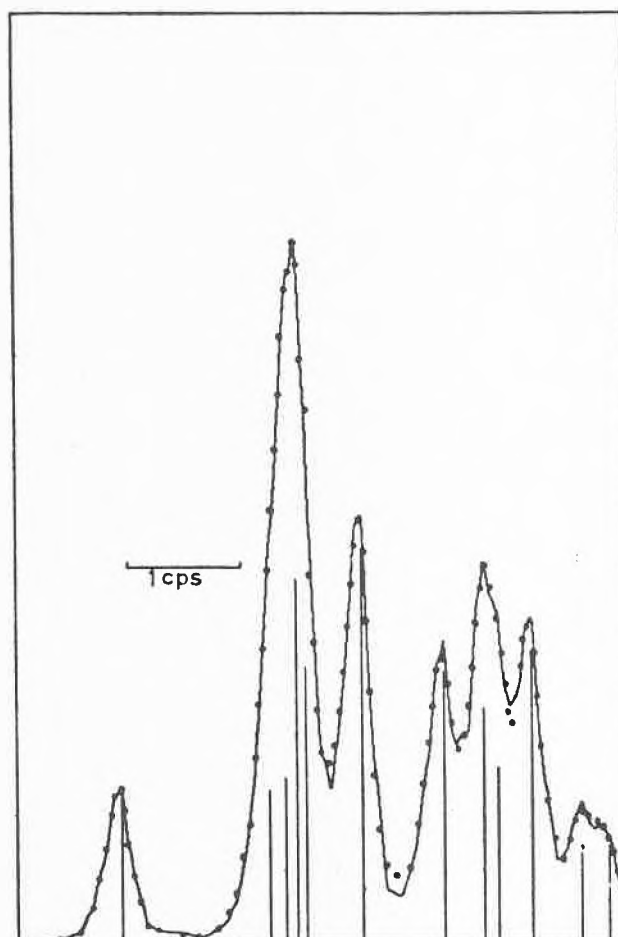


Abb. 22. Das Resultat eines Approximationsprozesses zur Analyse einer Liniengruppe von 12 überlappenden Linien ist gegeben. Es handelt sich um einen Ausschnitt aus dem Protonenresonanzspektrum von 3-Chlorthiacyclobutan²²

Parameterwerte bilden dann den Satz von relevanten Zahlen, die das Spektrum repräsentieren. Das Resultat eines solchen Reduktionsprozesses ist in Abb. 22 wiedergegeben²².

Es stellt sich nun die Frage nach dem optimalen Reduktionsprozeß. Insbesondere ist zu untersuchen, ob Approximationsverfahren der Auflösungsverbesserung überlegen sind. Approximationsverfahren bedingen eine iterative Adjustierung einer großen Anzahl von Parametern. Dies bedingt auch unter Verwendung eines leistungsfähigen Großrechners eine lange Rechenzeit. Lineare

¹⁷ L. C. ALLEN, H. M. GLADNEY und S. H. GLARUM, *J. Chem. Physics* 40 (1964) 3134.

¹⁸ R. R. ERNST, *J. Magnetic Resonance* 1 (1969) 7.

¹⁹ A. WESTERBERG, *Anal. Chem.* 41 (1969) 1770.

²⁰ P. G. GUEST, *Numerical Methods of Curve Fitting*, Cambridge University Press, London 1961.

²¹ R. DEUTSCH, *Estimation Theory*, Prentice Hall, Englewood Cliffs, New Jersey 1965.

²² W. D. KELLER, T. R. LUSEBRINK und C. H. SEDERHOLM, *J. Chem. Physics* 44 (1966) 782.

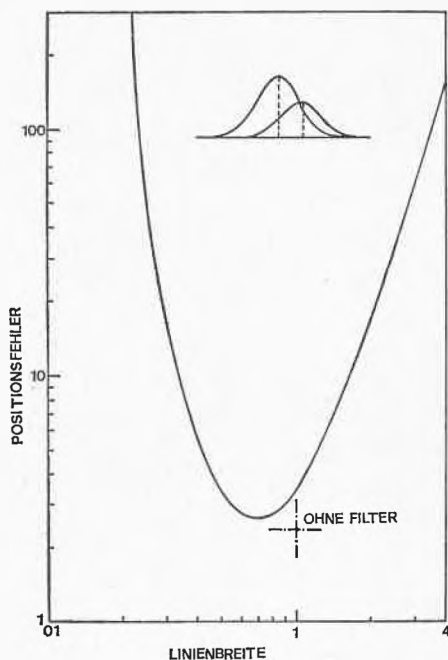


Abb. 23. Der Fehler in der Positionsbestimmung zweier überlappender Linien ist gegeben als Funktion der endgültigen Linienbreite, normiert durch die ursprüngliche nach einem Filterungsprozeß, der dem Approximationsprozeß vorangestellt wurde. Es ist ersichtlich, daß jeder Filterungsprozeß vor der eigentlichen Approximation die Meßgenauigkeit verringert²³

Transformationsprozesse hingegen können auch auf Kleinrechnern mit geringem Zeitaufwand durchgeführt werden.

Um einen numerischen Vergleich der zwei Methoden durchführen zu können, soll angenommen werden, daß auch nach dem Auflösungsverbesserungsprozeß Linienpositionen und Intensitäten sowie weitere Parameter mit einem Approximationsverfahren bestimmt werden. Damit reduziert sich die Frage auf die Ermittlung des optimalen Transformationsprozesses vorgängig eines Approximationsverfahrens. Es läßt sich nun beweisen²³, daß für unkorrelierte Meßfehler, d.h. für weißes Rauschen, dann die besten Parameterwerte erhalten werden, wenn vor dem Approximationsprozeß keine Datenfilterung durchgeführt wurde. Für die Approximation sollen somit die originalen Daten verwendet werden, falls optimale Genauigkeit erreicht werden soll. Falls Meßfehler korreliert sind, d.h. das Rauschen nicht weiß ist, so kann eine geeignete vorgängige Transformation die Genauigkeit der Approximation verbessern²³. Abb. 23 zeigt die Streuung der Positionswerte zweier überlappender Lorentz-Linien, die vor dem Approximationsprozeß einer Linienformtransformation unterworfen wurden. Es ist klar ersichtlich, daß eine Trennung der beiden Linien durch Linienformtransformation eine sehr starke Einbuße in Genauigkeit der Positionsbestimmung zur Folge hat.

Die künstliche Auflösungsverbesserung hat aber trotzdem, besonders wegen ihrer einfachen Durchführung, praktische Bedeutung. Sie erlaubt es beispielsweise, die

Zahl von überlappenden Linien vorgängig einer Approximation zu bestimmen, so daß die Zahl der erforderlichen zu variierenden Parameter leicht gefunden werden kann. Überdies ist sie auch nützlich, wenn die Bestimmung von Linienpositionen von Hand durchgeführt werden soll.

Anstelle von Linienpositionen und Linienintensitäten ist es auch möglich, direkt fundamentalere Parameter mittels eines Approximationsprozesses zu bestimmen, so können z. B. aus der Linienform eines Elektronenspinresonanzspektrums durch Approximation direkt Hyperfeinkopplungskonstanten bestimmt werden²⁴.

Dateninterpretation

Bei der Dateninterpretation wird der Satz von relevanten Zahlen, den der Datenreduktionsprozeß geliefert hat, in chemische Information umgewandelt. Die Dateninterpretation wird zu einem gewissen Teil immer Aufgabe des geschulten Spektroskopikers bleiben, denn die dabei erforderliche Intuition und schöpferisches Denken lassen sich kaum programmieren. Trotzdem kann auch hier der Digitalrechner mit Erfolg eingesetzt werden, insbesondere für mehr mechanische Vorarbeiten. Man kann drei Stufen der automatischen Dateninterpretation unterscheiden:

a) Spektrenidentifizierung anhand eines Spektrenkataloges:

Eine umfassende Spektrenbibliothek wird nach einem geeigneten Verfahren kodiert²⁵⁻²⁷. So können beispielsweise die Positionen der N stärksten Linien oder partielle Integrale über N gleiche Teile jedes Spektrums als Kodierung benützt werden. Diese Werte werden auf einem dem Computer zugänglichen Medium gespeichert. Durch Vergleich der Kodierung des zu identifizierenden Spektrums mit derjenigen der Bibliotheksspektren wird das unbekannte Spektrum identifiziert.

Vorteile dieses Verfahrens sind:

- Konzeptionell einfaches Verfahren.
- Ist universell anwendbar unabhängig von der Art der Spektren.
- Eindeutige Identifizierung ist möglich, falls ein Vergleichsspektrum vorhanden ist.
- Die Spektrenbibliothek ist leicht zu ergänzen.

Nachteile sind die folgenden:

- Nur bekannte Substanzen können identifiziert werden.
- Der Speicherbedarf im Rechner ist sehr groß.
- Der Suchprozeß kann viel Zeit beanspruchen bei umfassender Bibliothek.

b) Spektreninterpretation mittels Lernmaschine:

Der Satz von N relevanten Zahlen, der ein Spektrum charakterisiert, wird aufgefaßt als Koordinaten eines Punktes in einem N -dimensionalen Vektorraum.

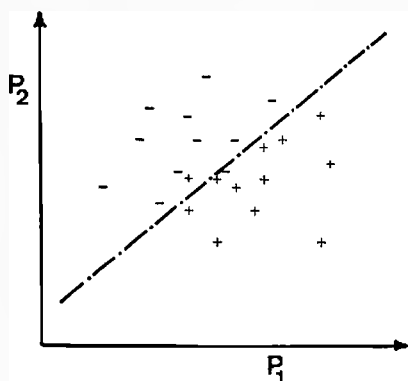


Abb. 24. Zweidimensionaler Parameterraum mit linearer Entscheidungsfäche zur Klassifizierung von Spektren gemäß einem ja/nein-Kriterium

Jeder Punkt dieses Vektorraumes repräsentiert ein mögliches Spektrum. Auf Grund einer genügend großen Anzahl von Testspektren werden nun mittels eines adaptiven Prozesses lineare Entscheidungsfächen in diesem Vektorraum bestimmt, so daß alle Punkte auf der einen Seite dieser Entscheidungsfäche ein gewisses Kriterium erfüllen, während diejenigen auf der anderen Seite das Kriterium nicht besitzen (Abb. 24)^{28, 29}. In einem zweidimensionalen Vektorraum mögen z.B. die beiden Koordinaten Schmelz- und Siedepunkt darstellen. Damit können beispielsweise Ketone und Säuren mittels einer linearen Entscheidungsfäche leicht unterschieden werden³⁰. Die chemischen Eigenschaften der einem bestimmten Spektrum zugrunde liegenden Verbindung werden nun mittels mehrerer vorbestimmter Entscheidungsfächen eingengt.

Vorteile dieses Verfahrens sind:

- Kann auch für neue Substanzen verwendet werden.
- Ist konzeptionell einfach.
- Kann universell angewendet werden.
- Die Belastung des Rechners ist gering.

Der Nachteil des Verfahrens ist, daß meist keine eindeutige Identifizierung möglich ist, da oft die Punktmengen bezüglich einem bestimmten Kriterium nicht vollständig separierbar sind (Abb. 24).

c) Automatische Datenanalyse:

Auf Grund einer systematischen Analyse der Entscheidungskriterien des Spektroskopikers kann ein automatischer Analysengang entwickelt und auf einem Computersystem programmiert werden³¹.

Vorteile dieses Verfahrens sind:

- Die gegebene Information kann optimal ausgenutzt werden.
- Auch neue Substanzen können eindeutig identifiziert werden.

Nachteile sind die folgenden:

- Das Verfahren ist konzeptionell kompliziert.

- Es ist stark problemgebunden.
- Der Aufwand an Programmierarbeit ist sehr groß.

Außer der automatischen Spektrenidentifizierung anhand eines Katalogs ist noch keines dieser Verfahren im praktischen Routineeinsatz. Es ist vorauszusehen, daß durch Kombination der drei erwähnten Möglichkeiten wohl die besten Resultate zu erzielen sind. Außer zur Identifizierung sehr beschränkter Substanzklassen erfordert diese Aufgabe zentralisierte Datenspeicher.

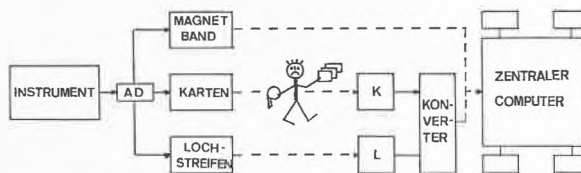


Abb. 25. Schematische Darstellung der Verbindung Spektrometer-Batch-Prozeß-Computer

Computersysteme

Für einfache Probleme der Datenverarbeitung genügt es oft, Zugriff zu einem Batch-Prozeß-Rechner zu haben. Die Daten werden beim Spektrometer auf ein geeignetes Speichermedium wie Lochkarten oder Magnetband gebracht und zu späterer Zeit beim Rechner eingelesen (Abb. 25). Diese Art der Spektrometer-Rechner-Kopplung hat den Vorteil großer Einfachheit, bedingt aber lange Wartezeiten für die Resultate der Rechnung.

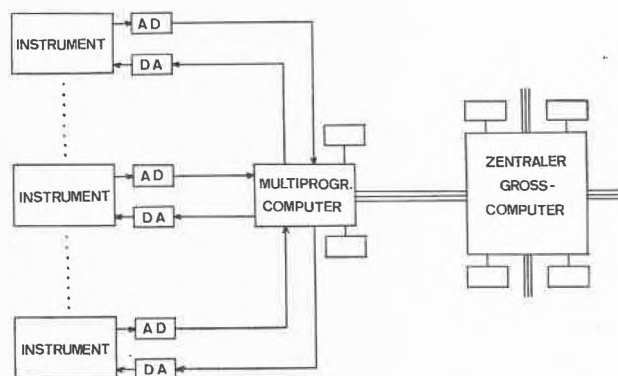


Abb. 26. Schematische Darstellung der Verbindung von Spektrometern über einen multiprogrammierten Mittelrechner zu einem zentralen Großrechner

²³ R. R. ERNST und H. BENZ, *IEEE Trans. AU-18* (1970) 380.

²⁴ A. BAUDER und R. J. MYERS, *J. Mol. Spectr.* 27 (1968) 110.

²⁵ L. H. CROSS, J. HAW und D. J. SHIELDS, in *Proceedings of the Conference on Molecular Spectroscopy, Brighton, England, 17 to 19 April 1968*.

²⁶ L. R. CRAWFORD und J. D. MORRISON, *Anal. Chem.* 40 (1968) 1464.

²⁷ P. C. JURTS, *Anal. Chem.* 43 (1971) 364.

²⁸ P. C. JURTS, B. R. KOWALSKI und T. L. ISENHOUR, *Anal. Chem.* 41 (1969) 21.

²⁹ L. E. WANGEN, N. M. FREW und T. L. ISENHOUR, *Anal. Chem.* 43 (1971) 845.

³⁰ T. L. ISENHOUR und P. C. JURTS, *Anal. Chem.* 43 (August 1971) 20 A.

³¹ G. SCHROLL et al., *J. Amer. Chem. Soc.* 91 (1969) 7440.

Sobald durch den Computer Steuerungsaufgaben zu erfüllen sind, ist eine direkte Kopplung notwendig. Es werden öfters multiprogrammierte Systeme propagiert (Abb.26), die mehrere Instrumente gleichzeitig kontrollieren können. Es zeigt sich aber in der Praxis, daß diese Art der Kopplung nur dann reibungsfrei möglich ist, wenn alle Instrumente von derselben Art sind und an die Zugriffszeit nicht allzu hohe Anforderungen gestellt werden.

Das ideale System ist in Abb.27 skizziert. Jedes Spektrometer besitzt seinen lokalen Kleinrechner, der zur Steuerung und zur Formatierung der Daten verwendet wird. Ein Teil der Datenverarbeitung kann lokal erfolgen. Zur Datenanalyse werden jedoch die Daten über einen multiprogrammierten Mittelcomputer einem Großcomputer übermittelt, wobei die Resultate entweder beim Mittelcomputer oder beim lokalen Kleinrechner herausgeschrieben werden können. Dieses System ist sehr anpassungsfähig, die einzelnen Geräte sind in ihrem Betrieb unabhängig, und Interferenzen werden dadurch auf ein Minimum reduziert.

Schlußwort

Die vorstehenden Ausführungen mögen gezeigt haben, daß die moderne chemische Spektroskopie auf Digitalrechner angewiesen ist. Insbesondere hat die Entwicklung preisgünstiger Kleinrechner den Einsatz direkt beim Spektrometer zur Prozeßsteuerung und zur Datenverarbeitung ermöglicht.

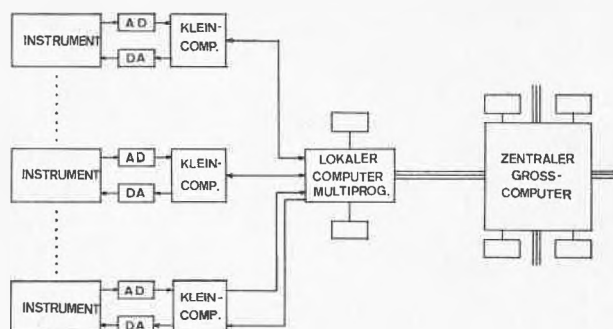


Abb. 27. Schematische Darstellung der Verbindung von Spektrometern über lokale Kleinrechner und einem multiprogrammierten Mittelrechner zu einem zentralen Großrechner

Das Ziel der Automatisierung besteht aber nicht nur darin, bestehende Geräte zu automatisieren, sondern vielmehr in der Berücksichtigung der vielfältigen Möglichkeiten des Computereinsatzes schon bei ihrer Konstruktion. Dies führt zu einer ganz neuen Generation von analytischen Geräten, die recht eigentlich um einen Rechner herum gebaut werden. Darin liegt wohl eine der wichtigsten Entwicklungsmöglichkeiten der zukünftigen Spektroskopie.

Der Autor möchte Professor Hs. H. GÜNTARD, Professor A. ALLERHAND, Dr. R. FREEMAN und Dr. T. R. LUSEBRINK für die Erlaubnis zur Wiedergabe von Spektren danken. Einige der Spektren wurden in verdankenswerter Weise von Herrn A. FREY und Herrn H. LAUPER aufgenommen. Die diesem Artikel zugrunde liegenden Arbeiten wurden vom Schweizerischen Nationalfonds unterstützt.