



Государственный комитет
СССР
по делам изобретений
и открытий

О П И С А Н И Е ИЗОБРЕТЕНИЯ

К АВТОРСКОМУ СВИДЕТЕЛЬСТВУ

(11) 974233

(61) Дополнительное к авт. свид-ву -

(22) Заявлено 05.05.80 (21) 2919280/18-25

с присоединением заявки № -

(23) Приоритет -

Опубликовано 15.11.82. Бюллетень № 42

Дата опубликования описания 17.11.82

(51) М. Кл.³

G 01 N 24/10

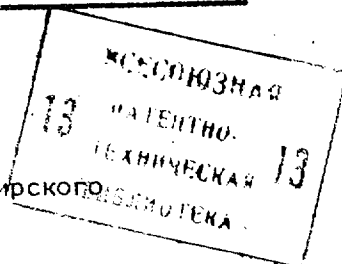
(53) УДК 538.113
(088.8)

(72) Автор
изобретения

В. Е. Хмелинский

Институт химической кинетики и горения Сибирского
отделения АН СССР

(71) Заявитель



(54) ИМПУЛЬСНЫЙ СПЕКТРОМЕТР ЭЛЕКТРОННОГО ПАРАМАГНИТНОГО РЕЗОНАНСА (ЕГО ВАРИАНТЫ)

Изобретение относится к электрон-
ной парамагнитной спектроскопии и мо-
жет быть использовано при изучении
спектрального состава и времени жизни
короткоживущих радикалов, возникаю-
щих при импульсном радиолизе, фотоли-
зе и других импульсных способах гене-
рации радикалов, а также для определе-
ния кинетики быстрых химических реак-
ций, протекающих с участием парамаг-
нитных частиц.

Известен импульсный спектрометр
электронного парамагнитного резонан-
са, в котором на образец воздействуют
сверхвысокочастотными импульсами для
получения резонансного сигнала (эхо
или свободной индукции) [1]. Недо-
статком такого спектрометра являет-
ся сравнительно низкая чувстви-
тельность.

Наиболее близким техническим реше-
нием к изобретению является импульс-
ный спектрометр электронного пара-
магнитного резонанса, содержащий про-

грамматор, соединенный с первыми вхо-
дами регистрирующего прибора, генера-
тора возбуждающих сверхвысокочастот-
ных импульсов и импульсного модулято-
ра, двухчастотный резонатор с ампулой
для парамагнитного образца, распо-
ложенной в магните, полосовой фильтр,
вход которого соединен с двухчастот-
ным резонатором, а выход - с приемни-
ком полезного сигнала, выход которо-
го соединен с регистрирующим устройст-
вом, выход генератора возбуждающих
сверхвысокочастотных импульсов со-
единен с двухчастотным резонатором,
выход импульсного модулятора соеди-
нен с обмоткой модуляции [2].

В этом спектрометре отсутствует
источник СВЧ-мощности на частоте при-
нимаемого полезного сигнала, и по-
скольку возбуждение и прием полезного
сигнала производится на разных час-
тотах, то приемник полезного сигнала
содержит на выходе амплитудный де-
тектор. Данное обстоятельство явля-

ется 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 счет осуществления синхронного детектирования частоты полезного сигнала.

Поставленная цель достигается тем, что спектрометр электронного парамагнитного резонанса, содержащий программатор, соединенный с первыми выходами 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, дополнительно снабжен параметрическим преобразователем частоты с контуром накачки, холостым и выходным контурами и синхронным детектором, введенным в приемник полезного сигнала, причем 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 $\gamma \Delta H$. В этом случае выходной контур параметрического преобразова-

теля 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 с 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 , причем $f_0 = f_1 + f_2$. Для получения однозначного соответствия также и между фазами этих частот необходимо соблюдение дополнительных условий, например, $f_0 = Nf$ 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.

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

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

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

На фиг. 1 и 2 приведены блок-схема 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 синхронный детектор 12, соединенный с усилителем высокой частоты 13. Второй вход детектора 12 подключен к выходному контуру преобразователя частоты 10, 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 12 соединен с усилителем высокой частоты 13 через усилитель промежуточной частоты 14 и смеситель 15, преобразующий полезный сигнал с высокой на промежуточную частоту. В таком исполнении второй вход синхронного детектора 12 подключен к холостому контуру преобразователя частоты 10, а второй вход смесителя 15 подключен к третьему выходу генератора возбуждающих СВЧ-импульсов 2.

Спектрометр работает следующим образом.

Под действием запускающих импульсов, поступающих с программатора 1, 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, т.е. $\omega_0 = 2\pi f_0 = \gamma(H_0 + \Delta H_0)$, 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 13, а оттуда на сигнальный вход синхронного детектора 12 (фиг. 1). На второй вход синхронного детектора в качестве опорного поступает напряжение с выходного контура параметрического преобразователя частоты 10 на частоте γH_0 . Продетектированный полезный сигнал с выхода синхронного детектора растягивается по времени в блоке растяжки 11 с помощью стробимпульса от программатора 1. Напряжение с выхода холостого контура преобразователя частоты в этом случае не используется.

При детектировании сигнала на промежуточной частоте импульсный спектрометр работает точно также (фиг. 2). Только после усилителя высокой частоты 13 сигнал поступает на смеситель 15, 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 14, после чего детектируется в синхронном детекторе 12, в качестве опорного на второй вход которого подано напряжение с холостого контура параметрического преобразователя частоты 10 на частоте $\gamma \Delta H_0$. После растяжки по времени в блоке 11 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 счет получения дополнительной информации, он дополнительно снабжен параметрическим преобразователем частоты с контуром накачки, холостым и выходным контурами и синхронным детектором, введенным в приемник полезного сигнала, причем 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, двух-

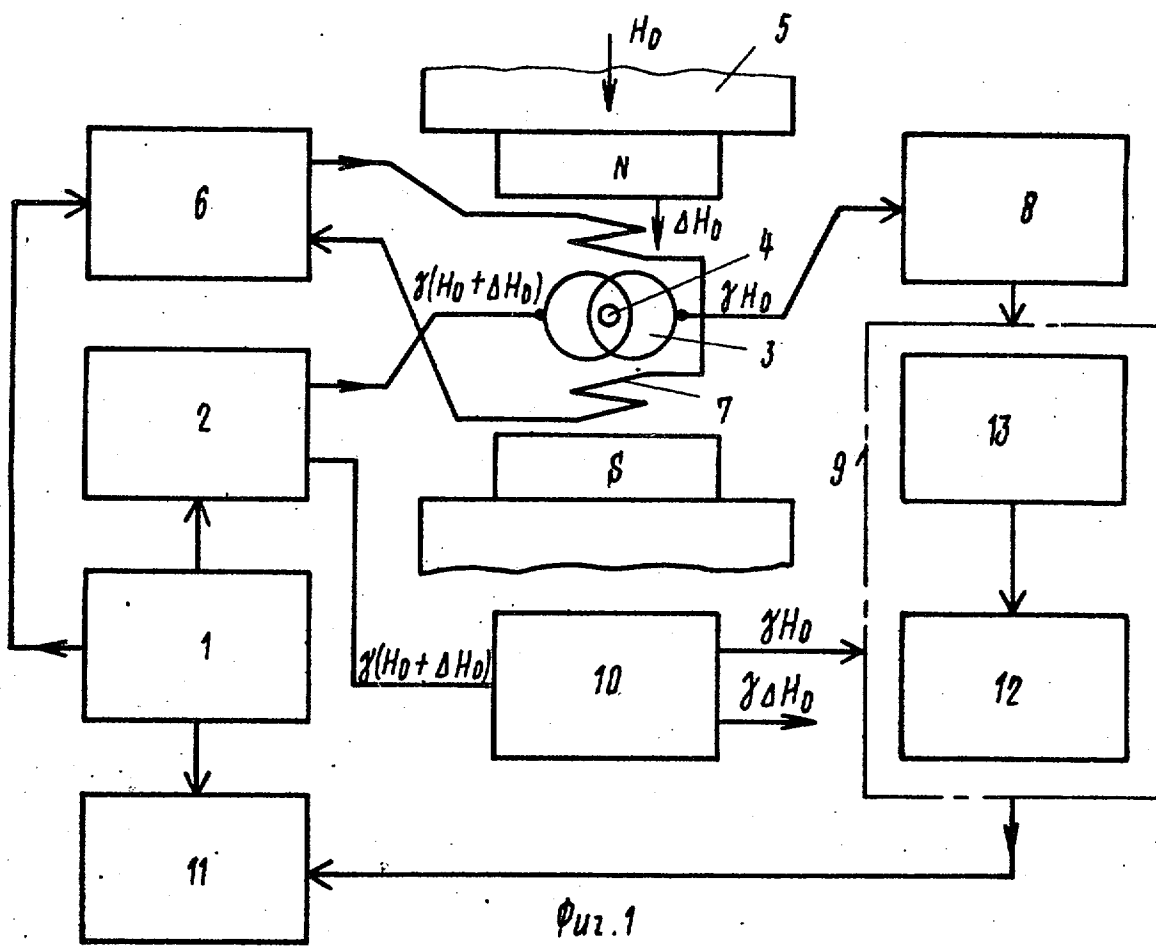
частотный резонатор с ампулой для парамагнитного образца, расположенной в магните, полосовой фильтр, вход которого соединен с двухчастотным резонатором, а выход - с приемником полезного сигнала, выход которого соединен с регистрирующим устройством, первый выход генератора возбуждающих СВЧ-импульсов соединен с двухчастотным резонатором, выход импульсного модулятора соединен с обмоткой модуляции, отличающийся тем, что, с целью повышения пороговой чувствительности и расширения функциональных возможностей за счет получения дополнительной информации, он дополнительно снабжен параметрическим преобразователем частоты с контуром накачки и холостым и выходным контурами и синхронным детектором, введенным в приемник полезного сигнала, причем 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.

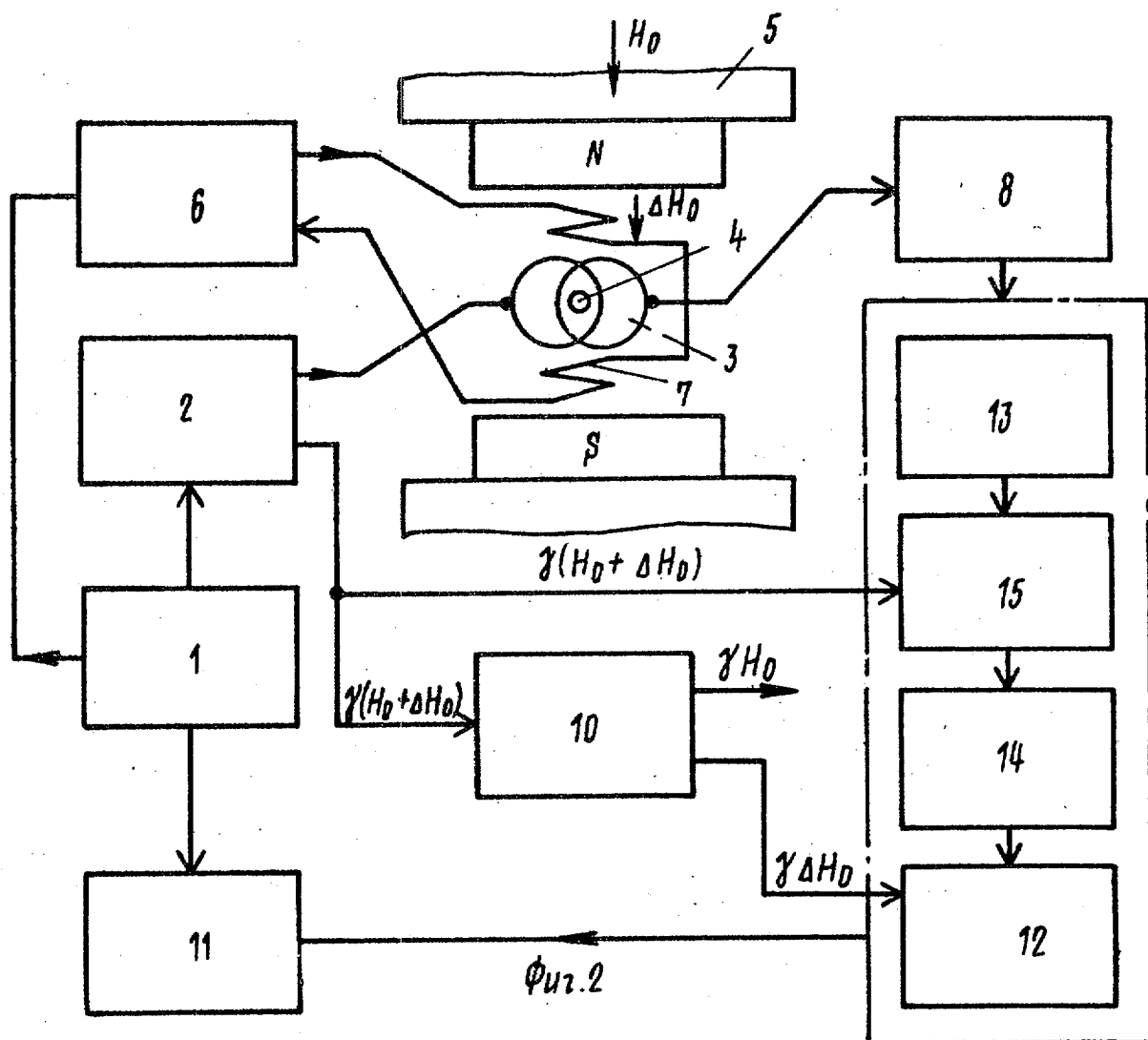
Источники информации,

принятые во внимание при экспертизе

1. Каплан и др. Импульсный ЭПР-спектрометр трехсантиметрового диапазона. - Приборы для научных исследований, Т.32, 1961, с. 13-19.

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





Составитель В. Покатилов

Редактор Г. Гербер

Техред Е. Харитончик

Корректор Н. Буряк

Заказ 8685/60

Тираж 887

Подписное

ВНИИПИ Государственного комитета СССР

по делам изобретений и открытий

113035, Москва, Ж-35, Раушская наб., д. 4/5

Филиал ППП "Патент", г. Ужгород, ул. Проектная, 4