



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

245012

(11)

(81)

(22) Přihlášeno 02 10 81
(21) (PV 7250-81)
(89) 974233, SU

(51) Int. Cl.⁴

G 01 N 24/10

(40) Zveřejněno 13 11 85

(45) Vydáno 16 03 87

(75)

Autor vynálezu

CHMELINSKIJ VSEVOLOD JEVGENJEVIČ, NOVOSIBIRSK (SU)

(54) Impulsní spektrometr elektronové paramagnetické
resonance

Řešení popisuje impulsní spektrometr
elektronové paramagnetické resonance.

Cílem je zvýšení mezí citlivosti
spektrometru a rozšíření funkčních mož-
ností a dosahuje se tím, že spektrometr,
mající připojený v určité posloupnosti
programátor, generátor buzení VVF-impulsů,
impulsní modulátor, dvoukmitočtový rezoná-
tor s ampulí na paramagnetický vzorek,
umístěný v magnetu, přijímač užitečného
signálu, pásmový filtr, registrační za-
řízení. Spektrometr je dodatečně vybaven
parametrickým měničem kmitočtu, ve kte-
rém je budicí obvod naladěný na kmitočet
budících impulsů, výstupní obvod - na
směšovací kmitočet užitečného signálu,
jehož obvod - na kmitočet, úměrný ampli-
tudě modulace magnetického pole a je také
vybaven synchronním detektorem, zapojeným
do přijímače užitečného signálu.

Spektrometr může být proveden ve dvou
variantách: při synchronní detekci signálu
vysokofrekvenčního nebo mezifrekvenčního.

Изобретение относится к электронной парамагнитной спектрометрии и может быть использовано при изучении спектрального состава и времени жизни короткоживущих радикалов, возникающих при импульсном радиолизе, фотолизе и других импульсных способах генерации радикалов, а также для определения кинетики быстрых химических реакций, протекающих с участием парамагнитных частиц.

Известен импульсный спектрометр электронного парамагнитного резонанса, в котором на образец воздействуют сверхвысокочастотными импульсами для получения резонансного сигнала (эхо или свободной индукции) [1]. Недостатком такого спектрометра является сравнительно низкая чувствительность.

Наиболее близким техническим решением к изобретению является импульсный спектрометр электронного парамагнитного резонанса, содержащий программатор, соединенный с первыми входами регистрирующего прибора, генератора возбуждающих сверхвысокочастотных импульсов и импульсного модулятора, двухчастотный резонатор с ампулой для парамагнитного образца, расположенной в магните, полосовой фильтр, вход которого соединен с двухчастотным резонатором, а выход — с приемником полезного сигнала, выход ко-

торого соединен с регистрирующим устройством, выход генератора возбуждающих сверхвысокочастотных импульсов соединен с двухчастотным резонатором, выход импульсного модулятора соединен с обмоткой модуляции [2].

В этом спектрометре отсутствует источник СВЧ-мощности на частоте принимаемого полезного сигнала, и поскольку возбуждение и прием полезного сигнала производится на разных частотах, то приемник полезного сигнала содержит на выходе амплитудный детектор. Данное обстоятельство является недостатком этого спектрометра, так как снижает его пороговую чувствительность. Кроме того, при амплитудном детектировании теряется часть полезной информации, содержащейся в фазе полезного сигнала.

Целью изобретения является повышение пороговой чувствительности спектрометра и расширение функциональной возможности путем получения дополнительной полезной информации, содержащейся в фазе полезного сигнала, за счёт осуществления синхронного детектирования частоты полезного сигнала.

Поставленная цель достигается тем, что спектрометр электронного парамагнитного резонанса, содержащий программатор, соединенный с первыми входами регистрирующего устройства, генератора возбуждающих СВЧ-импульсов и импульсного модулятора, двухчастотный резонатор с амплулой для парамагнитного образца, расположенной в магните, полосовой фильтр, вход которого соединен с двухчастотным резонатором, а выход - с приемником полезного сигнала, выход которого соединен с регистрирующим устройством, первый выход генератора возбуждающих СВЧ-импульсов соединен с двухчастотным резонатором, выход импульсного модулятора соединен с обмоткой модуляции, дополнительно снабжен параметрическим преобразователем частоты с контуром накачки, холостым и выходным контурами и синхронным детектором, введенным в приемник полезного сигнала, причём контур накачки параметрического преобразователя частоты настроен на частоту возбуждающих импульсов и подключен к

второму выходу генератора возбуждающих СВЧ-импульсов, выходной контур параметрического преобразователя частоты настроен на смещенную частоту полезного сигнала и соединен с первым входом синхронного детектора, второй вход которого соединен с выходом усилителя высокой частоты приемника полезного сигнала, а холостой контур параметрического преобразователя частоты настроен на частоту, пропорциональную амплитуде модуляции магнитного поля.

В другом варианте исполнения спектрометра детектирование полезного сигнала производится на промежуточной частоте $\gamma \Delta n$. В этом случае выходной контур параметрического преобразователя частоты настроен на смещенную частоту полезного сигнала, холостой контур параметрического преобразователя частоты настроен на частоту, пропорциональную амплитуде модуляции магнитного поля и соединен с первым входом синхронного детектора, второй вход которого соединен с усилителем высокой частоты приемника полезного сигнала через смеситель и усилитель промежуточной частоты, второй вход смесителя приемника полезного сигнала соединен со вторым выходом генератора возбуждающих СВЧ-импульсов.

В данном случае параметрическим преобразователем является регенеративный обращающий преобразователь на нижнюю боковую полосу. Особенностью такого преобразователя является его способность при подаче на него мощности накачки на частоте f_0 генерировать на выходе мощность на двух других частотах f_1 и f_2 , причём $f_0 = f_1 + f_2$. Для получения однозначного соответствия также и между фазами этих частот необходимо соблюдение дополнительных условий, например $f_0 = N f_1$ и $f_2 = (N-1) f_1$, где N - целое число.

При использовании такого преобразователя в предложенном спектрометре можно принять $f_0 = 9500$ мГц, $f_1 = 100$ мГц, $f_2 = 9400$ мГц.

$$f_0 = \frac{\gamma (H_0 + \Delta H)}{2\pi} - \text{частота накачки параметрического преобразователя и частота возбуждающих импульсов;}$$

$$f_1 = \frac{\gamma \Delta H_0}{2\pi} - \text{изменение частоты полезного сигнала под действием импульсов модуляции поляризирующего магнитного поля;}$$

$$f_2 = \frac{\gamma H_0}{2\pi} - \text{смещенная частота полезного сигнала.}$$

На фиг. 1 и 2 приведены блок-схемы предложенного импульсного спектрометра ЭПР в двух вариантах исполнения - при синхронном детектировании сигнала на высокой частоте (фиг. 1) и на промежуточной частоте (фиг. 2).

Импульсный спектрометр ЭПР содержит программатор 1, который генерирует серии запускающих импульсов, задающих временную последовательность и длительность работы остальных узлов спектрометра, генератор возбуждающих СВЧ-импульсов 2, двухчастотный резонатор 3 с ампулой 4 для парамагнитного образца, помещенной в магнитное поле H_0 магнита 5, импульсный модулятор 6 с обмоткой модуляции 7, полосовой фильтр 8, пропускающий только колебания частоты полезного сигнала и задерживающий колебания частоты возбуждающих импульсов, приемник полезного сигнала 9, параметрический преобразователь частоты 10 и регистрирующее устройство 11 (блок растяжки, соединенный с самописцем). Параметрический преобразователь частоты 10 имеет три контура: контур накачки, настроенный на частоту возбуждающих импульсов; выходной контур, настроенный на смещенную частоту полезного сигнала; холостой контур, который настроен на частоту, пропорциональную амплитуде модуляции магнитного поля.

При синхронном детектировании сигнала на высокой частоте (фиг. 1) приемник полезного сигнала 9 содержит син-

хронный детектор I2, соединенный с усилителем высокой частоты I3. Второй вход детектора I2 подключен к выходному контуру преобразователя частоты IO, контур накачки которого подключен к второму выходу генератора возбуждающих СВЧ-импульсов 2.

При синхронном детектировании сигнала на промежуточной частоте (фиг.2) в приемнике полезного сигнала 9 синхронный детектор I2 соединен с усилителем высокой частоты I3 через усилитель промежуточной частоты I4 и смеситель I5, преобразующий полезный сигнал с высокой на промежуточную частоту. В таком исполнении второй вход синхронного детектора I2 подключен к холостому контуру преобразователя частоты IO, а второй вход смесителя I5 подключен к третьему выходу генератора возбуждающих СВЧ-импульсов 2.

Спектрометр работает следующим образом.

Под действием запускающих импульсов, поступающих с программатора I, генератор возбуждающих СВЧ-импульсов 2 генерирует возбуждающий СВЧ-импульс, а импульсный модулятор 6 поля генерирует серию импульсов, необходимых для получения полезного сигнала (спинового эха или свободной прецессии). СВЧ-импульс от генератора возбуждающих СВЧ-импульсов 2 должен перекрывать по времени серию от импульсного модулятора 6, а амплитуда импульсов модуляции поля ΔH_0 должна быть такова, чтобы на вершине импульсов модуляции соблюдалось условие резонанса, то есть

$\omega_0 = 2\pi f_0 = \gamma(H_0 + \Delta H_0)$, где f_0 - частота СВЧ возбуждающих импульсов. Полезный сигнал на частоте γH_0 возбуждает вторую моду двухчастотного резонатора 3, настроенную на частоту γH_0 , откуда через полосовой фильтр 8 поступает на вход усилителя высокой частоты I3, а оттуда на сигнальный вход синхронного детектора I2 (фиг.1). На второй вход синхронного детектора в качестве опорного поступает напряжение с выходного контура параметрического преобразователя частоты IO на частоте γH_0 . Пролетек-

тированный полезный сигнал с выхода синхронного детектора растягивается по времени в блоке растяжки II с помощью стробимпульса от программатора I. Напряжение с выхода холостого контура преобразователя частоты в этом случае не используется.

При детектировании сигнала на промежуточной частоте импульсный спектрометр работает точно так же (фиг. 2). Только после усилителя высокой частоты I3 сигнал поступает на смеситель I5, на второй вход которого в качестве напряжения гетеродина подается напряжение с выхода генератора возбуждающих СВЧ-импульсов 2. Напряжение с выхода смесителя на частоте $\gamma \Delta H_0$ усиливается в усилителе промежуточной частоты I4, после чего детектируется в синхронном детекторе I2, в качестве опорного на второй вход которого подано напряжение с холостого контура параметрического преобразователя частоты IO на частоте $\gamma \Delta H_0$. После растяжки по времени в блоке II сигнал поступает на самописец.

Введение в импульсный спектрометр ЭПР параметрического преобразователя частоты с целью осуществления синхронного детектирования полезного сигнала одновременно позволяет решить проблему подстройки частоты второй моды колебаний резонатора. Для этого можно использовать выходное напряжение параметрического преобразователя частоты на частоте γH_0 , подавая его на двухчастотный резонатор, сравнивая подающую и отраженную волны известными способами и используя полученный результат для подстройки частоты двухчастотного резонатора.

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Импульсный спектрометр электронного парамагнитного резонанса, содержащий программатор, соединенный с первыми входами регистрирующего устройства, генератора возбуждающих СВЧ-импульсов и импульсного модулятора, двухчастотный резонатор с ампулой для парамагнитного образца, расположенной в магните, полосовой фильтр, вход которого соединен с двухчастотным резонатором, а выход - с приемником полезного сигнала, выход которого соединен с регистрирующим устройством, первый выход генератора возбуждающих СВЧ-импульсов соединен с двухчастотным резонатором, выход импульсного модулятора соединен с обмоткой модуляции, отличающийся тем, что, с целью повышения пороговой чувствительности и расширения функциональных возможностей за счёт получения дополнительной информации, он дополнительно снабжен параметрическим преобразователем частоты с контуром накачки, холостым и выходным контурами и синхронным детектором, введенным в приемник полезного сигнала, причём контур накачки параметрического преобразователя частоты настроен на частоту возбуждающих импульсов и подключен к второму выходу генератора возбуждающих СВЧ-импульсов, выходной контур параметрического преобразователя частоты настроен на смещенную частоту полезного сигнала и соединен с первым входом синхронного детектора, второй вход которого соединен с выходом усилителя высокой частоты приемника полезного сигнала, а холостой контур параметрического преобразователя частоты настроен на частоту, пропорциональную амплитуде модуляции магнитного поля.

2. Импульсный спектрометр электронного парамагнитного резонанса, содержащий программатор, соединенный с первыми входами регистрирующего прибора, генератора возбуждающих СВЧ-импульсов и импульсного модулятора, двухчастотный резонатор с ампулой для парамагнитного образца, расположенной в магните, полосовой фильтр, вход ко-

торого соединен с двухчастотным резонатором, а выход - с приемником полезного сигнала, выход которого соединен с регистрирующим устройством, первый выход генератора возбуждающих СВЧ-импульсов соединен с двухчастотным резонатором, выход импульсного модулятора соединен с обмоткой модуляции, отличающийся тем, что, с целью повышения пороговой чувствительности и расширения функциональных возможностей за счёт получения дополнительной информации, он дополнительно снабжен параметрическим преобразователем частоты с контуром накачки, холостым и выходным контурами и синхронным детектором, введенным в приемник полезного сигнала, причём контур накачки параметрического преобразователя частоты настроен на частоту возбуждающих импульсов и подключен ко второму выходу генератора возбуждающих СВЧ-импульсов, выходной контур параметрического преобразователя частоты настроен на смещенную частоту полезного сигнала, холостой контур параметрического преобразователя частоты настроен на частоту, пропорциональную амплитуде модуляции магнитного поля и соединен с первым входом синхронного детектора, второй вход которого соединен с усилителем высокой частоты приемника полезного сигнала через смеситель и усилитель промежуточной частоты, второй вход смесителя приемника полезного сигнала соединен со вторым выходом генератора возбуждающих СВЧ-импульсов.

Источники информации, принятые во внимание при экспертизе:

1. Каплан и другие "Импульсный ЭПР-спектрометр трехсантиметрового диапазона". "Приборы для научных исследований", т.32, 1961, стр.13-19.

2. Авторское свидетельство СССР № 408202, кл. G 01 N 27/78, 1974 (прототип).

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

1. Impulsní spektrometr elektronové paramagnetické resonance, obsahující programátor, spojený s prvními vstupy registračního zařízení generátoru buzení VVF impulsů a impulsního modulátoru, dvoukmitočtový rezonátor s ampulí na paramagnetický vzorek, uložený v magnetu, pásmový filtr, jehož vstup je spojen s dvoukmitočtovým rezonátorem, a výstup s přijímačem užitečného signálu, jehož výstup je spojen s registračním zařízením, první výstup generátoru buzení VVF impulsů je spojen s dvoukmitočtovým rezonátorem, výstup impulsního modulátoru je spojen s modulačním vinutím, vyznačený tím, že je opatřen parametrickým měničem kmitočtu s budicím obvodem, jalovým a výstupním obvodem a synchronním detektorem, zapojeným do přijímače užitečného signálu, přičemž budicí obvod parametrického měniče kmitočtu je naladěn na kmitočet budicích impulsů a připojen k druhému výstupu generátoru buzení VVF impulsů, výstupní obvod parametrického měniče kmitočtu je naladěn na směšovací kmitočet užitečného signálu a je spojen s prvním vstupem synchronního detektoru, jehož druhý vstup je spojen s výstupem vysokofrekvenčního zesilovače přijímače užitečného signálu a jalový obvod parametrického měniče kmitočtu je naladěn na kmitočet, úměrný modulační amplitudě magnetického pole.

2. Impulsní spektrometr podle bodu 1, vyznačený tím, že je opatřen parametrickým měničem kmitočtu s budicím obvodem, jalovým a výstupním obvodem a synchronním detektorem, zapojeným do přijímače užitečného signálu, přičemž budicí obvod parametrického měniče kmitočtu je naladěn na kmitočet budicích impulsů a připojen na druhý výstup generátoru buzení VVF impulsů, výstupní obvod parametrického měniče kmitočtu je naladěn na směšovací kmitočet užitečného signálu, jalový obvod parametrického měniče kmitočtu je naladěn na kmitočet, úměrný amplitudě modulace magnetického pole a je spojen s prvním vstupem synchronního detektoru, jehož druhý vstup je spojen se zesilovačem VF přijímače užitečného signálu přes směšovač a mezifrekvenční zesilovač, druhý vstup směšovače přijímače užitečného signálu je spojen s druhým výstupem generátoru buzení VVF impulsů.

Uznáno vynálezem na základě výsledků expertizy, provedené Státním výborem pro vynálezy a objevy, SSSR, Moskva, SU.