

В. В. ИСАЕВ-ИВАНОВ, В. В. ЛАВРОВ, В. Н. ФОМИЧЕВ

БЕЗМОДУЛЯЦИОННЫЙ МЕТОД РЕГИСТРАЦИИ СИГНАЛОВ Э. П. Р.

(Представлено академиком С. Н. Журковым 11 II 1976)

Известно, что для регистрации сигналов э.п.р. во всех современных спектрометрах используется метод модуляции магнитного поля, предложенный и примененный еще в 1944 г. Е. К. Завойским ⁽¹⁾. Этот метод позволяет достаточно эффективно решить все технические проблемы, возникающие при регистрации сигнала э.п.р., представляющего собой чрезвычайно малое, вплоть до 10^{-10} , изменение уровня с.в.ч.-колебаний, и получить почти теоретическое значение отношения сигнал/шум ⁽²⁾.

Однако этот метод содержит принципиальное противоречие между чувствительностью и точностью воспроизведения формы линии. Для достижения максимального отношения сигнал/шум необходимо, чтобы амплитуда модуляции магнитного поля была примерно равна ширине линии ⁽³⁾ («оптимальная» модуляция), что приводит к значительным (до 100%) искажениям формы линии. И наоборот, требование высокой точности воспроизведения формы линии, например 1%, приводит к необходимости уменьшения амплитуды модуляции примерно в 100 раз и, следовательно, к такому же ухудшению отношения сигнал/шум. Кроме того, даже при «оптимальной» модуляции магнитного поля амплитуда первой гармоники сигнала всегда в 2–3 раза меньше ⁽³⁾ амплитуды самой линии э.п.р., что приводит к соответствующей потере чувствительности.

В данной работе предлагается безмодуляционный метод регистрации сигналов э.п.р., устраняющий указанные выше противоречия, и описывается э.п.р.-спектрометр, реализующий этот метод. Сущность метода заключается в следующем. Магнитное поле периодически сканируется на величину, равную наблюдаемой части спектра. Сигнал на выходе с.в.ч.-детектора в этом случае представляет собой периодически повторяющийся неискаженный э.п.р.-спектр. Амплитуда сигнала равна амплитуде линии поглощения или дисперсии, которая всегда больше амплитуды первой гармоники в модуляционном методе. Этот сигнал усиливается широкополосным усилителем, полоса которого увеличена по сравнению с полосой пропускания традиционного э.п.р.-спектрометра пропорционально увеличению скорости прохождения. Для устранения избыточных шумов, связанных с расширением полосы регистрации, применяется накопление. Из сказанного видно, что теоретическое отношение сигнал/шум (источник с.в.ч. и детектор — идеальны) в этом случае всегда выше, чем в методе, использующем модуляцию магнитного поля при одинаковых временах регистрации.

Для реализации предлагаемого метода необходимо преодолеть технические трудности, обусловленные существованием амплитудных и частотных нестабильностей клистрона и избыточных шумов с.в.ч.-детектора, спектральная плотность которых возрастает на низких частотах ⁽²⁾. Эти трудности обостряются тем, что современный уровень цифровой регистрирующей техники не позволяет использовать достаточно быстрое сканирование магнитного поля. Амплитудные и частотные нестабильности клистрона можно нейтрализовать, применяя балансные резонаторы с глубоким частотнонезависимым балансом ^(4, 5). Избыточные шумы с.в.ч.-детектора можно устранить, используя супергетеродинный приемник, но высокая степень баланса указанных резонаторов позволяет достичь тех же резуль-

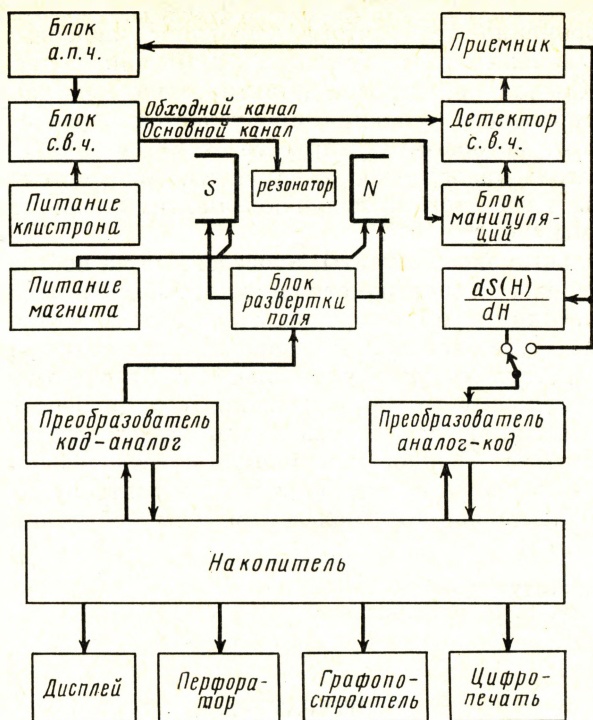


Рис. 1. Блок-схема э.п.р.-спектрометра

татов применением высокочастотной манипуляции с.в.ч.-колебаний перед детектором. Предлагаемый метод реализован в э.п.р.-спектрометре, блок-схема которого приведена на рис. 1. Спектрометр работает в 3-сантиметровом диапазоне, с источником с.в.ч.-колебаний мощностью 1 вт и фазовой а.п.ч. В качестве рабочего резонатора используется балансный резонатор с частотно-независимым балансом 70 дб и полным балансом выше 100 дб (⁵). С.в.ч.-колебания, выходящие из резонатора, регулируются параметрическим диодом с частотой 100 кГц. Глубокая степень частотно-независимого баланса используемых резонаторов и схема с.в.ч.-тракта с обходным каналом, позволяют наблюдать как сигнал поглощения, так и дисперсии. Постоянное магнитное поле имеет стабильность 10^{-6} . Сканирование магнитного поля с периодом 50 мсек и максимальной амплитудой

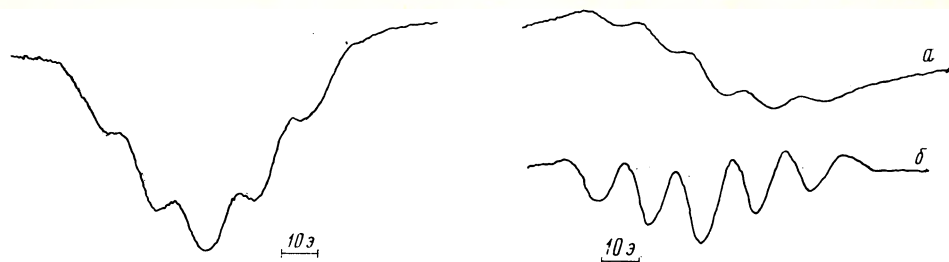


Рис. 2

Рис. 3

Рис. 2. Сигнал поглощения раствора ДФПГ в бензоле (10^{-4} мол/л) при мощности с.в.ч. 300 мвт, полосе пропускания 4,5 кГц и 100 циклах накопления

Рис. 3. Спектр раствора ДФПГ в бензоле (10^{-4} мол/л) при мощности с.в.ч. 300 мвт, полосе пропускания 250 Гц и 100 циклах накопления. а — сигнал дисперсии, б — первая производная сигнала дисперсии

300 э осуществляется системой цифровой развертки с холловской стабилизацией. Одновременно эта система управляет цифровым накопителем, имеющим 1024 канала и рассчитанным на $2 \cdot 10^6$ циклов сканирования магнитного поля. Сигнал э.п.р. (после детектирования) на частоте манипуляции и широкополосного усиления пропускается через фильтр, верхняя граничная частота которого регулируется от 100 до 10000 гц, и поступает на преобразователь аналог — код накопителя. Все системы спектрометра спроектированы с расчетом на получение максимальной точности воспроизведения формы спектра 10^{-3} .

Предварительные эксперименты, проведенные на построенном спектрометре, показали, что: 1) спектрометр не имеет избыточных шумов при мощности с.в.ч.-колебаний в резонаторе вплоть до 1 вт; 2) микрофонные эффекты, как и любые другие наводки, не коррелированные с частотой развертки магнитного поля, существенно уменьшаются; 3) спектрометр позволяет регистрировать как саму линию поглощения или дисперсии, так и первые производные этих линий, получаемые путем аналогового дифференцирования в тракте сигнала; 4) концентрационная чувствительность спектрометра, определенная по водному раствору Mn^{2+} и раствору ДФПГ в бензоле, составила приблизительно 10^{-8} мол/л. Примеры полученных спектров показаны на рис. 2 и 3.

Ленинградский институт
ядерной физики им. Б. П. Константинова
Академии наук СССР

Поступило
22 I 1976

ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Е. К. Завойский, ЖЭТФ, т. 16, 603 (1946). ² G. Feher, Bell System Techn. J., v. 36, 449 (1957). ³ Ч. Пул, Техника ЭПР-спектроскопии, М., «Мир», 1970. ⁴ С. Е. Бреслер, Э. Н. Казбеков, В. Н. Фомичев, ЖТФ, т. 41, № 6 (1971). ⁵ В. В. Исеев-Иванов, В. Н. Фомичев, Приборы и техн. эксп., № 3 (1976).