РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ

(19) **RU** (11) **224 506**(13) **U1**

(51) МПК
G01N 24/12 (2006.01)

ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(12) ОПИСАНИЕ ПОЛЕЗНОЙ МОДЕЛИ К ПАТЕНТУ

(52) СПК
G01N 24/12 (2024.01)

(21)(22) Заявка: **2023120678, 07.08.2023**

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
07.08.2023

Дата регистрации:
28.03.2024

Приоритет(ы):
(22) Дата подачи заявки: **07.08.2023**

(45) Опубликовано: **28.03.2024** Бюл. № **10**

Адрес для переписки:
420088, Респ. Татарстан, г. Казань, ул. Арбузова, 8, Калачев Алексей Алексеевич

(72) Автор(ы):
Зарипов Руслан Булатович (RU),
Гайнетдинов Айнур Фиркатович (RU)

(73) Патентообладатель(и):
Федеральное государственное бюджетное учреждение науки "Федеральный исследовательский центр "Казанский научный центр Российской академии наук" (RU)

(56) Список документов, цитированных в отчете о поиске: **RU 2063702 C1, 20.07.1996. RU 2320979 C2, 27.03.2008. SU 857820 A1, 23.08.1981. RU 2616472 C2, 17.04.2017. RU 143080 U1, 10.07.2014. US 11448608 B2, 20.09.2022.**

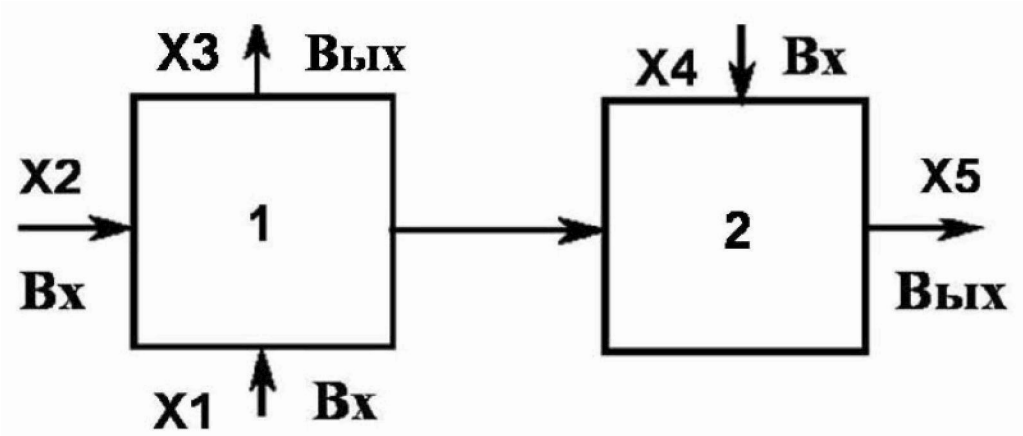
(54) Модуль формирования высокочастотных импульсов для спектроскопии двойного электронно-ядерного резонанса

(57) Реферат:

Полезная модель относится к области радиотехники и может быть использована для преобразования радиоимпульсов в спектроскопии магнитного резонанса, в частности в двойном электронно-ядерном резонансе (ДЭЯР), для исследования и анализа материалов. Заявляемый модуль формирования высокочастотных импульсов для спектроскопии ДЭЯР состоит из имеющего возможность соединения через входы с внешними блоком управления и спектрометром ЭПР микроконтроллера, выходы которого, не менее одного, соединены с входом, не менее одного, внешнего генератора, и с входом ВЧ-ключа, имеющего возможность соединения через вход с внешним генератором, а через выход с внешним спектрометром ЭПР. При этом микроконтроллер и ВЧ-ключ могут быть размещены на печатной плате и соединены между собой соединительными кабелями. Внешним блоком управления может быть либо персональный компьютер, либо программатор, соединенный с персональным компьютером. Технический результат заключается в конструкции заявляемого устройства - входящих в него элементах и их взаимосвязи, а также в координирующем работу устройства программном обеспечении, которые позволяют расширить возможности спектрометра ЭПР за счет использования как СВЧ-импульсов, так и ВЧ-импульсов. Технический результат также состоит в реализации указанного назначения, а именно, за счет создания недорогого, доступного и универсального (подходящего для любого импульсного спектрометра ЭПР) устройства для генерирования и управления ВЧ-импульсами. 4 з.п. ф-лы, 3 фиг.

RU 224506 U1

RU 224506 U1



Фиг. 1

RU 224506 U1

RU 224506 U1

Полезная модель относится к области радиотехники и может быть использована для преобразования радиоимпульсов в спектроскопии магнитного резонанса, в частности в двойном электронно-ядерном резонансе (ДЭЯР), для исследования и анализа материалов.

Метод ДЭЯР позволяет манипулировать как ядерными, так и электронными магнитными моментами. Изначально ДЭЯР был придуман для изучения слабых сверхтонких взаимодействий между электронами и ядрами [Mims W.B., Proc. R. Soc. A /Pulsed ENDOR experiments // Math.Phys.Eng.Sci. 1965, 283, P. 452; Orlinskii S.B., Blok H., Groenen E.J.J., et al. /High-frequency EPR and ENDOR spectroscopy on semiconductor nanocrystals // Magn. Reson. Chem., 2005, 43, P. 140; Zaripov R., Avdoshenko S., Khairuzhdinov I., et al. / Effect of the Diamagnetic Single Crystalline Host on the Angular-Resolved Electron Nuclear Double Resonance Experiments: Case of Paramagnetic $[nBu_4N]_2[Cu(opba)]$ Embedded in Diamagnetic $[nBu_4N]_2[Ni(opba)]$ // J. Phys. Chem. Lett. 2019, 10, P. 6565]. Данную спектроскопию используют для исследования и анализа материалов. Метод активно применяют для развития протоколов квантовой памяти и квантовых вычислений [Morton J.J.L., Tyryshkin A.M., et. al. / Solid-state quantum memory using the 31P nuclear spin // Nature, 2008, 455, P. 1085].

В большинстве случаев спектроскопия ДЭЯР применяется как расширение в спектроскопии электронного парамагнитного резонанса (ЭПР). В ЭПР-спектроскопии на исследуемую систему подают сверхвысокочастотное (СВЧ) возбуждение. В настоящее время это возбуждение может быть как постоянным, так и импульсным. При этом импульсный ДЭЯР обладает большей чувствительностью, по сравнению со стационарным ДЭЯР. Суть ДЭЯР заключается в том, что наряду с СВЧ-импульсами в систему подают высокочастотные (ВЧ) импульсы, которые действуют на ядерную подсистему. В ДЭЯР-спектроскопии ВЧ-импульсы применяют в промежутке между СВЧ-импульсами, которые используются в ЭПР спектрометре. Это связано с тем, что длительность ВЧ-импульсов на порядок больше, чем СВЧ-импульсов, таким образом, ДЭЯР можно реализовывать с применением ЭПР спектрометров [ShaneJ.J., GromovI.,VegaS., Goldfarb D. /A versatile pulsed X-band ENDOR spectrometer// Rev. Sci. Instrum. 1998, 69, P. 3357].

В настоящее время разрабатываются протоколы квантовой памяти и выполняются операции квантовой логики над электронной ядерной подсистемой. Типичными протоколами, используемыми в экспериментах ДЭЯР, являются последовательности Дэвиса и Мимса, а также комбинации спектроскопии ДЭЯР детектируемого ЯМР (EDNMR) и ESEEM (модуляция огибающего электронного спинового эха) [Mims W.B., Proc. R., Soc. A / Pulsed ENDOR experiments // Math.Phys.Eng.Sci. 1965, 283, P.452; Davies E.R. /A new pulse ENDOR technique// Phys. Lett.A, 1974, 47, 1; Potapov A., Epel B., Goldfarb D.J. / A triple resonance hyperfine sublevel correlation experiment for assignment of electron-nuclear double resonance lines // Chem.Phys. 2008, 128,P. 052320; Cho H., Susanne P., Forrer J., Schweiger A. / Radiofrequency driven electron-spin-echo-envelope modulation spectroscopy // Chem.Phys.Lett. 1991, 180, P. 198]. Более того ДЭЯР-спектроскопия по сути является комбинацией ЭПР и ядерного магнитного резонанса (ЯМР), но в отличие от ЯМР нет необходимости детектирования ВЧ-импульсов.

В авторском свидетельстве [SU 1516921 A1, 23.10.1989] описано устройство, которое может быть использовано при формировании селективных импульсов возбуждения ЯМР в заданной полосе частот для спектроскопии ЯМР высокого разрешения. Формирователь импульсов селективного возбуждения ЯМР содержит синтезатор в диапазоне несущей частоты ЯМР, блок высокочастотных ключей с встроенными

фазовращателями, балансный модулятор со схемой управления, программируемый генератор сигналов, триггер коммутации ключей типа Т и низкочастотный генератор. При этом логическая схема управления содержит компаратор, схемы совпадения, инвертор и собирательную схему или, объединяющую выходы схему совпадения через укорачивающие цепи, которая производит управление программируемым генератором сигналов, аналоговым ключом и триггером коммутации ВЧ-ключей. Задачей изобретения является сокращение времени селективного спектрального анализа, повышение разрешающей способности и точности анализа спектрального распределения частотных компонент.

В статье [J. J. Shane, I. Gromov, S. Vega, D. Goldfarb / A versatile pulsed X-band ENDOR spectrometer // Rev. Sc. Instr., 1998, 69, P. 3357] приведена разработка спектрометра ЭПР для работы в частотном диапазоне 8.5-9.5 ГГц. Импульсный программатор состоит из генератора слов с 32 каналами и 4 нс разрешением, в сочетании с пятью цифровыми генераторами задержки, которые могут производить в общей сложности десять импульсов с разрешением менее 1 нс. Спектрометр содержит два СВЧ- и два ВЧ-канала, что позволяет независимо изменять частоты, амплитуды и фазы СВЧ- и ВЧ-импульсов. В качестве резонатора используется сплит-ринг резонатор, ВЧ-катушка также служит экраном для СВЧ-сигналов. Гибкая и удобная программа сбора данных, написанная на языке С11 ~ Borland версия 4.5 в которой используется многодокументный интерфейс Windows-95. Недостатком данного прибора является отсутствие детального описания типа используемых программ и их работы для управления спектрометром, частично устаревшая база, например, тип используемой операционной системы.

В изобретении [RU2602425 C1, 20.11.2016] описано устройство для возбуждения и детектирования ядерного магнитного и квадрупольного резонансов и способ для его осуществления. Предлагаемое устройство содержит передающий канал, формирующий радиочастотные (РЧ) импульсы, резонансный колебательный контур, в состав которого входит катушка индуктивности, куда помещается исследуемый объект, подключенный к входу приемного канала, микропроцессорную систему (контроллер) и индикатор (дисплей), где дополнительно введен генератор СВЧ-излучения, колебания которого модулируется радиочастотными импульсами, сформированными передающим каналом. Сигнал, наведенный в катушке индуктивности колебательного контура, усиливается и детектируется приемным каналом, преобразуется в микропроцессорном контроллере и отображается на индикаторе (дисплее). Недостатком данного способа и устройства является создание необходимых условий для снятия спектров квадрупольного резонанса, при этом наблюдается недостаточная чувствительность устройства для изучения сверхтонких взаимодействий. Более того, нередко в магнитных полях 12000 Гс протоны имеют резонансную частоты порядка 50 МГц, что соответствует периоду 20 нс. Так как модуляция коротковолнового излучения (например, СВЧ) осуществляется на резонансной частоте магнитных ядер становится проблематичным модулировать это излучение периодом 20нс.

В работе [Morley G.W., Brunel L.C.,Van Tol J. / A multifrequency high-field pulsed electron paramagnetic resonance/electron-nuclear double resonance spectrometer // Rev.Sci.Instrum., 2008, 79, P. 064703] авторами описан импульсный спектрометр ЭПР, работающий на нескольких частотах в диапазоне 110-336 ГГц. Источник СВЧ на всех частотах состоит из умножителя цепи, начинающийся с твердотельного синтезатора в диапазоне 12-15 ГГц. Быстрый PIN переключатель на основной частоте создает импульсы. На всех частотах используется резонатор Фабри-Перо, и длина импульсов варьируется от 100 нс на частоте 110 ГГц до 600 нс на частоте 334 ГГц. Недостатком данного устройства

является создание необходимых условий для снятия спектров квадрупольного резонанса, при этом наблюдается недостаточная чувствительность устройства для изучения сверхтонких взаимодействий. Также недостатком данного прибора является отсутствие детального описания типа используемых программ и их работы для управления спектрометром, источников ВЧ-сигнала, типов усилителей мощности.

Измерения ДЭЯР реализуются в современных ЭПР-спектрометрах, оснащенных дополнительными устройствами, сложными и дорогими. В частности, широкое распространение получили коммерческие импульсные спектрометры ЭПР серии Elexsys (Брукер, Германия). Для этих спектрометров требуется следующее оборудование, ВЧ-генератор (типовой диапазон 1-200 МГц), ВЧ-усилитель (100 Вт и выше), СВЧ-резонатор с катушкой ДЭЯР, переключатель для приема ВЧ-импульсов и контроллер. Фирма Брукер использует в своих системах блок DICE, который сочетает в себе контроллер и синтезатор частоты. Поэтому многие исследователи разрабатывают самодельные спектрометры или их принадлежности с возможностью генерации ВЧ-импульсов [J.J. Shane, I. Gromov, S. Vega, D. Goldfarb / A versatile pulsed X-band ENDOR spectrometer // Rev.Sc.Instr.,1998, 69, P. 3357; Morley G.W., Brunel L.C., Van Tol J. / A multifrequency high-field pulsed electron paramagnetic re sonance/electron-nuclear double resonance spectrometer // Rev.Sci.Instrum., 2008, 79,P. 064703].

Создание модуля формирования высокочастотных импульсов для спектроскопии ДЭЯР продиктовано необходимостью расширения возможностей спектрометра ЭПР для анализа материалов в более высоком разрешении. Более того это необходимо для разработки новых методов квантовой информатики при использовании магнитных моментов электрона и ядра в качестве битов информации.

Наиболее близкими аналогами являются блоки, создающие ВЧ-импульсы, встроенные в спектрометры ЭПР, позволяющие регистрировать ДЭЯР (как коммерческие, так и самодельные), при этом несъемные блоки, создающие ВЧ-импульсы, вмонтированы непосредственно в спектрометр ЭПР, например, в ЭПР-спектрометре Elexsys E580/E680 (Брукер, Германия).

Техническая проблема, решаемая заявляемой полезной моделью, состоит в расширении возможностей спектрометра ЭПР для реализации ДЭЯР-экспериментов недорогим и универсальным устройством, применяемым для создания ВЧ-импульсов, расширяющим арсенал средств указанного назначения.

Технический результат заключается в конструкции заявляемого устройства - входящих в него элементах и их взаимосвязи, а также в координирующем работу устройства программном обеспечении, которые позволяют расширить возможности спектрометра ЭПР за счет использования как СВЧ-импульсов, так и ВЧ-импульсов. Технический результат также состоит в реализации указанного назначения, а именно, в создании недорогого, доступного и универсального (подходящего для любого спектрометра ЭПР) устройства для генерирования и управления ВЧ-импульсами.

Техническая проблема решается, и технический результат достигается заявляемым устройством - модулем формирования высокочастотных импульсов для ДЭЯР, состоящим из имеющего возможность соединения через входы с внешними блоком управления и спектрометром ЭПР микроконтроллера, выходы которого, не менее одного, соединены с входами, не менее одного, внешнего генератора, и с входом ВЧ-ключа, имеющего возможность соединения через вход с внешним генератором, а через выход - с внешним спектрометром ЭПР. При этом микроконтроллер и ВЧ-ключ могут быть размещены на печатной плате и соединены между собой соединительными кабелями. Внешним блоком управления может быть либо персональный компьютер,

либо программатор, соединенный с персональным компьютером.

Под внешними элементами понимают устройства, которые не входят в заявляемыймодуль формирования высокочастотных импульсов для спектроскопии ДЭЯР.

Настоящее техническое решение иллюстрируется фигурами 1-3.

Фиг.1. Блок-схема заявляемого устройства.

Фиг.2. Сравнение спектров образца, полученных в X-диапазоне частот с использованием заявляемого модуля формирования ВЧ-импульсов для ДЭЯР и с использованием коммерческой системы DICE - представлена зависимость интенсивности СВЧ-импульсов от частоты ВЧ-импульса.

Фиг.3. Сравнение спектров образца, полученных в Q-диапазоне частот с использованием заявляемого модуля формирования ВЧ-импульсов для ДЭЯР и с использованием коммерческой системы DICE-I, по литературным данным.

Блок-схема заявляемой полезной модели - модуля формирования ВЧ-импульсов для ДЭЯР представлена на фиг. 1.

Через входы и выходы, обозначенные как X1-X5, заявляемое устройство имеет возможность подключения к внешним устройствам (генератору, спектрометру и блоку управления).

Центральным звеном заявляемого устройства - модуля формирования высокочастотных импульсов для спектроскопии ДЭЯР является микроконтроллер 1. По сути, микроконтроллер 1 - это однокристальный компьютер, способный выполнять относительно простые задачи. Микроконтроллер 1 сочетает функции процессора и периферийных устройств. В качестве микроконтроллера 1 могут использоваться микроконтроллеры семейства AVR (например, Arduino Uno), ARM (STM32, ARM Cortex, Analog Devices ARM7). Выбор типа микроконтроллера 1 осуществляют в зависимости от скорости работы самого микроконтроллера и от типа генератора, т.е. подбирают такое количество выходов в микроконтроллере, которые необходимо задействовать. Если для управления внешним генератором нужно задействовать много выходов, например, 30, то используют соответствующий микроконтроллер с большим количеством выходов. Микроконтроллер 1, имеющий возможность соединения через вход X1 с внешним блоком управления, через вход X2 к внешнему спектрометру ЭПР, а через выход X3, не менее одного, с внешним генератором.

Также выход микроконтроллера 1 соединен с входом ВЧ-ключа 2. ВЧ-ключ 2 имеет не менее двух входов и один выход. ВЧ-ключ 2 представляет собой элемент, позволяющий в определенные моменты времени, заданные микроконтроллером 1 и специально созданной программой для управления генератором, пропускать через себя входной сигнал. В качестве ВЧ-ключа 2 можно использовать квадратурные модуляторы (I/Qmixer), твердотельные реле и другие.

Внешним блоком управления могут быть персональный компьютер или программатор, соединенный с персональным компьютером. К заявляемому устройству можно подключить программатор, соединенный с ПК, который подсоединяют к микроконтроллеру 1 через вход X1, если микроконтроллер 1 не оснащен возможностью получать программы непосредственно через ПК. Программатор представляет собой аппаратно-программное устройство, предназначенное для записи/считывания информации во внутреннюю память микроконтроллера 1, и подключаемое к компьютеру или аналогичному устройству по интерфейсу USB. В качестве программаторов используют STM32, ST-LINK/V2, ST-LINK/V2-ISOL фирмы ST Microelectronics и аналогичные, поддерживающие работу с используемым микроконтроллером.

Входы и выходы, обозначенные X1-X5, могут быть выполнены, например, через соответствующие разъемы. По разъему X3 передаются управляющие сигналы, поэтому определяется типом используемого генератора. Разъемы могут быть как распространённого типа, например, USB, UART, GPIB и другие, так и специализированного типа. Разъемы X2, X4, X5 могут быть любые высокочастотные, такие как BNC, ARC, QMA, SMA, MMCX, MCX и другие.

Питание модуля формирования ВЧ-импульсов для ДЭЯР может получать посредством подключения либо к программатору/ПК через разъем X1, либо от внешнего генератора через разъем X3.

Элементы модуля формирования ВЧ-импульсов для ДЭЯР могут быть расположены на печатной плате. Печатная плата представляет собой диэлектрический инертный материал с повышенными диэлектрическими свойствами для эффективной электроизоляции от элементов, например, текстолита, слюды, полистирола, тефлона, и т.д.

К модулю формирования ВЧ-импульсов для ДЭЯР могут быть подключены дополнительные вспомогательные элементы, такие как преобразователь, система инверторов НЕ, резисторы, конденсаторы (используемые для фильтрации шумов, ограничения токов, выравнивания напряжений), светодиоды (для индикации наличия питания) и др.

Для реализации ДЭЯР заявляемое устройство подключают к программатору, соединенному с компьютером, посредством входа X1, к внешнему спектрометру ЭПР посредством входа X2 и выхода X5, и к внешнему генератору посредством выхода X3 и входа X4.

Работа полезной модели продемонстрирована на примере конкретного выполнения.

Для реализации технического решения были использованы следующие средства:

Микроконтроллер STM32F103C8T6, разрядность 32-бит, тип процессора Cortex-M3, частота процессора 72МГц, объем памяти программ 64КБ Flash, интерфейсы подключения can, i2c, irda, lin, spi, uart, usb. (STMicroelectronics, Малайзия).

ВЧ-ключ - HMC544AETR SPDT коммутатор в корпусе SOT26 (Analog Devices, США).

Разъем X1 - разъем USB для подключения к ПК.

Разъем X3 - IDC KLS KLS1-202C-50-S-B (BH1.27-50), вилка прямая 50 pin. (KLS electronic co ltd, Тайвань).

Разъемы X2 и X4, - разъем SMA розетка (Амитрон Электроникс, Россия).

Разъем X5 - высокочастотное гнездо BNC с креплением, с фланцем (New Centress, Тайвань).

Все разъемы припаяны к печатной плате.

Все элементы заявляемой полезной модели в конкретной ее реализации размещены на печатной плате.

Печатная плата на основе стеклотекстолита типа FR4 (диэлектрик из нескольких слоев стеклоткани со степенью горючести равную нулю, пропитанная эпоксидной смолой) размером 12×12×2мм^3 (ABretail, Китай).

Система инверторов НЕ - микросхемы 74HC04D в количестве 3 штук с 6 выходами функции НЕ в корпусе SO-14. (Nexperia B.V. Китай).

В качестве понижающего преобразователя с 5В до 3.3В используют линейный регулятор напряжения TPS76333DBVR (Texas Instruments, Китай).

Спектрометр ЭПР - ЭПР-спектрометр Elexsys E580 FT (Брукер, Германия). Спектрометр оснащен СВЧ-резонаторами EN4118MD4 для частотного диапазона 9.1-9.9 ГГц и EN5107D2 для частотного диапазона 33.6-34.8 ГГц. У каждого резонатора

своя катушка индуктивности. Стандартный формирователь импульсов PatternJet II. В качестве источника СВЧ выступают диоды Гана мощностью 150 мВт и с рабочим диапазоном генерации частоты 9.1-9.9 ГГц, для усиления СВЧ-сигнала используют СВЧ-усилитель до 1 кВт. Для перехода в более высокий частотный диапазон используют схему с умножением частоты. Для диапазона 33.6-34.8 ГГц используют 3 Вт СВЧ-усилитель мощности. В качестве ВЧ-усилителя мощности используют коммерческий усилитель мощности фирмы Брукер, работающий в частотном диапазоне 10-200 МГц и имеющий мощность 150 Вт. Управление спектрометром осуществляют на операционной системе Линукс в среде XEPR.

Генератор - цифровой программируемый генератор гармонического сигнала PTS-160, работающий в диапазоне 0.1-160 МГц, с возможностью варьирования частоты (Programmed Test Sources, США).

Программатор - ST-Link V2 для STM32 и STM8 (Electronics, Китай).

Программа для ЭВМ «Разворачивание частоты ВЧ-импульсов при неизменной длительности», свидетельство №2023661533 опубл. 01.06.2023.

Питание модуля формирования ВЧ-импульсов для ДЭЯР (напряжение 5В) осуществляют посредством подключения разъема X3 к внешнему генератору посредством специализированной 50-контактной вилки KLS KLS1-202C-50-S-B через разъем X3.

Используемый в примере микроконтроллер 1 (STM32F103C8T6) построен по принципу положительной логики, а внешний генератор (PTS-160) - по принципу отрицательной логики, поэтому для согласования двух устройств устанавливают систему инверторов НЕ, роль которой изменить пришедшее на них логические состояния на противоположные. Инвертор НЕ - логический элемент - служит для инвертирования состояния с высоким уровнем напряжения в состояние с низким уровнем. Система инверторов НЕ представляет собой микросхему, не менее одной, и выполняет логическую операцию НЕ (INV), применяется для инвертирования напряжений для управления частотой генератора, то есть для изменения уровня сигнала (например, на вход поступает логическая «1», а на выходе получаем логический «0»). Количество микросхем имеет прямую зависимость от частоты генератора - от того, насколько точно необходимо устанавливать частоту генератора (например, до единиц мегагерц или до единиц герц). Если система инверторов НЕ содержит более одной микросхемы, то микросхемы соединены между собой параллельно. Их выходы, не менее одного, соединяются с входом, не менее одного, внешнего генератора через выходы X3, не менее одного.

Разъем для управления генератором содержит 50 контактов, из которых 36 контактов могут быть использованы для установки частоты генератора, 6 контактов разрешающие установку частоты генератора, 2 - передают питание на плату, а остальные контакты не используют. Для соединения генератора PTS-160 с системой инверторов НЕ можно использовать максимальное количество контактов - 42 (36 для установки частоты + 6 для разрешения этой операции) из 50, которые содержит вилка. Количество используемых выходов генератора PTS 160 с одной стороны определяет точность установки частоты, а с другой стороны - дискретность установки частоты, например, с точностью до МГц или долей Гц. Исходя из этого, выбирают количество микросхем в системе инверторов НЕ от 1 до 7. Каждая микросхема содержит 6 инверторов НЕ. При задействовании определенного диапазона частот, например, как в наших случаях от 10 МГц до 20 МГц (или от 10 МГц до 60 МГц) с шагом 0.1 МГц, используют 3 микросхемы с 6 инверторами НЕ.

Поскольку для питания STM32F103C8T6, используемого в качестве микроконтроллера 1, требуется напряжение 3.3 В, то между микроконтроллером 1 и инвертором НЕ устанавливают преобразователь типа TPS76333DBVR.

Перед началом работы проводят следующие манипуляции:

1. аппаратная часть

1.1 подключают все разъемы: X3 соединяют через 50-контактный шлейф (вилку) с генератором; в X4 - выход с генератора; в X5 - кабель усилителя ВЧ-мощности спектрометра ЭПР; в X2 - кабель со спектрометра ЭПР; в X1 - 4-х контактный кабель с программатора ST-link/v2.

1.2 включают все используемые приборы в сеть 220В. Сам модуль формирования ВЧ-импульсов для ДЭЯР питается от генератора. После включения в сеть 220В генератора с него на один из контактов вилки (разъем X3) поступает питание +5В на плату для питания радиоэлементов, при этом для питания микроконтроллера STM32F103C8T6 используют понижающий преобразователь TPS76333DBVR с 5 В до 3.3 В, поскольку для работы выбранного микроконтроллера требуется напряжение 3.3 В. Максимальное напряжение на плате не более 5В, при токе потребления не более 500 мА.

2. программная часть

2.1 В программном обеспечении спектрометра ЭПР (среда программирования XEPR) в ПК оператор устанавливает все необходимые параметры. Например, для последовательности Мимса необходимо сформировать 3 СВЧ-импульса и 1 ВЧ-импульс, поэтому оператор задает:

момент появления первого прямоугольного импульса для формирования СВЧ-импульса - будем считать за нуль,

длительность первого прямоугольного импульса для формирования СВЧ-импульса - 16 нс,

время между первым и вторым прямоугольными импульсами - 200 нс,

длительность второго прямоугольного импульса для формирования СВЧ-импульса - 16 нс,

время между вторым и третьим прямоугольными импульсами - 4 нс,

длительность третьего прямоугольного импульса для формирования ВЧ-импульса - 100 нс,

время между третьим и четвертым прямоугольными импульсами - 12 мкс,

длительность четвертого прямоугольного импульса для формирования СВЧ-импульса - 16 нс.

Прямоугольные импульсы для формирования СВЧ- и ВЧ-импульсов направляют по своим каналам в соответствии с физическими выходами импульсного программатора спектрометра ЭПР.

Для режима накопления задают период генерации импульсной последовательности (1 мс) - это время, за которое проходит одна импульсная последовательность, прежде чем она же повторится.

Количество накоплений -100, в зависимости от качества сигнала (от 1 до 10 млн.),

Количество точек записи - 101 определяют по общей формуле $N = 1 + (\frac{f-f0}{d})$, где N - число точек, f - конечная частота, f_0 - начальная частота, d - шаг перестройки.

2.2 Через ПК в программатор загружают программу, написанную в системе Keil, которая изменяет частоту ВЧ-импульсов при неизменной длительности, затем программу загружают в микроконтроллер 1 (прошивают).

В программном обеспечении микроконтроллера 1 оператор устанавливает все необходимые параметры: формируемые частоты в диапазоне 10-20 МГц, шаг изменения частоты 0.1 МГц, длительность ВЧ-импульса 7 мкс, количество накоплений 100, количество точек записи спектра 101. Последние две параметра согласуют с соответствующими параметрами XEPR.

2.3 Если параметры эксперимента не меняются, программатор отключают. При этом микроконтроллер 1 находится в режиме ожидания запускающего сигнала со спектрометра ЭПР.

3. Подготавливают и помещают исследуемый образец (уголь) в микроволновый резонатор спектрометра ЭПР.

Стандартный формирователь импульсов спектрометра ЭПР создает прямоугольные импульсы, из которых формируются СВЧ-импульсы и попадают на образец. СВЧ-импульсы создают определенную неравновесную заселенность электронных подуровней. ВЧ-импульсы создают неравновесную заселенность на ядерных подуровнях, но так как в системе существует взаимодействие магнитных моментов электронов с магнитными моментами ядер, то это приводит к дополнительным изменениям в заселенности электронных подуровней. Поэтому к моменту детектирования СВЧ-отклика будем иметь другую заселенность электронных подуровней в отличие от той, которая была создана первыми СВЧ-импульсами.

Третий импульс формирователя импульсов спектрометра ЭПР длительностью 100 нс подается через разъем X2 на микроконтроллер 1, который находится в режиме ожидания этого импульса, назовем его запускающим импульсом (синхроимпульсом). После прихода синхроимпульса микроконтроллер 1 запускает предварительно записанную программу, которая формирует кодовую последовательность для генератора и прямоугольный импульс длительностью 7 мкс для формирования ВЧ-импульса.

Микроконтроллер 1 направляет на выход X3 через систему инверторов НЕ кодовую последовательность для установки частоты генератора 10 МГц. На входе генератора система инверторов НЕ выполняет операцию отрицания, и кодовая последовательность поступает на управляющий вход генератора с инвертированным значением. В генераторе происходит установка заданной частоты 10 МГц. Сформированный генератором гармонический сигнал частотой 10 МГц поступает на ВЧ-ключ 2. Одновременно на ВЧ-ключ 2 с микроконтроллера 1 приходит прямоугольный импульс длительностью 7 мкс. В ВЧ-ключе 2 сигнал, поступивший от генератора, «складывается» с сигналом с микроконтроллера 1, формируя ВЧ-импульс на выходе X5. ВЧ-импульс амплитудой 3В поступает на усилитель внешнего спектрометра ЭПР, где усиливается до амплитуды порядка 500 В. Усиленный примерно в 167 раз ВЧ-импульс подается на катушку внешнего спектрометра ЭПР, которая находится в микроволновом резонаторе в месте нахождения образца и формирует импульсное магнитное поле. Выход катушки нагружен на 50 Ом.

В связи с тем, что чувствительность ядерно-магнитного резонанса на определенных ядрах часто бывает достаточно низкой, необходимо накапливать сигнал на заданной частоте (10 МГц) в ЭПР-спектрометре. Программа микроконтроллера 1 обеспечивает возможность удержания частоты 10 МГц в процессе накопления сигнала в спектрометре ЭПР, и факт накопления отображается в программе XEPR. Это реализуется тем, что частота генератора не меняется в течение цикла накопления. После того как СВЧ-детектор фиксирует сигнал, накопленный согласно заданному значению накопления на одной частоте 100 раз (то есть 100 приходов синхроимпульса), запускается новый

цикл накопления. Сформированное импульсное магнитное поле воздействует на магнитные ядра в исследуемой системе, таким образом, образец (уголь), помещенный в катушку, начинает испытывать на себе воздействие ВЧ-импульса. Также воздействие на образец оказывает и СВЧ-импульс, воздействуя на электроны в исследуемой системе. Таким образом, образец (уголь), помещенный в катушку, испытывает на себе одновременно воздействие ВЧ- и СВЧ-импульсов. Это воздействие детектируется в виде накопленной первой точки спектра ДЭЯР в зависимости интенсивности СВЧ-импульсов от частоты ВЧ-импульса при неизменной длительности.

После поступления 100 синхроимпульсов программа в микроконтроллере 1 меняет частоту с заданным шагом 0.1 МГц - на 10.1 МГц, и происходит все вышеописанное на этой частоте без изменения длительности импульса, поступающего на ВЧ-ключ 2 с микроконтроллера 1. Циклы повторяют, изменяя частоту с шагом 0.1 МГц до достижения величины частоты 16 МГц, каждый раз получая фиксированный СВЧ-детектором сигнал, отображаемый точкой спектра. При изменении частоты с 10 МГц до 20 МГц с шагом 0.1 МГц необходима 101 точка. В результате всего вышеописанного получают спектр зависимости амплитуды СВЧ-сигнала от частоты ВЧ-импульса, то есть, другими словами, спектр ДЭЯР. На фиг. 2 (красный) приведен спектр зависимости интенсивности СВЧ-импульсов от частоты ВЧ-импульса при неизменной длительности, полученный в X-диапазоне частот при помощи заявляемого модуля формирования ВЧ-импульсов для ДЭЯР.

Для оценки работы заявляемой полезной модели проводят сравнение спектров ДЭЯР, полученных на спектрометре ЭПР с оснащенной системой реализации ДЭЯР и на спектрометре ЭПР без системы реализации ДЭЯР с применением заявляемого устройства.

Функциональность заявляемого устройства проверена на:

1. ЭПР-спектрометре Elexsys E580 FT (Брукер, Германия), с рабочей частотой 34 ГГц, не оснащенный системой реализации ДЭЯР, но с применением заявляемого устройства - модуля формирования высокочастотных импульсов для спектроскопии ДЭЯР.

2. ЭПР-спектрометре Elexsys E680 FT (Брукер, Германия) (в качестве эталона), с рабочей частотой 9.8 ГГц, оснащенного коммерческой системой реализации ДЭЯР фирмы Брукер (DICE I).

Исследуемый образец (уголь) в кварцевой ампуле диаметром 3мм (для 9.8 ГГц) и 1.6 мм (для 34 ГГц) помещают в микроволновый резонатор спектрометра ЭПР, на котором также намотана катушка индуктивности. В качестве внешнего генератора гармонического сигнала используют PTS-160, внешний усилитель ВЧ-мощности (полоса пропускания 0.1-200 МГц, 150 Вт) фирмы Брукер. Спектры ДЭЯР с регистрацией в X-диапазоне частот (9.8 ГГц) записаны по протоколу (алгоритму), предложенному Мимсом [Mims W.B., Proc. R. / Pulsed Endor Experiments // Soc. A Math. Phys. Eng. Sci, 1965, 283, P. 452]. В этом алгоритме три СВЧ-импульса создают сигнал электронного спинового эха. Между 2-м и 3-м СВЧ-импульсами подают ВЧ-импульс. Эхо-сигнал записывают как функцию частоты ВЧ-импульса. Длительность радиочастотного импульса составляет 7 мкс. Частота ВЧ-импульса увеличивалась с шагом 0.1 МГц. Для сравнения полученных результатов используют независимые измерения на спектрометре Elexsys E680 в X диапазоне частот.

На фиг. 2 представлены сравнения спектров ДЭЯР, при этом красный спектр получен с использованием заявляемого модуля формирования ВЧ-импульсов для ДЭЯР, черный спектр получен с использованием коммерческой системы DICE. Как видно на фиг. 2, в

обоих случаях наблюдают сигнал на частоте 14.6 МГц, что соответствует слабосвязанным протонам вблизи электрона в магнитном поле 342.4 мТл.

Спектры ДЭЯР, полученные как с помощью коммерческого блока DICE, так и с помощью самодельного заявляемого устройства, показывают сопоставимое качество и хорошо согласуются. Эти эксперименты показывают, что заявляемое устройство хорошо подходит для поставленных задач и может быть использовано для экспериментов ДЭЯР при отсутствии блока DICE. Одним из преимуществ примененного заявляемого устройства является то, что для получения спектров ДЭЯР не нужно изменять конструкцию спектрометра ЭПР, а требуется лишь внешнее подключение к спектрометру ЭПР.

На фиг. 3 представлены сравнения спектров ДЭЯР образца, снятого на спектрометре Elexsys E580 FT (Брукер, Германия) с частотой 34 ГГц, который не оснащен блоком для ДЭЯР, но полученного с использованием заявляемого модуля формирования ВЧ-импульсов для ДЭЯР, со спектром ДЭЯР, полученным с использованием коммерческой системы DICE, представленным в руководстве пользователя Брукер [Weber R.T. *ELEXSYS E580 ESQFT Upgrade User's Manual* (Bruker Bio Spin Corporation Billerica, MAUSA, 2006. (см. рис. 4-5 на стр. 4-8)]. Можно отметить, что спектр на фиг. 3 с использованием заявляемого устройства и спектр, представленный из руководства пользователя Брукер, имеют схожие характеристики по проявляемому минимуму в спектре ДЭЯР на частоте 50.9 МГц. Данный минимум соответствует слабосвязанным протонам в магнитном поле 1195.36 мТл, что согласуется и для ДЭЯР спектров в диапазоне 9.8 ГГц, где наблюдаются сигналы от слабосвязанных протонов. На основании представленных спектров можно сделать вывод, что спектры, полученные с применением заявляемой полезной модели, визуально не отличаются от спектров, полученных на приборе, оснащенный блоком для снятия ДЭЯР спектров.

Таким образом, можно заключить, что заявляемая полезная модель, созданная для формирования ВЧ-импульсов определенной частоты в определенный момент времени, позволяет получать результаты на уровне современных ДЭЯР-установок, является мобильной и может быть применена для любого импульсного спектрометра ЭПР, не оснащённого коммерческим блоком.

В рамках разработанного функционала созданный модуль формирования ВЧ-импульсов для ДЭЯР является компактным и недорогим, а по производительности сравнимым с коммерческим устройством.

Наличие микроконтроллера с открытым кодом позволяет дописывать нужные программы (протоколы) для проведения других экспериментов (например, подача последовательно несколько ВЧ-импульсов с одинаковой частотой, но разной длительности). Или, например, можно с легкостью реализовать алгоритм, когда генерируемая частота будет меняться не линейно, а по квадратичному закону, или же случайным образом, чтобы не работать в режиме насыщения ядерных магнитных моментов.

Таким образом, заявляемый модуль формирования высокочастотных импульсов для спектроскопии ДЭЯР представляет собой связанные между собой радиоэлементы, которые можно применять на разных типах импульсных спектрометров ЭПР и получать результаты на уровне современных установок. Заявленным модулем формирования ВЧ-импульсов для ДЭЯР можно целиком дооснастить спектрометр ЭПР и внедрить его в корпус (совместно с генератором и ВЧ-усилителем) или же оставить в качестве внешнего модуля формирования ВЧ-импульсов для ДЭЯР сохранения мобильности.

Заявляемая полезная модель позволяет расширить возможности спектрометра ЭПР

для реализации ДЭЯР-экспериментов недорогим и универсальным устройством, применяемым для создания ВЧ-импульсов, тем самым расширить арсенал средств указанного назначения, и таким образом оптимизировать экономическую составляющую за счет импортозамещения.

Исследование проведено за счет гранта «Молекулярная и спиновая динамика в диметаллофуллеренах одноэлектронной связью между металлами», поддержанного Российским научным фондом на условиях Соглашения № 22-03-04424 от 15.11.2021.

(57) Формула полезной модели

1. Универсальный модуль формирования высокочастотных импульсов для спектроскопии двойного электронно-ядерного резонанса, выполненный с возможностью внешнего подключения к любому спектрометру электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) и состоящий из микроконтроллера и ВЧ-ключа, расположенных на печатной плате, при этом микроконтроллер выполнен с возможностью соединения через входы с внешним блоком управления, внешним генератором и спектрометром ЭПР, а ВЧ-ключ выполнен с возможностью соединения через вход с внешним генератором и выполнен с возможностью соединения через выход со спектрометром ЭПР.

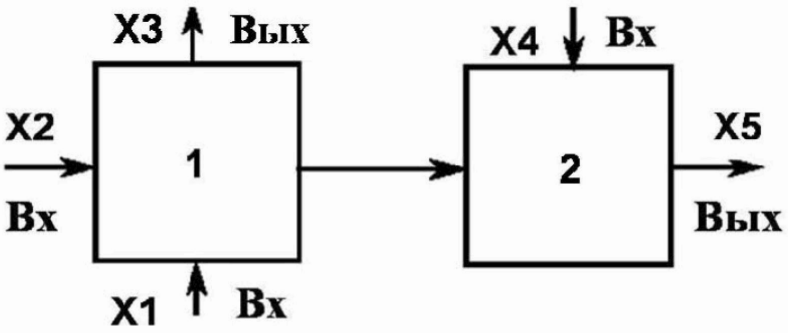
2. Модуль по п.1, отличающийся тем, что модуль оснащен системой инверторов НЕ – логическим элементом для инвертирования состояния с высоким уровнем напряжения в состояние с низким уровнем в случае использования генератора с управлением согласно отрицательной логике.

3. Модуль по п.2, отличающийся тем, что система инверторов НЕ представляет собой микросхему, не менее одной, и выполнена с возможностью соединения через вход, не менее одного, с микроконтроллером, а через выход, не менее одного, с внешним генератором.

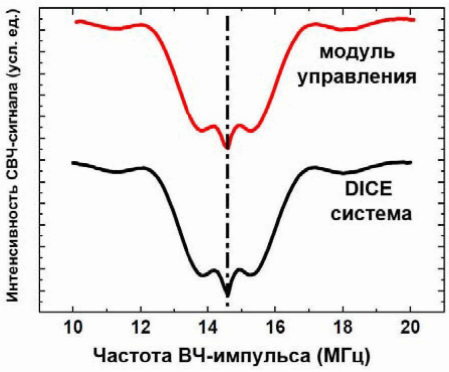
4. Модуль по п.3, отличающийся тем, что количество микросхем в системе инверторов НЕ зависит от точности установки частоты генератора.

5. Модуль по п.3, отличающийся тем, что в случае, когда система инверторов НЕ представляет собой более одной микросхемы, то микросхемы соединены между собой параллельно.

1

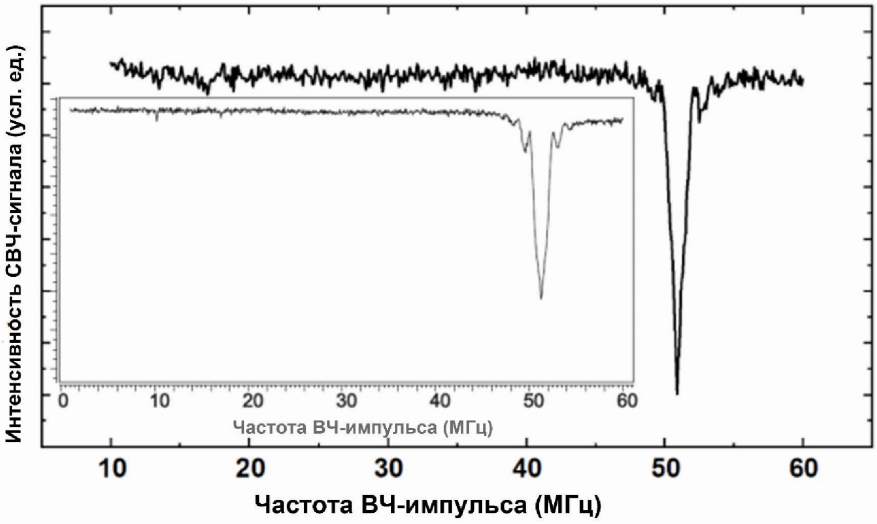

X3
Вых
X4
Вх
X2
Вх
1
2
X5
Вых
X1
Вх

Фиг. 1


Интенсивность СВЧ-сигнала (усл. ед.)
модуль управления
DICE система
10
12
14
16
18
20
Частота ВЧ-импульса (МГц)

Фиг. 2

2


Интенсивность СВЧ-сигнала (усл. ед.)
0
10
20
30
40
50
60
Частота ВЧ-импульса (МГц)
10
20
30
40
50
60
Частота ВЧ-импульса (МГц)

Фиг. 3