

309.026

A MAGYAR TUDOMÁNYOS AKADÉMIA

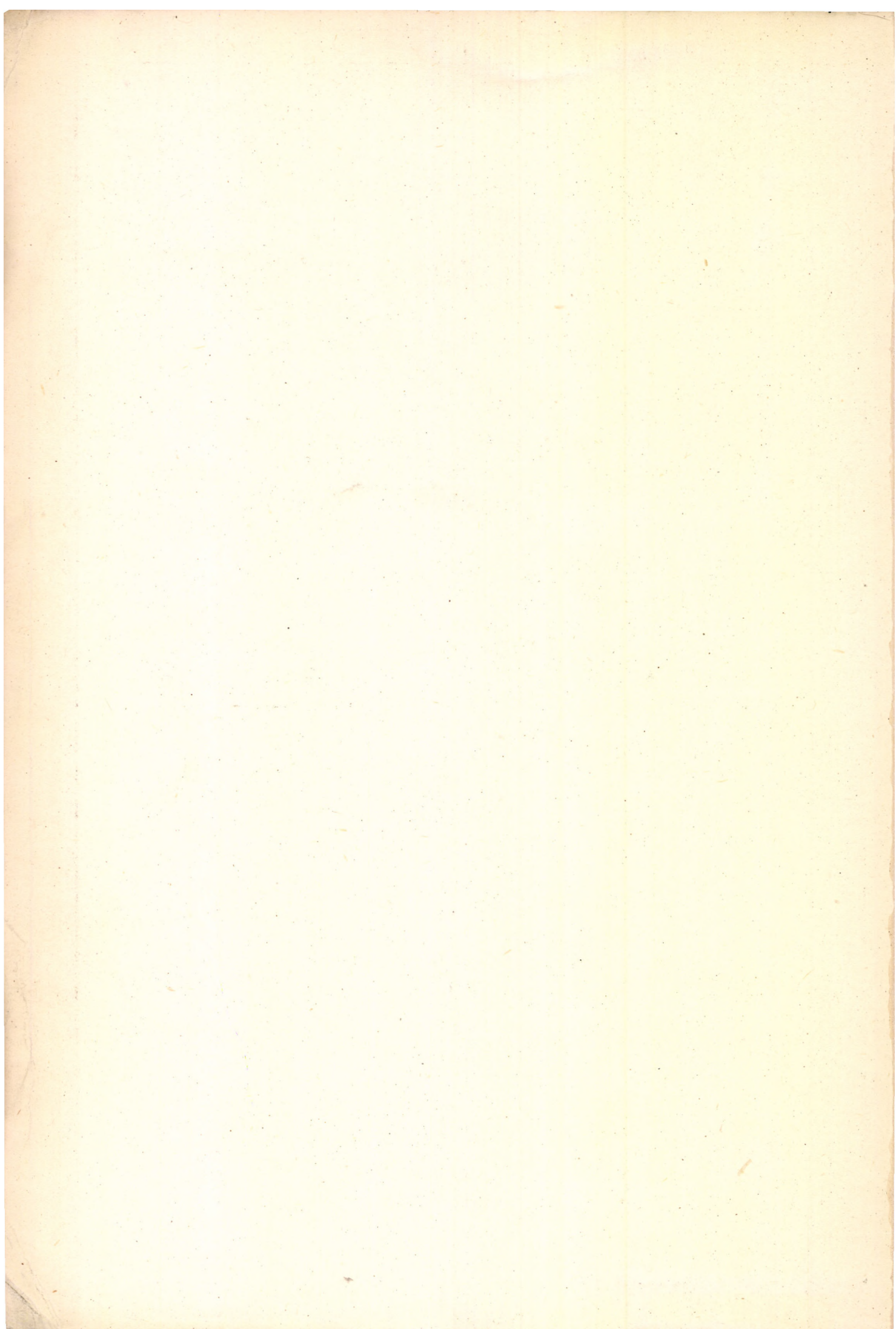
KÖZPONTI KÉMIAI KUTATÓ INTÉZETÉNEK
KÖZLEMÉNYEI

8. ÉVFOLYAM

1. SZÁM

1965

BUDAPEST



A MAGYAR TUDOMÁNYOS AKADÉMIA
KÖZPONTI KÉMIAI KUTATÓ INTÉZETÉNEK
K Ö Z L E M É N Y E I

8.évfolyam 1.szám

1965
B U D A P E S T

A kiadásért felelős: Dr. Schay Géza akadémikus, intézeti igazgató
Szerkesztő: Dr. Radics Lajos

65.240 MTA Kesz Sokszorosító Üzeme

A MAGYAR TUDOMÁNYOS AKADÉMIA
KÖZPONTI KÉMIAI KUTATÓ INTÉZETÉNEK
K Ö Z L E M É N Y E I

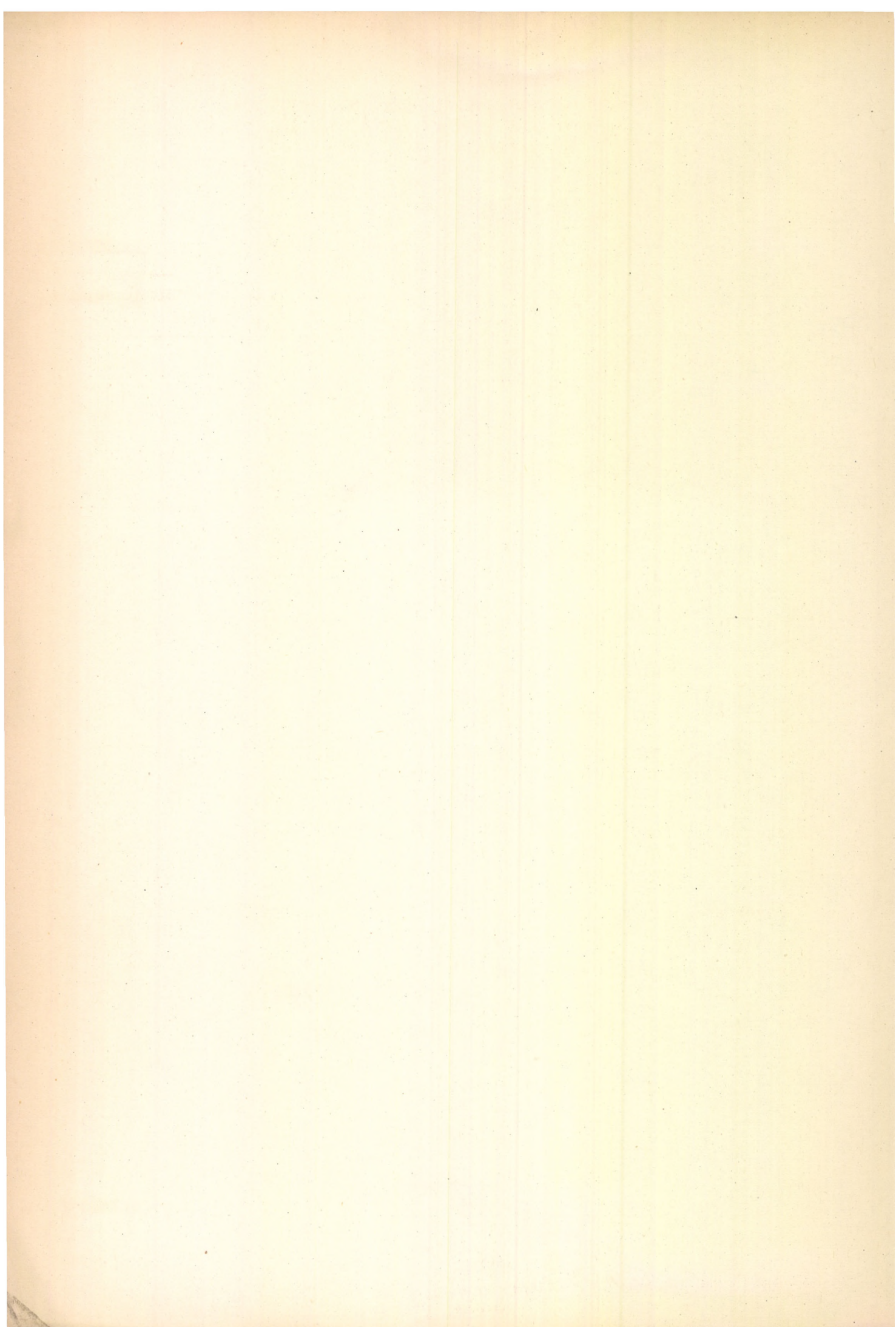
8.ÉVFOLYAM

1965

1.SZÁM

T A R T A L O M J E G Y Z É K

	Oldal
Nagy Ferenc és Horányi György: Az elektródpotenciál és szelektivitás kapcsolata kontakt katalitikus hidrogénezésnél.	9
Neszmélyi András és Radics Lajos: Nagyizolációju mágikus T készítése és bemérése a 3 cm-es mikrohullámu tartományra.	23
Neszmélyi András és Radics Lajos: TE ₁₀₂ módusu derékszögü tápvonal üregrezonátor készítése elektron spin rezonancia spektrométerhez 3,2 cm-es hullámhosszra.	39
Neszmélyi András és Radics Lajos: Nagyfrekvenciás modulációju, 3,2 cm hullámhosszon működő elektronrezonancia spektrométer.	57
Rockenbauer Antal: Meggondolások mágneses terek inhomogenitásának protonrezonanciás módszerrel történő meghatározásával kapcsolatban.	87
Payer Károly és Vasvári Gábor: Hordozható, szcintillációs, lágy béta szennyezettségmérő berendezés	113
Vasvári Gábor: Uj frekvenciaváltó anyag folyadék- és müanyagba ágyazott szcintillátorokhoz.	123



REPORTS OF THE CENTRAL RESEARCH INSTITUTE
FOR CHEMISTRY OF THE HUNGARIAN
ACADEMY OF SCIENCES

VOL. 8.

1965

NUMBER 1.

C O N T E N T S

	Page
F.Nagy and G.Horányi: Relationship between the electrode potential and selectivity in contact catalytic hydrogenation	9
A.Neszmélyi and L.Radics: Construction of a high isolation magic tee for the X-band	23
A.Neszmélyi and L.Radics: Construction of a TE ₁₀ ² transmission type cavity for uses in X-band electron resonance spectrometer	39
A.Neszmélyi and L.Radics: High frequency modulation electron resonance spectrometer for the 3,2 cm wavelength	57
A.Rockenbauer: Theoretical considerations on the determination of magnetic field inhomogeneities by proton resonance technique	87
K . Payer and G.Vasvári: Portable transistorized contamination-meter for weak beta emitters	113
G.Vasvári: A new wavelength shifter for liquid and plastic scintillators	123



СООБЩЕНИЯ ЦЕНТРАЛЬНОГО ИНСТИТУТА
ХИМИИ АКАДЕМИИ
НАУК ВЕНГРИИ

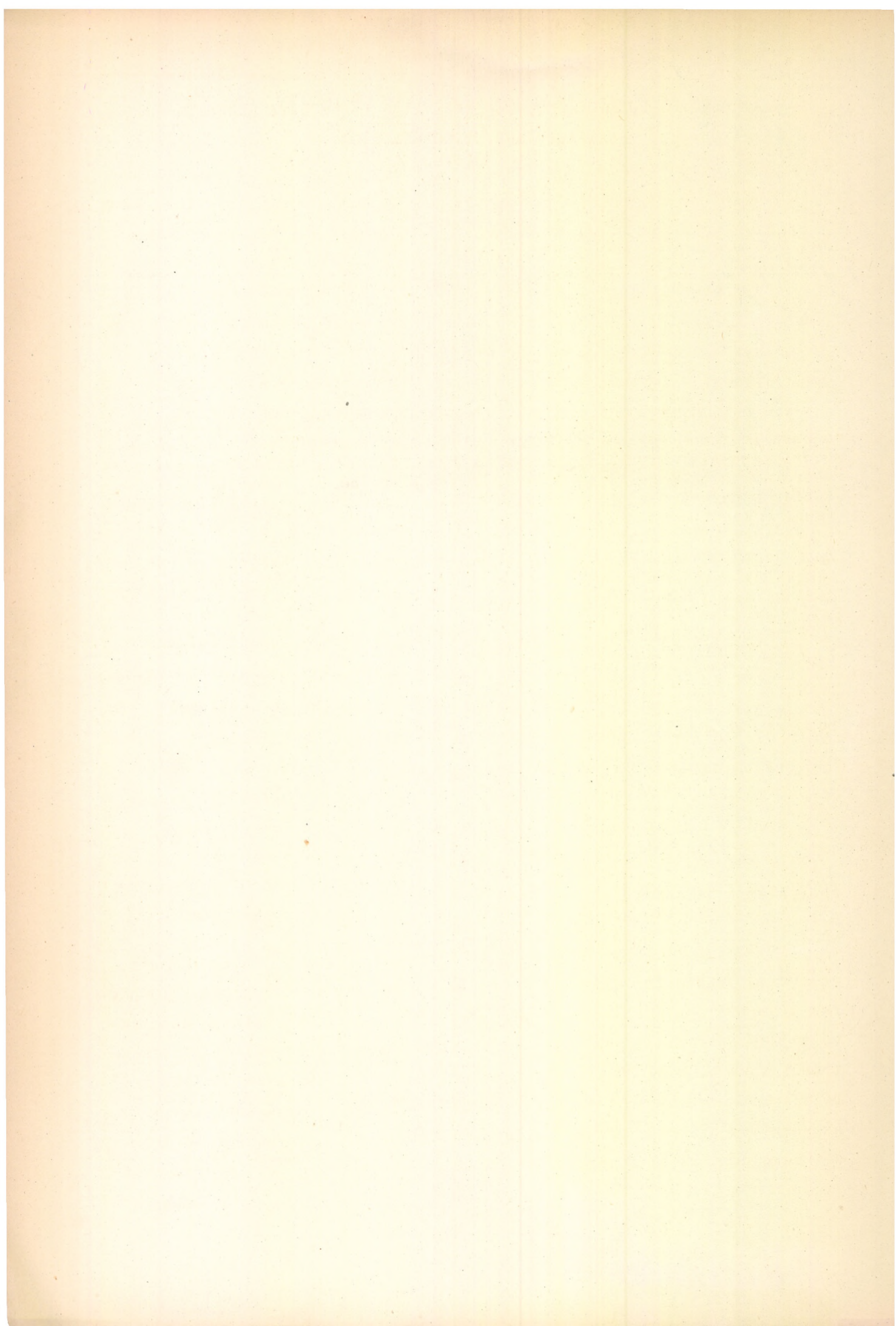
ТОМ 8

1965

НОМЕР 1

С О Д Е Р Ж А Н И Е

Ф.Надь и Г.Хорани: Связь между электродным потенциалом и селективностью при контактнокаталитическом гидрировании	9
А.Несмейи и Л.Радич: Конструкция гибридного T высокой развязки жля трехсантиметрового диапазона	23
А.Несмейи и Л.Радич: Трехсантиметровый прямоугольный резонатор проходного типа для использования в спектрометре электронного резонанса	39
А.Несмейи и Л.Радич: Спектрометр электронного парамагнитного резонанса с высокочастотной модуляцией для трехсантиметрового диапазона	57
А.Роккенбауер: Об определении неоднородности магнитного поля методом протонного резонанса	85
К.Пайер и Г.Вашвари: Портативный счетчик мягких β - и γ - излучений для измерения загрязнений	109
Г.Вашвари: Новый сместитель спектра для жидких и пластических сцинтилляторов	115



AZ ELEKTROPOTENCIÁL ÉS SZELEKTIVITÁS KAPCSOLATA KONTAKT-
KATALITIKUS HIDROGÉNEZÉSNÉL

Nagy Ferenc és Horányi György

Összefoglalás

A folyadékfázisú heterogén katalitikus hidrogénezés sebessége, a katalizátoron fellépő elektródpotenciál és a szubsztrátum minősége közötti kapcsolat vizsgálata során definiáltuk az ún. hidrogénezési normálpotenciált. Megállapítottuk, hogy a hidrogénezési normálpotenciál és a hidrogénezési reakció sebessége között logaritmikus összefüggés áll fenn. Rokon típusú reakciók esetében, ha a katalizátor aktivitása az egyes reakciókra azonos, a szelektivitást az illető folyamat hidrogénezési normálpotenciálja és a katalizátor reakció alatt mért elektródpotenciálja szabja meg. Néhány irodalomból vett kísérleti eredményt vizsgáltunk meg a hidrogénezési normálpotenciálok alapján.

A vizes fázisú heterogén katalitikus hidrogénezési folyamatok kinetikai vizsgálata során [1], [2] megállapítást nyert, hogy a fémkatalizátoron fellépő elektródpotenciál (\mathcal{E}) és a hidrogénezés sebessége (w) között logaritmikus összefüggés áll fenn:

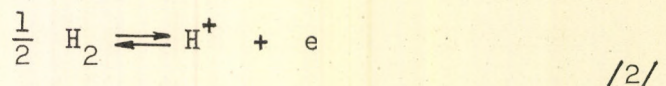
$$\lg w = A - b\mathcal{E}$$

/1/

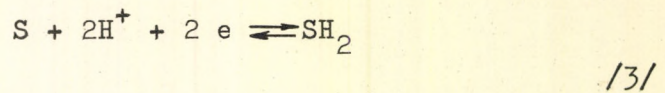
ahol A és b állandók.

Adott katalizátor esetén a különböző szubsztrátumok hidrogénezésére felírható /1/ egyenletek csupán A konstansaik értékében különböznek egymástól, míg b értéke a vizsgált szubsztrátumok esetében csak kevéssé függött ezek minőségétől. Az ezzel kapcsolatos részletes vizsgálatokról korábbi közlemények már beszámoltak. Az /1/ egyenlet további értelmezése szempontjából fontos feladattá vált annak megállapítása, hogy A nagyságában a szubsztrátumok milyen tulajdonságai tükröződnek. E feladat megoldásának első lépéseként ki kell választanunk azt, vagy azokat

a tényezőket, amelyekkel a hidrogénezési folyamatok minőségi különbözőségét kvantitatíve jellemezni tudjuk. Kézenfekvő, hogy elsősorban a hidrogénezés termodinamikai feltételeit vizsgáljuk, mert ebben a legáltalánosabb kvantitatív összefüggések tükröződnek. A különböző hidrogénezési folyamatokat szabadentalpia-változásaikkal jellemezhetjük. A szabadentalpia-változás és az elektródpotenciál között azonban egyértelmű kapcsolat áll fenn. Ugyanis az $S + H_2 \rightleftharpoons SH_2$ hidrogénezési reakció egy olyan galvánelemmel is megvalósítható, amelynek egyik elektródján a



a másik elektródján pedig a



folyamat megy végbe.

A folyamat normál szabadentalpiaváltozása és a galvánelemek elektromotoros ereje között az ismert

$$\Delta G^0 = -z F E^0 \quad /4/$$

összefüggés áll fenn.

Az így számított E^0 értékeket a továbbiakban hidrogénezési normálpotenciálnak nevezzük. A különböző szubsztrátumok hidrogénezési normálpotenciáljait az 1. táblázatban tüntettük fel. A táblázatból láthatjuk, hogy egy homológ soron belül a szénlánc növekedésével E^0 értéke állandósul /megfelelően annak, hogy ΔG^0 értéke CH_2 csoportonként kb. 2,05 kcal/móllal változik, akár telített, akár telítetlen vegyületről van szó/, viszont a homológ sorok, pl. az acetilén és etilén sor E^0 értékei között jelentős különbség van.

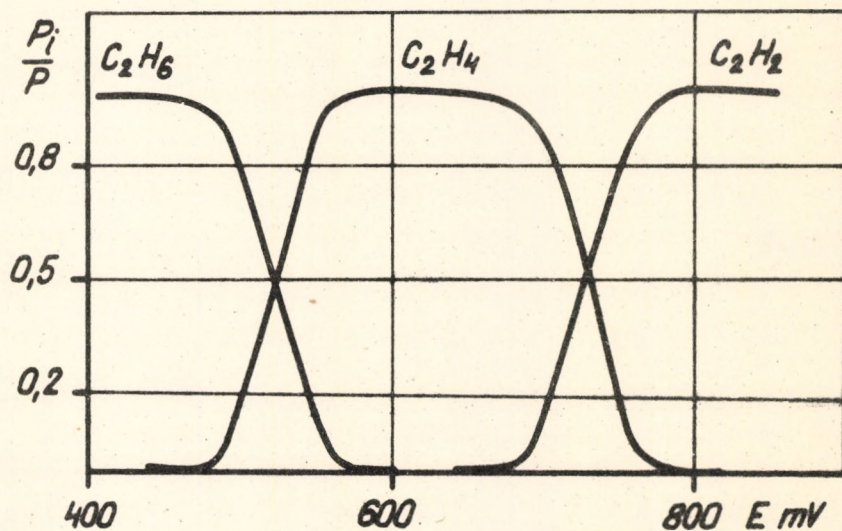
Az E^0 értékek segítségével tájékozódhatunk arról, hogy milyen potenciálokon mehetnek végbe az egyes hidrogénezési folyamatok. Példaként a

$\Delta G = -zFE$ összefüggés felhasználásával az etin, etén, etán rendszer egyensúlyi összetételét tüntettük fel az 1. ábrán, mint a potenciál függvényét. A számításokra az

$$E = E_1^0 + 29,5 \lg \frac{P_a}{P_b} = E_2^0 + 29,5 \lg \frac{P_b}{P_c} \quad /5/$$

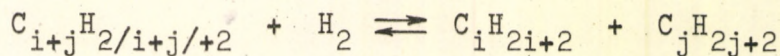
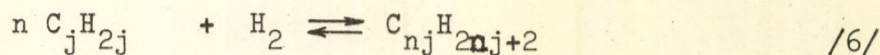
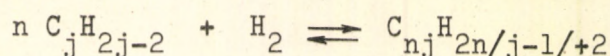
egyenlőséget használtuk fel, ahol E_1^0 és E_2^0 az etin eténné illetve az etén etánná történő hidrogéneződésének normálpotenciálja millivoltokban, P_a , P_b , P_c az etin, etén és etán parciális nyomása. Az ábrából megállapítható, hogy +800 mV felett csak az etin stabilis, ilyen potenciálokon hidrogéneződés tehát nem következhet be. 600 és 800 mV között az etén stabilis, az etán azonban nem. Ebben a potenciálintervallumban a hidrogénezés terméke csak az etén lehet. Az etán csak 600 mV alatt stabilis, vagyis az etin csak az ennél negatívabb potenciálokon hidrogénezhető etánná. Szokolszkij kísérleti eredményeivel [3] összehangban állnak a fenti megállapítások. Szokolszkij méréseiből ugyanis az következik, hogy etin hidrogénezésekor, ha a katalizátor potenciálja +500, +600 mV körül volt, a hidrogénezés terméke etén, míg +200, +300 mV körüli potenciálokon etán képződött.

A valóságban még egy olyan viszonylag egyszerű rendszernél, mint az etin, etén, etán rendszer, sokkal bonyolultabbak lehetnek a viszonyok, mint azt az 1. ábrán feltüntettük.



1. ábra

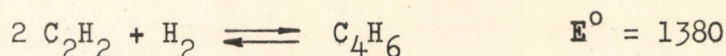
A hidrogénaddíciós folyamatok mellett hidrokondenzáció, hidrokraak stb. is végbemehet pl. az alábbi egyenletek szerint:



1. táblázat

Folyamat	E° mV	Folyamat	E° mV
etín _g + H ₂ ⇌ etén _g	+731	cis-2-butén _g + H ₂ ⇌ n-bután _g	+430
propín _g + H ₂ ⇌ propén _g	+675	transz-2-butén _g + H ₂ ⇌ n-bután _g	+413
1-butín _g + H ₂ ⇌ 1-butén _g	+680	maleinsav _{sz} + H ₂ ⇌ borostyánkősav _{sz}	+633
1-pentín _g + H ₂ ⇌ 1-pentén _g	+681	fumársav _{sz} + H ₂ ⇌ borostyánkősav _{sz}	+476
1-hexín _g + H ₂ ⇌ 1-hexén _g	+681		
1-heptín _g + H ₂ ⇌ 1-heptén	+681	metanol _g + H ₂ ⇌ metán _g + H ₂ O	+654
		etanol _g + H ₂ ⇌ etén _g + H ₂ O	+525
etén _g + H ₂ ⇌ etán	+524	n-propanol _f + H ₂ ⇌ propán _g + H ₂ O	+484
propén _g + H ₂ ⇌ propán _g	+447	i-propanol _f + H ₂ ⇌ propán _g + H ₂ O	+510
1-butén _g + H ₂ ⇌ n-bután _g	+455		
1-pentén _g + H ₂ ⇌ n-pentán _g	+450	formaldehid _g + H ₂ ⇌ metanol _g	+269
1-hexén _g + H ₂ ⇌ n-hexán _g	+450	acetaldehid _g + H ₂ ⇌ etanol _g	+181
1-heptén _g + H ₂ ⇌ n-heptán _g	+450	propionaldehid _g + H ₂ ⇌ n-propanol _f	+121
2.etén _g + H ₂ ⇌ n-bután _g	+786	hangyasav _g + H ₂ ⇌ formaldehid _g + H ₂ O + 60	
n-bután _g + H ₂ ⇌ propán _g + metán _g	+302	ecetsav _f + H ₂ ⇌ acetaldehid _g + H ₂ O	-112
propán _g + H ₂ ⇌ etán _g + metán _g	+313		
etán _g + H ₂ ⇌ 2.metán _g	+357	széndioxid _g + H ₂ ⇌ hangyasav _g	-305

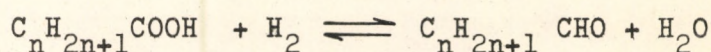
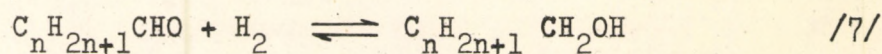
Etinből kiindulva a hidrokondenzáció legegyszerűbb esete a butadién képződése



egyenlet szerint.

Mint az a 2. ábrából látható, széles potenciál intervallumban ez a legstabilabb termék. A metán és butadién közötti szénhidrogének képződése csak szűk potenciálintervallumban jöhet számításba. Egészen alacsony potenciálon az egyensúly teljesen a metán oldalára tolódik el.

A telítetlen szénhidrogénekhez hasonlóan az oxivegyületek hidrogénezési normálpotenciálja is kiszámítható az alábbi reakcióegyenletek alapján.

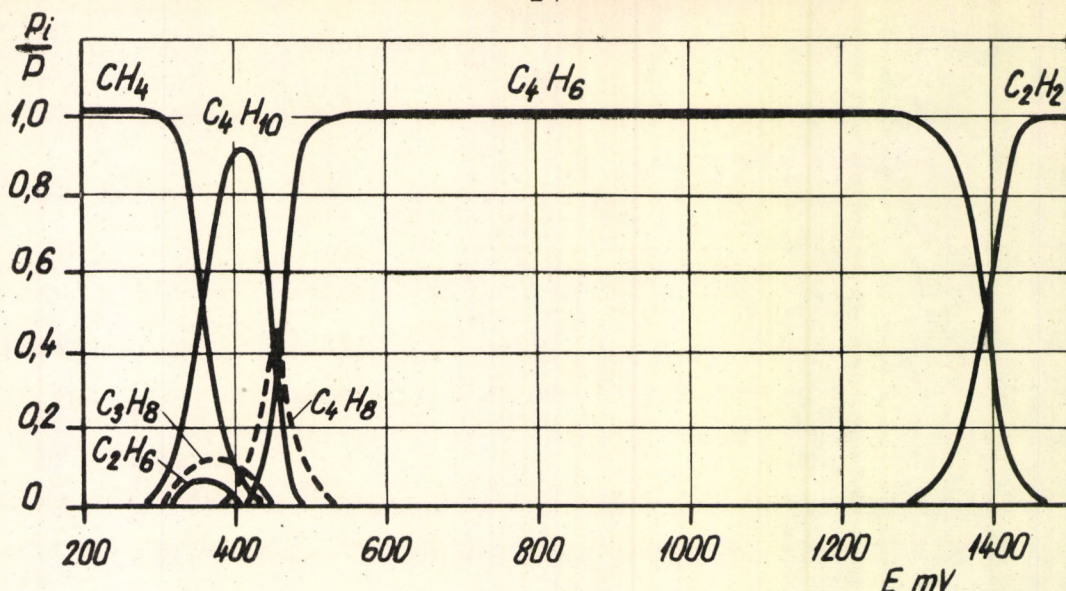


Az oxivegyületek esetében potenciál-egyensúlyi összetétel diagram nem vázolható fel, ugyanis $E^\circ_{\text{sav-aldehid}} < E^\circ_{\text{aldehid-alkohol}} < E^\circ_{\text{alkohol-szénhidrogén}}$

Ez pedig azt jelenti, hogy a sav hidrogénezésekor csak szénhidrogén keletkezik.

Az elektrokémiai irodalomban elég sok adatot találhatunk, melyeket az alkoholok, aldehidek egyensúlyi sajátságaihoz hozhatunk kapcsolatba.

A hidrogénezési, illetve oxidációs folyamatok kinetikájának elektrokémiai vizsgálatára gyakran alkalmazzák azt a módszert, hogy adott potenciálra beállított elektródot a vizsgált szubsztrátum oldatával hozzák érintkezésbe. Ilyenkor az elektród potenciálja megváltozik, s a változás sebességéből következtetnek a folyamat kinetikájára. Megfelelő hosszú várakozási idő után a potenciál állandó értéket vesz fel. Véleményünk szerint a végső potenciálérték, s a potenciálidő görbéken esetlegesen tapasztalható szélsőértékek szoros kapcsolatban állnak a termodinamikailag számítható potenciálértékekkel. Más helyütt [4]



2. ábra

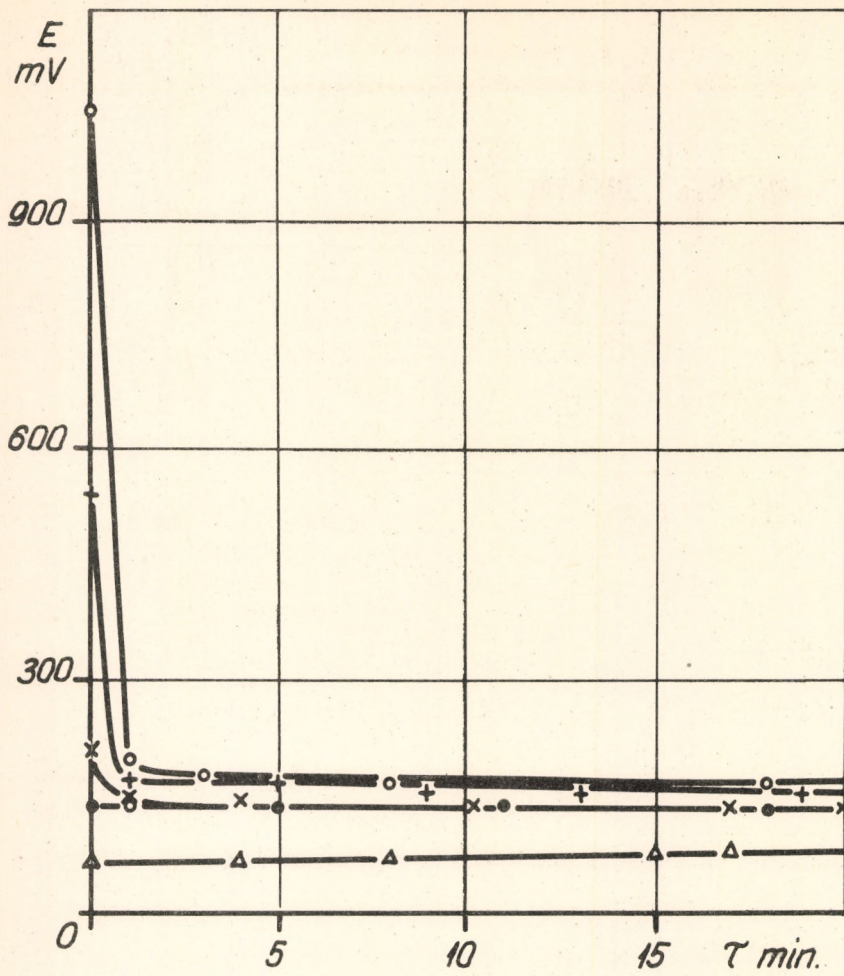
ezt a nézetünket részletesen kifejtettük, úgy hogy itt csak rövid áttekintést adunk erről a kérdésről két konkrét példa kapcsán.

A 3. és 4. ábrán az etanolra, illetve az acetaldehidre vonatkozó - A.N. Frumkin munkáiból [5], [6] átvett - potenciál - idő görbét tüntettük fel. Mindkét esetben platinázott platina elektródot alkalmaztak.

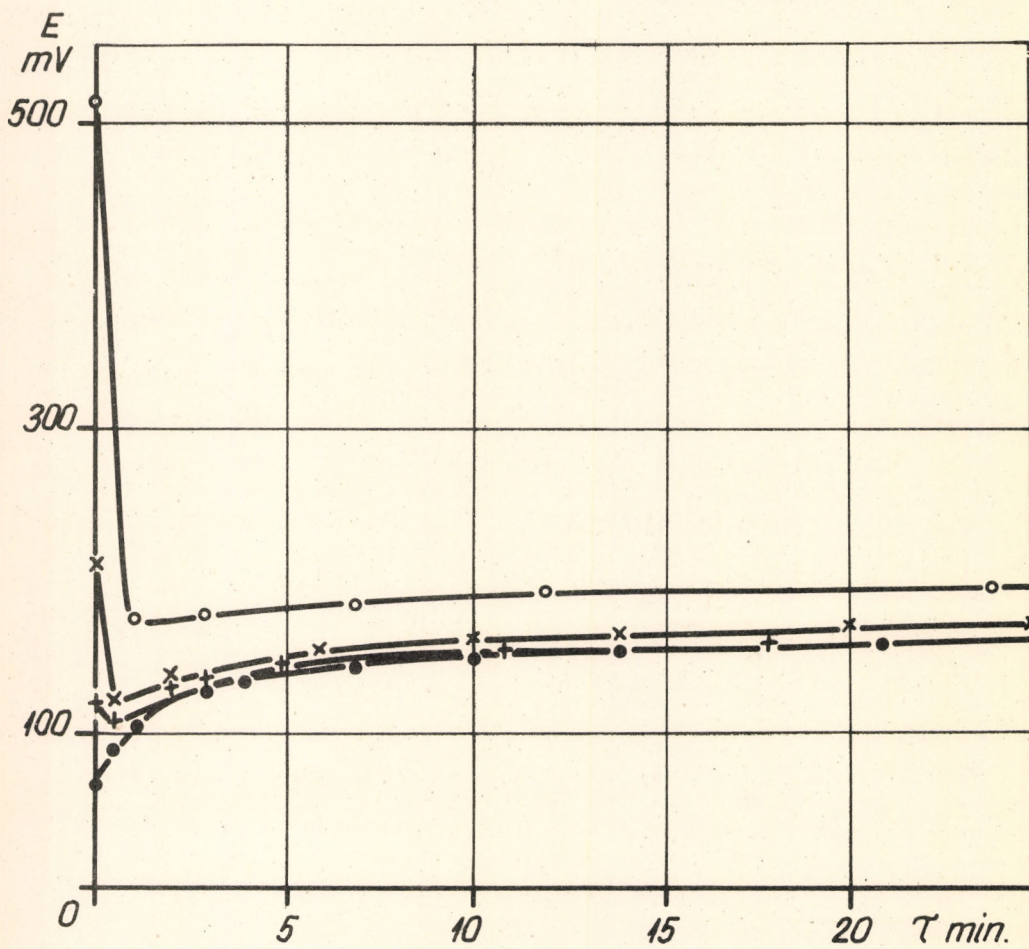
Az etanol a tapasztalat szerint csak oxidálódni (dehidrogénezni) képes. Redukció még az egyensúlyi hidrogénelektrod potenciálján sem következik be. Ezzel szemben az acetaldehidnél oxidáció és redukció is lehetséges.

A 3. ábrából láthatjuk, hogy ha 200 mV-nál pozitívabb potenciálra polarizált elektródhoz etanolt adunk, a végső potenciálérték 150-160 mV körül van. Ha a kiindulási potenciál ennél negatívabb, változás nem következik be. Ezek az eredmények megfelelnek a normál hidrogénezési potenciálok alapján várt jelenségeknek. Az etanol-acetaldehid E° értéke +181 mV. Ennél magasabb potenciálokra tehát be kell következni az oxidációnak és a végső potenciálnak az aktuális koncentrációktól függően E° körül kell lennie.

Mivel az etanol redukciója kinetikai okokból nem következik be, ez a folyamat nem befolyásolhatja az elektród potenciálját, s ezért tapasztalható, hogy 150-160 mV alatti kezdeti potenciáloknál változás nincs.



3. ábra



4. ábra

Az acetaldehidnél /4. ábra/ már lehetséges a redukció is, s ennek megfelelően kb. 100 mV-nál negatívabb potenciálról kiindulva a potenciál pozitív irányba tolódik el.

100 mV-nál pozitívabb értékről kiindulva a görbéken minimum tapasztalható. Kezdetben (a görbék meredek szakasza) ugyanis az acetaldehid oxidációja játszódik le, mivel az acetaldehid - ecetsav rendszerénél $E^{\circ} = -112$ mV. 180 mV alatt azonban az acetaldehid redukciója is termodinamikailag lehetségessé válik. A minimum úgy alakul ki, hogy a gyors oxidációs folyamat az acetaldehid - etanol egyensúlyi potenciálnál negatívabbra polarizálja az elektródot, s a lényegesen lassabb redukációs folyamat csak késéssel tudja ismét pozitív irányba vinni az elektród potenciálját.

Az elmondottakból következik, hogy a hidrogénezési folyamatok minőségi különbsége számos esetben jól tükröződik a hidrogénezési normálpotenciálokban. Ennek alapján most már visszatérhetünk eredeti kérdésünkre, s a továbbiakban arra kell választ adnunk, milyen kapcsolat lehetséges az (1) egyenlet A konstansa és a szubsztrátumok E° értékei között.

Azt kell figyelembe vennünk, hogy E° termodinamikai mennyiség s így a kinetikai paraméterekkel semmiképpen sem hozható közvetlen összefüggésbe. Ezzel szemben ismeretesek tapasztalati összefüggések, melyek a termodinamikai mennyiségeket a kinetikai folyamatok aktiválási energiájával kapcsolják össze. Itt elsősorban Polányi szabályára gondolunk.

A Polányi szabály szerint a reakció aktiválási energiája (ΔH^{\ddagger}) és a reakcióhő (ΔH) között lineáris összefüggés áll fenn

$$(\Delta H^{\ddagger}) = - \beta (\Delta H) \quad /8/$$

ahol β állandó.

A Polányi összefüggés kiterjeszthető az aktiválási szabadentalpia és a reakció normálszabadentalpiája közötti összefüggésre [7]

$$\Delta G^{\ddagger} = B + \beta \Delta G^{\circ} \quad /9/$$

A folyadékfázisú heterogén katalitikus hidrogénezésben két alapvető mechanizmust különböztethetünk meg: gyökös és ionos mechaniz-

must [1] , [2]. Gyökös mechanizmus esetén állandó szubsztrátum-koncentrációt feltételezve

$$w = k' (p_{H_2})^{1/n} \quad /10/$$

kinetikai egyenlet jól használható, ahol k' és n állandók, p_{H_2} az egyensúlyi hidrogénnyomás.

A Nernst képlet alapján

$$p_{H_2} = \exp_e \left(- \frac{2F}{RT} E \right) \quad /11/$$

s így

$$\ln w = \ln k' - \frac{2F}{nRT} E \quad /12/$$

Láthatjuk, hogy /10/ egyenlet formailag teljesen megegyezik /1/ egyenlettel, k' -re viszont az alábbi összefüggés írható fel

$$k' = k \exp_e \left(- \frac{\Delta G^\ddagger}{RT} \right) \quad /13/$$

és így, alkalmazva a /9/ összefüggést

$$\ln w = \ln k - \frac{\beta}{RT} \Delta G^\circ - \frac{2F}{nRT} E$$

További behelyettesítéseket eszközölve a /4/ összefüggést is figyelembe véve a sebességi egyenlet

$$\log w = A_0 + b_0 E^\circ - bE \quad /14/$$

alaku lesz.

Ionos mechanizmus feltételezése esetén ugyanerre az eredményre jutunk.

Az /1/ egyenlet A konstansát ilymódon sikerült két részre bontani.

A_0 a szubsztrátum-koncentráció és a katalitikus aktivitás függvénye, míg E° az illető hidrogénezési folyamatra jellemző.

/14/ összefüggés alapján az alábbi lényeges következtetéseket vonhatjuk le.

1. Különböző hidrogénezési reakciók közül gyakorlatilag csak azok mennek végbe, melyeknek hidrogénezési normálpotenciálja jóval pozitívabb, mint a katalizátor elektródpotenciálja /ugyanis $b_0 \leq b/$;

2. Ugyanazon aktivitású katalizátoron - egyébként azonos körülmények között - egy hidrogénezési reakció sebessége annál nagyobb, minél negatívabb a katalizátor elektródpotenciálja;

3. Különböző hidrogénezési reakciók közül - egyébként azonos körülmények között - az megy végbe nagyobb sebességgel, amelynek a hidrogénezési normálpotenciálja pozitívabb.

Az első két pontban levont következtetésekre az idézett irodalmi hivatkozásokból számos kísérleti bizonyítékot találhatunk. A harmadik pontban megfogalmazottan az irodalomból régóta ismert Paal-szabályra hivatkozhatunk, mely azt a kijelentést tartalmazza, hogy a cisz- és transz-izomerek hidrogénezése esetén a cisz-módosulat hidrogénezési sebessége nagyobb.

Valóban a cisz-izomerek hidrogénezési normálpotenciálja, mint azt az 1. táblázatból is láthatjuk, pozitívabb, mint a transz-módosulaté.

Ugyancsak a harmadik pontban szereplő állítást támasztják alá Musso, Figge és Becker [8] kísérleti eredményei. Említett szerzők szubsztituált kinonok hidrogénezési sebessége és redoxpotenciáljuk között találtak olyan összefüggést, mely a /14/ egyenletnek felel meg.

A benzokinon /1-4/ szubsztituált származékaira vonatkozó adataikat a 2. táblázatban közöljük. A táblázatban szereplő $t_{1/2}$ a hidrogénezési reakció felezési ideje.

2.táblázat

	E°/mV	$t_{1/2}$ perc
Benzokinon (1-4)	699	1,9
Metil	644	2,5
2,5 Dimetil-	593	2,9
2,5 Dimetil-	591	3,5
Trimetil-	527	6,1
Tetrametil-	463	7,4
2,6 Di-terc.-butil	494	7,2
2,5 Di-terc.-butil	546	11,4

A di-tercier-butil származékok kivételével a kísérleti pontok $\log t_{1/2} - E^{\circ}$ ábrázolásban egy egyenesre esnek.

IRODALOM

1. Nagy F. és Horányi Gy.: Magy.Kém.Folyóirat 68, 479 /1962/.
- F. Nagy, I. Telcs und G.Horányi: Acta Chim.Hung. 37, 295 /1963/.
2. Telcs I. és Nagy F.: Magy.Kém.Folyóirat 66, 150 /1960/.
- F.Nagy und I.Telcs: Acta Chim. Hung. 25, 193 /1960/.
3. D.V. Szokolszkij: Gidrirovanyie v rasztvorach Alma-Ata 1962.
4. F.Nagy und G. Horányi: Acta Chim. Hung. Sajtó alatt.
5. A.N.Frumkin, B.I. Podlovcsenko: Dokladi Akad. Nauk SSSR. 344, 150 /1963/.
6. B.I. Podlovcsenko, O.A. Petrij, A.N.Frumkin: Dokladi Akad. Nauk SSSR. 379, /1963/.
7. F.Nagy und L.Simándi: Acta Chim. Hung. 38, 213, 373 /1963/
8. H.Musso, K.Figge, D.J. Becker: Chem.Ber.1107 94, /1961/.

Érkezett: 1964. október 9.

RELATIONSHIP BETWEEN THE ELECTRODE POTENTIAL
AND SELECTIVITY IN CONTACT CATALYTIC HYDROGENATION

F.Nagy and G.Horányi

SUMMARY

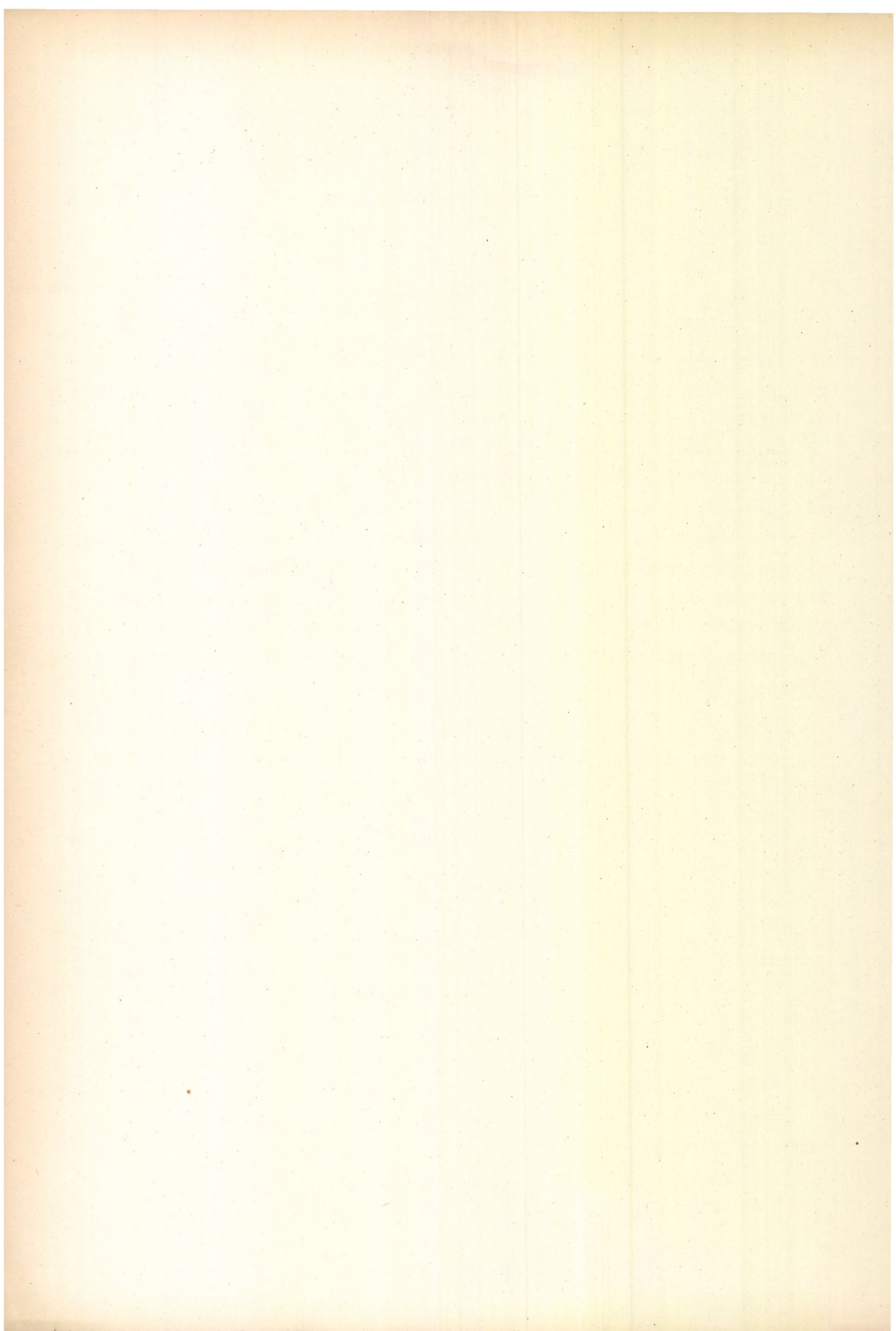
Investigating the relationship between the rate of liquid phase heterogeneous catalytic hydrogenation, the electrode potential of the catalyst and the nature of the substrate, the concept of the standard electrode potential of hydrogenation is introduced. Between the standard potential and the rate of hydrogenation exists a logarithmic dependence. The relative rate or selectivity of similar reactions, with respect to which the catalyst activity is equal, is determined by the standard hydrogenation potential and the electrode potential of the catalyst during reaction. Some experimental results of different authors are reviewed on this assumption.

СВЯЗЬ МЕЖДУ ЭЛЕКТРОДНЫМ ПОТЕНЦИАЛОМ И СЕЛЕКТИВНОСТЬЮ ПРИ КОНТАКТНОКАТАЛИТИЧЕСКОМ ГИДРИРОВАНИИ

Ф.Надь и Г.Хорани

РЕЗЮМЕ

При изучении связи между скоростью жидкофазного гетерогенного каталитического гидрирования, электродным потенциалом катализатора и качеством субстрата определялся нормальный электродный потенциал гидрирования. Установлено, что между нормальным потенциалом и скоростью реакции гидрирования имеет место логарифмическая зависимость. Если активность катализатора одинакова, то в случае родственных реакций селективность определяется нормальным потенциалом гидрирования, характерным для данного процесса, и электродным потенциалом катализатора, устанавливающимся во время реакции. На основе нормальных потенциалов гидрирования рассматривались и экспериментальные результаты, взятые из литературы.



NAGYIZOLÁCIÓJU MÁGIKUS T KÉSZÍTÉSE ÉS BEMÉRÉSE

A 3 CM-ES MIKROHULLÁMU TARTOMÁNYRA

Neszmélyi András és Radics Lajos

Összefoglalás

Széles sávban illesztett, nagy izolációju mágikus T-t készítettünk a 3 cm-es mikrohullámu tartományra elektronrezonancia spektrométerben való alkalmazások céljából. Ísmertetjük a kivitelezési szempontokat, valamint az elkészült darabok bemérésénél alkalmazott mérési eljárást. A mágikus T főbb áramköri jellemzői sávközépen a következők: izoláció $/E \rightarrow H/$: 35-42 dB; H oldali bemenő feszültség állóhullám viszony: $< 1,07$.

Bevezetés

Áramköri sajátosságainál fogva a mágikus T egyike a mikrohullámu technika legsokoldalubban felhasznált áramköri elemeinek. Alkalmazák hid- és keverő-áramkörökben, iránycsatolóként, impedancia illesztő és állóhullám indikátorként, stb. Mindezek az áramköri funkciók megtalálhatók a centiméteres hullámhossz-tartományban működő elektronrezonancia spektrométerek mikrohullámu körében is.

A mágikus T alkalmazhatóságát annak "mágikussága", illetve az e jelző alatt értett áramköri jellemzők - bemenő állóhullám viszonyok, valamint a szemben levő ágak közötti izoláció - értéke szabja meg. Elektrorezonancia spektrométerben történő felhasználás esetén a T minőségével szemben igen nagy követelmények lépnek fel, mégpedig annál nagyobbak, minél nagyobb a spektrométertől megkivánt érzékenység. Nem kielégítő minőségű T alkalmazásakor az optimális áramköri viszonyok egyértelmű beállítása lehetetlenné válik, ezáltal a mikrohullámu kör kimenetén fellépő - és a spektrométer érzékenységét közvetlenül meghatározó - jel/zaj viszony a T minőségétől függően kisebb - nagyobb mértékben lecsökken.

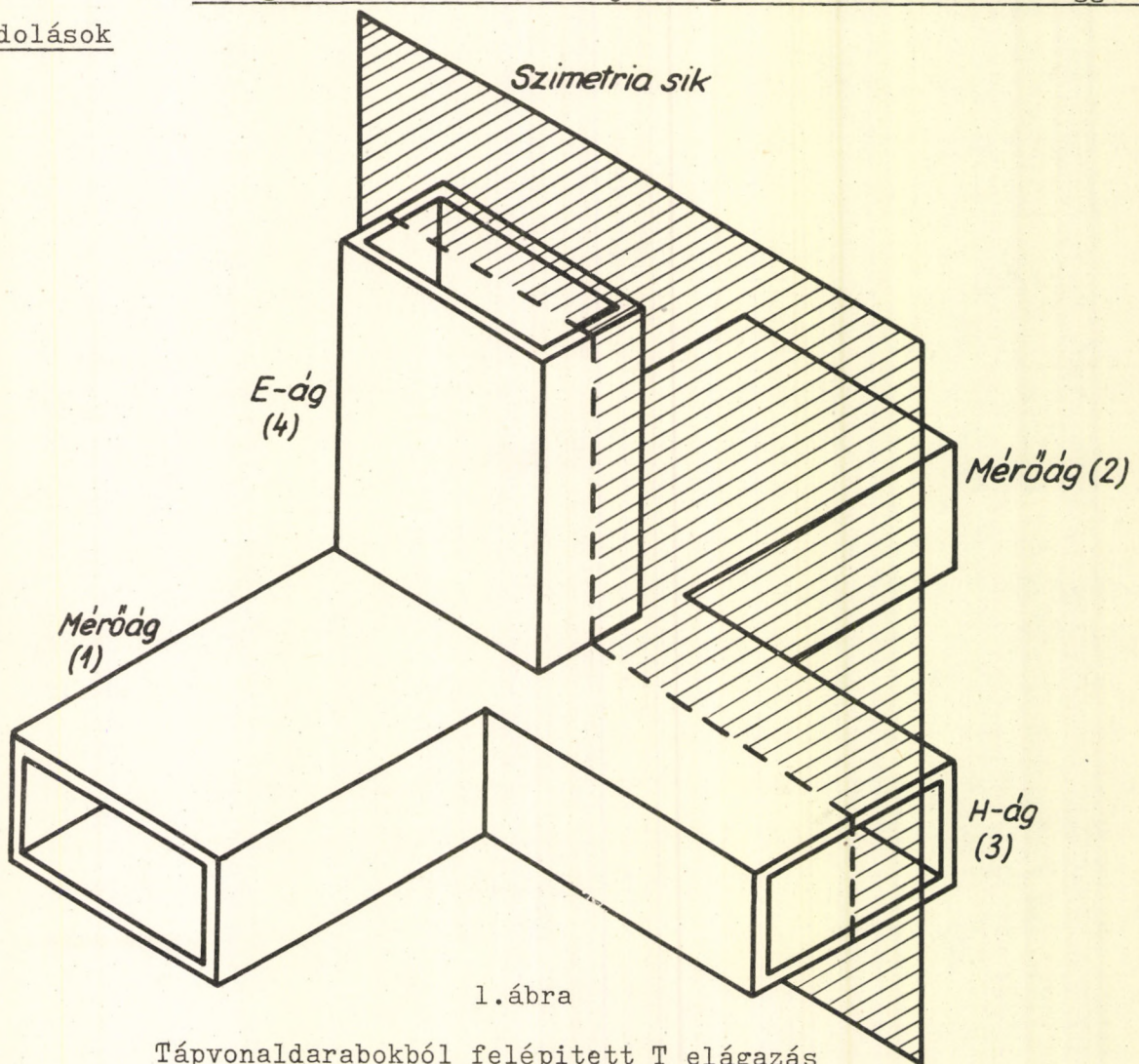
Elektrozenoncia spektrométer fejlesztési munkáink során a fenti követelményeknek elegettevő korszerű mágikus T-k nem voltak számunkra elérhetők, mert a hazai ipar az általunk használt 3 cm-es hullámhossz tartományban nem gyártja őket, importálásuk pedig embargó korlá-

tozások miatt nem lehetséges. Szükségessé vált tehát, hogy a T-ket, a kitüzött célnak megfelelő típus kidolgozása után magunk készítsük el. Első kísérleteink eredményei egyértelműen arra utaltak, hogy az apparatív szempontok által megkövetelt minőségi jellemzők elérése az irodalmi adatokból [1] következtethető helyes méretezésen túlmenően, elsősorban a mechanikus konstrukció, valamint a megmunkálás gondosságától függ.

A konstrukción és kivitelezésen túlmenően körültekintést igényelt az elkészült T darabok áramköri adatainak kellő pontosságú meghatározását biztosító mérési eljárás kidolgozása is.

Alábbiakban, a mágikus T sajátosságainak, valamint a korszerű T-kel szemben támasztott áramköri követelmények rövid összefoglalása után ismertetjük az általunk kifejlesztett típust, az elért áramköri jellemzőket és végül a bemérésnél alkalmazott mérési eljárásokat.

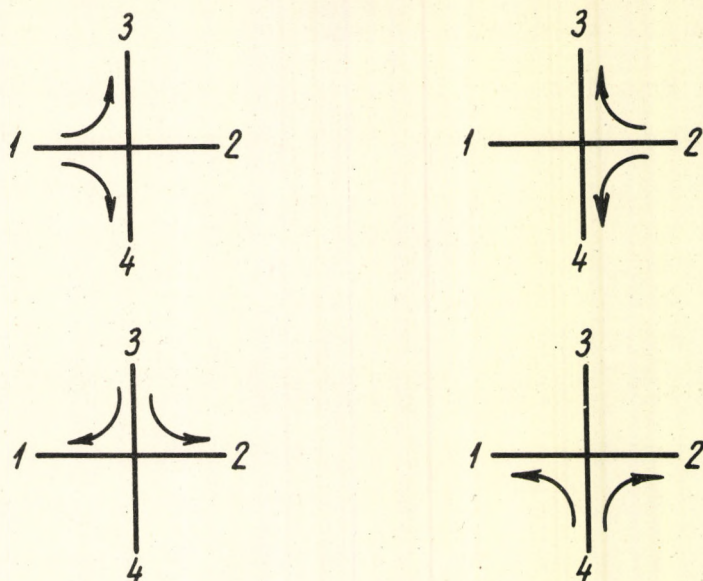
1. A mágikus T áramköri tulajdonságai és konstrukciós megmondolások



A 3 cm-es mikrohullám tartományban általánosan használt mágikus T speciális változata az 1. ábrán látható, négyszögletes tápvonal-szakaszokból kialakított, szimmetrikus tápvonal T-nek. Ez a struktúra az egyenes tápvonalból ((1) és (2)) oly módon származtatható le, hogy ahhoz két, egymásra, valamint az eredeti tápvonalszakaszra merőleges újabb tápvonaldarab ((3), ill. (4)) csatlakozik úgy, hogy középvonalaik azonos síkban - a tápvonal T szimmetriasíkjában - helyezkednek el.

Az elágazások fenti módon való elrendezése, továbbá az adott struktúra szimmetriája, a tápvonal T-nek sajátos áramköri tulajdonságokat kölcsönöz. A hálózatelméleti analízis tanúsága szerint /lásd pl. [1, 2] / ezek az áramköri tulajdonságok a mikrohullámu technika számára főként abban a speciális esetben értékesíthetők, amikor a T valamennyi ága "kivülről nézve illesztett", azaz amikor a T felé haladó mikrohullám számára a T valamennyi ága hullám ellenállást /karakterisztikus impedanciát/ mutat. Ilyenkor a tápvonalrendszerben haladó hullám a T bármely ágába reflexiómentesen jut be és az illesztettséget számszerűen kifejező feszültség állóhullám arány /r, vagy a szokásos angolnyelvű rövidítéssel: VSWR = voltage standing wave ratio/ értéke egységnyi. Ebben az esetben a T-t "mágikus"-nak szokás nevezni.

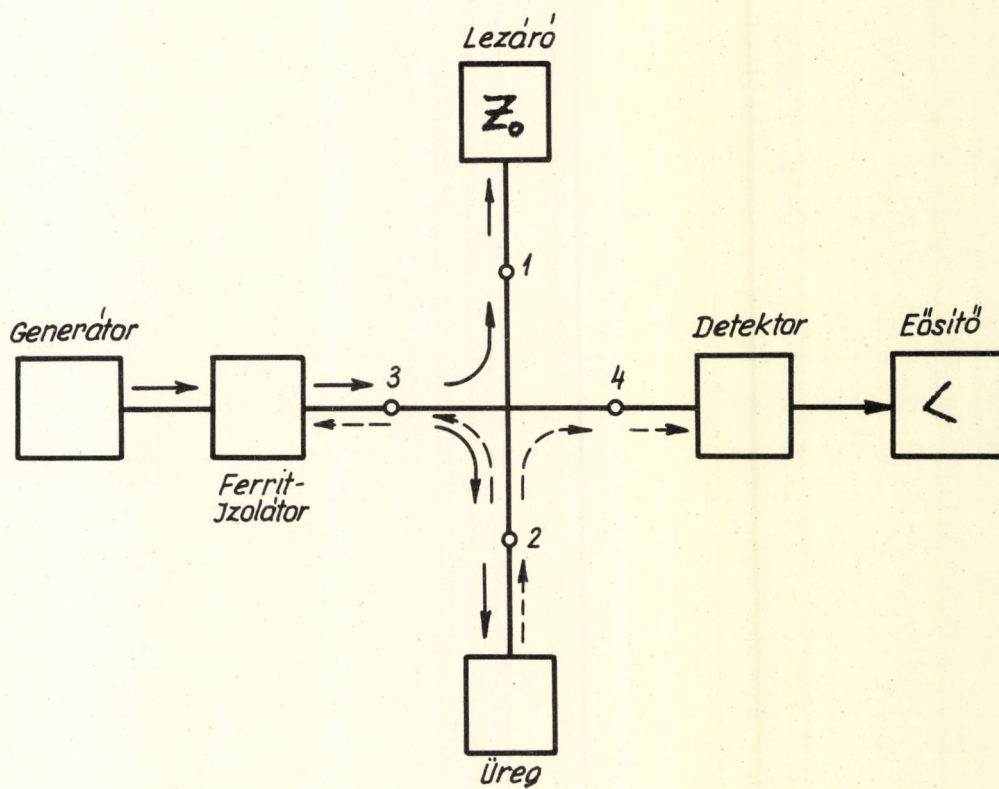
Ha a T mágikus és tetszés szerinti három ágát kivülről is hullámellenállással zárjuk le /azaz a T-ben haladó hullám kifelé is reflexiómentesen juthat tovább/, azt tapasztaljuk, hogy a fennmaradó negyedik ágon bevezetett mikrohullámu energia csak a 2. ábrán feltüntetett módokon terjed tovább, mégpedig úgy, hogy az elágazásokban a teljesítmény pontosan 1:1 arányban oszlik meg. A T ágainak illesztettsége és elektromos szimmetriája folytán ugyanis a jelképes ábrázolásban egymással szemben elhelyezkedő (1) és (2), ill. (3) és (4) ágak között közvetlen energiacsatolás - "keresztcsatolás" - nem léphet fel. A T-knek ezt a tulajdonságát számszerűen a két, szembenfekvő ág között mérhető /dB-ekben kifejezett/ izolációval szokás megadni. Mágikus T esetében a keresztcsatolás zérus volta miatt az izoláció elvileg végtelen nagy.



2. ábra

A mágikus T egyes ágaiba betáplált energia az ágak illesztett lezárása esetén csak a szomszédos ágakba juthat

A mágikus T ezen áramköri tulajdonságai jól szemléltethetők az elektronrezonancia spektrométerekben alkalmazott mikrohullámu hid működése példáján:



3. ábra

A mágikus T alkalmazása mérőhídként elektronrezonancia spektrométernél

A szokásos áramköri elrendezés elvi vázlatát a 3. ábra mutatja. A generátor, /pl. klisztron, karcinotron, stb./ által keltett mikrohullámu teljesítmény egy irányfüggő csillapítón /ferrites izolátoron/ keresztül a mágikus T /3/ ágába jut, majd az előbbieknél megfelelően 1:1 arányban megosztva az /1/ ágon elhelyezett állítható impedanciájú lezáró, ill. a /2/ mérő ág végéhez csatlakozó, és a vizsgálandó paramágneses mintát magábfoglaló illesztett üregrezonátor felé halad tovább. Ha egyszerűség kedvéért feltételezzük, hogy a lezáró impedanciájának értéke az üregrezonátoréhoz hasonlóan hullámellenállásura van beállítva, rezonanciától távol a T /4/ ágához csatlakozó illesztett detektorra /egyenirányító kristályra/ az említettek alapján nem juthat el teljesítmény. A hid-áramkör teljesen kiegyensúlyozott*. /3. ábra/ Rezonancián való áthaladáskor a paramágneses minta által okozott energiaabszorpció és fáziseltolás következtében a mérőüreg impedanciája megváltozik, az üreg bemeneti síkján reflexió áll elő. A reflektált teljesítmény 1:1 arányban megosztva a /3/ klisztron-, ill. /4/ detektor-ágba jut. A /3/ ágban elhelyezett izolátor a klisztron felé haladó teljesítményt elnyeli, így a paramágneses rezonancia eredményeként fellépő reflexió kizárólag a detektáló kristályon jelentkezik, és szolgáltatja a mintára vonatkozó hasznos információt: a rezonancia jelet.

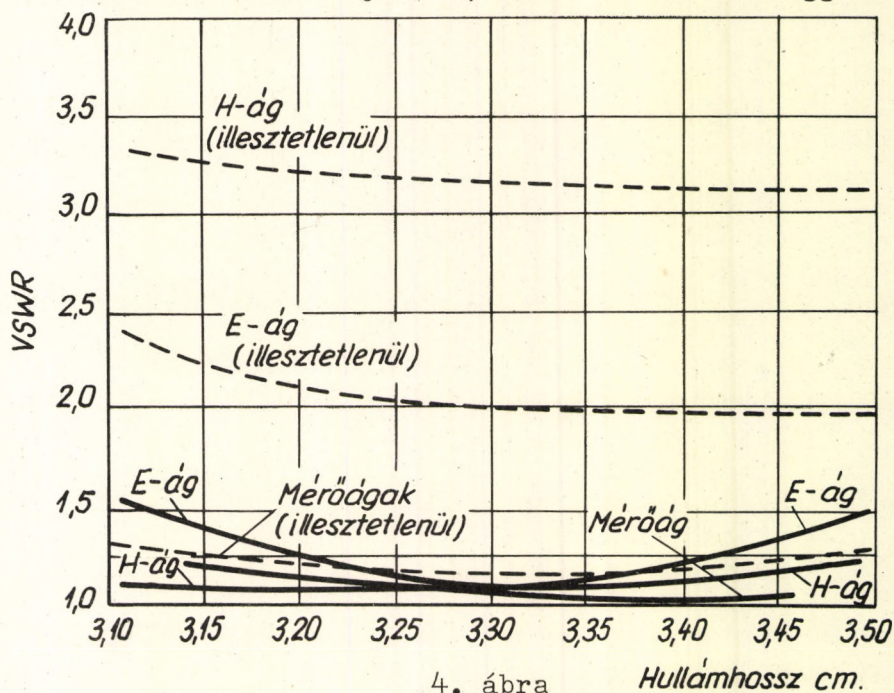
Az előbbiekhöz hasonló megfontolások segítségével értelmezhető a mágikus T viselkedése egyéb mikrohullámu áramkörökben is.

A T struktúra mágikus volta - bármennyire előnyös is - a gyakorlatban kisebb-nagyobb eltérésekkel közelíthető meg. Így például az 1. ábra szerinti, tápvonaldarabokból összeállított egyszerű T igen gondos kivitelezés esetén sem mágikus. Az egyes ágak illesztettségét jellemző állóhullám arányok értéke frekvenciafüggő - és mint a 4. ábrán látható - jelentősen meghaladja az 1-et. Az illesztetlenség egyúttal azt is eredményezi, hogy az (1) és (2) oldalágak között közvetlen csatlakozás lép fel.

Ha a bevezetőben ismertetett áramköri feladatokra ilyen, nem tökéletes T-t alkalmazunk, számos zavaró tényező léphet fel. Ismét a hid-áramkör példáját véve, ez többek között azt jelenti, hogy az illesztetlenség okozta káros reflexió csökkenti a mikrohullámu generátor által kibocsátott teljesítmény hasznosítható /mintára jutó/ részét, a hid érzékennyé válik a tápvonalrendszerben előálló kismértékű, időszakos,

* Megemlítendő, hogy a gyakorlatban legtöbbször - a kristályra vonatkozó érzékenységi megfontolások alapján - a hid-áramkör rezonanciától távol sincs teljesen kiegyensúlyozva, hanem az (1) ágból a lezáró impedanciájának alkalmas megválasztásával a detektáló kristályra utóbbi optimális működését biztosító állandó amplitúdójú és a kísérletnek megfelelő fázisu teljesítmény jut.

vagy periódikus impedanciaváltozásokra, továbbá a T illesztetlensége a mérőágból reflektált hasznos jelben, annak fázisától függő hibát okozhat.



4. ábra

Hullámhossz cm.

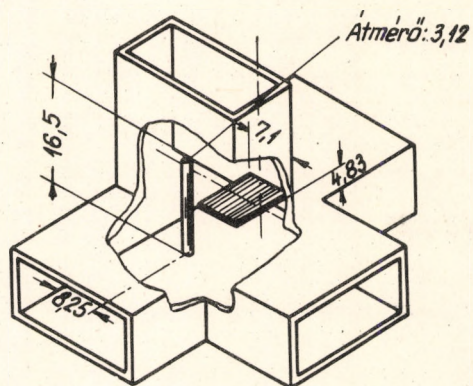
A bemenő állóhullámviszonyok frekvenciafüggése illesztetlen tápvonal-T és mágikus T esetén

Számottevően tovább romlik a helyzet, ha a kivitelezés folytán a T struktúra szimmetriája sem tökéletes. Ilyenkor a (3) és (4) ág között az aszimmetria mértékétől függő közvetlen csatolás áll elő. Ennek az az eredménye, hogy tökéletesen illesztett mérőágak esetén a detektoron, zérus helyett kisebb-nagyobb teljesítmény jelentkezik. Következésképpen a T illesztetlenségéből adódó mérési nehézségek a generátor és detektor egymástól való leválasztásának kérdésével súlyosbodnak, ami a gyakorlatban sokszor megkövetelt nagyszintű mikrohullámu teljesítmények alkalmazásakor szinte teljesen lehetetlenné teszi az elektronrezonancia jel egyértelmű kiválasztását.

A fentiekhez hasonló jellegű nehézségek lépnek fel a nem mágikus T egyéb áramköri alkalmazásánál is, ahol az adott áramköri funkció egyértelmű megvalósításának a mágikusság alapvető feltétele.

A mágikus T-nek a mikrohullámu áramkörökben betöltött fontos szerepe miatt több eljárást dolgoztak ki az egyszerű tápvonal T illesztettségének megjavítására [1, 2]. Legmegfelelőbbnek az a megoldás bizonyult, amikor a T struktúra illesztését a tápvonalszakaszok elágazási

pontjában, illetve annak környezetében elhelyezett diszkontinuitások segítségével hozzák létre /ld. 5. ábra/.



5. ábra

A hangoló elemek /diszkontinuitások/ elhelyezése az általunk megvalósított mágikus T-nél.

A mágikus T centrális részében elhelyezett fémlemez és hengercske a méretek és a behelyezés helyének kellő megválasztása esetén biztosítja a bemenő állóhullámviszonyok és izolációk követelményeknek megfelelő értékeit.

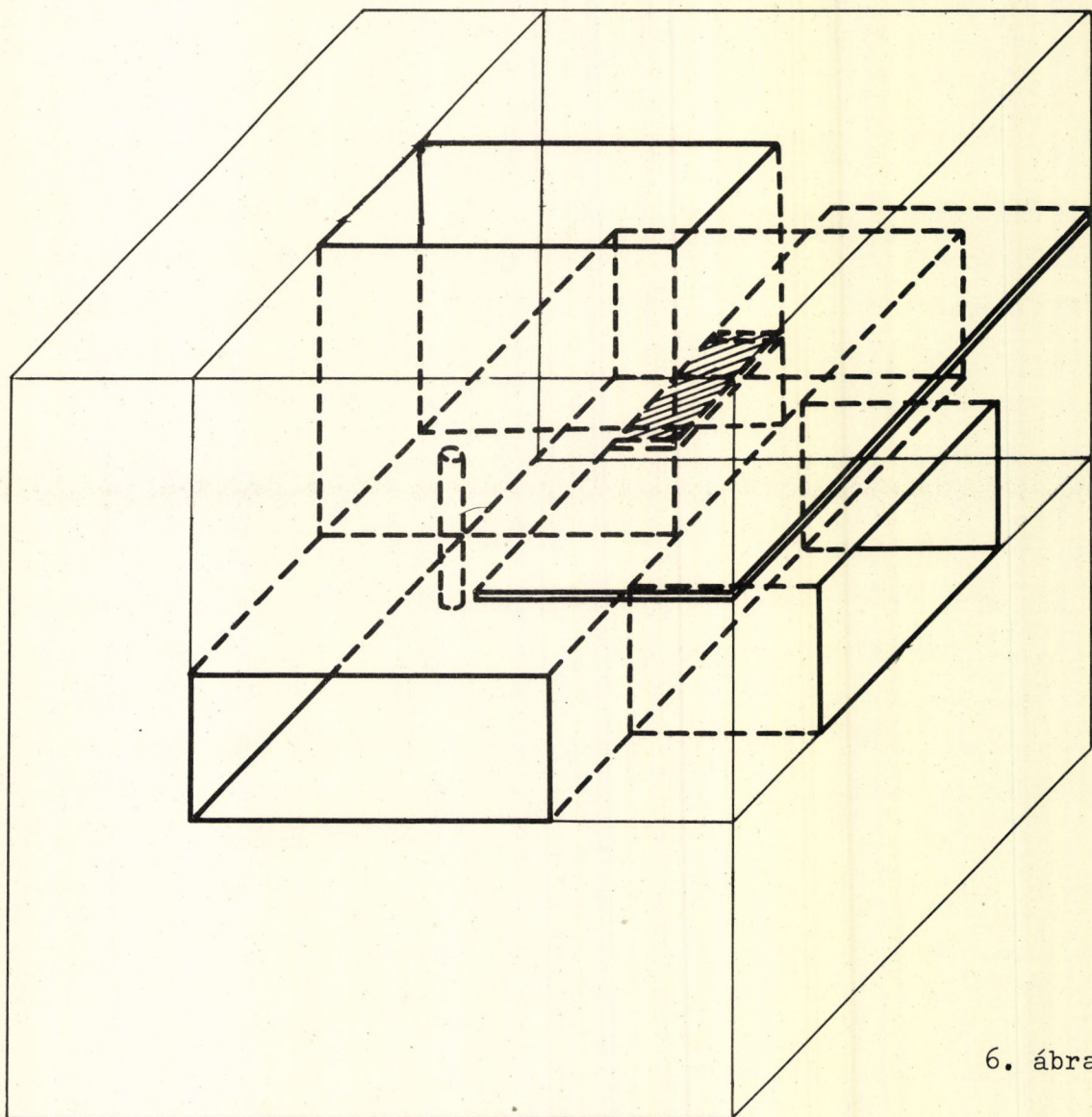
Elektronrezonancia berendezésünkhöz az első T-t tápvonaldarabokból összerakva készítettük. Tapasztalataink szerint ennél a megoldásnál a legnagyobb nehézséget a T szimmetriájának biztosítása jelenti. /Elegendő itt a keményforrasztásnál fellépő mérettartási nehézségekre utalnunk/. További nehézséget jelent a T kellő merevségű felépítése: a környezet, a csatlakozó mikrohullámu vezetékek rezgései a T-t deformálják és így az esetleg egyszer már beállított T paraméterek a rezgések hatására időben változóak lesznek, ami a zajszint megemelkedését vonja maga után.

Ezekből a tapasztalatokból kiindulva célszerűnek látszott a T struktúra kialakítására olyan konstrukciós elvet követni, amely azonkívül, hogy lehetővé teszi az elektromos szimmetria tulajdonságok elérésére alkalmas nagy pontosságú mechanikus megmunkálást, egyúttal biztosítja a mágikus T-vel szemben támasztott merevségi követelmények teljesítését is.

Az elgondolható megoldások közül, kivitelezési lehetőségeinket figyelembe véve, legalkalmasabbnak a 6. ábrán feltüntetett konstrukciót találtuk. Ennél a megoldásnál a T struktúra kellő merevséget nyújtó, tömör fém- /réz-, v. alumínium/ kockából van kialakítva; a pontos megmunkálhatóság céljából a kocka két részből van összeillesztve. A kocka összeállítási síkjainak meghatározásánál figyelembe kellett venni mind

az elektromos, mind pedig a mechanikai követelményeket. Az előbbi azt jelenti, hogy az összeállítási síkokon keresztül ne folyjanak nagy fal-áramok, az utóbbi szempont pedig azt, hogy az elektromos követelményeket kielégítő lehetséges felhasítási síkok közül azt célszerű kiválasztani, amelyik a számunkra elérhető megmunkálási technológia esetén a maximális pontosságú mérettartást, ill. méretellenőrzést teszi lehetővé. A kocka két részének megmunkálás és felület kialakítás /polírozás, galvanizálás, stb./ utáni pontos összeillesztését, valamint merev összefogását megfelelően elhelyezett csapok és csavarok biztosítják.

A mintadarabok kivitelezésénél elért tűrés 0,05 mm-nél kisebb, a megmunkált felületek egyenletessége pedig 0,02 mm volt.



6. ábra

A kockaalaku fémtömbből kimart mágikus-T felépítése.

2. A mikrohullámu paraméterek meghatározása

A mágikus T bemérésénél a mikrohullámu mérés technika szokásos módszereit használtuk fel /ld. [3] 12. fejezet/.

A meghatározandó paraméterek száma a négy csatlakozási ágnak megfelelő négydimenziós átviteli mátrix szimmetrikus volta miatt 10. Ezek közül a négy csatlakozás mindegyikén a bemeneti állóhullám viszony az ezen ágban a T által reflektált teljesítménnyel áll összefüggésben, a többi ág hullámimpedanciájával történő lezárása mellett. A reflektált teljesítménynek és a betáplált teljesítménynek hányadosát Γ^2 -tel jelölve a feszültség állóhullám viszony így fejezhető ki:

$$\Gamma = \frac{VSWR - 1}{VSWR + 1}$$

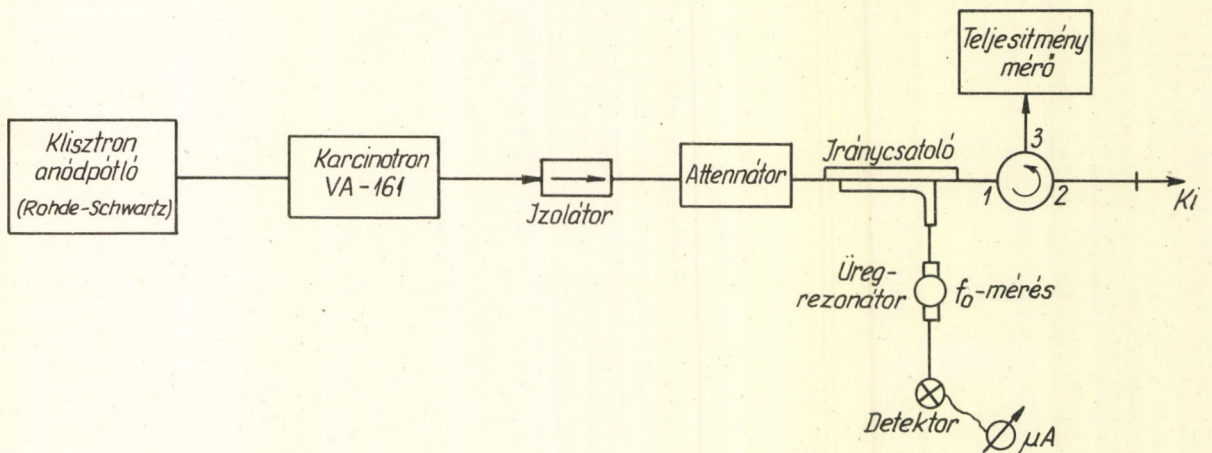
A reflektált teljesítményt közvetlenül kalibrált iránycsatoló segítségével, vagy pedig az állóhullám viszony meghatározásával mérhetjük. A mérésnél lényeges hibát okozhat a T lezárásához használt három hullám-ellenállás saját reflexiója, amelyeket minden esetben korrekcióba kell vennünk.

A többi hat paraméter csatolási tényező jellegű, egy adott bemeneti csatlakozásba betáplált teljesítményből a többi csatlakozási pontba jutó teljesítmény értékét adják meg az összes csatlakozási pont illesztett lezárása esetén. Az így definiált 12 csatolási paraméter közül csak hat független a reciprocitás miatt. A mágikus T minőségi jellemzése szempontjából e hat csatolási tényező közül mindössze kettő, mégpedig az egymással szemben elhelyezkedő csatlakozások közötti csatolási tényező értéke jelentős. Ez fejezi ki a T működésének ismertetése során már említett izolációt, amely a legérzékenyebb mutatója a T minőségének. A szomszédos csatlakozások a bevezetett teljesítményt fele-fele arányban kapják meg; a T esetleges aszimmetriája ennek megfelelően csak igen kis mértékben jut kifejezésre. Ezért ezek pontos meghatározásával nem is foglalkoztunk. A csatolási tényezők mérésénél eredményeinket decibelben fejezzük ki. Ha $P_{\text{bemenő}}$ az illesztett generátorból az A csatlakozásba betáplált teljesítmény és $P_{\text{kimenő}}$ a B csatlakozásból il-

lesztett lezárásba kivehető teljesítmény, akkor a C_{AB} csatolási tényező decibelben kifejezett értéke:

$$C_{AB} = C_{BA} = 10 \log \frac{P_{\text{bemenő}}}{P_{\text{kimenő}}}$$

A mérések pontosságát a felhasznált mikrohullámu teljesítményforrás, detektor és lezáró ellenállások illesztett volta szabja meg. Ez azt jelenti, hogy a mágikus T felől nézve a csatlakozó generátor, detektor és lezáró ellenállások által reflektált teljesítményeknek a mérések adott pontosságú elvégzésekor meghatározott korlát alatt kell maradniuk. Mindezt a generátoron, detektoron, és lezáró ellenállásokon végzett VSWR mérésekkel kell ellenőrizni.



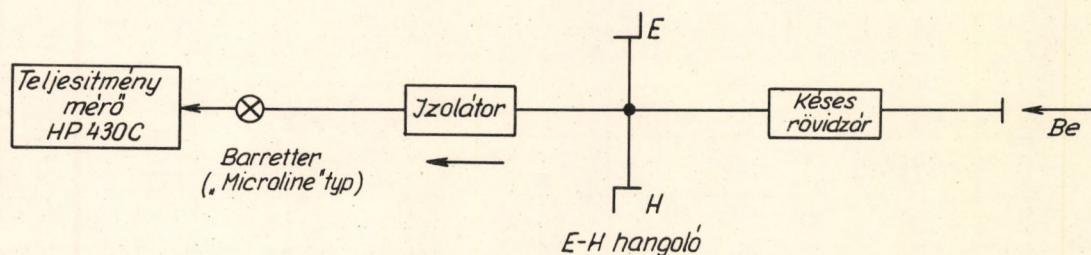
7. ábra

A mágikus-T-k bemérésekor használt illesztett generátor blokk-diagrammja

A mérések során illesztett generátorként a 7. ábra blokk diagramján feltüntetett összeállítást használtuk. Tekintettel arra, hogy a mikrohullámu detektoraink érzékenységi szintje μW nagyságrendű volt és mintegy 30 - 40 dB izolációt kellett meghatároznunk, a mikrohullámu generátor teljesítményszintje 10 - 100 mW-nál nem lehetett kisebb. Mivel a méréseket a 8,6 - 10,1 GHz frekvenciatartományban kívántuk folytatni, mikrohullámu generátorként nem alkalmazhattuk a rendelkezésünkre álló K20, ill. K28 típusu klisztronokat. A méréseket a TKI Méresteknikai Osztálya tette lehetővé, rendelkezésünkre bocsájtván a

Varian gyártmányu VA161 típusu karcinotron csövet. Ennek kiváló elektromos hangolási tulajdonságai, valamint az alkalmazott Rohde - Schwarz gyártmányu klisztron tápegység stabilitása biztosították a frekvencia mérés közbeni stabilitását, valamint a gyors frekvencia váltást.

A mindenkori mérési frekvenciát egy Hewlett-Packard gyártmányu X 532A transzmissziós mérőüregrezonátorral határozzuk meg. A generátor illesztett voltát háromkapus Politechnika Warszawska gyártmányu CK 1M típusu ferrit cirkulátor biztosította. Ennek állóhullám viszonya a teljes sávban 3-kapuban nézve $< 1,15$ volt.



8. ábra

A barretteres illesztett detektor megvalósítása.

Illesztett detektorként a 8. ábra blokk-diagrammján feltüntetett elrendezés szolgált. A teljesítményt Micraline gyártmányu barretterrel mértük, melyhez egy Hewlett-Packard gyártmányu, 430C típusu teljesítménymérő egység csatlakozott. A barretter viszonylag nagy állóhullám viszonyát minden frekvencián ki kellett hangolni. Erre a célra általunk készített E-H hangolót alkalmaztunk. Kis teljesítmények miatt a teljesítménymérő null-stabilitását gyakran kellett ellenőrizni. Munkánkat nagyban elősegítette a Hewlett-Packard gyártmányu X 930 típusu késes rövidzár alkalmazása a nullázás céljára.

Az illesztett lezárók /reflexiómentesen abszorbeáló, ferritgulás lezáró szerelvények/ TKI-ban készültek. Felhasználásuk előtt állóhullám viszony, valamint reflexióméréssel ellenőriztük minőségüket. A talált állóhullám viszony mind a négy általunk felhasznált lezáró esetén $1,03-1,04$ között volt.

3. Eredmények

Mérési eredményeinket az 1. táblázat tünteti fel. A méréseket öt frekvencián végeztük el. Ezek közül, 9,35 GHz az üzemifrekvencia. A feltüntetett VSWR értékek magukba foglalják az illesztett lezárók saját VSWR-jeit is, ezért a VSWR mérések maximális hibája az 1,04 maximális VSWR-rel számítva mind a három lezárót, figyelembe véve a mágikus T mintegy 3 - 3,5 dB-es, ill. 30 dB-nél nagyobb csillapítását, 1,25 mért VSWR esetén $\pm 0,05$.

I. Táblázat

f GHz	A mágikus T száma	Izolációk		VSWR értékek		
		H → E	2 → 1	H-ág	E-ág	2.ág
8,6	1	33	18	1,18	1,45	1,07
	3	43	18	1,25	1,25	1,15
	6	42	17	1,29	1,4	1,22
9,1	1	37	27	1,16	1,36	1,22
	3	42	26	1,09	1,3	1,22
	6	39	25	1,22	1,22	1,24
9,35	1	37	27	1,07	1,17	1,07
	3	42	27	1,065	1,18	1,12
	6	45	29	1,04	1,14	1,09
9,6	1	39	28	1,08	1,43	1,10
	3	46	22	1,10	1,33	1,15
	6	45	25	1,13	1,39	1,16
10,2	1	37	19	1,10	1,26	1,54
	3	43	17	1,09	1,42	1,25
	6	43	19	1,08	1,44	1,25

A lezárók illesztetlensége folytán a csatolási tényezők mérése is korlátolt pontosságú. A mágikus T egy adott ágának illesztetlensége által okozott hiba az illesztetlenség reflexiós koefficiensétől, valamint az illető ágnak a bemenő ághoz és a kimeneti ághoz való csatolási tényezőjétől függ. Ezek a hibák összegeződnek az egyes ágakra. Végeredményben azt kapjuk, hogy minél nagyobb a mérendő csatolási tényező, ill. izoláció, annál nagyobb hibát okoz az adott értékű illesztetlenség a többi ág lezárásában. Számszerűen ez azt jelenti, hogy 1,04 lezárások esetén a mérendő 20, 30, ill. 40 dB izoláció értékek maximális hibája rendre ± 3 , ± 5 , ill. ± 8 dB. A valószínű hiba ennél kisebb.

Az 1. táblázat az elkészült 8 db mágikus T közül három véletlenszerűen kiválasztott T mérésére vonatkozik. Azonos frekvencián mért izoláció értékek sávközépen legfeljebb 5 dB eltérést mutatnak a H - E esetben és mindössze 1 dB-t a 2 - 1 esetben. A sáv szélén 10, ill. 1 dB az eltérés, ami azt jelenti, hogy az egyes darabok különbözősége miatti szórás az izoláció értékében az izoláció mérési hibájával összemérhető. Hasonló a helyzet a VSWR értékekben is.

Végeredményben megállapíthatjuk, hogy az Intézetünkben kifejlesztett mágikus T típus paraméterei a várakozásnak megfelelnek. A mérés 1963 februárban történt, az azóta eltelt idő az elektronrezonancia spektrométerben való alkalmazások szempontjaából is igazolta használhatóságukat, gondolunk itt elsősorban a mechanikai kivitelezés merevségére és az ebből következő érzéketlenségükre a külső rázkódások iránt, valamint a megvalósított izoláció értékek nagyságára.

Összehasonlítást is tehetünk a külföldi mágikus T adatok felhasználásával. Két adat áll rendelkezésünkre: VSWR szempontjából a 4. ábrán idézett M.I.T. eredmények [1] némely ágnál valamivel jobbák az általunk mértéknél, ez a különbség azonban elektronrezonancia készülékben való felhasználás szempontjából lényegtelen. Az elektronrezonancia spektrométer hidja szempontjából az E - H izoláció a döntő. Kívánatos volna a minél nagyobb érték, 50-70 dB elérése. Ezt azonban a gyári katalógusok szerint még a hasonló konstrukciót kifejlesztett Phillips cég sem érte el, ugyanis a 3 cm-es sávu Phillips gyártmányu mágikus /PP 4050X/ E - H izolációja 40 db. Tudomásunk szerint 40 dB-nél

nagyobb izolációju mágikus T alkalmazásáról elektronrezonancia berendezésekben publikáció nem történt.

Köszönetet mondunk Dr. Almásy György kandidátusnak, a TKI osztályvezetőjének, aki a mikrohullámu alkatrész fejlesztési programunk iránt mindvégig érdeklődést tanusított és volt szives a karcinotront rendelkezésünkre bocsájtani, valamint Mohos Béla tudományos munkatársnak, aki a bemérések egy részénél közreműködött. Végül, de nem utolsó sorban köszönetet mondunk Intézetünk mechanikai műhelye dolgozóinak, Székely Józsefnek, Bányai Ferencnek és Sütő Lászlónak, akik sok ötlettel, lelkesedéssel segítették a konstrukció kialakítását.

IRODALOM

- [1]. M.I.T. Radiation Laboratory Series, Vol. 11. Technique of Microwave Measurements, McGraw-Hill Co. New York, 1948.
- [2]. M.I.T. Radiation Laboratory Series, Vol, 8. Principles of Mikrowave Circuits, McGraw-Hill Co., New York, 1948.
- [3]. Handbook of Microwave Measurements, Ed. M. Wind, H. Rapaport, Vols. 1-2., Polytechnic Institute of Brooklyn, Microwave Research Institute, Interscience, New York, 1954.

Érkezett: 1963. december 10.

CONSTRUCTION OF A HIGH ISOLATION MAGIC TEE FOR THE X-BAND

A.Neszmélyi and L.Radics

SUMMARY

An X-band rigid magic tee was developed for use in EPR spectrometers. A detailed description of the design and construction is given. The following characteristics have been achieved: E - to - H isolation 36 - 42 dB; input VSWR in the H arm less than 1,07.

КОНСТРУКЦИЯ ГИБРИДНОГО T ВЫСОКОЙ РАЗВЯЗКИ ДЛЯ ТРЕХСАНТИ-
МЕТРОВОГО ДИАПАЗОНА

А.Несмейи и Л.Радич

РЕЗЮМЕ

Описывается конструкция трехсантиметрового гибридного T жесткой структуры для использования в мостовых схемах спектрометров электронного парамагнитного резонанса. При выполнении структуры были достигнуты следующие характеристики: развязка между входами E - H 36-42 дБ; входные соотношения стоящих волн: не хуже чем 1,07.

TE₁₀₂ MÓDUSU DERÉKSZÖGÜ TÁPVONAL ÜREGREZONÁTOR KÉSZÍTÉSE ELEKTRON
SPIN REZONANCIA SPEKTROMÉTERHEZ 3,2 CM-ES HULLÁMHOSSZRA

Neszmélyi András és Radics Lajos

Összefoglalás

Ismertetjük az üreg méretezési szempontjait és minőségi jellemzőinek meghatározását. Szimmetrikusan csatolt transzmissziós elrendezésben meghatározzuk a csatolási tényező függését a csatoló nyílások átmérőjétől.

Alábbiakban az intézeti elektronrezonancia spektrométer [1] TE₁₀₂ módusu derékszögű tápvonal üregrezonátorainak elkészítésével kapcsolatban felmerült néhány konstrukciós és bemérési probléma megoldását szeretnénk ismertetni.

Az üreg tervezésénél az alábbi követelményeket kellett figyelembe vennünk:

a/ Az üreget az ESR spektrométer mágnesének a homogenitás növelése céljából lecsökkentett légrésébe kell elhelyezni. Így az üreg szélessége nem haladhatja meg a 20 mm-t.

b/ Az üreget szimmetrikusan csatolt transzmissziós üregként kell kialakítani.

c/ Az üreget a maximális jel/zaj viszony biztosítása érdekében a mikrohullámu rendszerhez optimálisan kell csatolni, valamint az üreg jósági tényezőjének a méretek és a kivitelezés szempontjából a lehető legnagyobbnak kell lennie.

d/ Az üregbe helyezendő minta átmérője 7 mm, ezért a dielektromos veszteségeket lehetőleg alacsonyan kell tartani.

e/ A 472 kHz-es moduláció bevitelére 1-2 menetes modulációs hurkot kell az üregben a minta körül elhelyezni oly módon, hogy a hurok mechanikai stabilitása biztosítsa még 1-10 A erősségű nagyfrekvenciás áram esetén is a mágneses térben fellépő erőkkel szemben a merevségnek oly fokát, amely meggátolja a mikrohullám nem kívánatos mechanikai modulációjának fellépését.

Az üreg tervezésénél az irodalmi tájékozódás során több kérdésre nem tudtunk feleletet találni. Az ismert kézikönyvek [2, 3] az ESR követelményeket természetesen nem tárgyalhatják. Ugyanakkor, jóllehet a kereskedelmi spektrométerek nagyrésze is derékszögű tápvezetékű üregrezonátorokat használ, nem ismeretes előttük olyan közlemény, amely a mérőüreg kialakításának problémáit minden részletében tárgyalná. Így a tervezés és elkészítés során három kérdést kellett önállóan megválaszolnunk:

1. Mekkora legyen az optimális csatolást megvalósító csatolóirisz átmérője,

2. Hogyan kell az üreget mechanikailag az optimális Q eléréséhez kialakítani,

3. Mi az elérhető üreg-jóság elvi felső határa a mi adottságaink mellett.

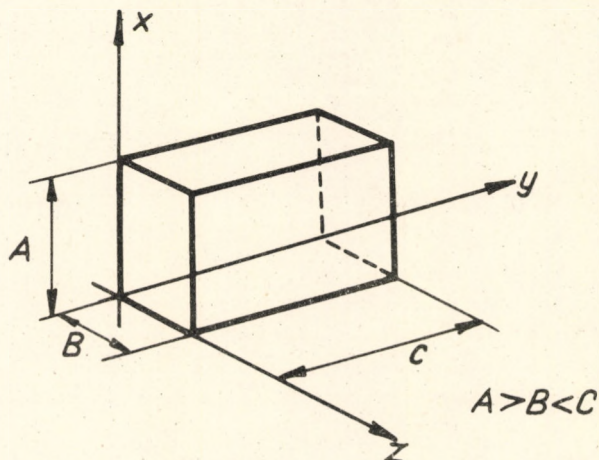
Mielőtt rátérnénk e kérdések megválaszolására, idézzük a derékszögű tápvezetékű üreg egyenleteit.

A. Hullámformák

Az A, B és C ($A > B < C$) élhosszusú, vezető falakkal határolt derékszögű paralelepipedon belsejében az elektromágneses tér csak a diszkrét szabadtéri hullámhosszaknak megfelelő frekvenciáknál állhat

$$\lambda = \sqrt{\frac{2}{\left(\frac{1}{A}\right)^2 + \left(\frac{m}{B}\right)^2 + \left(\frac{n}{C}\right)^2}} \quad /1/$$

fenn. Itt l , m és n az A , B és C mentén mérhető féperiódusok számát jelöli. Az adott rezonáns frekvencián még két szabadsági fok van: csak olyan hullámforma alakulhat ki, amely a C irányában nem rendelkezik zérustól különböző E elektromos, vagy H mágneses térerősség komponenssel. A hullámformák jelölése így TE_{lmn} ; vagy TM_{lmn} . Így például a TE_{102} módusu rezgésnél az elektromos és a mágneses térerősség komponenseinek függését az x , y és z koordinátáktól /1. l. ábra/ az alábbi egyenletek írják le:



1. ábra

A koordinátarendszer megválasztása derékszögű üregrezonátor tárgyalásához

$$E_A = 0$$

$$E_B = \frac{\frac{\pi}{A}}{\sqrt{\left(\frac{\pi}{A}\right)^2 + \left(\frac{2\pi}{C}\right)^2}} \sin \frac{\pi}{A} x \sin \frac{2\pi}{C} z$$

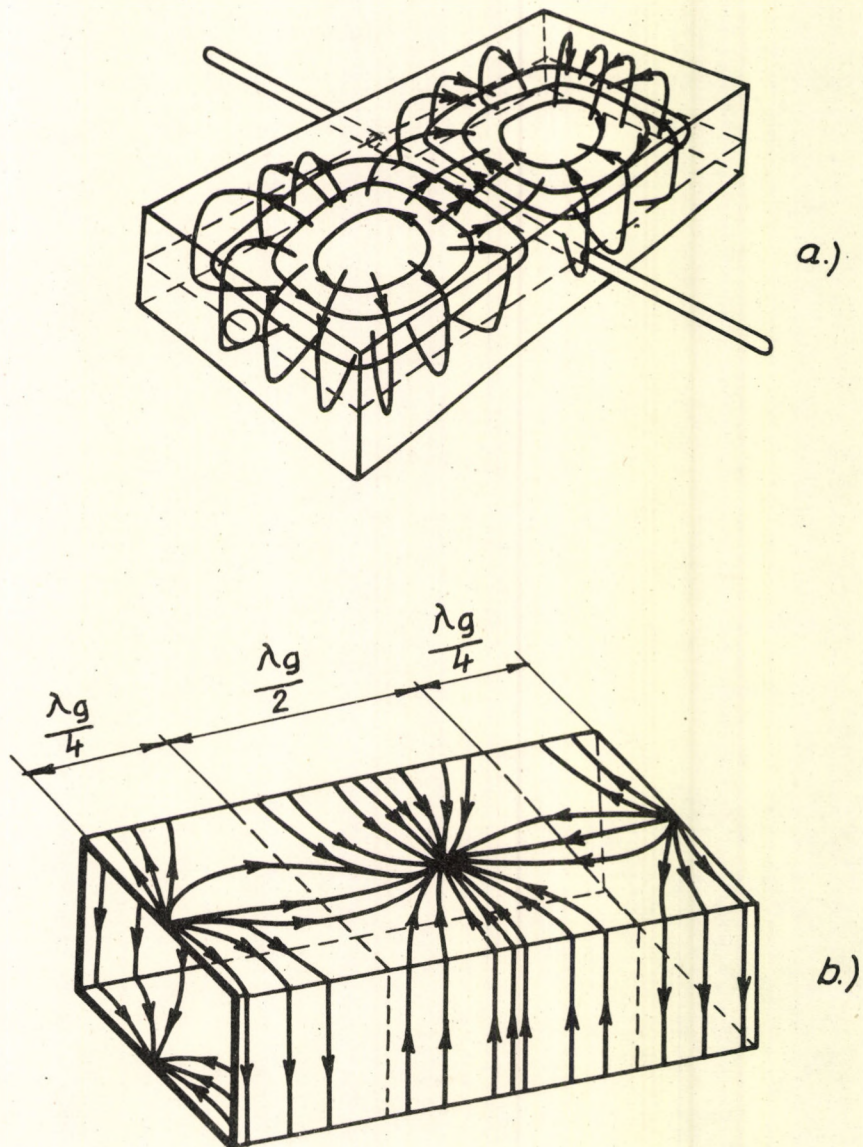
$$E_C = 0$$

$$H_A = \frac{\frac{2\pi}{AC}}{\sqrt{\left(\frac{\pi}{A}\right)^2 + \left(\frac{2\pi}{C}\right)^2}} \sin \frac{\pi}{A} x \sin \frac{2\pi}{C} z$$

$$H_B = 0$$

$$H_C = \frac{-\frac{\pi}{A^2}}{\sqrt{\left(\frac{\pi}{A}\right)^2 + \left(\frac{2\pi}{C}\right)^2}} \cos \frac{\pi}{A} x \sin \frac{2\pi}{C} z$$

A kialakuló faláramokat és a térerőségek egymáshoz való viszonyát a 2. ábra szemlélteti.



2. ábra

A TE₁₀₂ üreg hullámformái

a/ Mágneses és elektromos erővonalak az üreg belsejében /a mágneses erővonalak zárt hurkot alkotnak/. A mérendő minta a felező síkban, a maximális mágneses térerősségű helyen van.

b/ Faláramok az üreg négy határoló felületén /a csatoló nyílást tartalmazó oldalfalak nincsenek feltüntetve/.

B. Az üreg jósági tényezője

TE_{lmn} módusoknál az üreg jósági tényezőjét az alábbi kifejezésből kaphatjuk meg:

$$Q = 2 \frac{\text{az üregben tárolt energia}}{\text{egy periódus alatt disszipált energia}} =$$

$$= \frac{\lambda}{\sigma} \frac{ABC}{4} \frac{p^2+q^2 \quad p^2+q^2+r^2 \quad 3/2}{AC [p^2 r^2 + (p^2+q^2)^2] + BC [q^2 r^2 + (p^2+q^2)^2] + AB r^2 (p^2+q^2)} \quad /2/$$

ahol $p = \frac{l}{A}$, $q = \frac{m}{B}$, és $r = \frac{n}{C}$

valamint a szkin mélység értéke:

$$\sigma = \sqrt{\frac{\lambda \text{ cm } \rho}{120 \pi^2 \mu}} \quad /3/$$

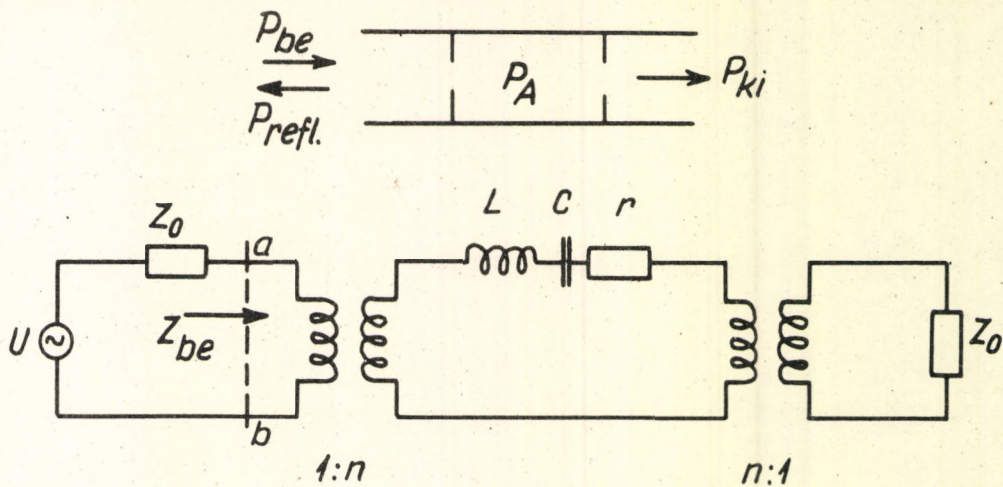
itt ρ a határoló felület vezetőképessége /ohmcm-ben/, μ pedig a relatív permeabilitás.

C. Az üreg helyettesítő áramköre

Ha a derékszögű tápvonalüregget mindkét oldalán azonos módon a külső mikrohullámu áramkörhöz csatoljuk /pl. alkalmas csatoló nyílás segítségével/, akkor a fellépő áramköri viszonyokat egy-egy rezonáns frekvencia közvetlen környezetében a 3. ábrán látható koncentrált paraméterű áramkör segítségével tekinthetjük át. Itt U a feszültségforrás /klisztron/, Z_0 a csatlakozó tápvonalak hullámellenállása, L , C és R az üregnek, mint veszteséges rezgőkörnek a paraméterei, n pedig egy valós szám, amely az üregnek a tápvonalhoz való csatolását az 1:n áttételű ideális transzformátorban fejezi ki. Az a-b kapcsolokon a bemenő impedancia

$$Z_{be} = Z_0 + r/n^2$$

/4/



3. ábra

Szimmetrikusan csatolt üreg helyettesítő áramköre a rezonancia frekvencia közelében

Ugyanitt a feszültség állóhullám viszony /VSWR/

$$VSWR = \frac{Z_{be}}{Z_0} = \frac{Z_0 + \frac{r}{n^2}}{Z_0} = 1 + \frac{1}{\beta} \quad /5/$$

ahol β a csatolási tényező:

$$\beta = \frac{n^2 Z_0}{r} = \frac{1}{VSWR - 1} \quad /6/$$

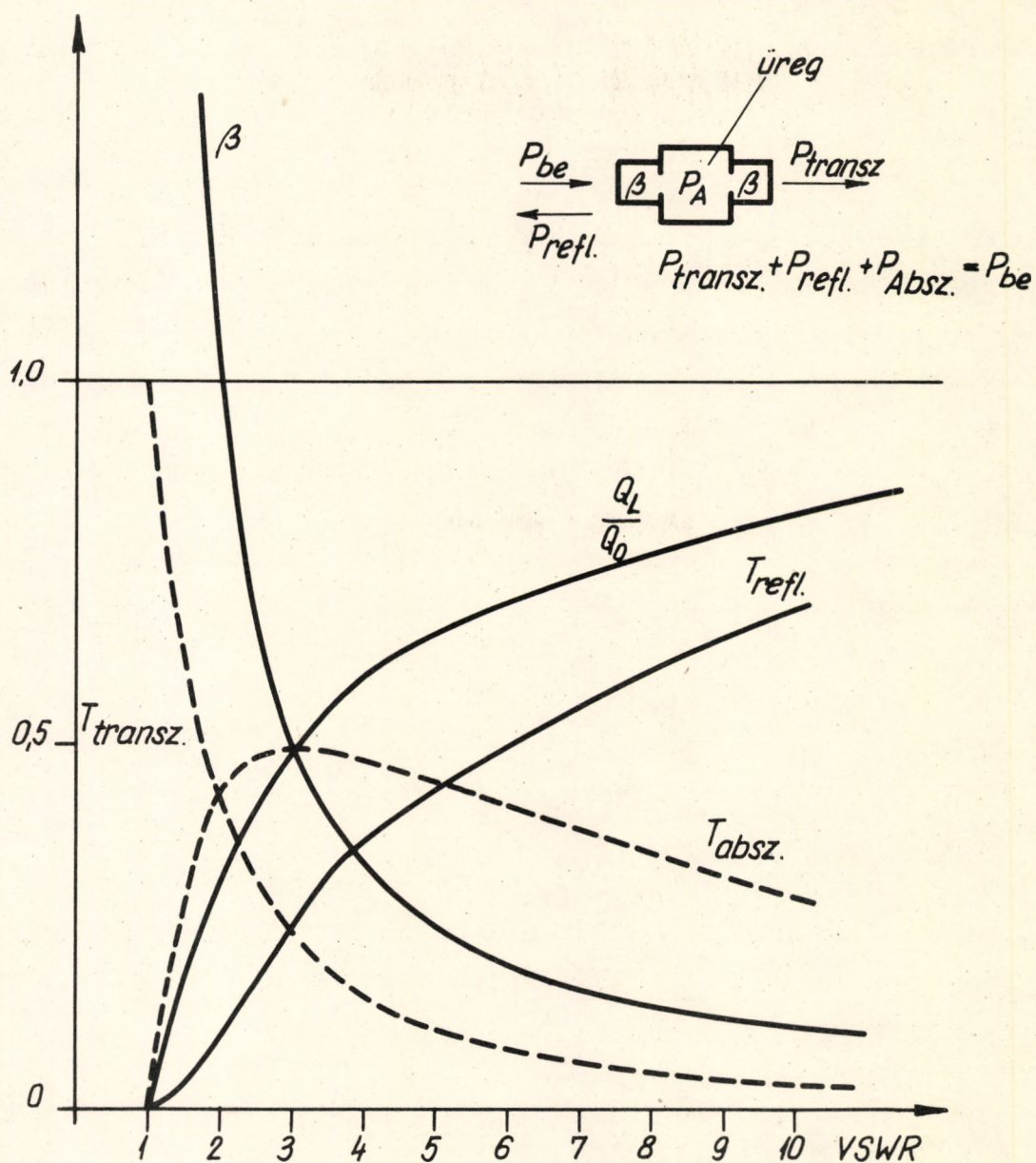
A külső áramkör felől az üreg un. terhelt jósági tényezőjét tudjuk mérni:

$$Q_L = Q_0 \frac{1}{1 + 2\beta} = \frac{Q_0}{1 + \frac{2}{VSWR - 1}} \quad /7/$$

A generátorból az üregen keresztül a Z_0 lezáró ellenállásba átvihető teljesítményt az üreg rezonancia frekvenciáján a T transzmissziós tényező szabja meg:

$$T_{\text{rezonancia}} = \frac{4\beta^2}{(1 + 2\beta)^2} \quad /8/$$

A teljesítmény egy része ugyanis abszorbeálódik az üregben, egy része pedig be sem tud jutni az üregbe, hanem visszaverődik. A 4. ábra tünteti fel a terhelt jósági tényező értékeit, valamint a teljesítményviszonyokat a bemeneti ponton mérhető állóhullámviszony függvényében.



4. ábra

Szimmetrikusan csatolt üreg jósági tényezőjének, reflexiós, abszorpciós és transzmissziós koeficienseinek, valamint a csatolási tényezőnek függése a bemeneti oldalon mérhető feszültség állóhullámviszonytól.

D. Az üreg csatolása az elektron spin rezonancia spektrométerhez

Az elektronrezonancia spektrométer üregrezonátora akkor van optimálisan illesztve, ha az üregben bekövetkező rezonancia abszorpció hatására a mikrohullámu detektor feszültségváltozása maximális. Az áthidalt transzmissziós rendszerben [1] a detektorként használt dióda egy bizonyos teljesítménnyel elő van feszítve abból a célból, hogy a saját jel/zaj viszonya optimális legyen. A dióda ezért a kis ESR jel szempontjából lineáris /feszültség-/ detektorként működik [5]. Az üregben elhelyezett imaginárius szuszceptibilitásu paramágneses minta az abszorbeált mikrohullámu energia következtében a rezonancián ΔQ értékkel változtatja meg az üreg jóságát:

$$\frac{\Delta Q}{Q_0} = -4\pi\chi''\eta Q_0 \quad /9/$$

A detektor feszültségváltozása a $\Delta Q/Q_0$ hányadossal fejezhető ki

$$\frac{\Delta V}{V} = \frac{\beta}{1+2\beta/2} \quad \frac{\Delta Q}{Q} = \frac{-\beta}{1+2\beta/2} \quad 4\pi\chi''\eta Q_0 \quad /10/$$

ahol η a kitöltési tényező, értéke a minta és az üreg térfogatától, valamint az üreg geometriájától függ, nagysága egynél kisebb.

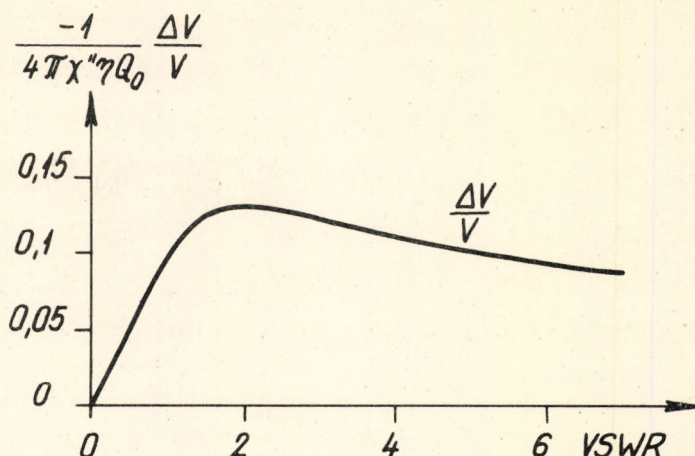
Mivel az üreg illesztettségét legkönnyebben a bemenő oldali VSWR-rel ellenőrizhetjük, célszerű a /10/ összefüggést az állóhullámviszony függvényében ábrázolni /lásd 5. ábra/. Láthatjuk, hogy az illesztettség egy a 2 és 3 értékek közötti VSRW-nél optimális és ebben a tartományban nem túlságosan érzékeny a csatolás kismértékű megváltozására.

Az üreg illesztettségét elsősorban a kellően méretezett csatolónyilásokkal tudjuk biztosítani. Slater [7] a hullámvezető tengelyével koaxiális körkeresztmetszetű csatoló nyílás esetére meghatározza a csatolási tényező függését a nyílás d átmérőjétől és az üreg terheletlen jósági tényezőjétől:

$$\beta = kQ_0 d^6$$

5. ábra

Szimmetrikusan csatolt üreget felhasználó transzmissziós ESR spektrométer érzékenysége az üreg bemenő oldalán mérhető feszültség állóhullám viszony függvényében.



ahol k az üreg geometriájától és a gerjesztett módustól függő faktor. A /11/-ből azt a fontos következtetést vonhatjuk le, hogy minden egyes jósági tényezőhöz más-más csatoló nyílás átmérő tartozik egy adott csatolási tényező megvalósításakor. Ugyanakkor a szimmetrikus csatolás biztosítására a két csatoló nyílás átmérőjének pontosságára a d^6 függés miatt szigorú követelmények adódnak.

Az üreg méretezésénél felmerülő elméleti összefüggések ismeretése után a következőkben az üreg méretezésével kapcsolatos - a 2. oldalon felvetett - fő kérdéseket tárgyaljuk.

1. Az optimális csatolási tényező kísérleti meghatározása

Tekintettel arra, hogy a /11/-ben szereplő k arányossági tényező értéke a TE_{102} módusu derékszögű üregrezonátor esetére a rendelkezésünkre álló irodalomban nem volt megtalálható, sőt arról sincs tudomásunk, hogy egyáltalán létezik-e erre vonatkozó közlemény, k értékét kísérletileg kívántuk meghatározni. A kísérleti meghatározást az indokolja, hogy a k arányossági tényezőnek a [7]-ben megadott alakja ESR alkalmazás esetén /az üregben elhelyezett minta/ nehezen kiértékelhető integrálokat és anyagi állandókat tartalmaz.

A kísérletet két lépésben végeztük el. Először cserélhető oldalfalakkal rendelkező üreget készítettünk és megmértük a bemeneti VSWR függését a csatoló nyílás átmérőjétől.

Az üreg TE_{102} modusban működött, belső szélessége A és vastagsága B egyezett a WG16 szabványu tápvezeték méreteivel $0,9$ inch és $0,4$ inch/, hossza pedig $\lambda_g = 44,98$ mm volt, ahol λ_g a csőhullám-hossz:

$$\lambda_g = \frac{\lambda}{\sqrt{1 - \lambda^2 \left(\frac{l^2}{A^2} + \frac{m^2}{B^2} \right)}}, \quad l = 1, m = 0 \quad /12/$$

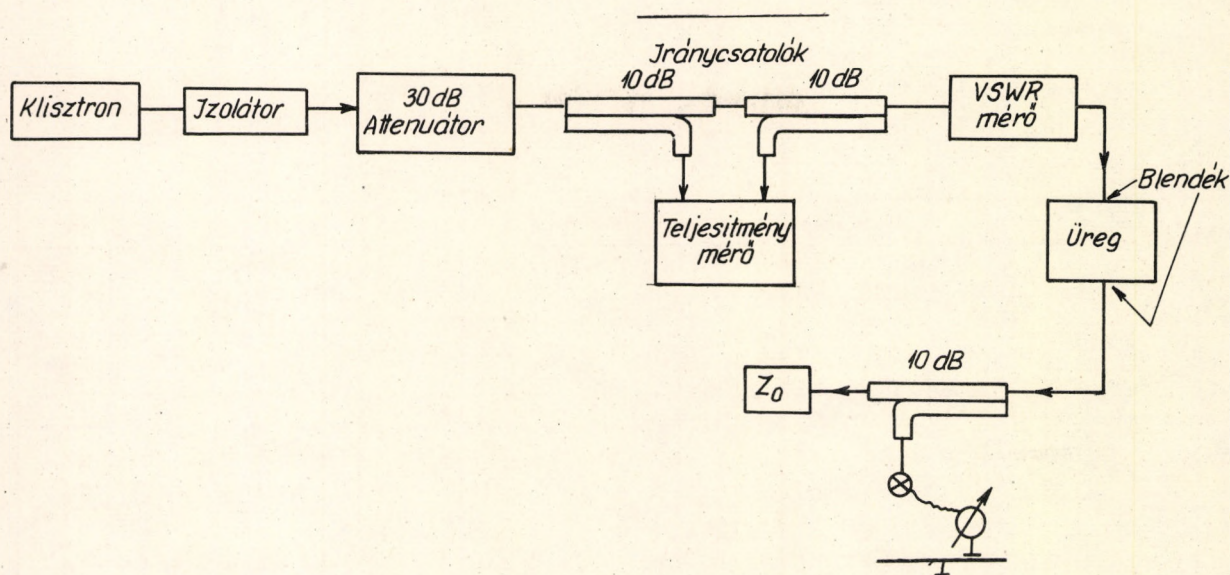
Minden esetben szimmetrikus csatolást biztosítottunk az üreg két oldalán, a cserélhető oldalfalakba vágott nyílás átmérője $0,2$ mm-es lépésekkel volt változtatható. Az egyes oldalfalakaterős mechanikus szorítással fogtuk be az üreg és a tápvezeték közé. A csatoló nyílások centráltságára nagyon ügyeltünk, erre alkalmas módon kiképzett mechanikus vezetés szolgált. A mérések során az üregbe egy az ESR vizsgálatoknál jellegzetes dielektromos veszteségű mintát helyeztünk. Az üreg belső fala, valamint az oldalfalak, amelyek a diafragmákat tartalmazzák, sárgarézről készültek és fényesre voltak polírozva. Természetesen az így kialakított üreg jósági tényezője meglehetősen kicsiny volt $Q_0 = 370$ /. Az oldalfalak ugyanis jelentős faláramokat visznek /lásd 2. ábra/ és a cserélhető oldalfalaknak az üreghez való odaszorítása mikrohullámú szempontból nem tekinthető jó kontaktusnak: a létrejövő soros ellenállás jelentősen lerontja a jósági tényezőt. Ez az első méréssorozat lényegében tájékozódásul szolgált, így tudtuk behatárolni a $\beta = 1$ értékhez közeledő tartományt. /11/ érvényességét ellenőrzendő, valamint a pontosabb mérés kedvéért, nagyobb Q -jú üregeken is végeztünk méréseket.

A második lépésben a fentivel azonos méretű $1/4$, ill. $3/4$

λ_g -nél felhasított üveget készítettünk el úgy, hogy a diafragmákat tartalmazó oldalfalak és a $\lambda_g/4$ -es szakaszok egyetlen réztömbből lettek kifarva. Ez esetben is több csatoló nyílás-átmérőnél határoztuk meg a VSWR értékét, a többi paraméter változatlanul tartása mellett. Az eredményekből a k értékét számítások útján határoztuk meg.

A bemenő VSWR mérését a 6. ábrán feltüntetett elrendezésben végeztük el. A frekvenciaforrás K 28 típusu, 60 mW kimenő teljesítményű

klisztron volt. Tápfeszültségeit 10^{-4} relatív hibán belül stabilizáltuk, hőmérsékletét ultratermosztáttal tartottuk állandó értéken. Az így létrejövő $1-2 \cdot 10^{-5}$ értékű frekvencia stabilitást Hewlett-Packard gyártmányu X-532 A típusu mérőüregrezonátorral határoztuk meg.



6. ábra

Mérési elrendezés az üreg jósági- és csatolási tényezőjének méréséhez.

A rezonáns frekvenciát az üreg kimenő oldalán, 10 dB-es, nagydirektivitású iránycsatoló után elhelyezett detektorral kerestük meg, miközben a kimenő oldal 1,04 állóhullám viszonyu illesztett lezáróval volt lezárva.

A bemenő VSWR meghatározását az intézetben készült VSWR mérő és a 6. ábrán feltüntetett reflektométer elrendezésében működő két iránycsatoló, továbbá kalibrált teljesítmény mérő segítségével végeztük el. A VSWR-t minden diafragma esetén mindkét módszerrel meghatároztuk, hogy a mérési hibát csökkentsük. Ugyanez az elrendezés az üreg terhelt jósági tényezőinek meghatározását is lehetővé tette az adott diafragma esetén. Ezen értékekből számítással határozzuk meg Q_0 értékét.

A mérések eredményeit az I. táblázatban foglaltuk össze. A VSWR mérések hibájának megítélésére egymás mellett tüntettük fel a VSWR

mérővel, valamint a refraktométerrel kapott eredményeket. A táblázat adatai alapján k értékére

$$k = 3,44 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^{-6}$$

/13/

adódik.

I. Táblázat

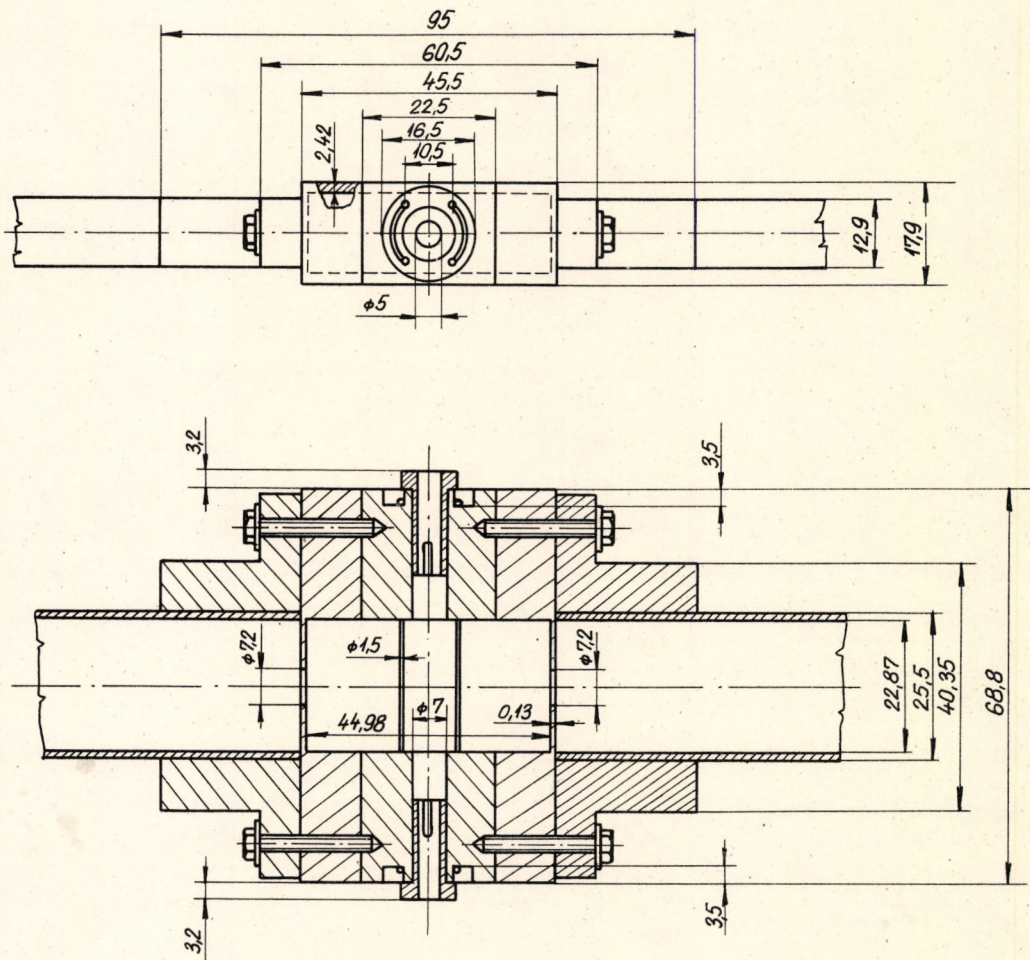
$$k = 0,34 \cdot 10^{-2} \text{ cm}^{-6}$$

Csatoló irisz átmérő d cm	Mért értékek			Számított értékek				
	VSWR		f MHz	d^6	$= \frac{1}{\text{VSWR}-1}$	$Q_L = \frac{f_0}{f}$	$Q_o = \frac{Q_L}{1+2}$ átlagos érték	
	VSWR mérővel	Irány- csato- lókkal						
0,6	15	20	28	0,047	0,059	330	370	Cserélhető oldalfalu üreg
0,68	8	10	32	0,1	0,13	290		
0,78	4,2	4,9	41	0,23	0,29	230		
0,82	3,4	3,7	45	3,0	0,38	210		
0,84	3,2	3,5	47	0,34	0,43	200		
0,87	2,6	2,9	54	0,44	0,55	175		
0,90	2,2	2,5	63	0,54	0,67	150		
0,78	1,9	2,1	25	0,23	1,0	420	1250	$\frac{3}{4}$ -nél és $\frac{5}{4}$ felhasított üreg
0,82	1,6	1,9	29	0,3	1,3	330		
0,86	1,3	1,6	37	0,41	1,8	250		

Az üreg méretezéséhez a csatoló nyílások átmérőjét a fenti táblázat alapján választhatjuk meg. A csatolási tényező értéke különböző dielektromos veszteségű minták mérése alkalmával természetesen kismértékben módosul, ez azonban nem vezet az érzékenység számottevő megváltozására, mivel az 5. ábra tanúsága szerint a maximum környezetében az érzékenységi görbe csak kismértékben változik. Az üreg illesztésének külső hangoló elemmel /pl. E-H hangolóval/ való finom beállítása mintacsere esetén általában - a fenti megfontolás alapján - nem szükséges.

2. Az üregrezonátor mechanikai felépítése

Az elkészült üregrezonátor felépítését a 7. ábrán láthatjuk. A TE_{102} módusnak megfelelően az üreg belső hosszúsága λ_g . A csőhullámhossz értéke $A = 22,87$ mm választással, 9,35 GHz-n 4,498 cm. Ennél nagyobb A érték választása - amint az (2)-ből megmutatható - előnyösebb lett volna a Q szempontjából,



7. ábra

A megépített TE_{102} módusu üregrezonátor

azonban λ_g csökkenéséhez vezetett volna. Ezt tekintettel a 7 mm-es mintára, el kívántuk kerülni, hogy a minta helyén az E vektor ne változzon túl meredeken és a dielektromos veszteség így ne növekedjen. Megtartottuk tehát a VG16-os tápvonal méretét A-ra. Az üreg szélességét a szokásos tápvonal méretnél vastagabbra választottuk, hogy a 7 mm átmérőjű minták mérésére alkalmasabbá tegyük, valamint, hogy a jósági tényezője növekedjen. A minta bevezető nyílása hullámhossz alatti csillapítóként működik. A $\beta = 1$ illesztést 7,2 mm-es átmérőjű csatoló nyílásokkal értük el. A nagyfrekvenciás /472 kHz/ moduláció megvalósítására a mintától mintegy 1 mm-re /9 mm átmérőjű lyukkörön/ négy 1,5 mm-es merev botocskát helyeztünk el, amelyekbe megfelelő irányu áramot táplálva létrehozható az üreg hosszanti szimmetriasíkja merőleges nagyfrekvenciás mágneses tér. A botokat az üreg falán keresztül vezetve biztosítottuk a csatlakozás lehetőségét és a merev mechanikai megfogást. Az üreg sárgarézről készült, gondosan polírozott belső felületekkel. A jósági tényező a modulációs botocskák és minta jelenlétében $Q_0 = 1970$.

Az üreget az intézeti elektronrezonancia spektrométer alkatrészeként használjuk az ESR vizsgálatok elvégzésére. A csatoló nyílások megfelelő megválasztásával sikerült elérni az optimális érzékenységet. Megvizsgáltuk az üreget a nemkívánatos mechanikus moduláció szempontjából is. Maximális térmoduláció esetén /kb. 5 gaussnyi 472 kHz-es tér/ 3300 gauss külső mágneses térben a létrejövő mikrohullámu moduláció a zajszintből csak kevéssé emelkedik ki.

3. Meggondolások a jósági tényező elvi felső határáról

A (2) egyenletet alkalmazzuk $l = 1$, $m = 0$ és $n = 2$ esetére. Q értékére ekkor a következő kifejezést kapjuk:

$$Q \delta = \frac{\frac{1}{A^2} + \frac{4}{C^2}}{\frac{C(A+B)}{A^2} + 4 \frac{A(C+B)}{C^2}} \cdot \frac{ABC}{2} \quad /14/$$

/14/ a TE_{102} módusban rezgő üregek általános egyenlete. Esetünkben /kis kerekítéssel/:

$$A = 2,3 \text{ cm}, \quad B = 1,3 \text{ cm}, \quad C = 4,5 \text{ cm}.$$

Behelyettesítve /14/-be a fenti értékeket

$$Q \delta = 0,46 \text{ cm}$$

értéket kapunk. Látjuk tehát, hogy az elérhető jósági tényező a szkin-mélységgel fordítva arányos. Vörösrézre 9,35 GHz-en a szkin mélység értéke 73 mikron [3], így

$$Q_{\text{max}}^{\text{vörösréz}} = 6300$$

Sárgaréznél kisebb jósági tényezőt kapunk, az anyag vörösréztartalmától függően. Így például ha a sárgaréz 70 % vörösréztartalmu, az elérhető Q értéke 3100. Ez az érték összevetve az általunk készített sárgaréz üreg 1970-es Q -jával mutatja, hogy nem járunk messze az elvi határtól. Természetesen az üreg belső falának jobb vezetőképességű anyaggal való bevonása lényeges javulást fog eredményezni. Tapasztalataink szerint a tiszta vörösrézhez képest még kb. 5 %-kal jobb értékek érhetők el a tartós ezüst és palládium bevonat kombináció alkalmazásával. /Azonos felületi simaság esetén/.

A derékszögű tápvonalüreg jóságát még egy tényezővel növelhetjük a TE_{10n} módus esetén. A jósági tényező ugyanis /14/-ből következően a B mérettől is függ, mégpedig, amint az könnyen kimutatható:

$$\frac{d(Q\delta)}{dB} > 0 \quad \text{ha } 0 < B \leq A.$$

Tehát minél vastagabb üreget alkalmazunk, annál nagyobb lesz a jósági tényező /növekszik az üregben tárolt energia/. A B mérettel a frekvencia $0 < B \leq A$ esetén nem változik. A korlátozott mágnes légrés méretek miatt azonban számunkra ez az út nem volt járható.

Összefoglalásul tehát megállapíthatjuk, hogy a kísérleteinkkel a TE_{102} módusu üregekre meghatározott k arányossági tényező felhasználásával el tudtuk érni kitűzött célunkat: az intézeti elektron rezonancia spektrométer derékszögű tápvonalüreggel való kiegészítését. Az 1963-as év folyamán az üreget sikerrel alkalmaztuk szabad gyökök ESR spektru-

mának felvételénél. Megfelelőnek találtuk a modulációs hurok kiképzését is, ugyanis mint azt a 2. részben említettük, nem kielégítő konstrukció esetén a spektrométer zajszintjét lényegesen meghaladó "modulációs áthallást" kellett volna tapasztalni.

IRODALOM

- [1] Neszmélyi A. és Radics L., MTA.KKKI.Közl. 8, /1964/ 57-84
- [2] M.I.T. Radiation Laboratory Series, McGraw Hill, New York, 1948.
- [3] Harvey, A.F., Microwave Engineering, Acad. Press, New York, 1963.
- [4] Almássy Gy., Mikrohullámu mérőműszerek és mérések, Műszaki Könyvkiadó, Budapest, 1961.
- [5] Fehér, G., Bell System Tech. J. 36, 449 /1957/.
- [6] Goldsborough, J.P., Mandel, M., Rev.Sci.Instr. 31, 1044 /1960/.
- [7] Slater, J.C., Mikrohullámu elektronika, Akadémiai kiadó, Budapest /1954/.

Érkezett: 1963. december 28.

CONSTRUCTION OF A TE_{102} TRANSMISSION TYPE CAVITY FOR
X-BAND ELECTRON RESONANCE SPECTROMETERS

A.Neszmélyi and. L.Radics

SUMMARY

Design principles and measuring methods are reported. The dependence of the coupling coefficient on the diameter of the coupling iris has been experimentally determined.

ТРЕХСАНТИМЕТРОВЫЙ ПРЯМОУГОЛЬНЫЙ РЕЗОНАТОР ПРОХОДНОГО ТИПА
ДЛЯ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ
В СПЕКТРОМЕТРЕ ЭЛЕКТРОННОГО РЕЗОНАНСА

А. Несмейи и Л. Радич

РЕЗЮМЕ

Описываются основные принципы конструкции и методика измерений характеристик резонансной полости TE_{102} типа. Зависимость коэффициента связи от диаметра отверстий связи были определены экспериментально.

NAGYFREKVENCIÁS MODULÁCIÓJU, 3,2 CM HULLÁMHOSSZON MŰKÖDŐ
ELEKTRONREZONANCIA SPEKTROMÉTER

Neszmélyi András és Radics Lajos

Összefoglalás

Ismertetjük a Központi Kémiai Kutató Intézetben épített elektronrezonancia spektrométer fejlesztési programját, a készülék bemérését és műszaki jellemzőit. A spektrométer a 3,2 cm-es mikrohullámu tartományban, áthidalt transzmissziós rendszerben, 472 kHz modulációs frekvenciával működik, felbontóképessége $1,10^{-4}$, stabilitása 3.10^{-5} és érzékenysége 6.10^{11} spin/gauss.

Az elektronrezonancia abszorpció spektroszkópai módszer kémiai alkalmazása - szabad gyökök, gyök-ionok, paramágneses komplexek szerkezetének és reakcióinak vizsgálatára 1959-re a nagyfrekvenciás modulációju, nagy érzékenységu és felbontóképességu ESR készülékek kialakításához vezetett [1]. A kereskedelmi készülékek megjelenésével az ESR módszer a már korábban kialakult nagyfelbontásu magrezonancia abszorpciós vizsgálatok kiegészítő társává és a korszerű kémiai kutatás nélkülözhetetlen segédeszközévé vált.

Az ESR technika hazai meghonosítása iránti érdeklődés már 1958-ban felébredt. Gyári készülékek beszerzését azonban az akkor fennálló embargo korlátozások nem tették lehetővé. Intézetünk számos kutatási feladatában is felmerült az elektronrezonancia módszer felhasználásának szükségessége. A fennálló igények kielégítésére az Intézet Méréstechnikai Csoportja 1959 végén hozzákezdett egy akkor korszerű specifikációval rendelkező /X-sávu, 1 MHz modulációju, transzmissziós rendszerű/ spektrométer építéséhez, mert úgy látszott, hogy a Szovjetunió Tudományos Akadémiája által rendelkezésre bocsájtott és a moszkvai Kémiai Fizikai Intézetben fejlesztés alatt álló EPR-2 típusu készülék dokumentációja alapján hamarosan sikerül a spektrométert az Intézetben felépíteni.

Az elkészült berendezéssel az első sorozatméréseket 1962 nyarán lehetett megkezdeni. Ezek tanúsága szerint a spektrométer felbontóképessége $3 \cdot 10^{-4}$, érzékenysége $2 \cdot 10^{13}$ spin/gauss /szilárd DPPH mintával mérve/, stabilitása pedig $3 \cdot 10^{-4}$ volt [2]. A spektrométer alkalmazhatóságát két tényező korlátozza. Egyrészt érzékenység, felbontóképesség és stabilitás tekintetében a spektrométer elmaradt a tervbeveze /1959 színvonalnak megfelelő/ specifikációtól. Másrészt az időközben eltelt három év alatt az ESR spektroszkópia világviszonylatban igen nagy lépésekben haladt előre. Ez természetszerűleg a szerényebb specifikációju készülékekkel megoldható feladatok számának rohamos csökkenését eredményezte.

Az alkalmazások sürgető szükségessége és a specifikációkkal szemben időközben megnövekedett igények az intézeti spektrométer fejlesztésének második szakaszához vezetett. A cél az érzékenység és stabilitás 1- 1,5 nagyságrenddel, a felbontóképességnek pedig 3-4-es faktoral való megnövelése volt, ami ésszerű kompromisszumnak látszott a technikai adottságok és felmerülő követelmények között. Az alábbiakban a Polimerizációkinetikai és Szerves Reakciómechanizmus Osztály ESR Csoportjának a fenti cél elérésére irányuló munkáját ismertetjük. Elsőként a meglévő spektrométer beméréséhez és továbbfejlesztéséhez szükséges mérés-technikai alapok megteremtéséről számolunk be, majd ismertetjük az általunk kifejlesztett készüléket.

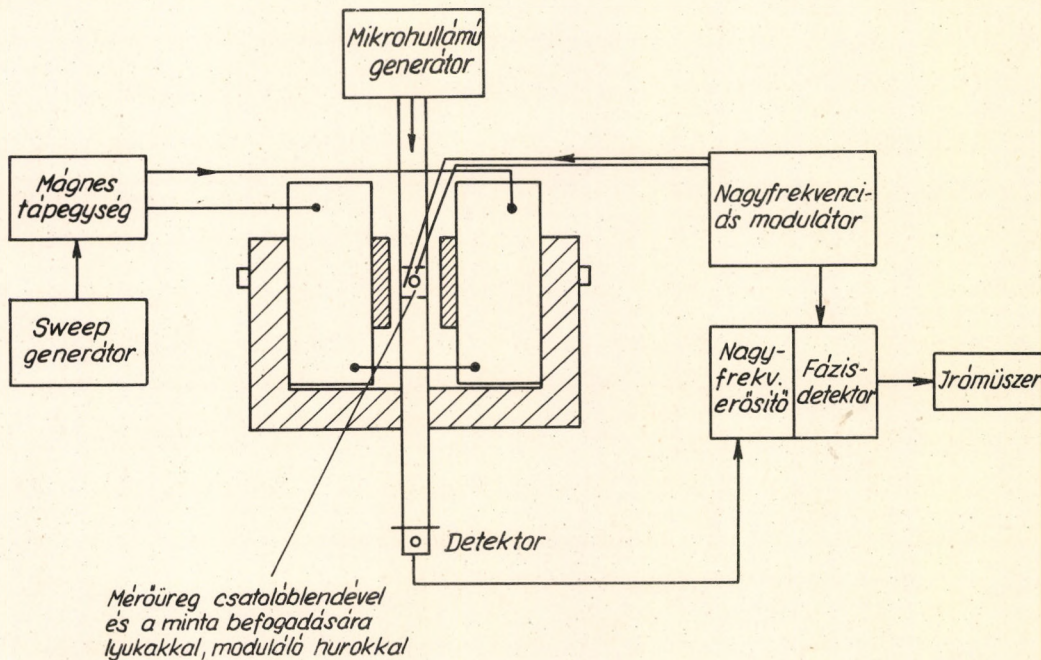
A fejlesztési program könnyebb áttekintéséhez röviden ismertetjük a nagyfrekvenciás modulációju, transzmissziós ESR spektrométer működési elvét.

A detektáló rendszert az 1. ábrán láthatjuk. Az ESR spektrométer fő részei:

a/ Nagystabilitásu elektromágnes, melynek légrésében a mágneses tér a sweep-generátor működésekor az idő lineáris függvényeként megadott sebességgel változik /végigsöpri a 2500 - 4500 Gauss térerősség tartományt/.

b/ Stabil mikrohullámu generátor /esetünkben egy automatikus frekvenciaszabályozó áramkörrel ellátott klisztron/, amely 9350 MHz frekvenciával az ugyanilyen frekvencián rezonáns,

c/ üregrezonátorba rádiófrekvenciás energiát táplál. A minta behelyezésére az üreg átellenes falaiba vágott lyukak szolgálnak. A lyukak elhelyezése olyan, hogy a minta a maximális mikrohullámu térerősségű helyre kerüljön. A mintát egy-két menetes modulációs hurok öleli körül, amely a



1. ábra

Nagyfrekvenciás modulációju elektronrezonancia spektrométeres tömb vázlata

d/ nagyfrekvenciás modulátor /pl. 472 KHz/ áramának hatására az elektromágnes terével párhuzamos irányu, nagyfrekvenciás mágneses teret hoz létre. Az üregrezonátoron áthaladó mikrohullámu energia a

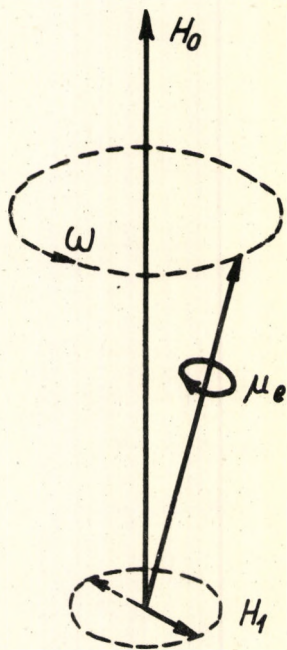
e/ demodulátor kristályra /detektorra/ jut.

f/ A nagyfrekvenciás erősítő a kristály 472 kHz-es jelét felerősíti és 472 kHz-es fázisdetektor segítségével egyenfeszültséggé alakítja, amely a

g/ regisztráló irómszerre jut.

Az elektron spin rezonancia alapvető jelenségét két uton köze-
lithetjük meg: a mikroszkópikus, vagy a fenomenologikus tárgyalás segít-
ségével.

Mikroszkópikusan az elektront parányi pörgettyűnek foghatjuk
fel, amely tengelye körül szabadon végzi forgását. A mechanika törvé-
nyeiből tudjuk, hogy a pörgettyű merőlegesen tér ki a forgási tengelyé-
nek helyzetét megváltoztatni akaró nyomaték irányára és precesszálni
kezd. A precesszió frekvenciája arányos az alkalmazott nyomatékkal. A
szabad elektron esetében ezt a nyomatékot az erős külső mágneses tér
 $/H_0/$ és az elektron saját mágneses momentumának vektor szorzata szol-
gáltatja /ld. 2. ábra/. Ezért a precessziós frekvencia a külső mágne-
ses térrel és az elektron saját mágneses momentumával arányos. Ez a
frekvencia $/ \omega = 2\pi\nu_0 /$ - melyet Larmor-frekvenciának neveznek - az
elektron giromágneses tényezőjével $/\gamma/$ fejezhető ki:



2. ábra

Az elektron precessziós mozgása mágneses térben.

$$\omega = \gamma H_0$$

$$\gamma = 2\pi \cdot 2,826 \text{ Megaradián/s/Gauss}$$

A külső mágneses térben az üregrezonátor úgy van elhelyezve, hogy a minta helyén lévő mikrohullámu térerősség merőleges legyen a H_0 térre. A mérés során a külső mágneses tér változása egyszer csak eléri a mikrohullámu frekvencia és a γ által meghatározott rezonáns $H_0 = \omega/\gamma$ / térerősség értékét. A mikrohullámu mágneses tér és a precessáló elektron mágneses momentuma ekkor szinkronná válik és a mikrohullámu mágneses tér nyomatékot gyakorol az elektron mágneses momentumára. Ennek hatására az elektron mágneses momentumának energiája megváltozik a külső H_0 térben és ez az energiaváltozás a mikrohullámu üregben tárolt mikrohullámu energia rovására történik /rezonancia abszorpció/.

Fenomenologikusan a vizsgálandó minta elektronjainak mikroszkópikus mágneses momentumai a külső mágneses térbe helyezve a térrel arányos mágnesezettséget hoznak létre, melynek értéke a minta térfogat-egységére vonatkoztatva

$$M_0 = \chi_0 H_0$$

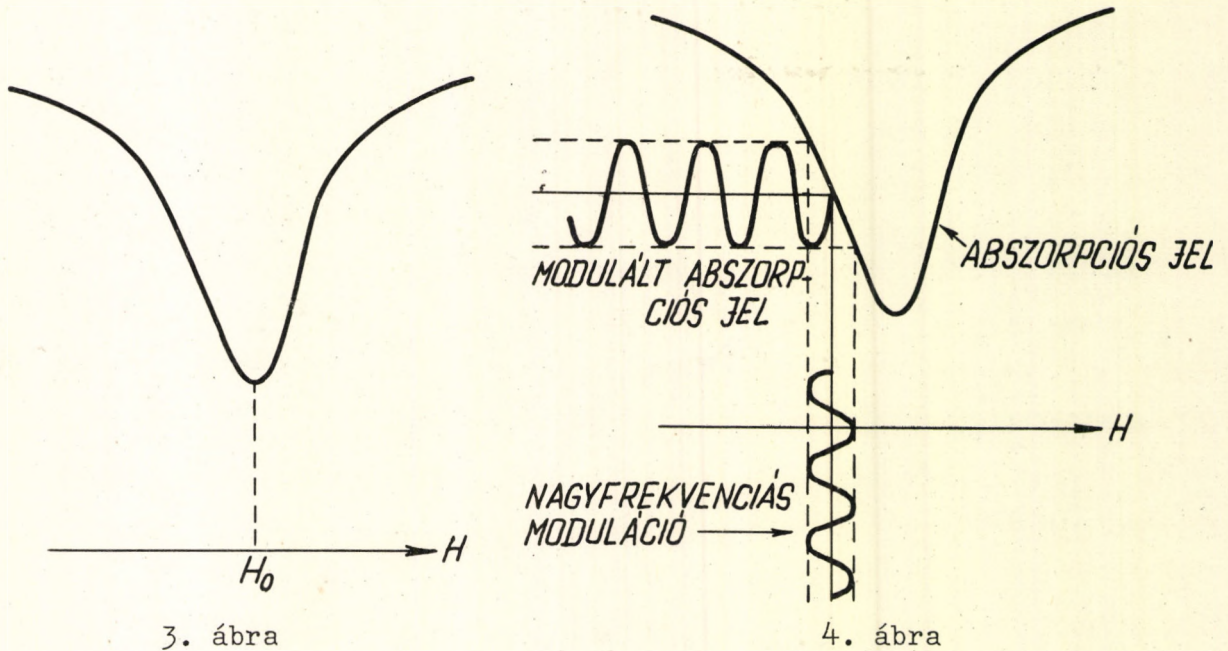
ahol a χ_0 arányossági tényező a minta sztatikus paramágneses szuszceptibilitása:

$$\chi_0 = N \mu^2 S(S + 1) / 3kT$$

Ez arányos a jelenlévő párosítatlan spinű elektronok N számával, μ az elektron mágneses momentuma, S a spin kvantumszám, k a Boltzmann-állandó, T a minta hőmérséklete K^0 -ban. Az M mágnesezettség a külső térnek a mintában jelenlévő termikus folyamatok által kifejtett és a spinek rendezetlenségére és egyirányúságának megszüntetésére törekvő hatása ellenére létrejött rendező képességét fejezi ki.

Paramágneses mintáknál a szuszceptibilitás frekvenciafüggő és a mikrohullámu tér frekvenciájának egy /vagy több/ értékénél rezonancia abszorpcióhoz vezet. Pontosabban, a Kronig - Kramers összefüggés értelmében a szuszceptibilitás komplex szám, az energia abszorpción kívül, diszperziót is jelent. Mindez a mikrohullámu áramkörben a transzmitált energia csökkenéséhez és a diszperzió eredményeképpen az üregrezonátor rezonáns frekvenciájának kismértékű megváltozásához vezet. Az automatikus frekvenciaszabályzás az üreg elhangolódását ellensúlyozza,

ezért azt méréskor nem észleljük: az átbocsájtott energia megváltozása csupán a rezonáns szuszceptibilitás abszorpciós komponensével arányos. A kristálydióda áramában a mágneses tér függvényében ekkor a 3. ábrán feltüntetett változást észlelhetjük.

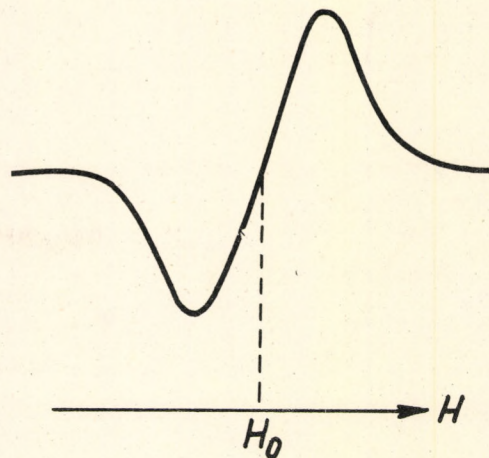


Az egyszerű abszorpciós görbe transzmissziós spektrométer esetén

A differenciális letapogatás elve

A spektrométer érzékenységének növelésére a szűk-sávu technika nyújt lehetőséget. Az abszorpciós jelet ennél a megoldásnál nem közvetlenül detektáljuk. Ha a minta helyén a H_0 teret a jel szélességéhez képest kis amplitudójú, f_m frekvenciájú mágneses térrel moduláljuk, úgy a mágneses térnek a rezonáns értéken való áthaladásakor a kristály diódáról f_{mod} frekvenciájú jelet is levehetünk, melynek amplitudója az abszorpciós jel differenciálhányadosával arányos /4. ábra/. Az abszorpciós görbe két oldalán a jel fázisa ellentétes, ezért a fázisdetektor a 3. ábrának megfelelő abszorpciós jel helyett az 5. ábrán látható derivált jelet szolgáltatja. Az erősítő kimenetét fázisdetektorba vezetjük, amely a beépített τ szűrési állandónak megfelelően csak az f_{mod} frekvencia szűk környezetében érzékeny az erősítő által szolgáltatott, sok frekvencia komponenssel rendelkező jellel szemben. A sáv szélesség durván a szűrési állandó reciprokéval egyenlő. A szűrési állandó értékét azonban nem választhatjuk tetszőleges nagynak, hiszen egy rezonancia vonalon való áthaladásakor az áthaladás T idejének nem szabad a szű-

rési állandónál kisebbnek lennie, különben a spektrométer a vonalat kiintegrálja. A nagyfrekvenciás modulációjú elektron rezonancia spektrométer jel/zaj viszonya az f_{mod} modulációs frekvencia értékétől lényegesen függ. A zaj legnagyobb részét a demodulátor kristálydióda termeli: csökkenő modulációs frekvenciával a zaj nő a 0,1 MHz alatti tartományban. A frekvencia 0,5 MHz fölé való növelésével azonban már alig csökken, viszont nő a moduláció frekvencia által meghatározott un. modulációs szélesedés:



5. ábra

Az abszorpciós görbe deriváltja

$$\Delta H \text{ (mG)} = 35,7 f_{\text{mod}} \text{ (100 kHz)}$$

Nagy érzékenység és felbontóképesség tehát kompromisszum kérdése. Mi az $f_{\text{mod}} = 472 \text{ kHz}$ értéket nem változtattuk meg. A spektrométer érzékenysége az alkalmazott mikrohullámu üregrezonátor Q jósági tényezőjétől, a klisztron P teljesítményétől és a fázisdetektor effektív sáv szélességét meghatározó τ szűrési állandótól $Q\sqrt{P\tau}$ módon függ. A szüksávu detektálási mód előnye éppen itt mutatkozik meg, mert a szűrési állandó akár 100 s-ra is megnövelhető. Ekkor a mérési idő is meghosszabbodik, hiszen a rendszer 100 s-nál gyorsabb változásokra érzéketlen. A spektrométer érzékenységét valamely pontosan bemérhető stabilis szabad gyök /pl. ~~α,β~~-difenil-pikril-hidrazil DPPH/ legkisebb detektálható mennyiségével szokás megadni. /A különböző spektrométerek érzékenységének összehasonlítása céljából az egyes működési paramétereket rögzíteni szokás/. A készülék érzékenysége megadott jel alatti területre vonatkozik: ez a detektálható anyag mennyiségével és az abszorpciós jel szélességével arányos.

A spektrométer továbbfejlesztését célul tűző program meglehetősen összetett feladatokat foglalt magába, kezdve a mikrohullámu alkatrészek előállításának gépészeti-mechanikus problémáitól egészen az elektro-

mágnest ellátó, nagystabilitású táp- és vezérlő-egység kifejlesztéséig. A korábban alkalmazott szokványos elektronikai megoldások helyett - alapos kutatótást igénylő - speciális áramköröket kellett kidolgozni és alkalmazni. Elsőként azonban a szükséges méréstechnikát kellett megteremteni.

A spektrométer felbontóképességét a mágnes inhomogenitása, a gerjesztőáram instabilitása és a mikrohullámu rendszer tökéletlenségei korlátozzák. Mivel az építés első szakaszában nem állt rendelkezésre az inhomogenitás mérését lehetővé tevő módszer, nehézségeket okozott továbbá az áramstabilitás pontos mérése és nem volt a mikrohullámu kör beméréséhez szükséges mikrohullámu alkatrész és műszerpark sem, sőt a mikrohullámu kör is sok helyen instabil, nem kellően csatlakozott komponensekből állt és nélkülözötte az üzemi közbeni kontroll-lehetőségeket, nyilvánvaló volt, hogy továbbjutni csak kellő méréstechnika és mikrohullámu műszerpark, valamint megfelelő mikrohullámu áramköri elemek segítségével lehet.

Az érzékenységet a mikrohullámu- és erősítő-zaj szabta meg. Az előbbi az adott mikrohullámu áramkör rendszerének megtartásával, változó teljesítményű mérésekhez elvileg sem lehet optimálisan tartani, ezért meg kellett változtatnunk a mikrohullámu áramkört: áthidalt transzmissziós rendszerre; az utóbbit speciális bemenő fokozat kidolgozásával kívántuk minimalizálni.

Az instabilitást az elektromágnest gerjesztő áram és a klisztron frekvenciájának ingadozása okozta. Mindkettőt az elektronikus egységek: mágnes tápegység, ill. automatikus frekvenciaszabályozó egység minősége elvileg korlátozta. Ezért más rendszerű áramköröket kellett kidolgozni és mindenképp ki kellett fejleszteni a kis instabilitások 10^{-5} nagyságrendben/ mérését.

A kialakított berendezést az egymástól funkcionálisan és konstrukció szempontjából is jól elkülöníthető hármas egységben fogjuk ismertetni. Először a mágneses, majd a mikrohullámu, végül az elektronikus egységet tárgyaljuk.

Mágnes

A mágneses konstrukció kialakításánál az alábbi szempontokat vettük figyelembe:

i/ A homogenitás döntően a légrés/póluspofa-átmérő viszonytól függ. A légrés nagyságát az alkalmazandó mikrohullámu üreg tipusa szabja meg. Az adott 3 cm-es hullámhosszon a hengeres üregrezonátor légrés igénye 5 cm, a derékszögű tápvonal üregé pedig mindössze 2-2,5 cm. Ez utóbbinál azonban az elérhető jósági tényező kisebb.

ii/ A mágnes pofák anyagának egyenletessége, zárványok teljes hiánya, gondosan megmunkált pólus-felületek a kellő homogenitás második biztosítója. A póluspofa az ideális sík felülettől legfeljebb $\pm 2 \mu$ -t térhet el. A mágnes pofák egymáshoz képest párhuzamosra állítandók, a megkövetelt párhuzamosság 10 μ -on belül. Fontos, hogy ez hosszabb időn át is megmaradjon, ezért például a tekercsek súlya nem szabad, hogy a pólus pofákat terhelje.

A 10^{-5} nagyságu homogenitás elérése érdekében egy 21 cm pólus-átmérőjű és 5 cm légrésű elektromágnes terve készült el 1960-ban. A kivitelezést külső vállalatokkal kooperálva kívántuk elvégeztetni, tekintettel arra, hogy a felmerülő megmunkálási problémákat Intézetben belül nem volt lehetséges megoldani.

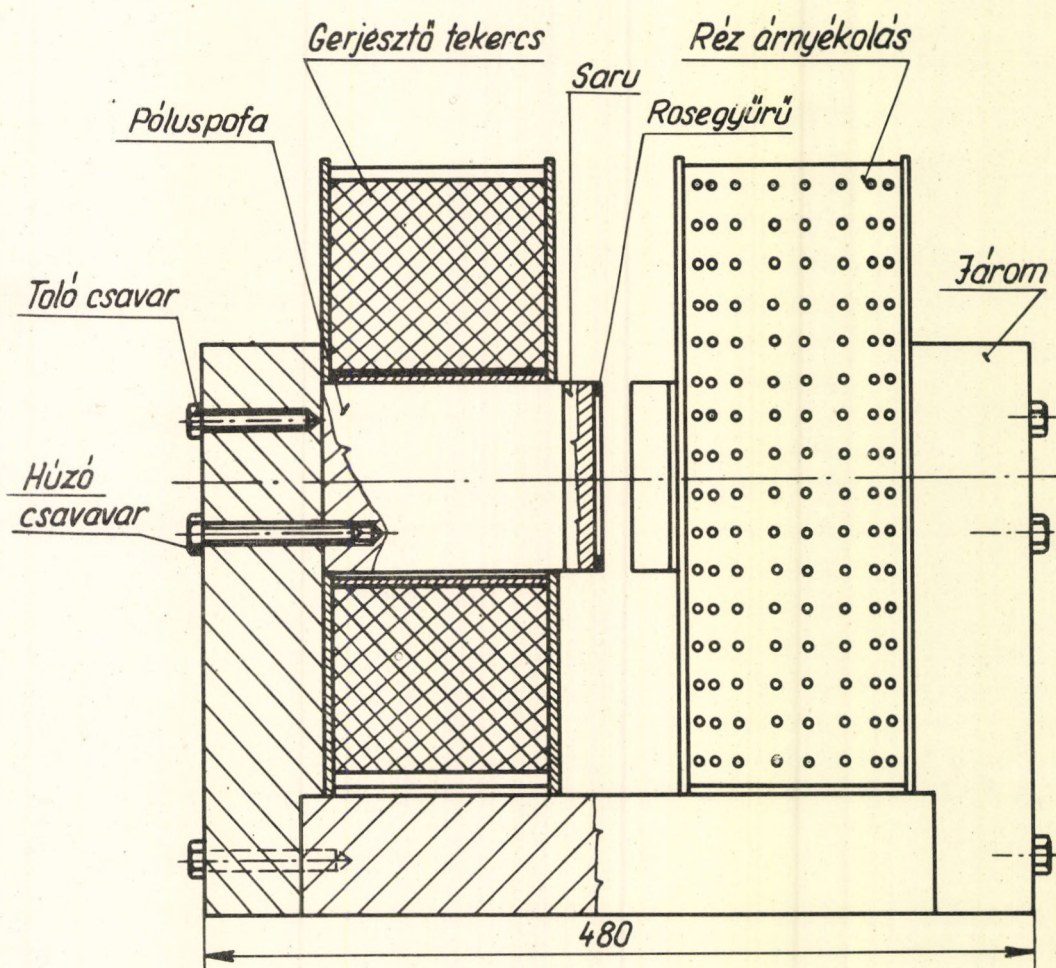
A mágnes anyaga három kilences svéd gyártmányu ARMCO mágnes vas /C-tart.: 0,04 %, egyéb szennyezések 0,03 %/, amelynek vákuum öntését a Kőbányai Vas és Acélöntőde, kovácsolását a Magyar Acélművek, hidrogénatmoszférában történő hőkezelését az Egyesült Izzó és végül további megmunkálását a Pestvidéki Gépgyár végezte el. Az elkészült póluspofák zárványmentességét röntgen átvilágítással ellenőriztettük. A járom és pofák 1962 közepén készültek el. A mágnes talpát, gerjesztő tekercseit az Intézeti műhely vállalta elkészíteni. Ezek a munkálatok a cikkünk írásakor még folyamatban voltak.

A mérések biztosítására - a nagy homogenitású mágnes készítésének elhuzódása miatt - egy szerényebb specifikációju elektromágnes szolgált.

A készülék fejlesztésének első részében egy 12 cm pólus átmérőjű és 5 cm légrésű elektromágnes készült, melynek konstrukciója a 6. ábrán látható. A légrés méretét az akkor alkalmazni kívánt hengeres

üregrezonátor szabta meg. A kis széntartalmu acélból készült mágnes alkatrészeinek megmunkálása az intézeti műhelyben történt. Az elért homogenitás jobb volt mint 10^{-3} . A gerjesztő tekercs ellenállása 2×520 Ohm, $2 \times 15\ 000$ menet. A mágnes pofák párhuzamosságának beállítására mindkét oldalon 3-3 db húzó, ill. nyomó csavar szolgál. A tekercsek súlya a pólus pofákat terheli.

A spektrométer fejlesztésének második periódusában, a nagyhomogenitású elektromágnes elkészüléséig a megnövekedett felbontóképességi igények kielégítésére egyetlen járható út a meglévő mágnes homogenitásának növelése volt. A mágneses tér homogenitását két módszerrel növeltük: a légrés csökkentésével és homogenizáló gyűrűk, valamint ARCMO anyagból készült póluspofa betétek alkalmazásával. A 6. ábrán a mágnesnek már ezt a változatát tüntettük fel. A homogenizáló gyűrűk kialakításánál a Rose által közölt [2] elveket vettük figyelembe.



6. ábra

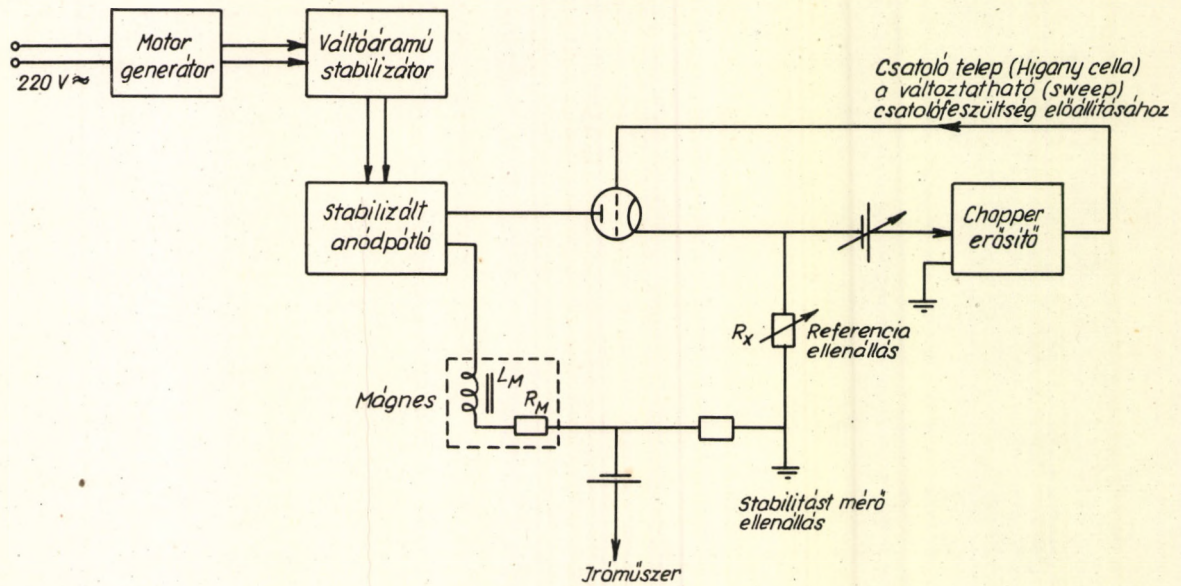
Elektromágnes műszaki rajza.

A póluspofák felerősítése után a légrés 22 mm volt, ez maga után vont a mikrohullámu üregrezonátor szükségszerű cseréjét [3]. A póluspofa betétek légrés felöli felületeit polirozzuk, majd párhuzamosra állítottuk. Az elért párhuzamosság $\pm 2,5$ mikron volt.

Mivel a gerjesztő tekercsek sulya az eredeti kivitelezésben a poluspofákat terhelte és a párhuzamosság fenntartását akadályozta, a tekercstestek számára a póluspofáktól független rögzítést kellett biztosítani.

A megnövekedett homogenitás miatt /az átalakítás utáni első ESR mérésekből 0,2 gauss körüli értéket becsültünk/ problémát okozott a homogenitás pontos értékének meghatározása. Elektronrezonancia módszerrel ezt az értéket nem határozhattuk meg, mert a modulációs szélesedés esetünkben szintén hasonló nagyságrendű /150 mGauss/. Ezért magrezonanciás mérőfejet építettünk a tér homogenitásának mérésére. A mérés elvi kérdéseiről külön cikk ad beszámolót [4]. A magrezonanciás mérések eredményei közel estek a becsült 0,2 homogenitáshoz. A mágnes inhomogenitására, figyelembevéve a mérés hibáját, a 0,1 - 0,2 Gauss korlátok közé eső értéket fogadtuk el.

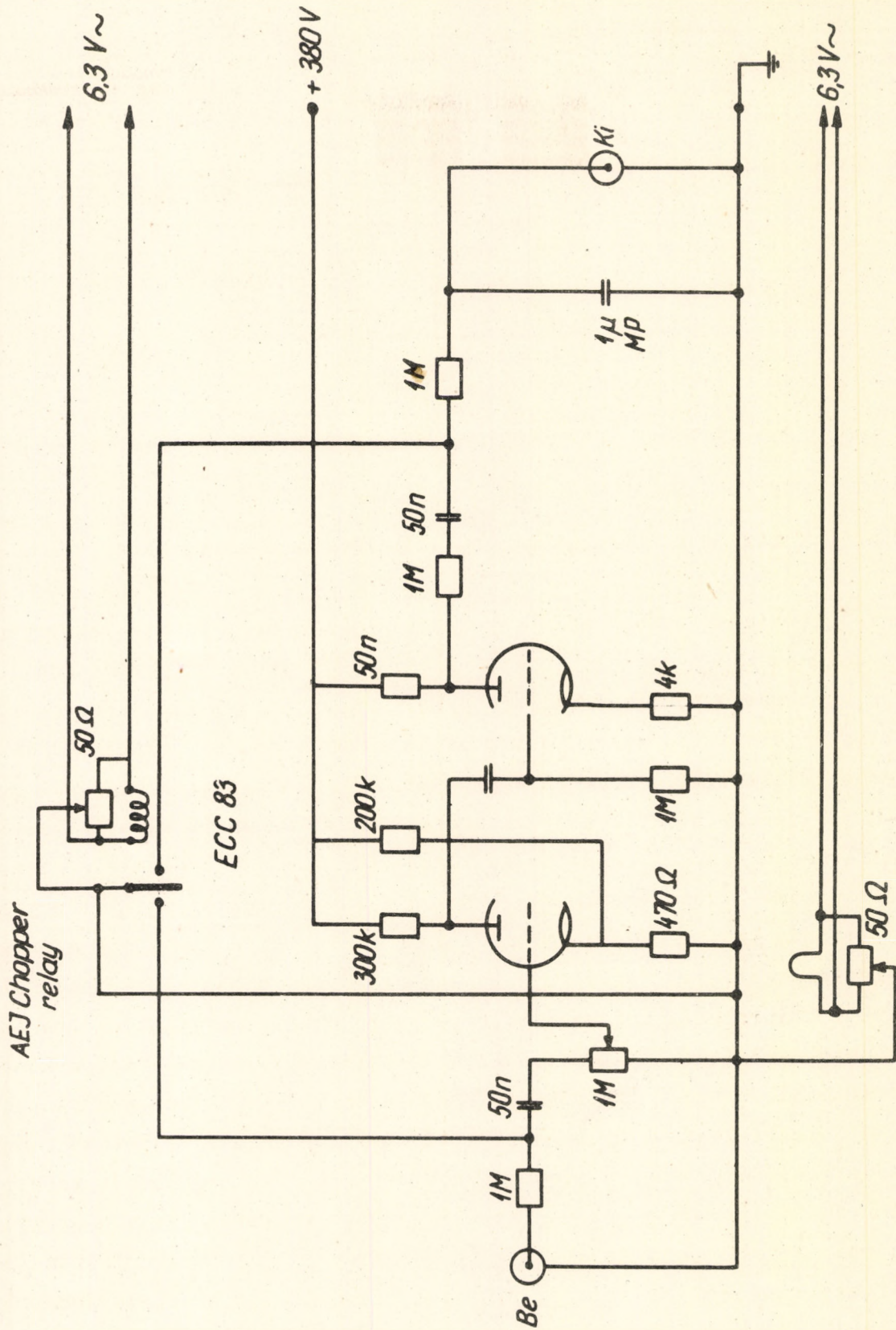
A megnövekedett homogenitás mellett fokozottabb követelmény merül fel a mágnes-tápegység időbeli stabilitásával szemben, hiszen a mérés időtartama alatt minden időbeli instabilitás inhomogenitásként jelentkezik. Célul tűztük ki a $2 - 3 \cdot 10^{-5}$ időbeli stabilitás elérését a gerjesztő áramra vonatkozóan. A mágnes korábbi tápegysége elvileg sem biztosította ezt az értéket /nem volt kielégítő a referencia feszültség és a referens ellenállás stabilitása, gerjedékeny volt az egyenfeszültségű erősítő/, ezért új stabilizátort fejlesztettünk ki, melynek stabilitási elvét a 7. ábra tünteti fel. A nagyobb stabilitás érdekében nem közvetlenül hálózatról járattjuk a tápegységet, hanem a hálózat gyors változásait kiküszöbölendő, motor generátor közbeiktatásával. A következő egység, váltóáramu, wolframdiódás stabilizátor pedig a lassu változások ellen hat. Az első két egység a tulajdonképpeni mágnes-tápegység részére 1-2 % stabilitású hálózatot biztosít, minden a gyakorlatban előforduló hálózat változás esetére, eléggé összetett szabályozási frek-



7. ábra

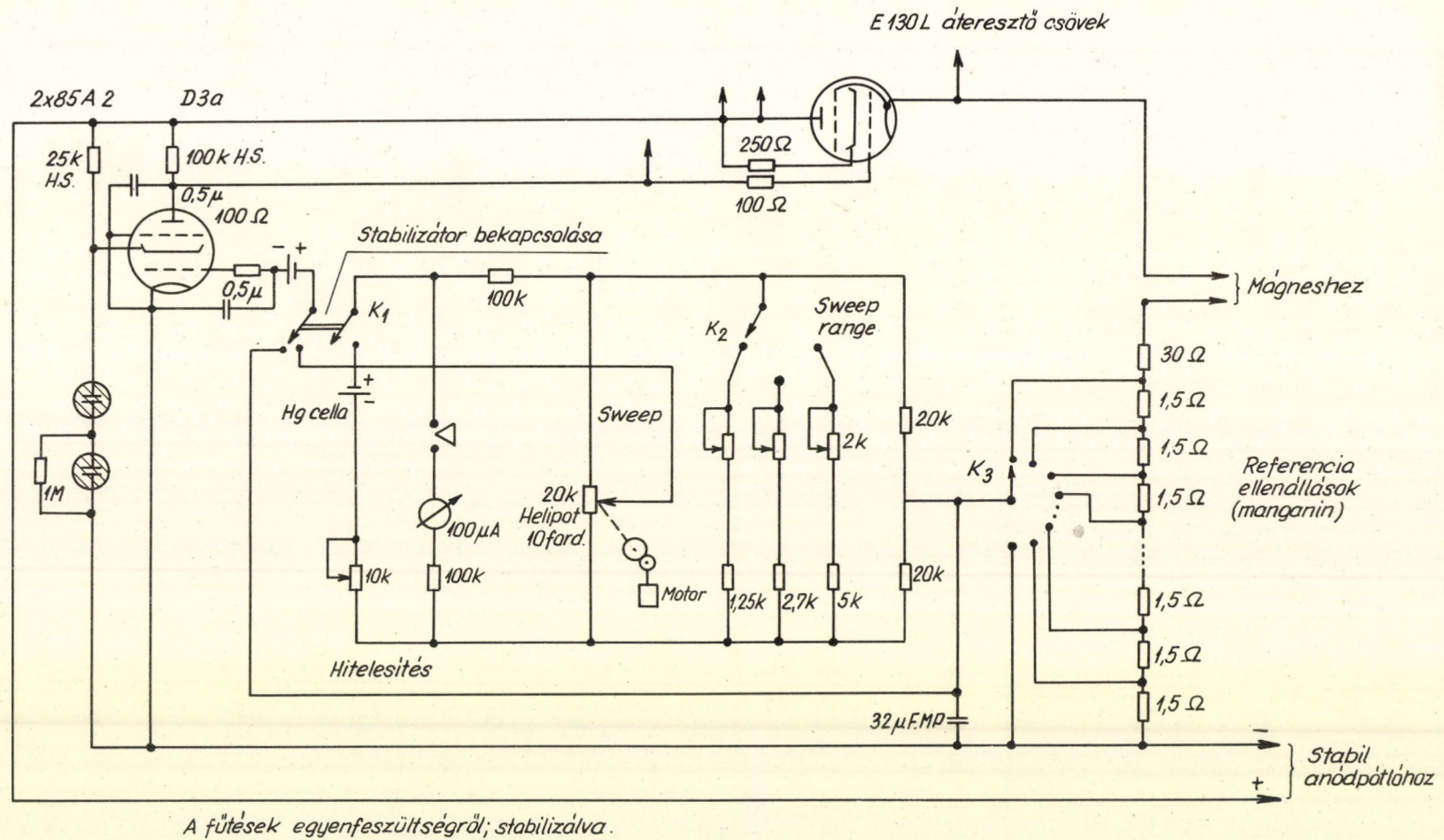
A mágnes elektronikus stabilizátorának tömb vázlata

venčia spektrummal. Ezen utóbbi felvételére nem volt módunk. Az egyenáramu mágnes tápegység első eleme egy stabil feszültségforrás /önálló belső hurokkal stabilizálva/, amely már önmagában 1 %nál jobb egyenfezsültséget biztosít, melyet a stabilizált váltóbemenet tovább növelt. A referencia elem VR105, így az egység stabilitása biztosan nem volt jobb 0,1-0,3 V-nál. A tulajdonképpeni stabilizálást mangán referencia ellenállás és higanycellás referens feszültség /mint hibaérzékelő elem, alkalmazásával valósítottuk meg. Hasonló elven mértük az egész tápegység stabilitását is, 10 mV érzékenységű iróműszerre vite egy másik mangán ellenálláson mérhető feszültség és egy higanycella feszültségének különbségét. A stabilizáló hurokban az egyenáramu erősítő helyett chopperes váltóáramu erősítőt alkalmaztunk a drift kiküszöbölésére. Chopperként az Associated Electrical Industries /Manchester/ cég CK 3 típusu chopper reléjét alkalmaztuk. A chopper erősítő elvi kapcsolási rajzát a 8. ábra tünteti fel. Lényegében a szokásos chopper erősítők megoldását követi, csupán az időállandókat és a kimenő fokozatot kellett helyesen méretezni. A chopper erősítő ugyanis áteresztő csövekként El30L /Valvo gyártm./csöveket hajt meg egy D3a-val felépített erősítő és fázisfordító fokozaton keresztül. A hurok összerősítése egyenárammal 10^4 körül van. A frekvenciamenet beállítására a chopper erősítőt kondenzátorral hidaltuk át, hogy a gyorsabb változások ellen is legyen stabilizáció: ez kb. 10^2 faktort jelent az 5Hz feletti tartományban. Utóbbi tekinthető a váltási frekvenciának is.



8. ábra

A chopper-erősítő elvi kapcsolási rajza



9. ábra

A sweep-egység elvi kapcsolási rajza

A tápegységet sweep-vezérlő egységgel egészítettük ki. Elvileg a Hg-cellás csatolás változtatásával működik, amint ezt a 7. ábra feltünteti. Gyakorlati kivitele a 9. ábrán látható. Kellő osztással elérhető, hogy egy szinkron motor által forgatott tizmenetes potenciométer /Beckman Helipot/ olyan ütemben változtassa és akkora amplitudóval a csatoló feszültséget, hogy a stabilizátor visszaszabályozó hatására a mágnes árama éppen a kívánt amplitudóju és sebességü lineáris változást végezze /sweep-idő: 5 perctől 120 percig fokozatosan kapcsolható; sweepelési irány automatikusan vagy kézzel váltható; sweep amplitudó: ± 15 Gausstól ± 150 Gaussig, fokozatosan állitható/.

Az elkészült tápegység stabilitása rövidebb időre /1-2 percre/ $1 \cdot 10^{-5}$, hosszabb időre /45 perc/ $3 \cdot 10^{-5}$. A stabilitás alatt maximális hibát adtunk meg, a kétirányu eltérések összegét.

Az ily módon kialakított mágnes és sweep egységek, lehetővé tették a kívánt ESR mérések elvégzését a 0,2 Gauss felbontás és 0,17 Gauss időbeli stabilitási korlátokon kívül.

Mikrohullámu áramkör

Fejlesztési munkánk következő legienyegesebb feladata a spektrométer érzékenységének /egy nagyságrendet meghaladó/ fokozása volt oly mértékben, hogy az érzékenység az 1962-es típusu berendezések érzékenységét megközelítse. A bevezető részben említettük, hogy az elektronrezonancia spektrométerek érzékenységét a mikrohullámu áramkörben, valamint az erősítő rendszerben fellépő zajok korlátozzák. A mikrohullámu zajok fő forrása a demodulátor kristály, a klisztron, valamint azok az erősen frekvenciafüggő mikrohullámu komponensek /például a mérőüreg/, melyek a klisztron frekvenciaingadozásait amplitudó ingadozássá alakítani képesek. A demodulátor kristályon elérhető jel/zaj viszony /a 472 Hz-es moduláló frekvenciára vonatkoztatva/ adott kristálnál minimális értéket vesz fel, egy jól meghatározott "előfeszítő" teljesítmény mellett. Célszerű e helyre különösen zajszegény típust választani /pl. Sylvania gyártmányu IN23E/.

Munkamódszerünk a zaj fent említett egyes komponenseinek mérésével való szétválasztásából, pontos meghatározásából és szisztematikus csökkentéséből állt. A spektrométer első változatának hiányosságai-
ból következett, hogy ehhez jó mikrohullámu komponensek /tápvonal idom-
darabok, diódafoglaltok, iránycsatolók, frekvenciamérők, stb./ szüksé-
gesek, továbbá speciális, zajszegény erősítő bemenő fokozat és kiszaju
mérőkristály.

Változtatnunk kellett a mikrohullámu kör rendszerén is. Az
egyszerű transzmissziós rendszer elvileg alkalmatlan változtatható mé-
rőüreg-teljesítmény és állandó optimális kristály előfeszítő-teljesít-
mény biztosítására. Ezért a 10. ábrán feltüntetett áthidalt transzmisz-
ziós rendszerű áramkört valósítottunk meg.

A mikrohullámu komponensek fejlesztése terén legnagyobbbrészt
saját erőnkre voltunk utalva. Ki kellett fejlesztenünk a lehetőleg
nagy jósági tényezőjű, derékszögű mérőüregrezonátort, a mágikus T-
ket, iránycsatolókat, attenuátor és fázistoló szerelvényeket. Segítséget kap-
tunk a TKI Méréstechnikai Osztályának akkor induló 3 cm-es fejlesztési
programjától /diódafoglalatok, lezárók/, valamint a Finommechanikai
Vállalattól /Hewlett-Packard gyártmányu frekvenciamérő és kalibrált
iránycsatolók kölcsönzése formájában/. Kereskedelmi uton egyedül ferrit
izolátorokat tudtunk beszerezni /Mullard gyártmányu, L324 típus/.

A kialakított áthidalt transzmissziós rendszer működése a kö-
vetkező: Az 1. mágikus T bemenő ágában elhelyezkedő klisztron, izolá-
tor és 1.sz. attenuátor illesztett, változtatható teljesítményű mikro-
hullámu generátor megvalósítására hivatott. A klisztron frekvencia el-
huzódása az izolátor hangolásával /nagyobb mint 20 dB-es leválasztás/
minimálisra tehető. Az 1.sz. mágikus T két oldal ágában a bemenő telje-
sítőmenny megfelelődik. A mérőüregt a minta behelyezése után csak korlá-
tolt pontossággal lehet a rendszerhez illeszteni, a mérendő minták vál-
tozó egyéni tulajdonságai mia. Az üreg kimenő oldalát izolátor zárja
le, ez akadályozza meg a 2.sz. mágikus T illesztetlenségéből eredő, eset-
leges keresztthatásokat is. Az üregbe bemenő mérő teljesítményt 10 dB-es
iránycsatolón keresztül /direktivitás jobb, mint 40 dB/ mérjük. Ugyanide
csatlakozik a mikrohullámu frekvenciát mérő Hewlett-Packard gyártmányu

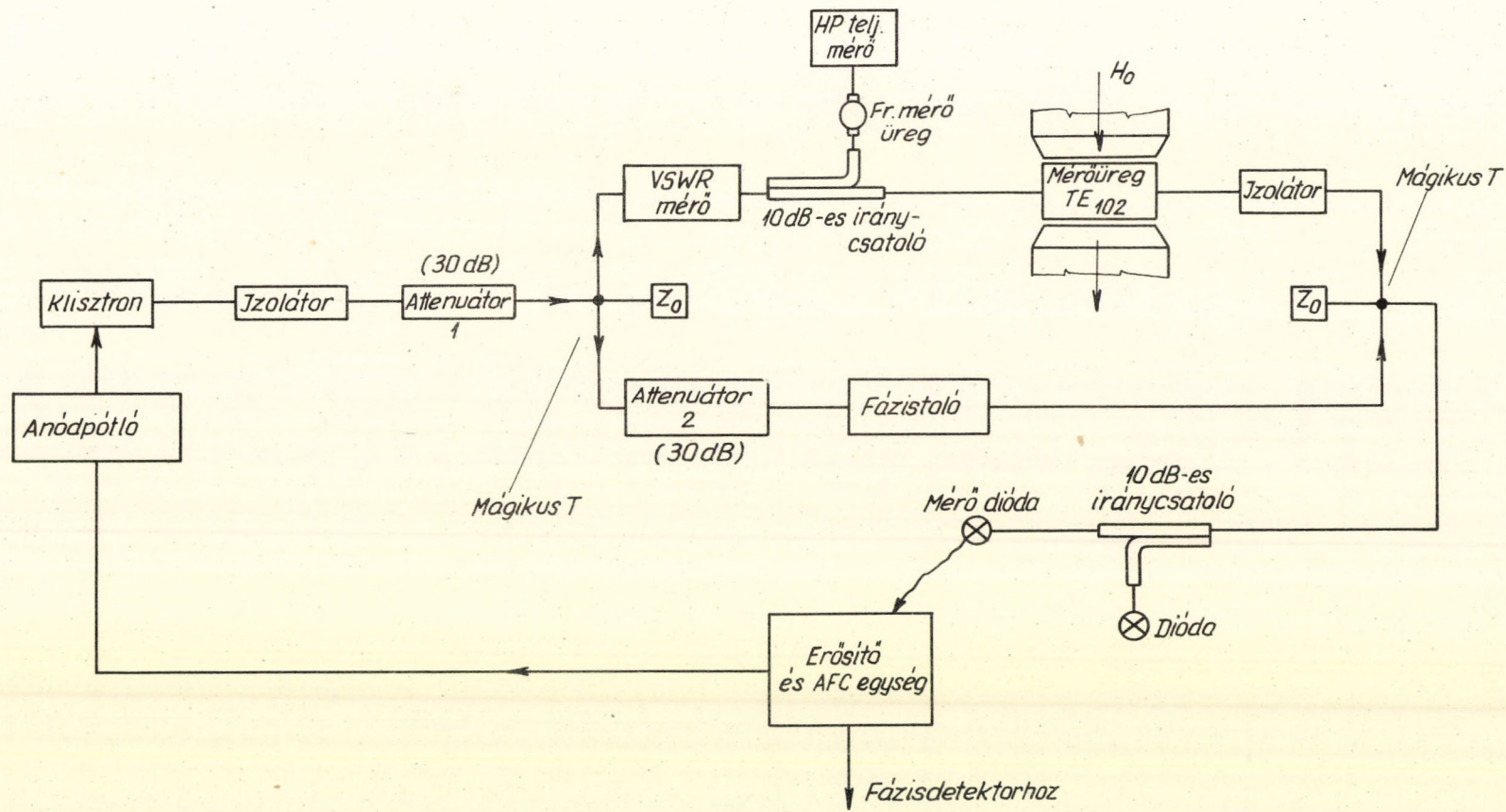
X532A típusu transzmissziós mérő üregrezonátor is. A mindenkori bemenő teljesítményt a frekvenciamérő üreg után elhelyezett Hewlett-Packard gyártmányú 430C típusú termisztoros teljesítménymérővel határozzuk meg. Végül a mérő ág elején álló-hullámmérővel ellenőriztük a mérőüreg illesztettségét.

A rendszer hid-ágában attenuátor és fázistoló helyezkedik el. Az attenuátor segítségével olyan teljesítmény szintet állítunk be, hogy a 2.sz. mágikus T két oldalági bemenete közel azonos legyen. A fázistoló a hid-ágon áthaladó teljesítmény fázisának kellő beállítására szolgál. A fázistoló és a 2.sz. attenuátor alkalmas beállításával elérhető, hogy az 1.sz. attenuátor állásától /azaz a mintára juttatni kívánt teljesítménytől/ függetlenül a 2.sz. mágikus T kimenetén mindig a mérő diódára alkalmazandó optimális előfeszítő teljesítmény jelentkezzen. A mérődióda teljesítményét 10 dB-es iránycsatolón keresztül kalibrált teljesítménymérő diódával mérjük. A 10. ábrán nem tüntettük fel azokat a - kristálycsere és kontroll mérések esetén alkalmazandó - áramköri elemeket, amelyek lehetővé tették a demodulátor dióda optimális jel/zaj pontjának meghatározását.

Az általunk elkészített mikrohullámu komponensek főbb jellemzőit az alábbiakban foglaljuk össze.

Mérő üregrezonátor. Az üreg tervezésénél figyelembe kellett venni: a/ a lecsökkentett légrés miatt rendelkezésre álló elhelyezési lehetőséget; b/ az üregbe helyezendő minták átmérője 7 mm; c/ az üreget a maximális jel/zaj viszony biztosítása érdekében [5] a mikrohullámu rendszerhez optimálisan kell csatolni; d/ az üreg jóságának a méretek és a kivitelezés szempontjából maximálisnak kell lennie.

Derékszögű TE_{102} módusu üreget alkalmaztunk. Az üreg méretezését illetően azonban az irodalomban nem nyújtott teljes információt, jóllehet a kereskedelemben kapható készülékek egy része is derékszögű üregekkel működik, tudomásunk szerint, nincs publikálva az üreget csatoló körblende átmérője és a megvalósítható csatolási tényező közötti összefüggés. Ezért ennek optimális értékét különböző csatoló nyilásokkal rendelkező szimmetrikus transzmissziós üregekre kísérletileg határoztuk meg. Számításokkal kontrolláltuk a megvalósítható jósági tényező ékeket. Az üreg fejlesztési munkálatairól külön cikkben számolunk be [3].



10. ábra

Az áthidalt transzmissziós mikrohullámu kör

Klisztron. A mikrohullámu rezgéskeltő megválasztását illetően a beszerzési lehetőségek következtében a szovjet gyártmányu, névlegesen 20 mW teljesítményű K-20, illetve a 60 mW-os K-28 típusok alkalmazására voltunk korlátozva. Ennél nagyobb teljesítményű klisztronok alkalmazása nagyon kívánatos volna - mint ahogy a kereskedelmi készülékekben az egészen 600 mW-ig szokásos is - mert az érzékenység növekvő mérőteljesítménnyel a már említett összefüggés szerint monoton nő. Tapasztalataink szerint a K-20 és K-28 típusu klisztronok viszonylag szűk sávban használhatók /9,0-9,5 GHz/, az optimális működési frekvenciát ezért 9,35 GHz-ben határoztuk meg. A klisztronok zaja nem elhanyagolható. A zaj spektrális eloszlását nem mértük. Lényegesen megjavultak azonban eredményeink, amikor az automatikus frekvenciaszabályozás mellett természetesen hűtéssel biztosítottuk a klisztron termikus stabilitását. A frekvencia ingadozásokat az említett Hewlett-Packard gyártmányu frekvenciamérővel vizsgáltuk a transzmissziós görbe meredek szakaszán $Q \approx 10\,000$. A klisztron meghatását a fűtésben tranzistoros stabilizált tápegység, a katódban és reflektorban pedig 10^{-4} stabilitásu anódpótlók szolgáltatták. Az elért frekvencia stabilitás 10^{-5} -nél jobb volt.

Mágikus T. A korábbi transzmissziós rendszernél lényegesen jobban használható áthidalt transzmissziós áramkör megvalósítását a jóminőségű mágikus T-k elkészítése tette lehetővé. Tervezésük az M.I.T. sorozat kötetei alapján [6] történt, ez azonban nem jelentette a kivitelezés problémáinak egyértelmű megválaszolását. Több próbálkozás után alakítottuk ki a megfelelőnek bizonyuló konstrukciót, amely rendelkezett a szükséges 40 dB izolációval és kellő kicsiny bemenő állóhullám viszonyal. Külön problémát okozott az elkészült darabok bemérése, hiszen a mágikus T a mikrohullámu mérés technika fontos hid eleme, amelynek minőségét nála jobb minőségű alkatrészekkel lehet csak pontosan meghatározni. Az elkészült darabok minősége a kereskedelemben kapható /pl. Phillips gyártmányu/, de embargó korlátozások miatt be nem szerezhető mágikus T-k nivóján van és az áthidalt transzmissziós alkalmazásban jól bevált. Ezt különösképpen a kivitelezés szimmetrikus volta és nagy mechanikai stabilitása tette lehetővé. A mágikus T konstrukciós és bemérési munkáit külön ismertetjük [7].

Tápvonal idomdarabok. Nem kis problémát jelentett a WG 16 méretű tápvonalból az adott türesű idomdarabok /E-, H- könyökök, különböző hosszúságú egyenes darabok, 90° -os csavart idomok/ előállítása, különös-

képpen a kellően merev és pontosan megmunkált csatlakozó peremek kialakítása és összeillesztése. A feladatot a Csepeli Csőgyár és az intézeti műhely segítségével sikerült megoldani.

Iránycsatoló. Mikrohullámu méréstechnikánk nélkülözhetetlen eleme a soklyukas Csebiseb-polinom elosztásu, 10 és 20 dB-es iránycsatoló, melyeket [8] valamint a Phillips cég megfelelő konstrukciója alapján fejlesztettünk ki. Iránycsatolóink direktivitása jobb, mint 40 dB a 9,35 GHz frekvencián.

Készítettünk még szélessávu, valamint illeszthető diódafoglalókat, egyszerűbb típusu attenuátort és fázistolót, állítható mikro méteres rövidzárat, késes rövidzárat. Mindezek az alkatrészek nélkülözhetetlenek voltak a mikrohullámu áramkör működési paramétereinek meghatározásánál, illetve az egyes bonyolultabb alkatrészek bemérésénél.

A rendszer érzékenységét a mikrohullámu áramkör és komponensek helyes megválasztásán kívül a demodulátor dióda és a hozzá illesztett zajszegény bemenő erősítő fokozat határozza meg. Mérődiódaként kísérleteztünk a Sylvania gyártmányu 1N23 sorozat C, D, E és F típusaival. Általában az E típust használjuk.

Az erősítő bemenő fokozatát illesztő transzformátor kapcsolja a kristályhoz. Az erősítő cső E 810F /Valvo/. Próbálkoztunk kaszkád fokozattal is, azonban az E 810F pentódás erősítő adta a legkisebb zajt a 472 kHz frekvencián.

Az optimális illesztés meghatározása külön vizsgálat tárgyát képezte.

Mérő elektronika

A spektrométer maximális érzékenységének és stabilitásának elérése érdekében, homogénabb és stabilisabb mágneses tér, ujonnan épített és új rendszerű mikrohullámu áramkör megvalósítása után a mérő elektronikát kellett a fokozottabb követelményeknek megfelelő szintre hozni. Ennek érdekében új vevő erősítőt, fázisdetektort és illesztő fokozatot terveztünk, és építettünk, az összes egyenfeszültségű tápegységeket $2 \cdot 10^{-4}$ stabilitásu anódpotlókkal helyettesítettük /a korábbi megoldásnál kisebb stabilitásu tápegységek szerepeltek, amelyeknél ezenkívül még a belső ellenállásokon keresztül a spektrométer több egysége csatolásba is került/, és végül a modulátor egységet kristálystabilizátorral egé-

szítettük ki. Legnagyobb nehézséget a fázisdetektor kielégítő null-stabilitása, valamint az un. modulációs áthallás kiküszöbölése jelentette, ami lényegében egy 10 W körüli adó és ugyanazon frekvenciára hangolt 130 dB-es erősítő egy készüléken belüli elhelyezéséből származott.

A modulátor egységről nem kívánunk részletesen beszámolni. Felépítése szokásos megoldást követi, a kristály szcintillátort egy erősítő és egy végfokozat egészíti ki. Az igen kis impedanciájú két menetes moduláló hurok, amely az üreg-rezonátoron belül helyezkedik el, a csatlakozó kábellel együtt a végerősítő tank-köréhez induktíve van csatlakozva. Az amplitudó szabályozás lehetővé teszi az üregben 0,1-5 Gauss térmoduláció megvalósítását.

A vevő erősítőnél a kis zaj és a modulációs frekvencia környékén igen lapos frekvenciamenet volt a követelmény a max. 130 dB erősítés mellett, melyet logaritmikus fokozatos szabályozással kellett elérni. Hangolt körös erősítőt alkalmaztunk D3a pentódákkal és EF 89-el a szabályozó fokozatban, ami azonban nem tartalmazott hangolt kört a szabályozás közben bekövetkező fázistolás kiküszöbölése érdekében. Az erősítést két egység, egy elő- és egy fő erősítő végzi. A kimenő szint max. 10 V a fázisdetektor beadó csövén /anódban/.

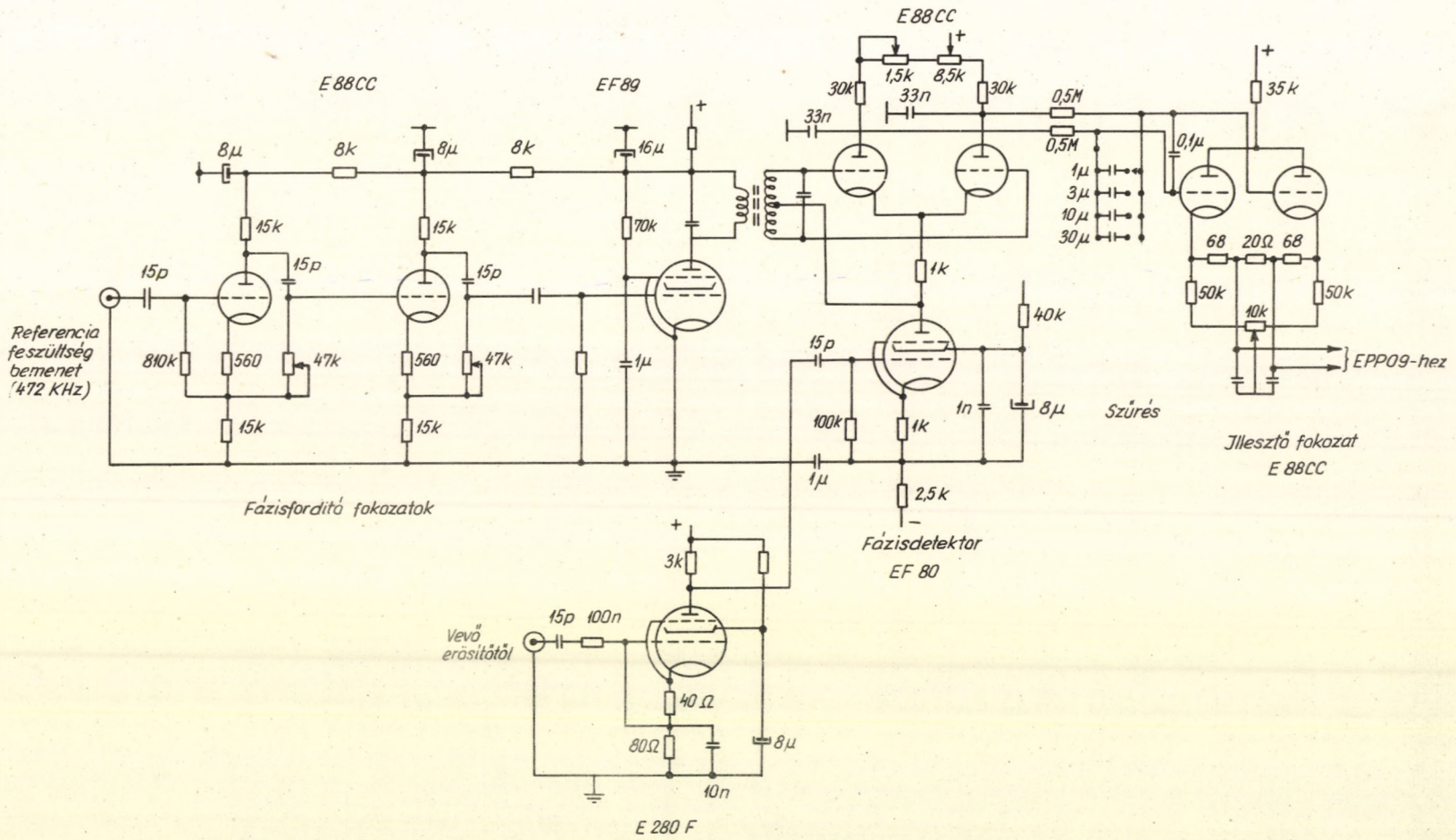
A fázisdetektor kialakítása csak sok nehézség leküzdése árán sikerült. A végső megoldást a 11. ábra tünteti fel. Kettős triódás fázisdetektort alkalmaztunk, gondosan szimmetrizált felépítésben. A szűrési állandókat fokozatkapcsoló iktatja be. A fázisdetektort a 100 ohmos EPP 09 tip. szovjet gyártmányú iróműszerrel illesztőfokozat kapcsolja össze. Mivel itt már a bugófeszültség is probléma, a szűrésekre, a külső zavarokra való érzékenység miatt /az iróműszer 10 mV végkiterésű/ pedig az árnyékolásra is különös gondot kellett fordítani. Az egész egység null-stabilitása hosszú élettartamu csövek alkalmazásával valósult meg. Az iróműszer 0,5 % elmozdulása 3/4 óra alatt: ez volt a null-stabilitás követelménye, melyet megvalósítottunk.

A fázisdetektor időállandóit /ezek az egész mérés effektív sávszélességét határozzák meg/ 0,01-30 s-ig lehet változtatni.

A "modulációs áthallás" jelensége, abban nyilvánul meg, hogy a vevőerősítő kimenetén jelet tapasztalunk az elektronspin rezonanciától

A fázisdetektor elvi kapcsolási rajza

11. ábra



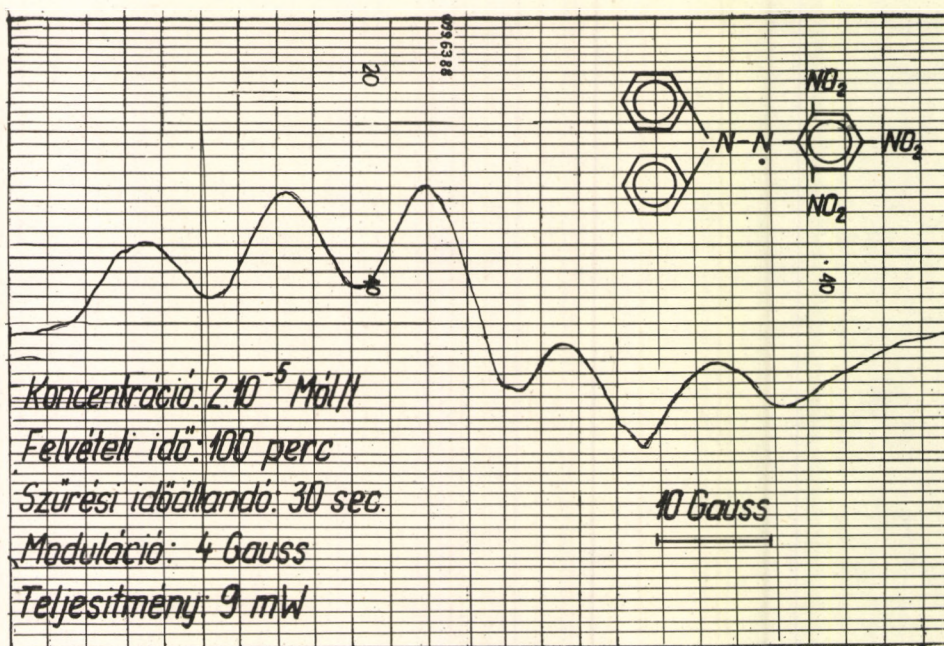
távoleső mágneses tér értékek esetén is. A jel egy része a mágnes ki-
 kapcsolásakor is megmarad és arányos az erősítéssel, valamint a modulá-
 ciós teljesítménnyel. A modulációs áthallás ezen része elsősorban a gon-
 dos földelés, árnyékolás és zárt földhurkok kiiktatása által szüntethé-
 tő meg. A másik rész az "üregmoduláció" miatt van. A mágneses térbe he-
 lyezett, a mintát körülölelő modulációs hurok többamperes áram által
 átjárt vezető: csak az üreg helyes konstrukciója esetén akadályozható
 meg, hogy a hurok okozta rezgés ne modulálja meg a transzmittált mikro-
 hullámu teljesítményt és ne jelentkezzen hamis jelként. Ez utóbbi jelen-
 ség a mágneses térrel és modulációs amplitudóval arányos. Ezért különö-
 sen a szélesebb vonalak mérése esetén okoz komoly fázishibát és torzu-
 lást az íróműszer által felrajzolt abszorpciós jelben.

Az áthallást végül is sikerült a zajszint alá szorítani, miu-
 tán az említett földelési, az egységek helyes térbeli elhelyezésével
 kapcsolatos és üregkonstrukciós problémákon tuljutottunk.

Ezután kerülhetett sor az egész spektrométer minőségi jellem-
 zőinek a meghatározására. A specifikációkat üzemi körülmények között, a
 felrajzolt spektrumok alapján kívántuk meghatározni.

A spektrométer minőségi jellemzői

1. A spektrométer érzékenységét $2 \cdot 10^{-5}$ mól/l koncentrációju
 DPPH benzolos oldatában felvett spektrum jel/zaj viszonya alapján ha-
 tároztuk meg. A spektrumot a 12. ábra mutatja. A felvételnél az üreg
 Q-ja 1700 volt, 30 s szűrési állandót és 100 perces felvételi időt al-
 kalmaztunk; a nagyfrekvenciás moduláció értéke 1,5 Gauss, a mintára
 juttatott mikrohullámu teljesítmény pedig 9 mW volt. A spektrum teljes
 szélessége 60 Gauss. A spektrumból leolvasható a 40-es jel/zaj viszony
 érték. Az érzékenységhez számítással az alábbi ismert összefüggés se-
 gítségével juthatunk el.



12. ábra

A spektrométer érzékenységének meghatározására szolgáló
 DPPH minta spektruma

$$S \left[\frac{\text{spin}}{\text{Gauss}} \right] = \frac{C \left[\frac{\text{M}}{\text{l}} \right] \cdot 6 \cdot 10^{23} \cdot [V]_{\text{eff}}^1}{\Delta H [\text{Gauss}]} \cdot \left(\frac{J}{Z} \right)_{\text{eff}} \cdot 2\sqrt{2} \cdot \frac{H_{\text{eff}}^{\text{mod}}}{H_{1/2}}$$

Ez az összefüggés 2:1 jel/zaj viszonyra vonatkoztat. Itt C a mól/l egységben kifejezett gyökkoncentráció, V_{eff} az üregbe helyezett minta hatásos térfogata, H a Gaussban kifejezett spektrum szélesség, $(J/Z)_{\text{eff}}$ az effektív jel/zaj viszony, H_{mod} a nagyfrekvenciás moduláció effektív értéke, a $H_{1/2}$ pedig a felbontani kívánt spektrumvonal félértékszélessége. A $(J/Z)_{\text{eff}}$ effektív jel/zaj viszony a felvételi körülményektől függően eltérhet a spektrumból leolvasható jel/zaj viszonytól, a spektrométer érzékenysége ugyanis, mint már említettük $Q\sqrt{P}$ -val arányos és így különböző üreg jósági tényezővel, vagy különböző teljesítményű klisztron generátorral rendelkező spektrométerek érzékenysége csak akkor hasonlítható össze, ha megállapodunk a jósági tényező, az

üregbe betáplált mikrohullámu teljesítmény, és a szűrési időállandó vonatkoztatási értékében. Így az utóbbi években szokásos $Q = 5000$, $\tau = 1$ s, $P = 10$ mW választása vonatkoztatási értéként [9]. Ebből következik, hogy $(J/Z)_{\text{eff}}$ a (J/Z) mért értékéből az alábbi módon számítható:

$$\left(\frac{J}{Z}\right)_{\text{eff}} = \left(\frac{J}{Z}\right)_{\text{mért}} \frac{Q_{\text{ref}} \sqrt{P_{\text{ref}} \tau_{\text{ref}}}}{Q_{\text{m}} \sqrt{P_{\text{mért}} \tau_{\text{mért}}}}$$

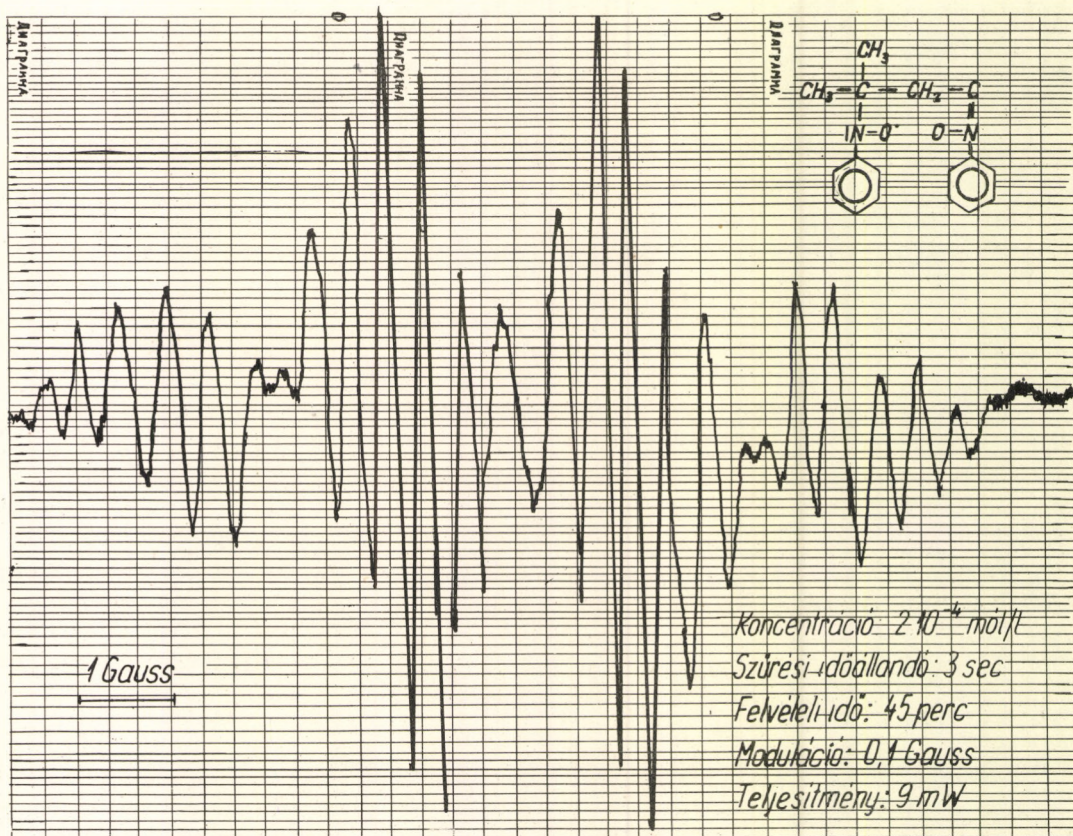
ahol ref és mért jelölések a vonatkoztatási alapul választott, ill. a méréskor alkalmazott értékeket indexelik.

A spektrométer érzékenységét a fentiek alapján kiértékelve $6 \cdot 10^{11}$ spin/gauss értéket kapunk. A felhasznált formula jellegéből következik, hogy az így meghatározott érték extrapoláció eredménye, az eredmény szerint ugyanis $3,6 \cdot 10^{13}$ spint tartalmazó mintát kellene a spektrométernek 2:1 jel/zaj viszonyal regisztrálni. Ezt közvetlenül $1 \cdot 10^{-6}$ mól/l koncentrációju DPPH oldattal lehetne igazolni, azonban olyan oldatot, amelyben a gyök koncentráció ilyen kis érték mellett stabilis lett volna, nem sikerült előállítanunk.

2. A készülék felbontóképességét és stabilitását a 13. ábrán feltüntetett spektrum alapján határoztuk meg. Az ábrán feltüntetett stabilis szabad gyök $2 \cdot 10^{-4}$ mól/l benzolos oldatáról készült a felvétel. A teljes spektrum 30 Gauss szélességű és három közel egyforma, 10-10 Gauss szélességű vonalcsoporthból áll. A 13. ábra csak a spektrum egyharmadát tünteti fel, hogy a bonyolult strukturát kellő nagyításban szemléltesük. A gyakorlatilag teljesen felbontott hiperfinom szerkezet vonalainak szélessége 300 mGauss körül van. A felvételi idő 45 perc, szűrési állandó 3s. A spektrumból látható, hogy a felbontóképesség összhangban áll a modulációs szélesedés és a magrezonanciás mérőfejjel mér inhomogenitás értékeivel, ennél jobb felbontóképességet a jelenlegi /ideiglenes/ mágnes és modulációs frekvencia megtartásával elérni nem lehet. A megvalósított felbontóképességi érték jobb, mint $1 \cdot 10^{-4}$ és mintegy hármas faktossal való javulást jelent a kiindulási értékhez képest.

A stabilitást a 13. ábra alapján kétféle szempont szerint értékelhetjük. Először mint az egész berendezés null-pont stabilitását, más-

részt pedig mint az adott mérési idő alatt előforduló maximális instabilitást, bármilyen tényezőtől is eredjen az. A null-pont stabilitás 45 perc alatt nem rosszabb mint 2 %. A tér és a klisztron frekvencia együttes stabilitása pedig a vízszintes tengely mentén mért maximális ugrások alapján számítva $3 \cdot 10^{-5}$.



13. ábra

A felbontóképesség és a stabilitás meghatározására szolgáló spektrum

A talált minőségi jellemzők alapján megállapíthatjuk, hogy sikerült elérnünk a kitűzött célunkat. A 12. és 13. ábra felvétele 1964. áprilisában történt a segítségükkel megállapított minőségi jellemzők a spektrométer akkori állapotát tükrözik.

A spektrométer építésével, kifejlesztésével nyert eredmények értékelését legkönnyebben egy korszerű gyári készülékkel való összehasonlítás útján végezhetjük el. A katalógusokban olvasható minőségi jellemzők és saját készülékünk jellemzői közötti számszerű összehasonlítás

sokszor félrevezető is lehet. Intézetünknek sikerült 1964. májusában a Japan Electron Optics Laboratory Ltd. legújabb típusu JES-P 10 ESR készülékét beszereznie. Így az összehasonlítást módunkban állt a valóságban is elvégezni. A specifikációk tekintetében /érzékenység, felbontóképesség/ az intézeti készülék mintegy 5-6 szoros faktorial marad el a JESP 10 mögött, stabilitásban kedvezőbb a helyzet. Ha azonban a spektrométerek összehasonlításánál figyelembe vesszük, hogy a JESP 10 változtatható hőmérsékletű mérések elvégzését, ultraibolya besugárzást is lehetővé tesz /az utóbbiak lehetőségét a fejlesztés során egyelőre nem kívántuk biztosítani az intézeti készülékünknel/, kezelhetősége egyszerűbb, mert a felvételkor a sweep- és írósebesség könnyen állítható, a kívánt felvételi körülmények /mikrohullámu teljesítmény és frekvencia, mágneses tér/ beállítása is kevés időt igényel, akkor a specifikációkból lemérhető számszerű különbség tovább növekszik a JESP 10 javára. Ezt a tényt természetesnek is kell találnunk, ha meggondoljuk, hogy a beállítás gyorsaságát, a kezelő kényelmét, a mérés nagyfokú automatizálását "fool-proof system" csak speciális, ESR célokra kifejlesztett beállító szervek, íróműszer alkalmazásával lehet elérni, amelyeket csupán az ESR gyártásban kellő multtal és kutató gárdával rendelkező gyár tud biztosítani.

IRODALOM

- [1] Neszmélyi A., Radics L., MTA KKKI Közl. 1965. /megjelenés alatt/
- [2] Rose, M.E., Phys.Rev. 53, 715 /1938/
- [3] Neszmélyi A., Radics L., MTA KKKI Közl. 8, 39-56
- [4] Rockenbauer A., MTA KKKI Közl. 8, 85-106
- [5] Fehér G., Bell.Syst.Tehn. J. 36, 449 /1957/.
- [6] M.I.T. Radiation Laboratory Series, Vol. 11. Technique of Microwave Measurements, McGraw-Hill, New York, 1948.
- [7] Neszmélyi A., Radics L., MTA KKKI Közl., 8, 23-38
- [8] Hensperger, E.S., Microwave J. 2, No.8. 38 /1959/.
- Shelton, W., Microwave J. 4, No.7. 89 /1961/.
- [9] Proctor F.G. /VARIAN/ és Hashimoto S. /J.E.O.L./ magánközleményei.

Érkezett: 1964. június 22-én.

HIGH FREQUENCY MODULATION ELECTRON RESONANCE SPECTROMETER FOR THE
3,2 CM WAVELENGTH

A.Neszmélyi and L.Radics

SUMMARY

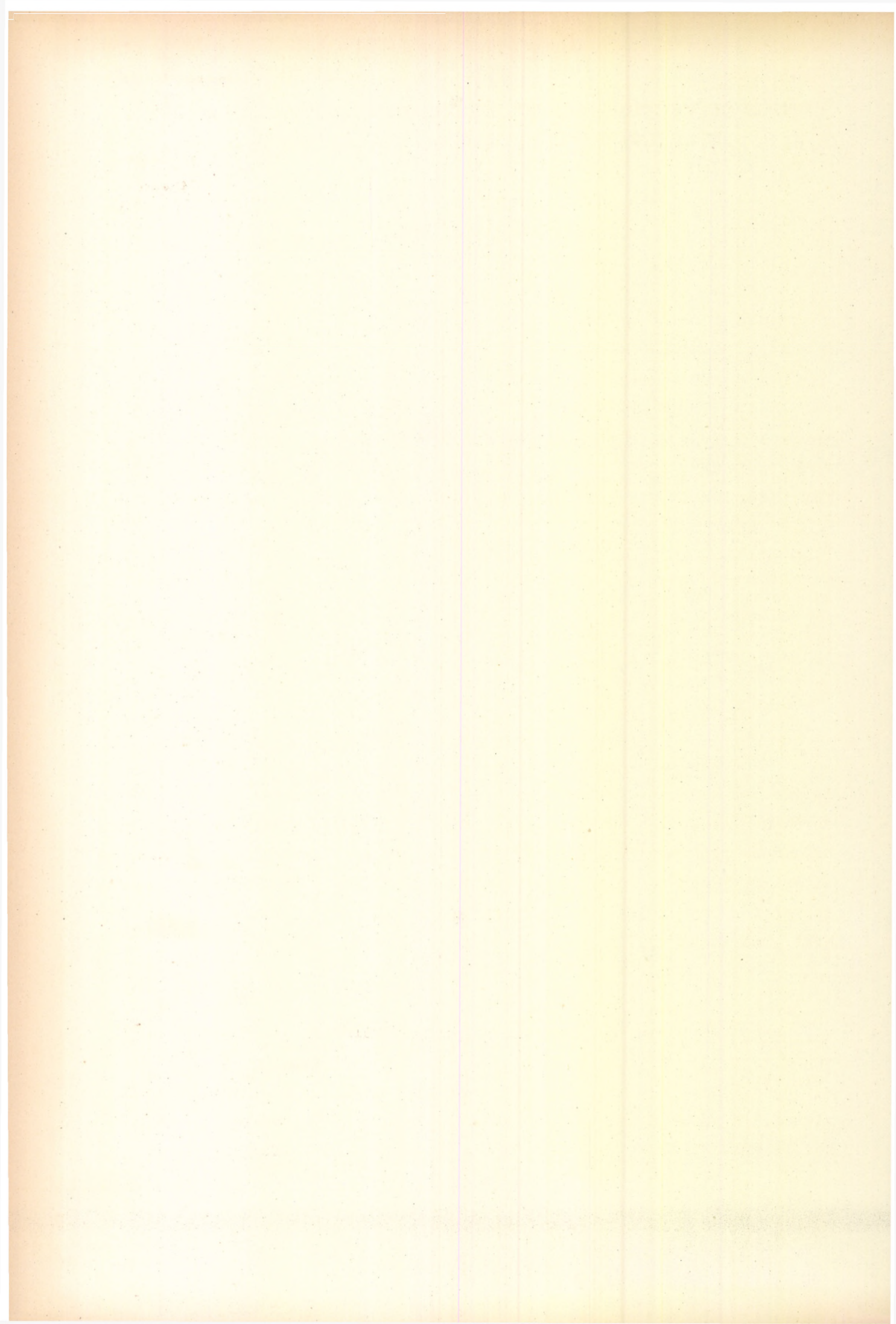
The development of the electron resonance spectrometer of the Central Research Institute for Chemistry is described. The main technical data are as follows: transmission type straight detection with microwave bucking; modulation frequency: 472 kHz; resolution: $1 \cdot 10^{-4}$; stability: $3 \cdot 10^{-5}$, and sensitivity: $6 \cdot 10^{11}$ spin/Gauss.

СПЕКТРОМЕТР ЭЛЕКТРОННОГО ПАРАМАГНИТНОГО РЕЗОНАНСА С ВЫСОКО-
ЧАСТОТНОЙ МОДУЛЯЦИЕЙ ДЛЯ ТРЕХСАНТИМЕТРОВОГО ДИАПАЗОНА

А. Несмейи и Л. Радич

РЕЗЮМЕ

Описывается конструкция спектрометра э.п.р. Центрального Института Химии Академии Наук Венгрии. Микровольновая часть спектрометра построена по принципу прямого детектирования с проходным резонатором и компенсацией микровольновой мощности; частота модуляции составляет 472 кгц. Основные технические характеристики прибора: разрешающая способность - $1,10^{-4}$; общая длительная стабильность - $3 \cdot 10^{-5}$; чувствительность - $6 \cdot 10^{11}$ спинов/гаусс.



MEGGONDOLÁSOK MÁGNESES TEREK INHOMOGENITÁSÁNAK PROTONREZONANCIÁS
MÓDSZERREL TÖRTÉNŐ MEGHATÁROZÁSÁVAL KAPCSOLATBAN

Rockenbauer Antal

Összefoglalás

Elméleti megmondolásokat végeztünk mágneses terek inhomogenitásának magrezonancia jelek alakjából történő meghatározása céljából. Az inhomogenitások hatásának egyértelmű azonosításához szükségessé vált, hogy a rezonancia jel alakját befolyásoló tényezőket egységes szempont szerint rendszerezük. A rendszerezést a rezonancia jelet leíró Bloch-féle egyenlet megoldásainak elemzésével végeztük el. Az elemzés során a megoldásokat egységesen az idő függvényében irtuk fel, míg a megoldási feltételeket idődimenzióju paraméterek arányával jellemeztük. A rendszerezés eredményeként sikerült megállapítani egyrészt különbözőnek vélt megoldások azonosságát /telítés nélküli esetben az adiabatikus és nem adiabatikus utórezgés nélküli megoldás megegyezését/, másrészt azt, hogy az inhomogenitás - függetlenül a megoldás jellegétől /stacionárius vagy tranziens, telítésses vagy nem/ - milyen esetben határozza meg elsősorban a rezonancia jel alakját.

I. Bevezetés

A közlemény tárgya egy gyakorlati feladat során merült fel. Az Intézetben készült elektron rezonancia készülék felbontóképességének növelése céljából szükségessé vált az alkalmazott elektromágnes homogenitásának pontos meghatározása. Mágneses terek erősségének és inhomogenitásának mérésére különböző módszerek ismeretesek. Ezek közül a mágneses proton rezonancia elvén [1,2,3] működő módszert választottuk ki. Mint ismeretes [4,5] az

$$\omega = 2\pi\nu = \gamma H \quad /1/$$

rezonancia feltétel /ahol ν a mérés során alkalmazott frekvencia, H a mágneses tér, γ a giromágneses arány, protonok esetén [4]: $2 \cdot 6753,0 \text{ s}^{-1}\text{Oe}^{-1}$ / lehetővé teszi, hogy a térmérést frekvencia mérésére vezessük vissza. A rezonancia jelet általában a mágneses tér rezonancia érték körüli változtatásával hozzák létre. Ez a jel azonban nem végtelenül

keskeny; alaját és félszélességét több tényező határozza meg, így a mágneses tér inhomogenitása is. Az inhomogenitásnak a rezonancia jel alakjából történő meghatározásához ismerni kell, hogy az alkalmazott kísérleti feltételek mellett milyen jelalak várható [6,7,8] és ebből hogyan olvasható ki az inhomogenitás mértéke [9].

Az irodalom tanúsága szerint [7,8] a jel kialakításában a következő tényezők játszanak szerepet:

a/ A jel felvételi módja /a mágneses tér modulációjának jellege, a rádiófrekvenciás /rf/ tér amplitudója és fázisa/.

b/ Az alkalmazott proton minta paramágneses sajátságai / T_1 és T_2 relaxációs idők értékei/ ;

c/ A mágneses tér inhomogenitása.

Általános kísérleti feltételek mellett a várható jelalakot nem lehet meghatározni. Ezért az egyes szerzők mindig bizonyos megszorításokat tesznek és speciális esetekre nézve adják meg a megoldást. A lehetséges megoldásokat azonban egyrészt nem foglalják egységes rendszerbe, másrészt nem vizsgálják meg, hogy az egyes esetekben kapott megoldásoknál a kirótt feltételek szükségesek és elégségesek-e.

Az ismert megoldások osztályozása mind gyakorlati, mind elvi szempontból érdekes. A kísérleti feltételeket gyakran nehéz úgy beállítani, hogy azok kielégítsék a matematikai tárgyalás érdekében tett megszorításokat. Emiatt érdemes a határesetek között levő átmeneti tartományokat is megvizsgálni. A feltételek szükségességének kimutatása elvi szempontból is érdekes, mert ezáltal ki lehet mutatni az irodalomban különbözőnek vélt megoldások azonosságát.

Az egységes osztályozást az alábbiakban a $T_1 = T_2$ speciális esetben adjuk meg, vagyis feltételezzük, hogy a relaxációs folyamat egyetlen időállandóval jellemezhető. Ez a feltétel folyadékfázisban – mint ismeretes – többnyire teljesül. Általános kísérleti feltételek között azonban ekkor sem adhatjuk meg a minden esetre érvényes matematikai megoldást, viszont tudunk egy olyan egyszerű modellt szerkeszteni, amelyik lehetővé teszi, hogy a felvetett kérdésekre válaszoljunk. A modellt úgy értelmezzük, hogy idődimenzióju paramétereket veszünk fel

és ezekkel a paraméterekkel az irodalomból ismert megoldásokat, valamint azok feltételeit egységes alakra hozzuk. A fenti modell alapján felállítjuk a megoldások szükséges és elégséges feltételeit és megvizsgáljuk, hogy melyek a ténylegesen különböző jelalakok, majd ezeket az eredményeket összehasonlítjuk az irodalomból vett megoldásokkal.

II. A jelalakok vizsgálata

Először a jelenség matematikai leírásánál általánosan használt Bloch egyenleteket adjuk meg. Ezután alkalmas paraméterek bevezetésével homogén tér esetére kialakítjuk a modellt, majd ennek alapján osztályozzuk és összehasonlítjuk a megoldásokat; végül pedig megvizsgáljuk, hogyan vehetjük figyelembe az inhomogenitások hatását és hogyan követhetünk vissza a jelalak megváltozásából az inhomogenitás mértékére.

II/a. A mágnesezettség mozgásegyenlete

A magrezonancia mérések közös vonása, hogy a detektált jel a mag-eredetű mágnesezettség valamelyik komponensével arányos. Folyadékok esetén, rezonancia közelében a mágnesezettség mozgását jól írják le a Bloch egyenletek [4,5], melyek alakja $T_1 = T_2$ esetben:

$$\frac{d\bar{M}}{dt} - \gamma[\bar{M} \times \bar{H}] + \frac{\bar{M} - \bar{M}_0}{T_2} = 0 \quad /2/$$

ahol \bar{H} a szokásos kísérleti elrendezésnek megfelelően a nagy intenzitású \bar{H}_0 sztatikus és a \bar{H}_0 -ra merőleges síkban cirkulárisan polarizált kis \bar{H}_1 amplitudójú, ω szögsebességű forgó mágneses tér eredője; \bar{M} /t/ a pillanatnyi, $\bar{M}_0 = \chi_0 \bar{H}_0$, a sztatikus mágnesezettség / χ_0 az egyensúlyi szuszceptibilitás/. A magrezonancia jel felvétele során \bar{H} /t/-t változtatjuk a rezonancia környezetében és a /2/ egyenletben szereplő \bar{M} /t/ komponenseit mérjük. Részletesen azzal az esettel foglalkozunk, amikor rögzített ω és állandó H_1 mellett H_0 értékét változtatjuk különböző lehetséges módon. Meggondolásaink során - a modulációs effektus

[10]elkerülése érdekében - csak a rezonancia feltételen való egyszeri és monoton áthaladásokkal foglalkozunk. /Periódikus rezonancia feltétel előállításánál esetén az előző rezonancia hatását teljesen megszűntnek té-

telezzük fel/. Ez annyit jelent, hogy $\bar{H}_0 /t/ = H_0 /t/ \bar{k}$ szigoruan monoton függvény. Az $\bar{M} /t/$ függvény (2) -ből való meghatározásához további megszorítások szükségesek, amiket az említett modelből fogunk származtatni.

II.b. A mozgásegyenletek paraméterei

A paramétereket a (2) egyenletek szerkezetéből /fizikai tartalmából/ fogjuk kiolvasni. A Bloch egyenletek a mágnesezettség kétféle, de egymástól függetlenül végbemenő mozgásának együttes hatását írják le. Az egyik a szabad mágnesezettség mozgása, a másik a mágneses relaxáció. A sztatikus tér változtatásának sebességét - az áthaladási sebességet - a szabad mágnesezettség mozgásával összehasonlítva kapjuk az un. adiabatus áthaladási feltételt; a mágneses relaxációval összehasonlítva a lassu áthaladás feltételét; a két utóbbi összehasonlításával pedig az un. telítési feltételt.

A szabad $\bar{M}/t/$ mágnesezettség mozgásegyenlete a $\bar{H} /t/$ térben [4,5]

$$\frac{d\bar{M}}{dt} = \gamma \bar{M} /t/ \times \bar{H} /t/ \quad /3/$$

A z irányu $\bar{H}_0 = H_0 \bar{k}$ sztatikus és a rá merőleges síkban ω frekvenciával forgó H_1 amplitudóju cirkulárisan polarizált mágneses térben /3/ megoldása jól ismert [4,5] : a megoldást a rf térrel együtt-forgó koordináta rendszerben felírva a szabad mágnesezettség vektora

$$H_{\text{eff}} = H_0 + \frac{\omega}{\gamma} \bar{k} + H_1 \bar{i} \quad /4/$$

irányu tér körül

$$\omega_{\text{eff}} = \gamma H_{\text{eff}} = \gamma \sqrt{H_0^2 + \frac{\omega^2}{\gamma^2} + H_1^2} \quad /5/$$

frekvenciájú nutációt végez, ahol \bar{k} a z irányu, \bar{i} a forgó tér irányába mutató egység vektor.

Rezonanciáról akkor beszélünk, amikor \bar{H}_{eff} iránya jelentősen eltér \bar{H}_0 -étől, ez /4/ szerint az $\frac{\omega}{\gamma} = H_0$ körüli H_1 szélességű tartományban teljesül. A H_0 időbeli egyenletes változtatása esetén a rezo-

nancia tartományon való áthaladás ideje

$$T_R = \frac{H_1}{\frac{dH_0}{dt}} = \frac{H_1}{H_0}$$

Ugyanakkor /4/ szerint egyetlen nutáció folyamán H_0 változása miatt a nutációs tengely iránya is megváltozik. Ha a nutációs tengely irányának változtatása egy nutációs periódus alatt kicsiny, akkor /3/ megoldásának jellege nem változik meg lényegesen: a mágneszettség továbbra is nutációkat végez a lassan változó \bar{H}_{eff} tér iránya körül. Ez az eset adja a Bloch egyenletek adiabatikus megoldását, aminek feltétele tehát

$$T_R \gg \frac{1}{\omega_{\text{eff}}}$$

Ez a feltétel a legerősebb megszorítást a rezonancia feltétel pontos teljesülésekor adja, ekkor ugyanis

$$\frac{H_1}{H_0} \gg \frac{1}{\gamma H_1} \quad \text{azaz} \quad H_0 \ll \gamma H_1^2$$

ami megegyezik a szigorú matematikai számításokból [4,5] adódó feltétellel. Az $\frac{1}{\gamma H_1} = T_N$ jelölést ^{*}/ bevezetve az adiabaticusság feltétele

$$T_R \gg T_N \quad /6a/$$

alakban írható, ahol T_N a nutációs idő.

A mágneszettség relaxációs mozgásából származtatjuk a második feltételt. Időben állandó \bar{H}_0 mágneses tér esetén a pillanatnyi \bar{M} /t/ mágneszettség a következő törvény [4] szerint tart az egyensúlyi $\bar{M}_0 = \chi_0 \bar{H}_0$ érték felé:

$$\frac{d\bar{M}/t/}{dt} = \frac{\bar{M}_0 - \bar{M} /t/}{T_2} \quad /7/$$

ahol ismét feltételeztük, hogy a relaxációs jelenség egyetlen időállandóval $/T_2/$ írható le.

* A különböző esetek egyszerűbb jellemzése érdekében az időállandók definíciójában a π nagyságrendű együtthatókat elhagyjuk.

A mágnesezettség lényegesen csak a rezonancia tartományban változik meg. A mágnesezettségnek ez a megváltozása azonban függ attól, hogy a rezonancián való áthaladás T_R ideje mekkora a T_2 -höz képest. Ha például T_R kisebb mint T_2 , az áthaladás alatt a mágnesezettség relaxáció révén nem képes felvenni egyensúlyi értékét és így utóhatásos jelenségek léphetnek fel. Ezért a mágnesezettség mozgásának leírására célszerű megkülönböztetni a gyors

$$T_R \ll T_2, \text{ ill. a lassu } T_R \gg T_2 \quad /6b/$$

áthaladást.

A feltételek és a hozzájuk tartozó megoldások egy újabb osztályozási lehetősége adódik abból a tényből kiindulva, hogy a /3/ és /7/ egyenletekkel leirt folyamatok ellentétes irányban hatnak. A rezonancia feltétel teljesülésekor a szabad mágnesezettség a z tengelyre merőleges, forgó tengely körül végez nutációt, amiért időátlagban a mágnesezettség két komponense $\bar{M}_{tr} + \bar{M}_z = \bar{M}$ közül a z irányu eltűnik és csak a z tengelyre merőleges transzverzális komponens marad meg. A relaxáció viszont az eredetileg tisztán z irányu mágnesezettséget igyekszik visszaállítani. A T_N nutációs idő határozza meg, hogy mennyi idő alatt fordul be a z irányu mágnesezettség a rá merőleges síkba, míg a relaxációs idő a mágnesezettség eredeti helyzetébe történő visszatérését jellemzi. Ha $T_N \ll T_2$, akkor a rf tér hatása lesz az erősebb, ami a mágnesezettség z irányu komponensének lecsökkenésére vezet. Ilyenkor telítésről beszélünk. Ellenkező esetben ($T_N \gg T_2$) M_z értéke gyakorlatilag megegyezik az $M_0 = \chi_0 H_0$ egyensúlyi értékkel.

A telítés elkerülésének feltételét az irodalomban általánosan is meghatározták. Eszerint a mágnesezettség M_z komponense gyakorlatilag változatlan, ha

$$\gamma^2 H_1^2 \cdot T_1 T_2 = \gamma^2 H_1^2 T_2^2 \ll 1$$

ami $T_N = \frac{1}{\gamma H_1}$ jelöléssel ismét

$$T_N \gg T_2 \text{-re vezet.} \quad /6c/$$

A /6a, b és c/-ből látható, hogy a Bloch-egyenletek szerkezetéből származó három megoldási feltétel megfogalmazható a három T_2, T_N, T_R paraméter segítségével, a paraméterek nagysági sorrendje pedig egyértelműen jellemzi a fenti feltételek tetszőleges kombinációjából adódó megoldásokat.

A megoldások további osztályozását kapjuk, ha figyelembe vesszük, hogy a Bloch-egyenletek /lévén differenciálegyenletek/ megoldása felírható egy stacionárius és egy tranziens tag összegeként. Attól függően, hogy a tranziens tag hatására fellépnek-e utórezgések /wiggles/ vagy pedig nem, beszélhetünk utórezgéses és egyensúlyi /stacionárius/ megoldásról.

Az utórezgések fellépésének feltételét megkaphatjuk, ha megvizsgáljuk a mágnesezettség viselkedését a rezonancia tartomány elhagyása után. Utórezgések fellépése azt jelenti, hogy a mágnesezettség transzverzális komponense a rezonancia tartományon való áthaladás után is fennmarad, ami csak akkor lehetséges, ha M_{tr} nem tudja követni \bar{H}_{eff} irányát, vagyis az áthaladás nem adiabatikus, azaz:

$$T_R \ll T_N$$

A rezonancia tartomány elhagyása után megmaradt M_{tr} lecsengési idejét a T_2 relaxációs idő határozza meg. Ezért az utórezgések észleléséhez még azt is meg kell követelni, hogy az első utórezgés kialakulásának t_1 ideje rövidebb legyen T_2 -nél, azaz

$$t_1 \ll T_2$$

Határozzuk meg t_1 -et. A rezonancia tartomány elhagyása után M_{tr} a pillanatnyi térnek megfelelően $\omega = \gamma H / t$ szögsebességgel a z tengely körül precesszál. Mivel a rf tér továbbra is $\omega = \gamma H / 0$ értékű ezért közöttük φ fáziskülönbség lép fel, melynek nagysága a rezonancia után t idővel

$$\varphi = \int_0^t \gamma [H(t') - H(0)] dt'$$

Lineáris térváltoztatás esetén $H / t = H_0 + \dot{H}_0 t$ ezért

$$\varphi = \frac{1}{2} \dot{H}_0 t^2$$

Az első utórezgés akkor lép fel, ha M_{tr} a rf térrel ismét fázisba kerül ($\varphi = 2\pi$), így a kereseti t_1 a fentiek szerint:

$$t_1 = \sqrt{\frac{2\pi}{\frac{1}{2}\gamma H_0}} = \sqrt{4\pi} \sqrt{\frac{H_1}{H_0} \cdot \frac{1}{\gamma H_1}} = \sqrt{4\pi} \cdot \sqrt{T_R \cdot T_N}$$

Vagyis az utórezgések kialakulásának feltétele a következő módon írható fel:

$$t_1 \approx T_R \cdot T_N \ll T_2$$

azaz

$$T_R \ll \frac{T_2^2}{T_N} = T_W \quad /8/$$

Tehát az új T_W paraméternek az a szerepe, hogy T_R -el összehasonlítva megállapíthatjuk, fellépnek-e az utórezgések vagy nem.

II/c. A megoldások osztályozása

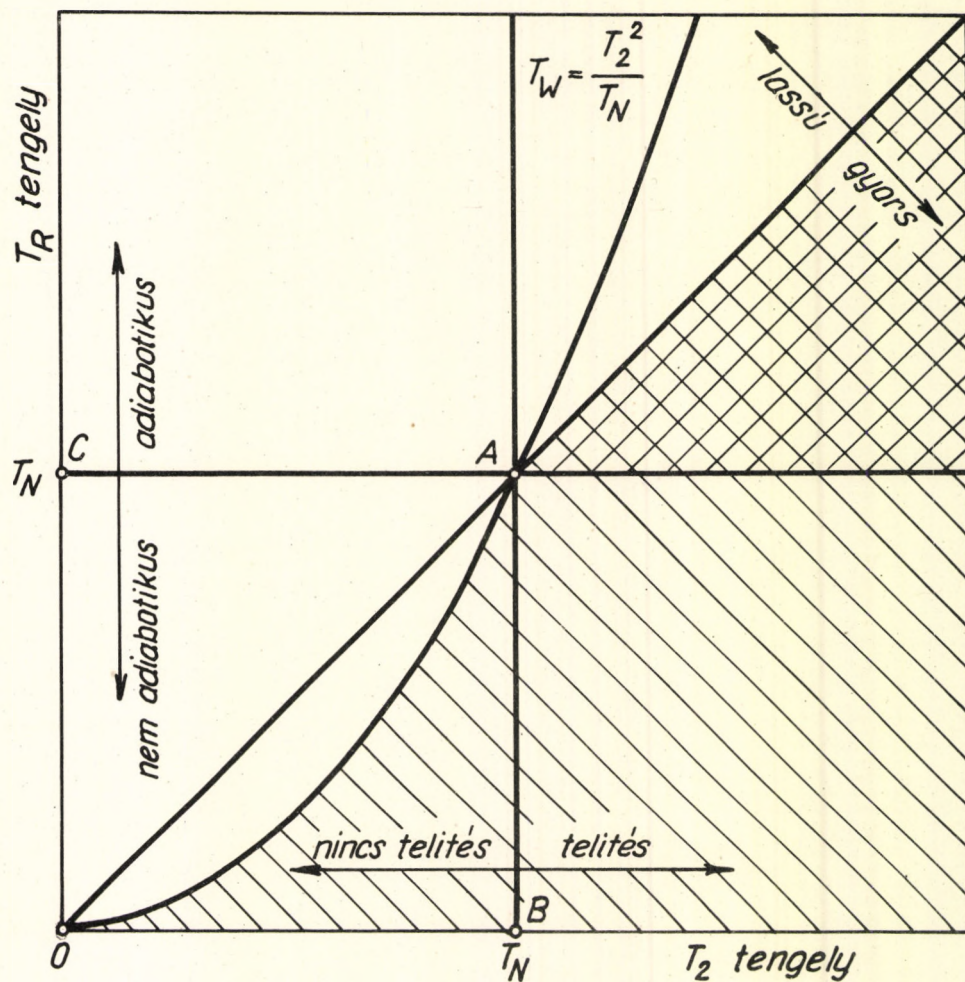
A bevezetett paraméterek segítségével most áttekintjük a lehetséges megoldási típusokat és megvizsgáljuk, hogy milyen esetekben kapunk ténylegesen különböző jelalakokat.

Érdeemes először rámutatni, hogy a most következő osztályozás nemcsak elvi jelentőségű, hanem a megadott megoldási típusok mindegyike a gyakorlatban is megvalósítható.

A paraméterek közül $T_R = H_1/H_0$ kizárólagosan a kísérleti feltételektől függ: azaz milyen erősségű rf teret alkalmazunk és milyen gyorsan változtatjuk a statikus tér értékét. A T_R paraméter lehetséges értékei tekintetében gyakorlatilag semmi korlátozás sincs. A $T_N = 1/\gamma H_1$ nutációs idő részben a minta tulajdonságaitól (γ), részben a használt rf tér erősségétől függ. Proton esetén T_N nagysága 10^{-5} sec-tól felfelé tetszés szerint hosszú értéket vehet fel. A T_2 relaxációs idő csak a mintától függ, értéke 10^{-5} sec-tól 10^5 sec-ig változhat. Ha mintának például paramágneses sókkal szennyezett vizet használunk, akkor a relaxációs idő 10^{-4} sec és 3 sec között változik.

A tetszőleges T_R , T_2 , T_N sorrend előállításához ezek értéktartományainak átfedésén kívül még az is szükséges, hogy a paramétereket egymástól függetlenül is tudjuk változtatni. A paraméterek értékeit a γ , T_2 , H_1 és H_0 mennyiségek határozzák meg. A megoldási típusok kényelmes kísérleti összehasonlítása érdekében γ -t megszorítás nélkül mindig ugyanannak választhatjuk. Mivel H_1 változtatása egyidejűleg megváltoztatja T_N és T_R értékét is, ezért célszerű H_1 -et is rögzíteni. Ezáltal $T_N = 1/\gamma H_1$ -et már rögzítettük. Ilyen megszorítások mellett a megoldásokat úgy tekinthetjük át, hogy T_R -et és T_2 -t változtatjuk. T_R független változtatását H_0 változtatásával érjük el, míg T_2 -t például viz proton rezonanciáját vizsgálva- alkalmas mennyiségű paramágneses só hozzáadásával változtathatjuk.

Az egyes megoldási típusok fellépését az 1. ábrán szemléltetjük. A koordináta rendszer vízszintes tengelyre T_2 -t a függőlegesre T_R -t vettük fel. Mindkét tengelyen megjelöltük a fentiek szerint rögzített T_N értékét (B és C pont). A B-ből kiinduló függőlegestől jobbra a telítési feltétel ($T_2 \gg T_N$) balra a telítés elkerülésének feltétele ($T_2 \ll T_N$) teljesül. A C-ből kiinduló vízszintes felett az adiabatikus áthaladás feltétele ($T_R \gg T_N$), alatta a nem adiabatikus áthaladás feltétele ($T_R \ll T_N$) érvényes. A $T_R = T_2$ egyenes felett a lassu áthaladás ($T_R \ll T_2$), alatta a gyors áthaladás ($T_R \ll T_2$) feltétele teljesül. Fel-tüntettük még a $T_W = T_2^2/T_N$ parabolát is. Mivel utórezgések csak akkor lépnek fel, ha $T_R \ll T_N$ és $T_R \ll T_W$, ezért az utórezgéses megoldás feltétele a parabola OA szakaszából és az A-ből kiinduló vízszintes egyenesből összetevődő görbe alatt teljesül.



- egyensúlyi megoldás
- utórezgéses megoldás
- gyors adiabotikus megoldás

1. ábra

A megoldási típusok feltételeinek szemléltetése homogen mágneses térben.

II/d. A jelalakok összehasonlítása

Az irodalomban az 1. ábrán előforduló megoldási típusok, a telítési utórezgéses megoldási típus kivételével, mind ismertek. Ebben a részben modellünk segítségével összevetjük ezeket a megoldásokat és kimutatjuk, hogy a telítés nélküli esetben valójában csak két megoldási forma létezik; az utórezgéses és az egyensúlyi /stacionárius/ megoldás, melyeket egyszerűen a T_R/T_W viszonytal jellemezhetünk. Kimutatjuk a nem adiabatikus és adiabatikus megoldások azonosságát abban az esetben, amikor az utórezgések nem lépnek fel.

Az összehasonlítás érdekében bevezetjük a mágnesezettség rf térrel együttforgó /u diszperziós/ és az attól $\pi/2$ fázis késében lévő /v abszorpciós/ komponenseit.

Ha a mágneses teret a

$$H_z = H_0/t/ \quad H_x = H_1 \cos \omega t \quad H_y = \overset{+}{-} H_1 \sin \omega t \quad \text{alakban}$$

vesszük fel, ahol H_y előjelét γ előjele határozza meg, akkor az előbb említett u és v az álló koordináta rendszerben értelmezett M_x és M_y -al a következő kapcsolatban áll:

$$\begin{aligned} M_x &= u \cos \omega t - v \sin \omega t \\ M_y &= \bar{+} /u \sin \omega t + v \cos \omega t/ \end{aligned} \quad /9/$$

Ekkor /2/-ből a Bloch egyenletek alakja a $\Delta\omega = \gamma H - \omega$ jelöléssel.

$$\frac{du}{dt} + \frac{u}{T_2} + \Delta\omega v = 0$$

$$\frac{dv}{dt} + \frac{v}{T_2} - \Delta\omega u = - / \gamma / H_1 M_z \quad /10/$$

$$\frac{dM_z}{dt} + \frac{M_z}{T_2} - / \gamma / v H_1 = \frac{M_0}{T_2}$$

Innen a már előzőekben említett egyensúlyi /stacionárius/ megoldást a következő feltételekkel szokták származtatni:

$$\frac{du}{dt} = \frac{dv}{dt} = \frac{dM_z}{dt} = 0 \quad /11/$$

Ez biztosan teljesül, ha a rezonancián olyan lassan haladunk át, hogy ez a feltétel a /2/-es Bloch egyenlet /3/-as és /7/-es összetevőire külön-külön teljesül. Vagyis az áthaladás adiabatikus és lassu

$$T_R \gg T_N \quad \text{és} \quad T_R \gg T_2 \quad /11'/$$

/11/ teljesülésekor a mágnesezettség komponensei könnyen meghatározhatók. /A továbbiakban részletesen csak az abszorpciós jelalakokkal foglalkozunk, azonban az elmondottak könnyen átvihetők a diszperziós jelalakokra is./ /10/-ből az abszorpciós jel:

$$v = -\gamma M_0 H_1 \frac{T_2}{1 + (\Delta\omega)^2 T_2^2 + \gamma^2 H_1^2 T_2^2} \quad /12/$$

Vagy a dimenzió nélküli $v^* = v/M_0$ jelölés és $T_N = 1/\gamma H_1$ bevezetésével

$$v^* = -\frac{T_2}{T_N} \cdot \frac{1}{1 + (\Delta\omega)^2 T_2^2 + T_2^2/T_N^2} \quad /12'/$$

a/ Szinuszos tér-moduláció esetén

$$\Delta\omega = \gamma H/t - \omega = \gamma H_m \sin \Omega_m t$$

$$v^* = -\frac{T_2}{T_N} \cdot \frac{1}{1 + \left(\frac{T_2}{T_N}\right)^2 + (\gamma H_m T_2 \sin \Omega_m t)^2} \quad /12''/$$

b/ Lineáris, vagy annak tekinthető modulációnál

$$\Delta\omega = \gamma H_0 t = \gamma H_m \Omega_m = t/T_R T_N$$

$$v^* = -\frac{T_2}{T_N} \cdot \frac{1}{1 + \left(\frac{t T_2}{T_R T_N}\right)^2 + \left(\frac{T_2}{T_N}\right)^2} = -\frac{T_N}{T_2} \cdot \frac{1}{1 + \left(\frac{T_N}{T_2}\right)^2 + \left(\frac{t}{T_R}\right)^2} \quad /12'''/$$

A jelalakok összehasonlítása érdekében célszerű különválasztani a telítéses és telítés nélküli megoldás két határesetét

$$\alpha) \text{Telítés nélkül } T_2 \ll T_N$$

$$v^* = -\frac{T_2}{T_N} \cdot \frac{1}{1 + \left(\frac{tT_2}{T_R T_N}\right)^2} \quad /13/$$

/13/-hoz hasonlóan felírhatjuk u és M_z -t is az idő függvényében, majd ezeket visszahelyettesítve /10/-be meghatározhatjuk, hogy a /11/ feltételek valójában mikor teljesülhetnek. Ennél egyszerűbben juthatunk célhoz a modell segítségével.

/13/ szerint ugyanis az az idő, ami alatt a v^* jelalak maximumáról felére csökken

$$t_{1/2} = \frac{T_R T_N}{T_2}$$

A különböző megoldásokat osztályozó ábra szerint, ha T_R -t fokozatosan csökkentjük T_N és T_2 változtatása nélkül/, akkor az un. nem adiabatikus lassu, majd gyors megoldásoknak megfelelő jelalakokat kapjuk meg. Ekkor már a /2/ ill. /12/ egyenletek tranziens megoldásai is szerepet játszhatnak. Ez abban nyilvánulhat meg, hogy a rezonancia után az adiabatikusság megsértése miatt a tranziens tag még fennmaradhat. Ez azonban T_2 időállandóval csillapodik. Hatása csak akkor vehető észre, ha még $t_{1/2}$ idő után sem tűnik el, azaz $T_2 \gg t_{1/2}$

ahonnan

$$T_R \ll \frac{T_2^2}{T_N} = T_W$$

Tehát a tranziens tag módosító hatása csak akkor figyelhető meg, ha az utórezgéses jelalak fellépésének feltételeit állítjuk elő.

Salpater [7] nem adiabatikus esetre végzett számításai látószólag más eredményre vezetnek, mint az adiabatikus esetben. Jelöléseink bevezetésével igazolhatjuk a két megoldás megegyezését. Vezessük be a közleményben használt dimenzió nélküli mennyiségeket azzal a meg-

jegyzéssel, hogy a tévesen használt H_0 helyett mindig H_1 -et írunk. Emiatt $T_L = 1/\gamma H_0$ helyett $T_N = 1/\gamma H_1$ -re vonatkoztatjuk az idő-jelle-
gü mennyiségeket

$$\tau = \frac{t}{T_N} \quad \tau_2 = \frac{T_2}{T_N} \quad \Omega = \Omega_m T_N$$

$$k = \frac{H_m}{H_1} \quad \tau_R = \frac{T_R}{T_N} \quad \tau_N = \frac{T_N}{T_N} = 1$$

/14/

Az említett közlemény mostani esetre vonatkozó megszorításai a nem adiabatikusság és utórezgések elkerülésére vonatkozó feltételeknek felelnek meg. Jelöléseink bevezetésével ugyanis:

$$\tau_R \ll T_R \quad \text{azaz} \quad T_R \ll T_N$$

és

$$k \Omega \tau^2 \ll 1 \quad \text{azaz} \quad \frac{H_m}{H_1} \Omega_m T_N \left(\frac{T_2}{T_N} \right)^2 = \frac{T_2^2}{T_N T_R} \ll 1$$

vagyis

$$T_N \gg T_W$$

A két feltétel együttesen már magába foglalja a telítés elkerülésének feltételét is:

$$T_2 \ll T_N$$

Salpeter szerint az abszorpciós jelalak:

$$v^*(\tau) = - \frac{2}{1 + (k\tau \sin \Omega \tau)^2} \quad /15/$$

Átirva ezt a mi jelöléseinkre

$$v^*(\tau) = - \frac{T_2}{T_N} \cdot \frac{1}{1 + (\gamma H_m T_2 \sin \Omega_m t)^2} \quad /15'/$$

ami pontosan megegyezik /12''/ telítés nélküli esetével. Vagyis a telítés nélküli esetben az adiabatikus megoldás megegyezik a nem adiabatikuskal, ha még az utórezgések nem jelennek meg. Ugyanez elmondható a mágnesezettség többi, itt nem tárgyalt komponensére is.

Az elmondottak összhangban vannak Jacobsohn és Wangsness [8] számításaival is. Gyenge telítés esetében kimutatják, hogy a jelalakot leíró teljes függvény két összetevőre bontható, mégpedig egy stationárius /egyensúlyi esetnek megfelelő/ és egy T_2 időállandóval csökkenő /egyébként az időtől ezenkívül még bonyolult formában függő/ tranzienstag összegére. Konkrét esetekben numerikusan számítják ki a jelalakot leíró függvényt az $a^{1/2} T_2$ paraméter néhány értékére, ahol $a = j\dot{H}_0$. Számításaikból az adódik, hogy ha

$$a^{1/2} T_2 \ll 1 \text{ azaz } j\dot{H}_0 T_2^2 = \frac{T_2^2}{T_N T_R} = \frac{T_W}{T_R} \ll 1$$

akkor az egyensúlyi megoldást kapjuk vissza, míg $a^{1/2} T_2 \geq 1$ esetben megjelennek az utórezgések.

Az elmondottak értelmében tehát telítés nélküli esetben a lassu adiabatikus és nem adiabatikus megoldást nem kell megkülönböztetni egymástól. Elég, ha annyit mondunk, hogy $T_R \gg T_W$ esetben kapjuk az egyensúlyi, $T_R \ll T_W$ esetben pedig az utórezgéses megoldást. Ez egyszermind azt is jelenti, hogy a megoldás során feltett /11/-es feltétel telítés nélküli esetben akkor és csak akkor teljesül, ha $T_R \gg T_W$, ami sokkal kevésbé szigorú megkötés, mint /11'/

(3) Az előzőkhöz képest eltérő viszonyok alakulnak ki telítés esetében. Az egyensúlyi megoldás /12''''/-ből $\frac{T_N}{T_2}$ elhagyásával $T_2 \gg T_N$ közvetlenül adódik:

$$v^* t = - \frac{T_N}{T_2} \cdot \frac{1}{1 + \left(\frac{t}{T_R}\right)^2} \quad /16/$$

Az az idő, ami alatt a jelalak maximumáról felére csökken:

$$t_{1/2} = T_R$$

Hasonlóan mint előbb, a tranziens hatása akkor érvényesül, ha

$$T_2 \gg t_{1/2} = T_R \quad /17/$$

Eszerint a tranziens módosító hatása még a gyors adiabatikus megoldás esetén is várható. Salpeter [7] számításaiból is hasonló következtetésekre juthatunk. A gyors adiabatikus megoldás feltételei mellett ($T_R \gg T_N$ és $T_R \ll T_2$, ami már magába foglalja a $T_N \ll T_2$ telítési feltételt is), az abszorpciós görbe alakja:

$$v^*(\tau) = -k \Omega (1 + k^2 \Omega^2 \tau^2)^{-3/2} \quad /18/$$

a mi jelöléseinkkel

$$v^*(\tau) = -\frac{T_N}{T_R} \cdot \frac{1}{\left[1 + \left(\frac{\tau}{T_R}\right)^2\right]^{3/2}} \quad /18'/$$

A /16/ és /18'/ összehasonlításából látható, hogy a két megoldás hasonló egymáshoz: mindkét jelalak szélessége T_R -rel arányos, amplitúdójuk pedig a két megoldás közötti $T_2 = T_R$ határesetben megegyezik. Ennek ellenére a gyors adiabatikus megoldás mégis különbözik a lassu adiabatikus megoldástól: telítés esetén /11/ teljesülésének /11'/ szükséges és elégséges feltétele.

A nem adiabatikus megoldásról telítés esetén csak annyit jegyünk meg, hogy /17/ miatt az adiabatikusság megsértése már magával hozza az utórezgések fellépését is.

II/e. A térinhomogenitások hatása a jelalakra

Inhomogén térben az eddig tárgyalt jelalakok megváltoznak. A megváltozás módja különböző lehet az egyes átmeneteknél. Általában eltérően viselkednek a telítéses és telítés nélküli, az egyensúlyi és tranziens jelalakok.

Az inhomogenitás általában az egyensúlyi jelalakoknál a jelzélesség növekedésén keresztül, a tranziens jelalakoknál pedig az exponenciális csökkenés időállandóján keresztül figyelhető meg. Előfordulhat azonban, hogy az inhomogenitások hatására az eredetileg tranziens jelalak is egyensúlyi megoldás alakjában jelentkezik. Ezért az in-

homogenitások hatásának számításba vétele érdekében tudnunk kell, hogy ugyanolyan körülmények között, de homogén térben mi határozza meg az egyensulyi jelalak szélességét ill. a tranziens exponenciálisának időállandóját.

A telítés nélküli egyensulyi esetnek megfelelő megoldásoknál pl. /12/ szerint a jel félérték szélessége

$$\Delta H_{1/2} = \frac{2}{\gamma T_2} \quad /19/$$

A telítéses esetek közül a lassu adiabatikus jel félszélességét /16/-ból, amíg a gyors adiabatikus jelét /18'/-ból származtathatjuk. Értékük

$$\Delta H_{1/2} = 2 H_1 \text{ ill. } \Delta H_{1/2} = 1,54 H_1 \quad /19'/$$

Ismeretes [8], hogy ha a minta tartományán belül a mágneses tér sokkal nagyobb eltéréseket mutat, mint a jel félérték szélessége homogén térben, akkor a jel alakját és félérték szélességét lényegében a tér eloszlása határozza meg.

A mágneses tér változását a minta tartományán belül jelöljük ΔH_{inh} -al. Vezessük be a következő idődimenzióju paramétert:

$$T_3 = \frac{1}{\gamma \Delta H_{inh}} \quad /20/$$

A fentiek alapján könnyen levezethető annak feltétele, hogy a jel szélességét a mágneses tér inhomogenitása határozza meg. Telítés nélkül /19 és /20/ szerint

$$\Delta H_{inh} \frac{1}{\gamma T_2} \text{ azaz } T_3 \ll T_2 \quad /21/$$

telítés esetén /19'/ és /20/ szerint

$$\Delta H_{inh} \gg H_1 \text{ azaz } T_3 \ll T_N \quad /21'/$$

A /21/ és /21'/ feltételeket közös alakra is hozhatjuk. Telítés nélkül ugyanis $T_2 \ll T_N$, ezért /21/ miatt biztos, hogy $T_3 \ll T_N$; viszont

telítés esetén $T_N \ll T_2$, ezért /21'/ miatt $T_3 \ll T_2$ is érvényes. Vagyis T_2 és T_N viszonylagos értékétől függetlenül egyensúlyi jelalak esetén az inhomogenitás akkor és csak akkor határozza meg a jelszélességet, ha

$$T_3 \ll T_2 \quad \text{és} \quad T_N \quad /21''/$$

feltétel teljesül.

Kevésbé inhomogén terek esetén T_3 viszonylag hosszú, amiért /21''/ kielégítéséhez hosszabb T_2 és T_N értékekre van szükség. Ekkor viszont az egyensúlyi jelalak előállításához olyan hosszú T_R -re lehet szükség, ami már kényelmetlenné teheti a kísérleti megfigyelést. Ilyen esetekben az inhomogenitás mérésére célszerűbb a tranziens jelalakot felhasználni.

Ha az inhomogenitásokat a /2/-es Bloch egyenletekbe bevezetjük, akkor a homogén térhez képest előállott változás Jacobsohn és Wangsness [8] nyomán könnyen számításba vehető. Telítés nélküli esetben $M_z \approx M_0$, az inhomogenitások hatása a tranziens jelalakban az

$$\int_{H'} M_z(t', H') \exp[-i(t-t')|\gamma|/H'] dH' \cong M_0 \int_{H'} N(H') \exp[-i \dots (t-t')|\gamma|H'] dH' \quad /22/$$

Fourier transzformálton keresztül jelentkezik. Itt $N(H')$ a minta tartományán belül a különböző H' értékek súlyát adja. Ha az $N(H')$ eloszlás Lorentz-féle, akkor a lecsökkenés szabályos exponenciális lesz. Négyzög-eloszlásnál, vagy két, egymástól viszonylag távoli, kis térfigatú mintát használva, az inhomogenitás [9] szerint kényelmesen meghatározható az utórezgések összelebegéséből.

Ha az $N(H')$ függvény alakja nem ismeretes, az inhomogenitások hatásáról /22/ segítségével általában annyit mondhatunk, hogy a jel amplitudója a homogén térben mért amplitudóhoz képest T_3 időállandó szerint csökken le. Ezért a tranziens lecsökkenésének sebességét akkor

határozza meg az inhomogenitás, ha

$$T_3 \ll T_2$$

ami megegyezik a /21/-es feltétellel.

Telítés esetén a /22/-es összefüggés nem érvényesül. Ez nagy mértékben nehezíti a matematikai tárgyalást. Az irodalomban nem szerepel olyan megoldás, amelyik megmutatná az utórezgéses jelalakot telítés esetében. Az eddig követett modell azonban valószínűvé teszi, hogy telítés esetén az inhomogenitás most is /21''/ teljesülésekor gyakorol domináns hatást a jelalakra. Hogy ez a hatás miben nyilvánul meg, azt csak a konkrét számítások dönthetik el.

Előfordulhat, hogy az erős inhomogenitások miatt olyan hamar tűnik el a tranziens jel, hogy az utórezgések már nem jelenhetnek meg. Ezt az esetet az inhomogenitások eloszlását jellemző, ΔH_{inh} szélességű tartományon való áthaladás idejével jellemezhetjük:

$$T_{inh} = \frac{\Delta H_{inh}}{H_0} = \frac{T_R T_N}{T_3}$$

A tranziens jel csak akkor válik láthatóvá, ha

$$T_3 \gg T_{inh} \quad /23/$$

azaz

$$T_R \ll \frac{T_2^2}{T_N} = T_W^* \quad /23''/$$

Az erős inhomogenitások /21''/ feltétele szerint azonban $T_W^* \ll T_W$ így telítés nélkül /23/ az utórezgések fellépésére erősebb korlátozást jelent /8/-nál. Ezt a jelenséget mágneses terek inhomogenitásának csökkentésénél alkalmazni is szokták [10]. A homogenitás növekedésekor T_3 megnő, ami lehetővé teszi /23'/ teljesülését és ezzel az utórezgések fellépését. /23'/ telítéses esetben is megváltoztatja az utórezgések fellépésének feltételét. Homogén térben /11'/ szerint

$$T_R \ll T_N \ll T_2$$

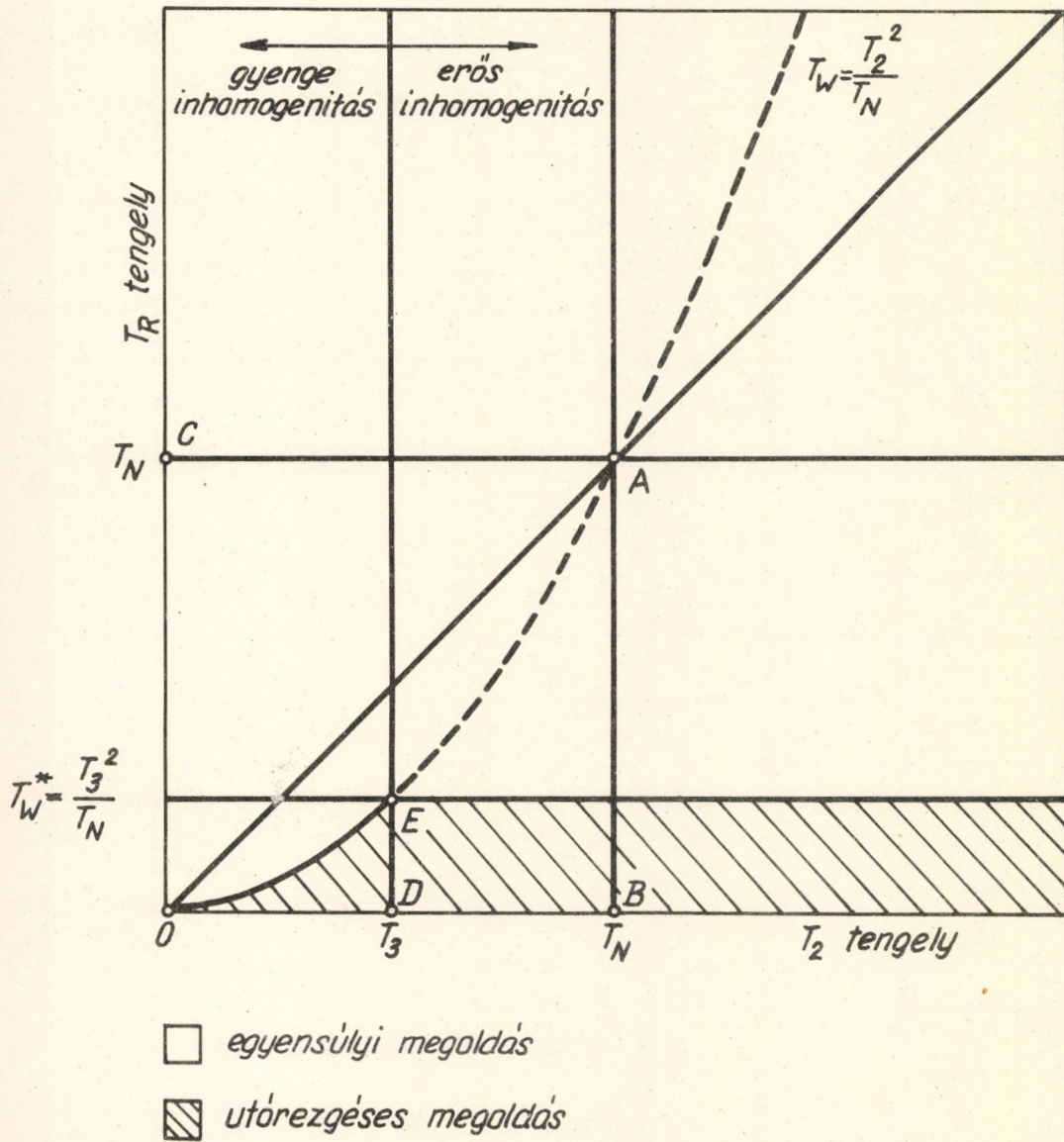
/24/

esetben lépnek fel az utórezgések. Az erős inhomogenitás /21''/ feltétele miatt

$$T_W^* = \frac{T_2^2}{T_N} \ll T_3 \ll T_N$$

igy a /23'/ feltétel most is erősebb megszorítást jelent /24/-nél.

Erős inhomogenitás esetén a $T_R \gg T_W^*$ feltétel mellett létrejövő egyensúlyi jelalakot az inhomogenitás eloszlása határozza meg, függetlenül attól, hogy gyors vagy lassu adiabatikus áthaladásról van-e szó. Ezért erős inhomogenitás esetében a telitéstől függetlenül a megoldásokat feloszlatjuk tranziens $T_R \ll T_W^*$ és egyensúlyi $T_R \gg T_W^*$ jelalakokra /2.ábra/.



2. ábra

A megoldási típusok feltételeinek szemléltetése inhomogén mágneses térben.

III. Következtetések

A Bloch egyenletek szerkezetét figyelembe vevő $T_1 = T_2$ esetben idő dimenzióju paraméterek segítségével sikerült egységesen osztályozni az áthaladási típusokat és meghatározni az egyes lehetséges megoldások szükséges és elégséges feltételeit. Kimutattuk, hogy homogén térben telítés nélküli esetben elég, ha két áthaladási típust különböztünk meg, aszerint, hogy $T_R \ll T_W$ vagy $T_R \gg T_W$.

Telítésnél három különböző megoldás létezik: lassu adiabatikus, $T_R \gg T_2$, gyors adiabatikus $T_N \ll T_R \ll T_2$ és utórezgéses megoldás $T_R \ll T_N$.

Sikerült egységes alakban megadni annak a feltételét, hogy az inhomogenitások hatása legyen a domináns a jel formájának kialakításánál. Ez az erős inhomogenitás feltétele: $T_z \ll T_N$ és T_2 , mely egyaránt érvényes a telítéses és telítés nélküli, tranziens és stacionárius jelalakokra.

Erős inhomogenitásnál egységesen a telítési viszonytól függetlenül osztályozhatjuk a lehetséges megoldásokat T_R és T_W^* értékei alapján.

Az inhomogenitás értéke egyensúlyi esetben a jel szélességéből, utórezgéses esetben a burkoló lecsökkenésének időállandójából határozható meg. Az utórezgések megjelenési feltétele is felhasználható inhomogenitások mérésére.

IRODALOM

- [1] N.J. Hopkins, Rev.Sci.Instr., 80, 401 /1949/.
- [2] R.V.Pound, W.D. Knight, Rev.Sci.Instr., 21, 219 /1950/.
- [3] H.W. Knoebel, E.L. Hahn, Rev.Sci.Instr., 22 904 /1951/.
- [4] A.Abragam, The Principles of Nuclear Magnetism, /Oxford University Press, New York/ 1961.
- [5] G.E.Pake, Paramagnetic Resonance /W.A. Benjamin Inc., New York/ 1962.
- [6] S.D. Gwosdower, A.A. Magasanik, Z.F. Exp. u. Theor. Phys., 20, 705 /1950/.
- [7] E.E.Salpeter, Proc.Phys.Soc., 63, 337 /1950/.
- [8] B.A. Jacobsohn, R.K. Wangsness, Phys,Rev., 73, 942 /1948/.
- [9] R.Gabillard, C.R. 232, 1551 /1951/.
- [10] K.Halbach, Helv.Phys.Acta, 29, 37 /1956/.

Érkezett, 1963. december 8.

THEORETICAL CONSIDERATIONS ON THE DETERMINATION OF
MAGNETIC FIELD INHOMOGENEITIES BY
PROTON RESONANCE TECHNIQUE

A. Rockenbauer

SUMMARY

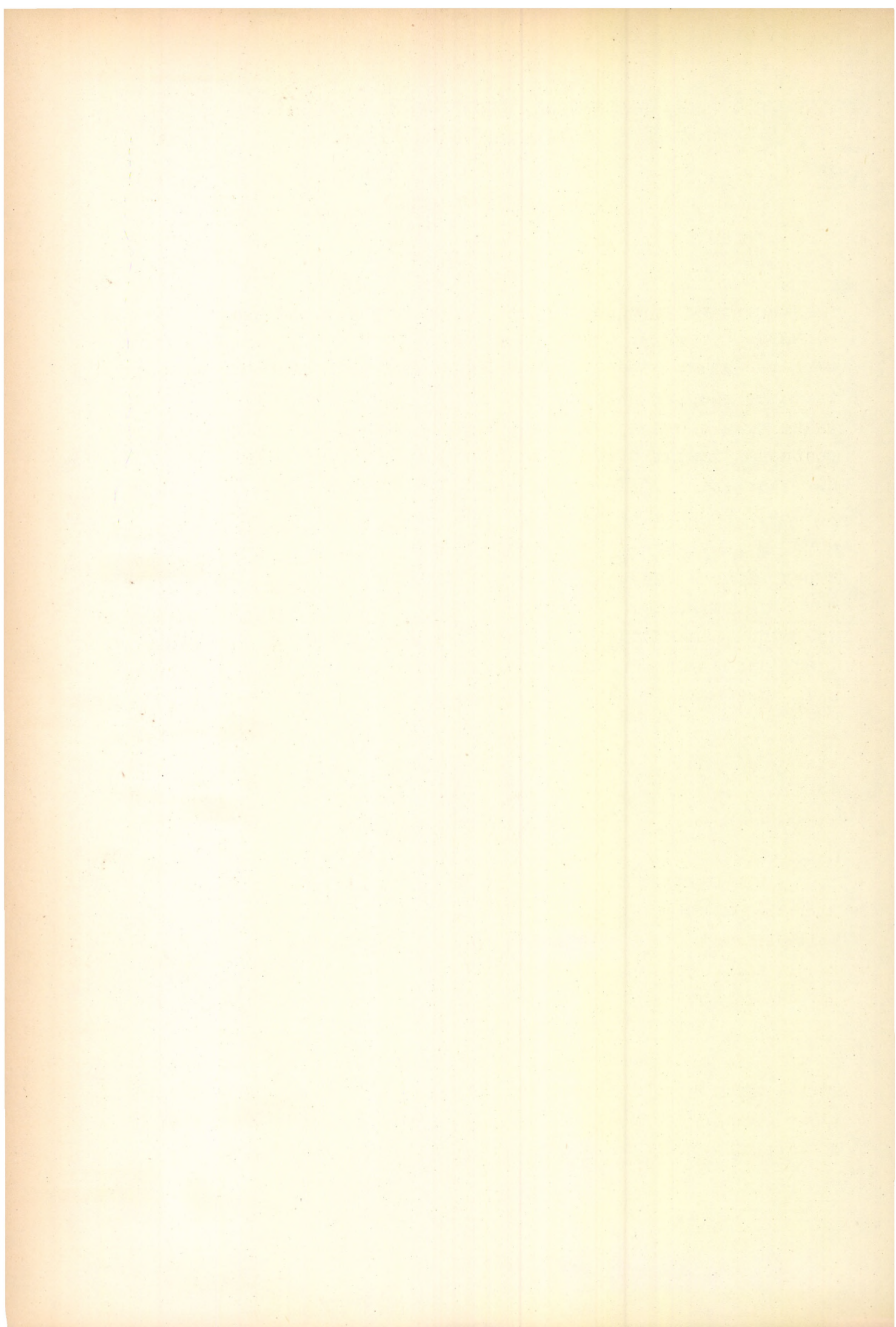
A theoretical analysis has been carried out for the evaluation of magnetic field inhomogeneities from nuclear magnetic resonance line shapes. To obtain an unequivocal solution of the problem, a systematization of the factors influencing the resonance line shape was found to be necessary. This systematization, based on a common point of view, has been carried out considering the different solutions of the Bloch-equations. When doing this, each of the solutions were expressed as time-dependent functions, while the corresponding resonance conditions as the ratios of parameters possessing a dimension of time. As a result of this sort of systematization evidence has been obtained that some of the solutions of the Bloch-equations, considered earlier as different, are in fact identical /e.g. in absence of saturation the adiabatic solution coincides with the nonadiabatic one, as far as wiggles are not expected to occur./ Furthermore, it was possible to determine the conditions in which - irrespective of the type of the particular solution - the magnetic field inhomogeneity has a primary effect on the resonance line shape.

ОБ ОПРЕДЕЛЕНИИ НЕОДНОРОДНОСТИ МАГНИТНОГО ПОЛЯ МЕТОДОМ
ПРОТОННОГО РЕЗОНАНСА

А.Роккенбауер

РЕЗЮМЕ

Приводится теоретический анализ определения неоднородности магнитного поля из формы линии протонного резонанса. Для получения однозначных выводов было необходимо провести систематизацию факторов имеющих влияние на форму линии. Такая систематизация была сделана на основе рассмотрения отдельных решений уравнений Блоха. С этой целью решения были выражены в виде функции, зависящие только от времени, в то время как соответствующие условия резонанса в виде соотношений, имеющих размерность времени. В результате такой систематизации было найдено, что некоторые решения уравнений Блоха, известные до сих пор как отличающиеся друг от друга, являются на самом деле идентичными. В конечном итоге, были выведены условия, в которых форма резонансных линий определяются, независимо от типа данного частного решения, в основном неоднородностью магнитного поля.



HORDOZHATÓ, SZCINTILLÁCIÓS, LÁGY BÉTA
SZENNYEZETTSÉGMÉRŐ BERENDEZÉS

Payer Károly és Vasvári Gábor

Összefoglalás

Hordozható, tranzisztorizált szennyezettségmérőt készítettünk lágy-béta és gamma sugárzások mérésére. A detektor műanyagba ágyazott szcintillátor Zeiss M 10 FS 25 fotóelektronsokszorozóval. Az elektronika nagystabilitású nagyfeszültségű tápegységet, szélessávu erősítőt, impulzus formálót és integrátor fokozatot tartalmaz. A legkisebb detektálható radioaktív szennyeződés lágy béta sugárzásnál $3 \cdot 10^{-4} \mu\text{C}/\text{cm}^2$ gamma sugárzásnál $1.5 \cdot 10^{-3} \mu\text{C}/\text{cm}^2$

Az utóbbi években igen megnőtt a radioaktív izotópok alkalmazása a kémia és az orvostudomány legkülönbözőbb területein is. A közvetlen sugárzásveszély kiküszöbölése, valamint a biokémiai vizsgálatoknál alkalmazott jelzett vegyületek széleskörű felhasználása a kutatókat arra ösztönözte, hogy lehetőleg kis energiájú radioaktív izotópokat alkalmazzanak. Ilyenek a ^3H , ^{14}C , ^{35}S , ^{45}Ca . Így valóban sikerült kiküszöbölni a közvetlen sugárzásveszélyt, ezzel szemben nagymértékben megnőtt az inkorporáció veszélye annak következtében, hogy munka közben a munkafelületekre, bőrre, ruházatra, levegőbe jutó kismennyiségű aktivitás a kibocsátott sugárzás kis energiája miatt nehezebben detektálható, mint közepes vagy nagy energiájú sugárzások esetén.

A továbbiakban a tríciumot $/E_{\text{max}} = 17,9 \text{ KeV}/$ nem vesszük tekintetbe, mivel ennek energiája, kb. egy nagyságrenddel kisebb, mint a fentemlített másik három izotópé s emiatt áthatolóképessége is olyan kicsi, hogy levegő- vagy felület-szennyezőként történő kimutatása eléggé bonyolult felszerelést igényel.

Ezek alapján érthető, hogy Intézetünkben is - a lágy béta sugárzók egyre kiterjedtebb alkalmazása következtében - felmerült egy olyan sugárzásmérő műszer szükségessége, melynek segítségével a sugárzó anyaggal végzett munka után a munkafelületek, ruházat, stb. gyorsan

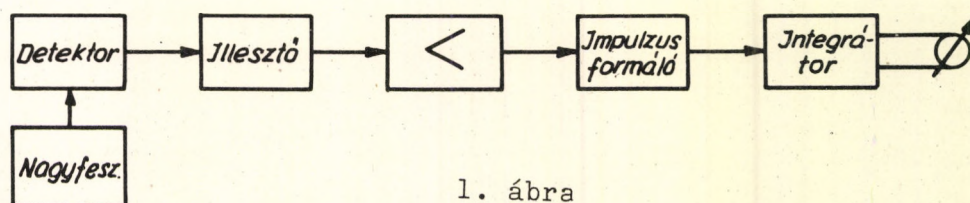
ellenőrizhetők. A gyors ellenőrzés azért is fontos, mert a szennyeződés, ha nem távolítjuk el rövid időn belül, könnyen beépülhet a szennyezett tárgy anyagába.

A feladat megoldása olyan sugárzásmérő műszert igényel, mely megfelel az alábbi követelményeknek:

1. A műszer által érzékelhető legkisebb aktivitás megfeleljen a szabványban előírtaknak.
2. Használható legyen 100 KeV béta-energiától felfelé.
3. Gamma-sugárzás detektálására is alkalmas legyen.
4. Gyorsan üzembehelyezhető és egyszerűen kezelhető legyen.
5. Üzembiztosan működjön.
6. Hordozható legyen.

Az 1.-3. pont a detektor típusát és minőségét, a 4.-6. pont pedig az alkalmazandó elektronikát határozza meg.

A szennyezettségmérő általános blokkvázlata az alábbi ábrán látható:



1. ábra

Szennyezettségmérő készülék általános blokkvázlata

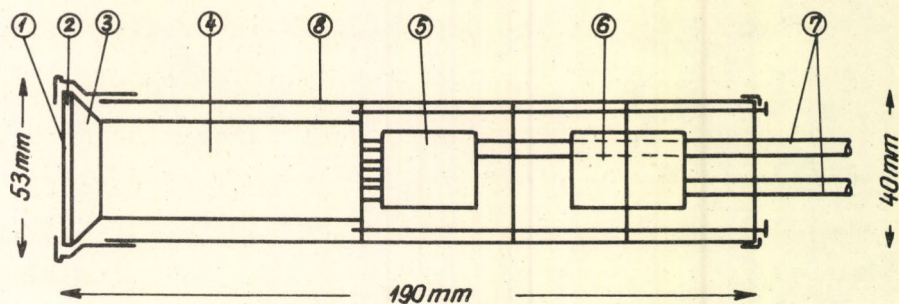
A nagyfeszültséggel táplált detektor jeleit illesztő-fokozaton keresztül vezetjük az erősítőbe, mely a jelformáló /multivibrátor/ fokozatot indítja. Mivel ez a fokozat egy méréshatáron belül azonos szélességű és amplitudójú jeleket ad, az áramösszegező /integrátor/ részre kapcsolt műszer kitérése a detektorban keletkezett időegységre eső impulzusszámmal lesz arányos.

A detektor

Megfontolásainknál, mint legelterjedtebben használt, lágy béta-sugárzó izotópot a ^{14}C -et vettük alapul. Ezen izotópra a Magyar Szabvány $5 \cdot 10^{-4} \mu\text{C}/\text{cm}^2$ felületi szennyeződést enged meg. Ez az aktivitás 1110 bomlás/min/ cm^2 . Ha 100 KeV-nál nagyobb energiájú részecskéket akarunk észlelni, akkor a detektort a környezettől elválasztó fólia, akár GM-cső, akár szcintillációs detektor esetén, nem lehet vastagabb $1 \text{ mg}/\text{cm}^2$ -nél, mert már ez is csak a sugárzás 60% -át engedi keresztül / ^{14}C esetén $-0,155 \text{ MeV} - 75\%$ -ot/. A mérés geometriájából következik, hogy a térszög 2π -nél nagyobb nem lehet, tehát a percnkénti bomlásszámnak maximálisan a fele észlelhető. Ha azt is tekintetbe vesszük, hogy a szennyezett felületet kb. egy cm távolságból mérjük, akkor ez a detektorba jutó részecskék számát további 45% -kal csökkenti. Végeredményképpen a detektorba jutó részecskék száma maximálisan $192/\text{min}/\text{cm}^2$. Ha most még tekintetbe vesszük a detektor határfokát, a geometriát tovább rontó egyéb tényezőket, valamint azt, hogy a Szabványban megengedett szennyezés-érték a maximumot jelenti, akkor eléggé egyértelműen megállapítható, hogy a detektornak $50-100$ impulzus/min/ cm^2 -t kell mérnie.

Tekintettel arra, hogy ez az érték mind végablakos GM-cső, mind szcintillációs számláló esetén beleesik a zaj- ill. háttér-impulzusszám nagyságrendjébe, olyan nagy felületű detektort kell választani, hogy a detektált hasznos impulzusok száma legalább két-háromszorosa legyen a háttér-impulzusok számának. Ha kb. 10 cm^2 hasznos detektáló felületet veszünk, akkor végablakos GM-cső esetén csillámablak helyett fémezett műanyagfóliát kell alkalmaznunk. Ez gázáteresztése és gyengébb mechanikai szilárdsága miatt csak atmoszféra nyomáson használható, viszont a gáz be- és elvezetése, valamint a szükséges gázpalack a hordozhatóságot igen megnehezíti. Ezenkívül egy 10 cm^2 ablakfelületű GM-cső érzékeny térfogata kb. $25-30 \text{ cm}^3$, ami a háttérsugárzás iránti érzékenységet erősen megnöveli. Szcintillációs számláló esetén az $1 \text{ mg}/\text{cm}^2$ vastagságú fémezett műanyag fényzáró fólia alá 2 mm vastag műanyag-szcintillátor tárcsát helyezhetünk, melynek érzékeny térfogata mindössze 2 cm^3 és miniatűr fotoelektronsokszorozó használata esetén a detektor kis súlyú és egy kézben kényelmesen fogható.

A fentiek alapján tervezett és kivitelezett szcintillációs detektor vázlatos rajza az alábbi ábrán látható.



2. ábra

Szcintillációs detektor

- | | |
|---------------------------|------------------------------|
| 1: fényzáró fólia | 5: nagyfeszültség leosztó |
| 2: műanyag szcintillátor | 6: illesztő egység |
| 3: plexi fényvezető | 7: tápfeszültség és jelkábel |
| 4: fotoelektronsokszorozó | 8: fémház |

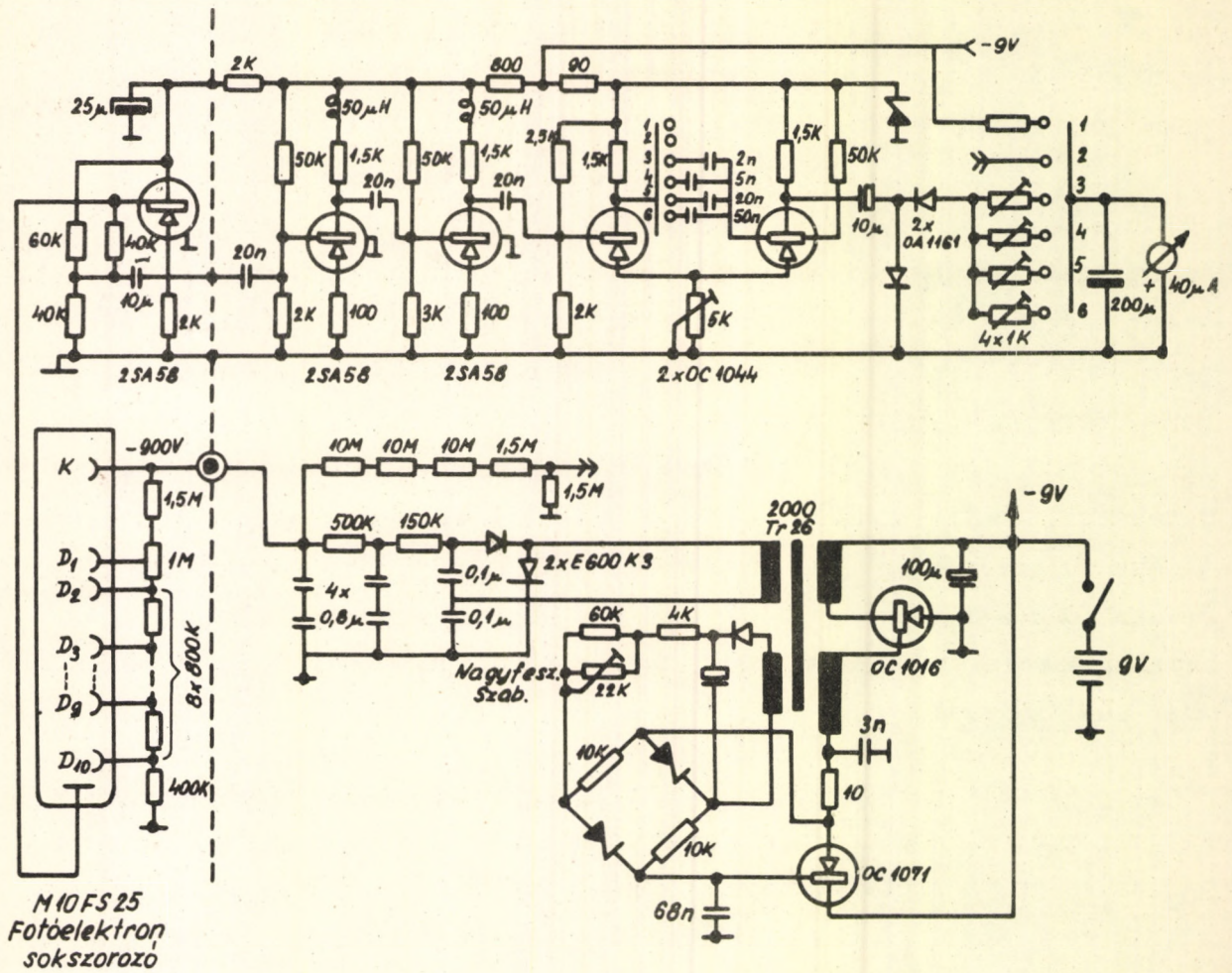
A sugárzás a kétrétegű aluminizált műanyagfólián - melynek összvastagsága $0,9-1,0 \text{ mg/cm}^2$ - keresztül lép be a detektorba. A szcintillátor 2 mm vastag és 40 mm átmérőjű tárcsa, anyaga poliviniltoluolba ágyazott p-terfenil és POPOP. A szcintillátorban keletkező felvillanások plexi fényvezetőn keresztül jutnak a Zeiss gyártmányu M 10 FS 25 fotoelektronsokszorozó fotokatódjára. A felerősített elektromos impulzusok a detektorfejben levő illesztőegységen keresztül kábelen át jutnak a mérőelektronikát és a nagyfeszültségű tápegységet tartalmazó készülékbe. A nagyfeszültség ugyancsak kábelen át jut be a detektorfejbe, majd az ott elhelyezett osztón át a fotoelektronsokszorozó elektródáira.

A mérőelektronika

A követelmények 4.-6. pontjaiban foglaltak teljesítése érdekében a készülék teljesen tranzisztorszított. Ez biztosítja a kis súlyt és méretet, amely a hordozhatóság egyik fontos feltétele. A berendezés bekapcsolása után rögtön működőképes. Az egyszerű kezelhetőség érdekében mindössze egy kezelőgombja van, mellyel a méréshatárváltás, valamint a telep- és nagyfeszültség ellenőrzése végezhető el. A készülék táplálása két db 4,5 V-os laposelemmel történik.

A fotoelektronsokszorozóból érkező jeleket illesztő fokozat viszi tovább, ez a sokszorozó kb 400 KOhm-os kimenő ellenállást kb. 100 Ohmra alakítja át. Ez azért előnyös, mert egyrészt a jel a széles-sávu erősítő bemenetén nem osztódik le, tehát különösebb jelamplitudó veszteség nélkül erősíthetünk, másrészt az illesztőfokozat kis kimenő-ellenállását nagyobb kábelkapacitással lehet terhelni anélkül, hogy a jelalak megváltozna. Ez a probléma az erősítőnél is fennáll, de itt a szórt kapacitás és a tranzisztor belső kapacitása torzítaná el a jelet, ezért nagyfrekvenciás tranzisztorokat használunk, soros induktív kompenzációval. Ilyen megoldással az erősítő felső határfrekvenciája 2,5-3 Mc/s, mely 0,5-0,6 μ s-os jelek átvitelét teszi lehetővé. Az erősítési tényező 500, így a kimeneten lévő 0,1 V-os jel már indítani tudja a monostabil multivibrátort. A nagyobb terhelhetőség érdekében, emittercsatlós multivibrátort választottunk, mely a négy méréshatárnak megfelelően 50 μ s-1,2 ms szélességű és 1 V amplitudójú jeleket ad ki. Az impulzus-sebességet két diódás integrátor méri egy 40 μ A-es Deprez műszer segítségével.

Komoly problémát jelentett a nagyfeszültségű tápegység kialakítása, mert a fotoelektronsokszorozónak igen stabil nagyfeszültségre van szüksége, a szokásos feszültség-átalakítók viszont ilyen tulajdonsággal nem rendelkeznek. A feladatot - a gyakorlatban még kevésbé elterjedt - Zener-hidas szabályozással oldottuk meg, melynek a mérések szerint hasonló stabilitási tényezője van, mint a hazai elektroncsöves nagyfeszültségű tápegységeknek. Működési elve a következő. Az oszcillátor külön tekercséről kb. 20 V feszültséget veszünk le /ez a feszültség a nagyfeszültséggel arányos/ és egyenirányítás után két Zener-diódából és két ellenállásból álló hidra vezetjük. E hidnak olyan tulajdonsága van, hogy ha a bemenetére a Zener-feszültséggel azonos nagyságú jel kerül, a kimenőfeszültség zérus, nagyobb feszültségnél pozitív, kisebb feszültségnél negatív kimenőjelet ad. A kimenetre egy szabályzó tranzisztor van kötve, amelynek pozitív feszültség esetén nő az ellenállása, ez csökkenti az oszcillációs áramot, tehát a feszültség eredeti értékére áll vissza. Ez a szabályozás főleg a telep-feszültség változásait kompenzálja.



3. ábra

Szennyezettségmérő teljes kapcsolási rajza

- Kapcsoló állások:
- 1: Telepfesz.kontroll,
 - 2: Nagyfesz.kontroll,
 - 3: 30.000 cpm,
 - 4: 12.000 cpm,
 - 5: 3.000 cpm,
 - 6: 1.200 cpm.

A szcintillációs szennyezettségmérő műszaki jellemzői a következők:

Mérési határfok lágy bétára $^{14}\text{C}/$: közvetlen közelről 12 %
 1 cm távolságból 3 %

Mérési határfok gammára $^{60}\text{Co}/$: 1 cm távolságból 2 %

Legkisebb detektálható mennyiség lágy bétánál: $3 \cdot 10^{-4} \mu\text{C}/\text{cm}^2$

Legkisebb detektálható mennyiség gammánál : $1,5 \cdot 10^{-3} \mu\text{C}/\text{cm}^2$

Háttér: 150–250 cpm. Méréshatárok: 1200, 3000, 12000, 30000 cpm.

Fogyasztása: 9 V, 100 mA. Mérete: 75x185x120 mm + mérőfej. Sulya: 2,7 kg.

E helyen mondunk köszönetet Ferkai József elektroműszerésznek az elektronika elkészítéséért.

IRODALOM

G.Christoff, Funktechnik Nr.15.535/1963/

G.Christoff, Funktechnik Nr.16.567/1963/

E.Schram, R.Lombaert: Organic Scintillation Detectors, Elsevier Publ.Co. New York, 1963.

E.Fünfer, H.Neuert: Zählrohre und Scintillationszähler, Verlag G.Braun Karlsruhe, 1959.

Érkezett, 1964. december 18.

PORTABLE TRANSISTORIZED CONTAMINATION-METER FOR WEAK
BETA EMITTERS

K.Payer and G.Vasvári

SUMMARY

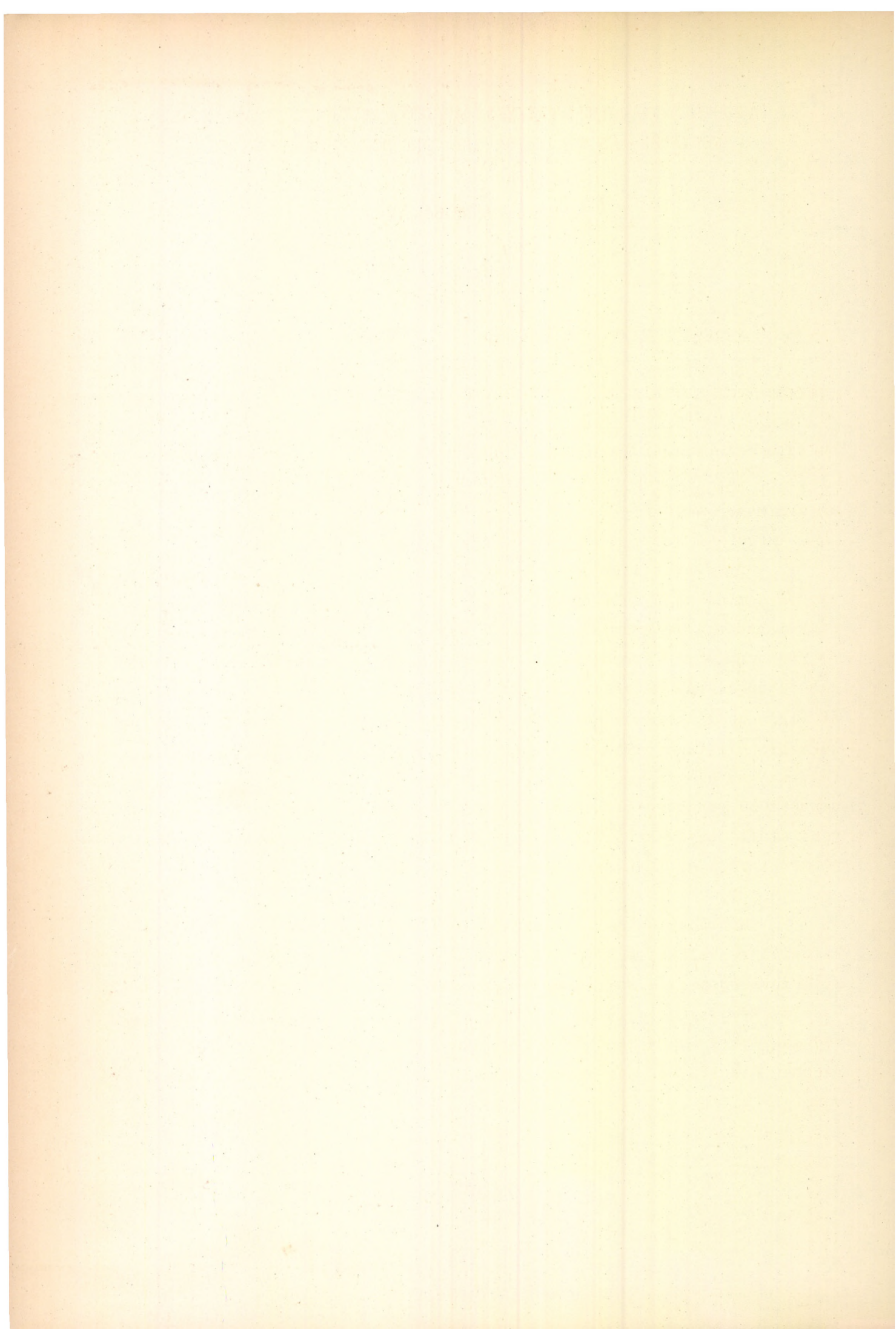
A portable, transistorized Contamination-meter for measuring weak beta and gamma radiations has been constructed. The detector consists of a plastic-scintillator connected with a Zeiss M 10 FS 25 photomultiplier. The electronic part contains a highly stabilized high voltage power supply, a wide-band amplifier, a pulse-shaping stage and an integrating stage. The lowest detectable radioactive contamination is $3,10^{-4} \mu\text{C}/\text{cm}^2$ for weak- β and $1,5 \cdot 10^{-3} \mu\text{C}/\text{cm}^2$ for γ radiations.

ПОРТАТИВНЫЙ СЧЕТЧИК МЯГКИХ β - и γ - ИЗЛУЧЕНИЙ ДЛЯ ИЗМЕ-
РЕНИЯ ЗАГРЯЗНЕНИЙ

К.Пайер и Г.Вашвари

РЕЗЮМЕ

Был сконструирован собранный на транзисторах портативный счетчик мягких β - и γ - излучений для измерения загрязнений. Детектором является пластический сцинтиллятор с фотоэлектронным умножителем типа Zeiss M 10 FS 25. Электронное устройство состоит из блока питания высокого напряжения, широкополосного усилителя, цепи формирования импульсов и интегратора. Наименьшее детектируемое загрязнение в случае мягких β -излучений: $3 \cdot 10^{-4}$ $\mu\text{C}/\text{cm}^2$, а в случае γ -излучений: $1,5 \cdot 10^{-3}$ $\mu\text{C}/\text{cm}^2$.



ÚJ FREKVENCIÁVÁLTÓ ANYAG
FOLYADÉK- ÉS MŰANYAGBA ÁGYAZOTT SZCINTILLÁTOROKHOZ

Vasvári Gábor

Összefoglalás

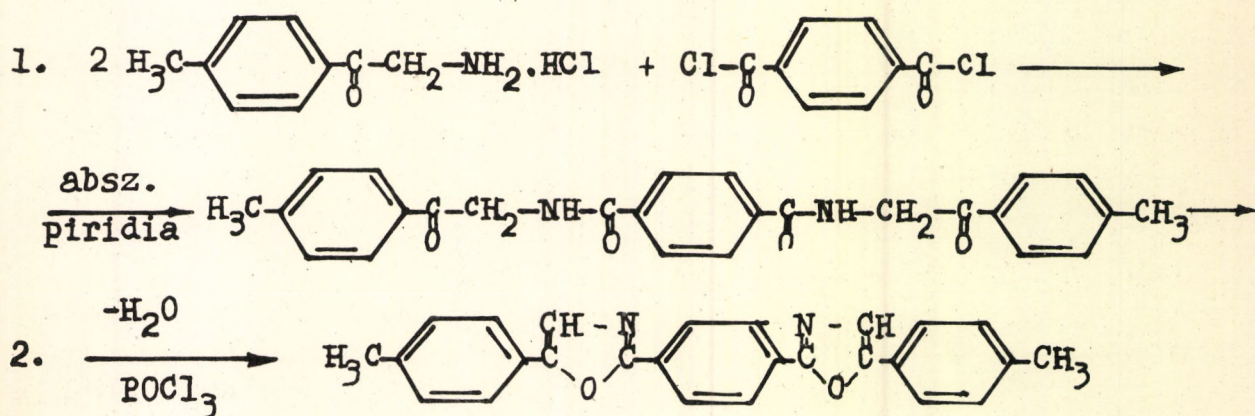
Szintézist dolgoztunk ki a POPOP fenilcsoportjain metilezett származékának előállítására. Az előállított 1,4-di-[2-(5-tolil-oxazolil)]-benzol, konvencionális rövidítéssel TOPOT, szerkezetében lényegesen eltér a dimetil-POPOP-tól. Jól használható folyadék- és műanyagba ágyazott szcintillátorokban frekvenciaváltó anyagként. A POPOP-hoz képest fényhozama kb. 20 %-kal nagyobb, számlálási hatásfoka nem kisebb, mint a POPOP-os folyadékszscintillátoré. Lumineszcens fényének emissziós maximuma 4410 \AA .

Ismeretes, hogy a korszerű szcintillációs számlálóokban mind folyadék-, mind műanyagba ágyazott szcintillátor használata esetén egyszerre két szcintillátoranyagot alkalmaznak, elsődlegest és másodlagost/1,2/. Az elsődleges anyag a radioaktív sugárzás energiáját alakítja át ultraibolya fotonná /pl. p-terfenil, PPO/, a másodlagos anyag e fotont alakítja át olyan hullámhosszuságú fénysugárzássá, amely megfelel a fotoelektron-sokszorozó fotokatódja spektrális érzékenység-maximumának. Ezen utóbbi folyamat határozza meg legnagyobb mértékben a szcintillátor-elektron-sokszorozó rendszer által létrehozott fényhozamot. A másodlagos frekvenciaváltó anyagok közül a legutóbbi időkig, mint legjobban beváltat, a POPOP-ot /1,4-di-[2-(5-fenil-oxazolil)]-benzol/ alkalmazzák.

Mint hogy az S-11 spektrális maximumu $/4500 \text{ \AA}/$ SbCs_3 -Cs fotokatóddal rendelkező elektronsokszorozók a legáltalánosabban használtak, nyilvánvaló, hogy a maximális fényhozamot akkor érhetjük el, ha a frekvenciaváltó anyag lumineszcens fényének maximuma megegyezik a fotokatód spektrális érzékenység-maximumával. Ezt a feltételt a POPOP csak részben elégíti ki, mert lumineszcens fényének maximuma 4300 \AA körül van.

A lágyszögű β -sugárzók, főleg a ^3H és a ^{14}C mérésénél nagy nehézséget jelent, hogy az elektronsokszorozó kimenetén kapott hasznos jelek amplitudója alig emelkedik ki az elektronsokszorozó zajnivójából, emiatt megfelelően hatásos diszkriminálás - ami pedig egy csővel történő mérésnél igen fontos - alig lehetséges. A jel/zaj viszonyt a szcintillátor oldalon csak úgy tudjuk javítani, ha a szcintillátor fényhozamát oly módon növeljük, hogy a frekvenciaváltó anyag molekulaszervezetének megfelelő megváltoztatásával a lumineszcens fény maximumát 4500 Å felé eltoljuk. Ilyen törekvéseket egy 1963-ban megjelent monográfia is megemlíti /3/.

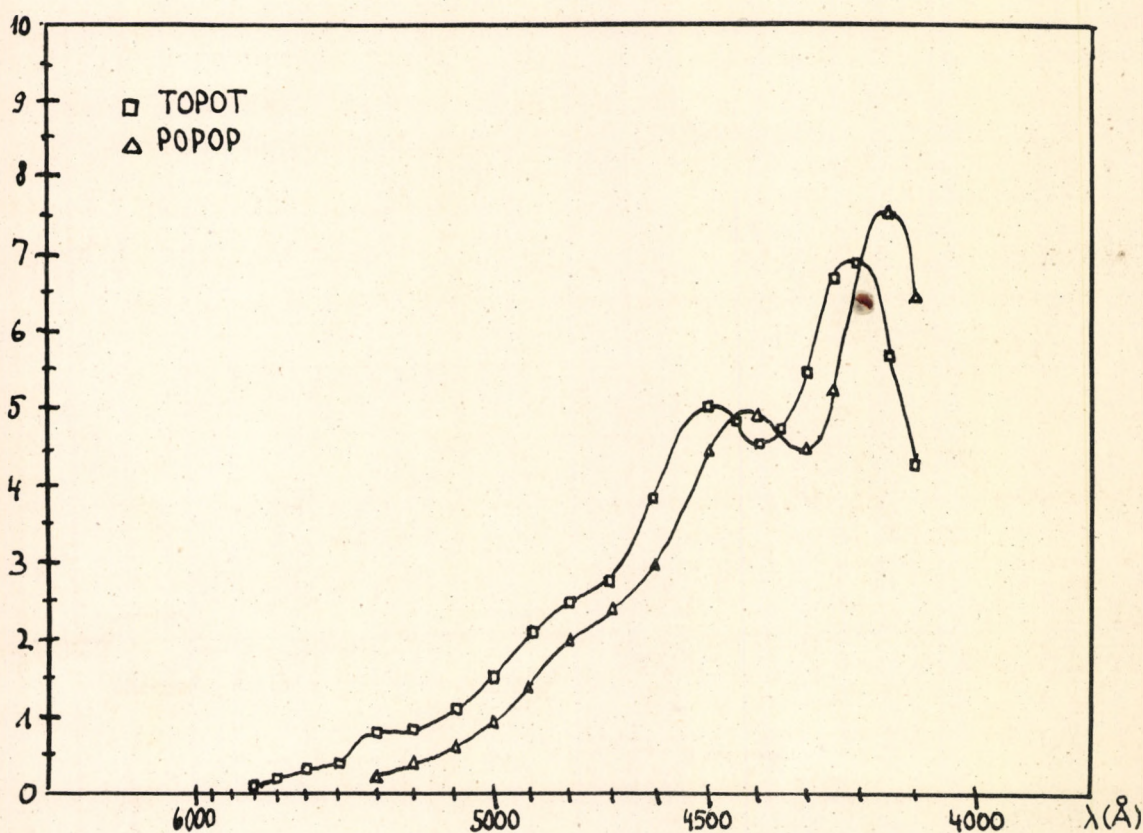
Elméleti szervezkémiai megfontolások alapján olyan oxazol-származékot kívántunk előállítani, mely tulajdonságait tekintve nagymértékben hasonlít a POPOP-hoz, de lumineszcens fényének maximuma közelebb van a 4500 Å-höz. E cél elérése érdekében a Hayes és munkatársai /4/ által közölt POPOP szintézis alapján kidolgoztuk az 1,4-di[2-(5-tolil-oxazolil)]-benzol szintézisét. Az új vegyületet az e tárgykörben használatos nemzetközi jelölés szerint rövidítve TOPOT-nak neveztük el. A szintézis menete a következő:



A szintézishez a Mannich és Hahn /5/ által leírt tolacil-amin-hidrokloridból indultunk ki. Ez a fehér, 194 C°-on bomlás közben olvadó kristályos vegyület tereftálsav-kloriddal piridinben a 282 C°-on olvadó, ugyancsak fehér, kristályos N,N'-ditolacil-tereftál-amiddá volt alakítható. Vizsgálataink szerint azonban a reakcióidőt a Hayes /4/ által a POPOP-szintézisnél említett 15 perces refluxozással szemben több,

mint tiszteresére kellett növelni, mert különben igen sok melléktermék keletkezik a reakció nem teljes végbemenetele miatt. Második, gyűrűzárási lépésben az N,N'-ditolacil-tereftál-amid foszfor-oxiklorid hatására TOPOT-tá ciklizál. Ennek tisztítására igen alkalmasnak bizonyult a jégecetből, majd ezt követően a jégecet-alkohol elegyéből végzett átkristályosítás, mert ez esetben kromatografálás nélkül is analitikai tisztaságu anyaghoz lehetett jutni.

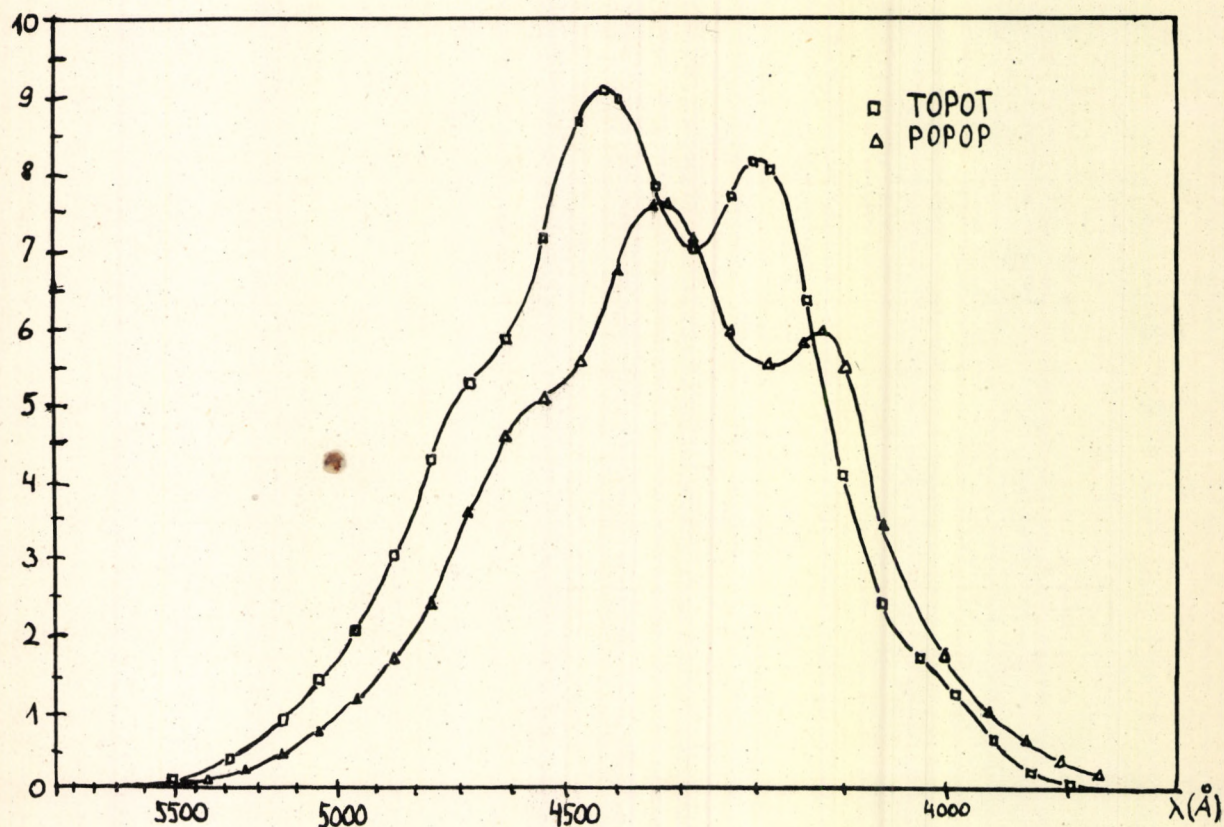
A szintézis végeredményeként kapott TOPOT- melynek szerkezete lényegesen eltér az oxazol gyűrűben metil-csoportokat viselő "di-metil- POPOP" /7/ szerkezetétől - halványsárga színű, 254-255 C^o-on ol-



1. ábra

0,1 g/l POPOP ill. TOPOT toluolban,
Gerjesztés 366 m μ -os Hg-vonallal,
Ordináta: fotonszámmal arányos önkényesen felvett skála. Fotoelektron-sokszorozó: EMI 9558, multialkáli fotokatóddal. A görbék rel.foton-szám/hullámszám-ra korrigálva vannak.

vadó kristályos anyag. Elég jól oldódik jégecetben, toluolban és egyéb aromás oldószerekben. Előbbiben zöld, utóbbiakban ibolyaszínű lumineszcens fényt bocsát ki. Lumineszcens fényének maximuma kb. 80 \AA -mel feljebb van, mint a POPOP-é. A belőle készített műanyagba ágyazott és folyékony szcintillátorok lecsengési ideje azonos a sztilbén-kristályéval $/6 \cdot 10^{-9} \text{ s}/ /6/$, fényhozama kb. 20 %-kal mulja felül a POPOP-os szcintillátor fényhozamát. Ezt támasztja alá a két ábra is.



2. ábra

0,1 g/l POPOP ill. TOPOT toluolban.
 Gerjesztés $366 \text{ m}\mu$ -os Hg-vonallal.
 Ordináta: a rendszer fényhozamával
 arányos önkényesen felvett skála.
 Fotoelektronsokszorozó: EMI 9502 B,
 SbCs_3 -Cs fotokatóddal.

Az 1. ábra korrigált görbéin látható, hogy a maximum helye TOPOT-nál kb. 80 \AA -mel altolódott a nagyobb hullámhosszak felé, ugyanakkor azonban a maximumok helyén mérhető kvantumhatásfok TOPOT-nál kb. 7 %-kal kisebb, mint a POPOP esetén. Gyakorlati szempontból sokkal töb-

bet mond a 2. ábra, mely a frekvenciaváltó-fotoelektronsokszorozó rendszer együttes viselkedését írja le. Ezen ábra szerint a TOPOT-nál mindkét maximum kb. 80 Å-mel ugyancsak el van tolódva a nagyobb hullámhosszak felé, emellett azonban a TOPOT-nál a rendszer fényhozama 20 ill. 40 %-kal nagyobb, mint POPOP esetén, ha a nagyobb, ill. a kisebb maximumokat hasonlítjuk össze. Ez csak azzal magyarázható, hogy a TOPOT emissziós maximuma jobban illeszkedik a fotoelektronsokszorozó spektrális érzékenységszámához, mint a POPOP-é.

A számlálási hatások megállapítására összehasonlító méréseket végeztünk TOPOT és POPOP tartalmú folyadék-szcintillátorokkal ^3H -val és ^{14}C -vel jelzett vegyületek segítségével. A méréseket Packard gyártmányú Tri-Carb folyadék-szcintillátoros spektrométerrel végeztük.

Izotóp	Szcintillátor	Hatásfok
^3H	3 g/l PT+0,1 g/l POPOP toluolban	33,67 %
^{14}C	" " "	70,47 %
^3H	3 g/l PT+0,1 g/l TOPOT toluolban	33,25 %
^{14}C	" " "	69,40 %

Fenti táblázat adataiból látható, hogy a TOPOT-os szcintillátor mérési hatásfoka, POPOP-ra beállított készüléssel mérve, nem marad el a POPOP-os szcintillátor hatásfoka mögött. Várható azonban, hogy TOPOT-os szcintillátorra helyesen beállított készülék esetén a jel/zaj viszony, ill. a mérési hatások tovább javul.

KISÉRLETI RÉSZ1,N,N'-ditolacil-tereftál-amid

2 g tolacil-amin-klórhidrátot apránként, keverés közben beadagolunk 1,2 g tereftálsav-klorid 16 ml vízmentes piridinnel készített oldatába. Sárga, zavaros oldat keletkezik, melyet 3 óra hosszat refluxozunk. A sárgásbarna színű oldatot lehülés után vízbe öntjük, majd a kivált terméket szűrés és szárítás után piridinből átkristályosítjuk. A termék 0,6 g fehér anyag, olvadáspontja 282 C°.

2,1,4-di-[2-(5-tolil-oxazolil)]-benzol./TOPOT/

0,6 g N,N'-ditolacil-tereftál-amidot refluxozunk 25 ml foszfor-oxiklorid-ban 12 órán át. Utána az oldószer felesleget ledesztilláljuk, majd a maradékot keverés közben óvatosan vízbe öntjük. A keverést addig folytatjuk, míg a foszfor-oxi-klorid teljesen el nem bomlott és a keletkezett termék sárga csapadék alakjában ki nem vált. Ezt az anyagot leszűrjük, majd kétszer átkristályosítjuk. Először jégectből, aktiv szenes derítéssel, majd alkohol-jégecet 1:4 arányu keverékéből. Halványsárga színű kristályos anyagot kapunk, melynek olvadáspontja 254-255 C°. Hozam 0,4 g. Számított N:7,15 %, talált N:7,30 %.

IRODALOM

1. F.N. Hayes, *Nucleonics*, 14. No.1.42 /1956/
2. *Liquid Scintillation Counting*, Pergamon Press, London, 1958. p. 101.
3. E.Schram, R. Lombaert: *Organic Scintillation Detectors*. Elsevier Publ. Co.N.Y. 1963. p. 63.
4. F.N. Hayes, B.S. Rogers, D.G.Ott, *J.Am.Chem.Soc.*1850 /1955/
5. Mannich C., Hahn F,L. *Ber.* 44, 1542 /1911/
6. Post R.F., Schiren N.S., *Phys.Rev.*, 78.80 /1950/
7. Packard Price List, 1. August. 1963.

Érkezett: 1964. aug. 18.

A NEW WAVELENGTH SHIFTER FOR LIQUID
AND PLASTIC SCINTILLATORS

G.Vasvári

SUMMARY

A synthesis for the preparation of a POPOP-derivate, methylated on the phenyl-groups, has been elaborated. The obtained 1,4-di- [2-(5-tolyl-oxazolyl)] -benzene, abridged according to convention as TOPOT, has an essentially different structure from dimethyl-POPOP. It is useful as wavelength shifter in liquid and plastic scintillators. Compared to POPOP the light output is greater by 20 %, its counting efficiency is equal to that of a liquid scintillator containing POPOP. Its luminescent light shows a maximum at 4410 \AA .

НОВЫЙ СМЕСТИТЕЛЬ СПЕКТРА ДЛЯ ЖИДКИХ И ПЛАСТИЧЕСКИХ
СЦИНТИЛЛЯТОРОВ

Т.Вашвари

РЕЗЮМЕ

Был разработан синтез для получения производной РОРОР-а, метилированной в фенильных ядрах. Структура полученного 1,4-ди-[2-(5-толил-оксазол)]-бензола, называемого сокращенно ТОРОТ-ом, существенно отличается от структуры диметил-РОРОР-а. ТОРОТ может быть успешно применен в качестве сместителя спектра жидких и пластических сцинтилляторов. Его световой выход на 20 % выше, чем у РОРОР-а, а сцинтиляционная эффективность такой же величины, чем у РОРОР-а. Эмиссионный максимум его люминесцентного света лежит при $\lambda_{\text{макс}} = 4410 \text{ \AA}$.

MAGYAR
KORMÁNYOS AKADÉ-
MIAI KÖNYVTÁRA

