

Сравнение СВЧ-резонаторов для спектроскопии ЭПР

Герасимов Фёдор Павлович

Физический факультет. Электромагнитный практикум. Курсовая работа.

Группа № 18345, 3 семестр, 2019 год.

Научный руководитель:

к.ф.-м.н. Сырямина В.Н.

Аннотация

Целью работы являлось сравнение характеристик резонаторов ЭПР-спектроскопии. Изучались прямоугольный резонатор (ST) и резонаторы с диэлектрическими вставками в форме цилиндра (резонатор - DR-«цилиндр»), «песочных часов» (резонатор - DR-«песочные часы») и «гантели» (резонатор - DR-«гантель»). Эксперименты проводились методом пробного тела. Были измерены длина области однородности σ (мм), степень однородности σ/L , добротность Q и фактор конверсии K (мТ / $\sqrt{\text{Вт}}$) каждого из перечисленных резонаторов. Наибольшая длина области однородности – у DR-«гантели» ($\sigma = 9,3$), наименьшая – у DR-«цилиндра» ($\sigma = 4,9$). Самая низкая степень однородности принадлежит ST ($\sigma/L = 0,30$), в то время как самая высокая – DR-«гантели» ($\sigma/L = 0,73$). Фактор конверсии для DR-«песочных часов» ($K = 0,24$) и DR-«гантели» ($K = 0,23$) отличаются мало, но в 1,5 раза превосходят данный показатель DR-«цилиндра» и в 4 раза – ST. Добротность измерялась как вспомогательный параметр для вычисления фактора конверсии. На основании полученных характеристик резонаторов сделаны выводы об особенностях их применимости в ЭПР-спектроскопии.

Ключевые слова: ЭПР, резонатор, шейпирование, метод пробного тела, добротность, однородность, фактор конверсии.

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ АВТОНОМНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ
УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ «НОВОСИБИРСКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ
ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ».

Физический факультет

Кафедра общей физики

Герасимов Фёдор Павлович

КУРСОВАЯ РАБОТА

Сравнение СВЧ-резонаторов для спектроскопии ЭПР

Электромагнитный практикум, 2 курс, группа №18345

Научный руководитель:

к.ф.-м.н. Сырямина В.Н.

Оценка научного руководителя

«_____» _____ 20__ г.

Преподаватель практикума

к.ф.-м.н. Симонов А.А.

Оценка преподавателя практикума

«_____» _____ 20__ г.

Куратор практикума:

Итоговая оценка

к.т.н. Астрелин В.Т.

«_____» _____ 20__ г.

г. Новосибирск, 2019 год

Оглавление

Аннотация	3
Введение.....	4
Теоретическая часть.....	5
Экспериментальная часть.....	6
Описание экспериментальной установки	7
Результаты экспериментов	8
Распределение поля V_1	8
Степень однородности.....	9
Фактор конверсии	10
Выводы	12
Библиографический список	13
Приложение	14

Аннотация

Целью работы являлось сравнение характеристик резонаторов ЭПР-спектроскопии. Изучались прямоугольный резонатор (ST) и резонаторы с диэлектрическими вставками в форме цилиндра (резонатор - DR-«цилиндр»), «песочных часов» (резонатор - DR-«песочные часы») и «гантели» (резонатор - DR-«гантель»). Эксперименты проводились методом пробного тела. Были измерены длина области однородности σ (мм), степень однородности σ/L , добротность Q и фактор конверсии K (мТ / $\sqrt{\text{Вт}}$) каждого из перечисленных резонаторов. Наибольшая длина области однородности – у DR-«гантели» ($\sigma = 9,3$), наименьшая – у DR-«цилиндра» ($\sigma = 4,9$). Самая низкая степень однородности принадлежит ST ($\sigma/L = 0,30$), в то время как самая высокая – DR-«гантели» ($\sigma/L = 0,72$). Фактор конверсии для DR-«песочных часов» ($K = 0,24$) и DR-«гантели» ($K = 0,23$) отличаются мало, но в 1,5 раза превосходят данный показатель DR-«цилиндра» и в 4 раза – ST. Добротность измерялась как вспомогательный параметр для вычисления фактора конверсии. На основании полученных характеристик резонаторов сделаны выводы об особенностях их применимости в ЭПР-спектроскопии.

Ключевые слова: ЭПР, резонатор, шейпирование, метод пробного тела, добротность, однородность, фактор конверсии

Введение

Спектроскопия Электронного Парамагнитного Резонанса (ЭПР) находит широкое применение в различных областях науки. Основным детектирующим элементом ЭПР-спектрометра является резонатор, который накапливает энергию электромагнитных волн и определяет распределение электромагнитных полей в рабочем объёме. В спектроскопии ЭПР для регистрации сигнала необходима магнитная составляющая электромагнитного поля, в то время как наличие электрической компонента в области расположения образца приводит к потерям и понижению чувствительности. В зависимости от геометрии, выделяют различные типы резонаторов – объёмные (прямоугольного или цилиндрического типа) или более компактные резонаторы. К последним относят резонаторы с диэлектрическими вставками (DR). Так, в DR-резонаторах диэлектрическая вставка перераспределяет поле таким образом, что в месте, куда помещается образец, электрическое поле на исследуемых модах колебаний мало [1]. Численными показателями служат добротность Q , характеризующая отношение энергии, запасенной в резонаторе, к энергии, рассеиваемой за один период колебаний; длина области однородности - σ ; фактор конверсии K , отражающий конверсию мощности в магнитное поле. С практической точки зрения резонаторы с большей добротностью имеют большую чувствительность, однако, высокая добротность приводит к появлению «мертвого времени» в импульсных экспериментах ЭПР - времени, когда нельзя производить детекцию сигнала. Положение области однородности важно в количественных измерениях при сравнении образцов разной длины и/или при позиционировании образца в резонаторе. Таким образом, знание этих параметров позволит определить сферу применимости каждого резонатора для различных экспериментов. В работе проводится сравнение практических параметров резонаторов - объёмного прямоугольного резонатора с TE_{102} и цилиндрического с диэлектрическими вставками с $TE_{01\delta}$ модой.

Теоретическая часть

Измерение профиля магнитного поля внутри резонатора может осуществляться различными способами. В работе исследования проводились *методом пробного тела* [2]. Данный подход позволяет определить значение полей E и H вдоль оси резонатора в области по сдвигу резонансной частоты, вызванному введённым в данную точку металлическим шариком. Согласно приведённым формулам [2 - 3], изменение резонансной частоты определяется формулой:

$$\frac{v_0^2 - v^2}{v_0^2} = 3(E_0^2 - \frac{1}{2}H_0^2) \frac{4\pi r^3}{3},$$

где v_0 – невозмущённая резонансная частота, v – смещённая (возмущённая) резонансная частота, E_0 , H_0 – относительное изменение электрического и магнитного полей, r – радиус шарика. В спектроскопии ЭПР используют магнитное поле, в то время как электрическое поле приводит к потерям и снижению чувствительности, поэтому резонаторы для спектроскопии ЭПР конструируют так, чтобы электрическое поле вдоль образца было минимальным. Так, для прямоугольного резонатора низшая по частоте мода колебаний соответствует TE_{102} моде, для DR – TE_{018} моде. Таким образом,

$$H_0^2 = \frac{v_0^2 - v^2}{v_0^2} \frac{1}{2\pi r^3}.$$

Абсолютное значение поля может быть найдено как [3]

$$B_1^2 = \mu^2 H^2 = \left(\frac{Q_0 W}{\pi v_0}\right) \mu H_0^2 = \frac{\mu_0 \cdot Q_0 \cdot W}{2\pi^2 \cdot r^3 \cdot v_0} \cdot \frac{v^2 - v_0^2}{v_0^2}, \quad (1)$$

где W – мощность, подводимая к резонатору, Q_0 – ненагруженная добротность резонатора. Добротность резонатора может быть найдена как [4]:

$$\frac{1}{2} Q_0 = \frac{v_0}{\Delta v}, \quad (2)$$

где Δv – ширина полосы пропускания резонатора.

Экспериментальная часть

Измерения проводились с помощью осциллографа DSOS054A S-series (Keysight, Америка) и векторного рефлектометра CABAN-R140 (PLATAN Ltd., Россия). В работе сравнивались характеристики резонаторов X-диапазона - коммерческого Bruker ER 4102ST (прямоугольный объемный резонатор с TE_{102} модой, далее - ST) и DR-резонаторов (за основу взят коммерческий цилиндрический резонатор с диэлектрической вставкой ER 4118X-MD-5W1). Для коммерческого резонатора диэлектрическая вставка сделана из оксида алюминия – материала с высокой прочностью. В работе диэлектрическая вставка была заменена на самодельные вставки из германата висмута ($Bi_4Ge_3O_{12}$) [5]. Кроме того, была изменена форма вставок – использована стандартная цилиндрическая форма (резонатор - DR-«цилиндр») и созданы вставки с контролируемым изменением внешнего радиуса вдоль оси вставки («шейпирование»). Шейпированные вставки были изготовлены с плавным изменением радиуса (форма «песочные часы», резонатор - DR-«песочные часы») и со ступенчатым изменением радиуса (форма «гантель», резонатор - DR-«гантель»). Размеры вставок указаны в прил.1.

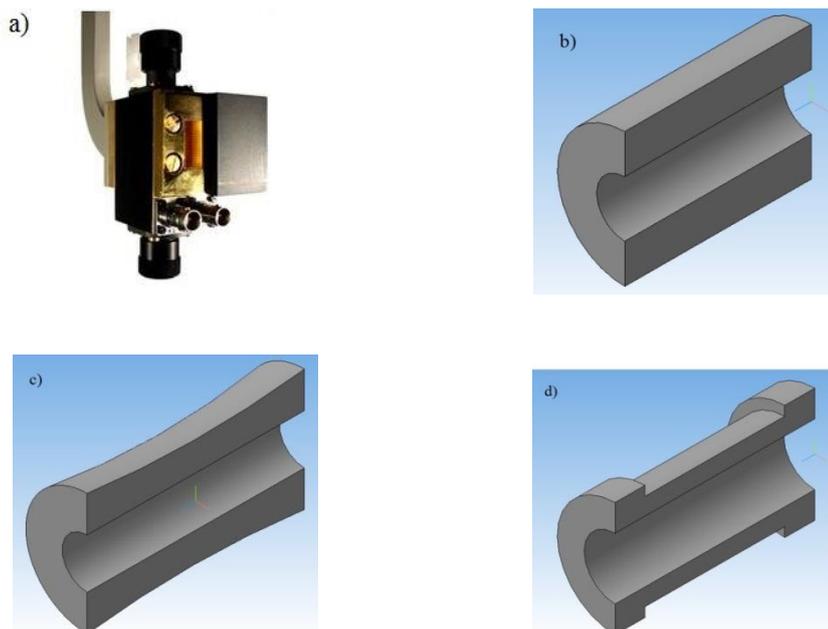


Рис.1. Модели исследуемых резонаторов: ST (a), DR-«цилиндра» (b), DR-«песочных часов» (c) и DR-«гантели» (d).

Описание экспериментальной установки

Профиль магнитного поля B_1 был измерен методом пробного тела. Схема экспериментальной установки представлена на рис.2.

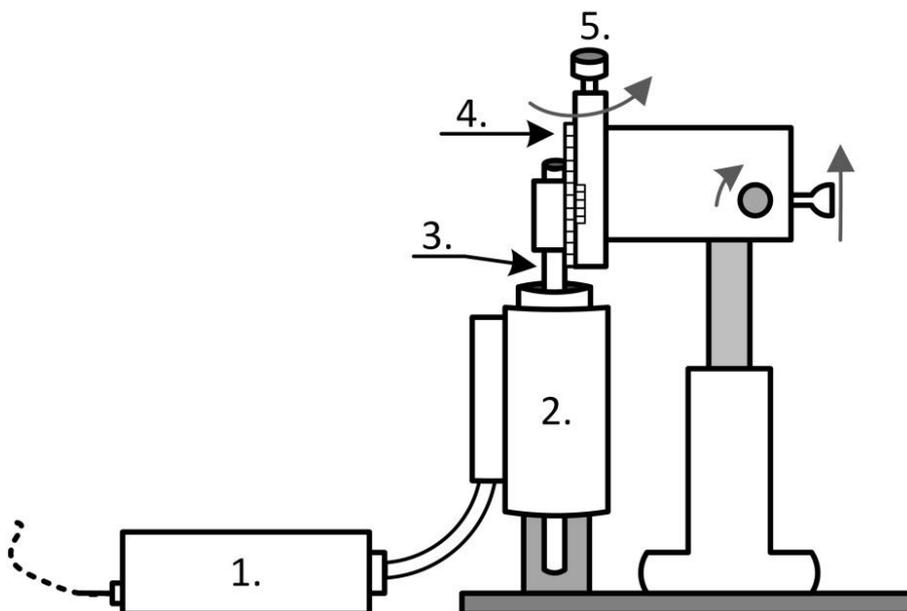


Рис. 2. Экспериментальная установка: 1 – векторный рефлектометр САВАН-R140; 2 – резонатор; 3 – стеклянная трубка с пробным телом; 4 – шкала уровня; 5 – регулятор уровня.

Трубка с малым пробным телом ($2r = 0,7 \pm 0,01$ мм) размещалась на оси резонатора так, чтобы на момент начала измерений её конец полностью заходил в резонатор во избежание краевых эффектов. Далее трубка вдвигалась в резонатор с шагом $1 \pm 0,2$ мм. В каждом положении рефлектометр измеряет отношение амплитуд падающей и отраженной волны от резонатора, - параметр S_{11} , - в широком частотном диапазоне. На нерезонансных частотах резонатор отражает электромагнитные волны, поэтому наблюдается только незначительное поглощение энергии СВЧ-волны за счет потерь в кабеле. На резонансной частоте резонатора наблюдается поглощение. Ширина резонансной полосы зависит от добротности. В работе проводилось измерение резонансной частоты от положения пробного тела внутри рабочего объема резонатора.

Результаты экспериментов

Распределение поля B_1

Чтобы убедиться в надёжности и корректности использования метода пробного тела, сравним теоретический расчёт и результат измерений для ST. Распределение поля в теории описывается функцией $F(x) = H_0^2(x) / \max(H_0^2) \sim \sin(\pi x/a)$, где a – поперечный размер полости [6]. На рисунке показаны экспериментальные данные (квадраты) и аппроксимация (линия). Поперечный размер для ST в X-диапазоне длин волн $a = 23$ мм, в то время как для аппроксимирующей функции $a = 24$ мм. Различие связано с краевыми эффектами: в верхней и нижней грани резонатора для размещения образца и охлаждающей системы сделано отверстие диаметром около 11 мм. Данные отверстия приводят к эффективному удлинению резонатора за счет краевых эффектов.

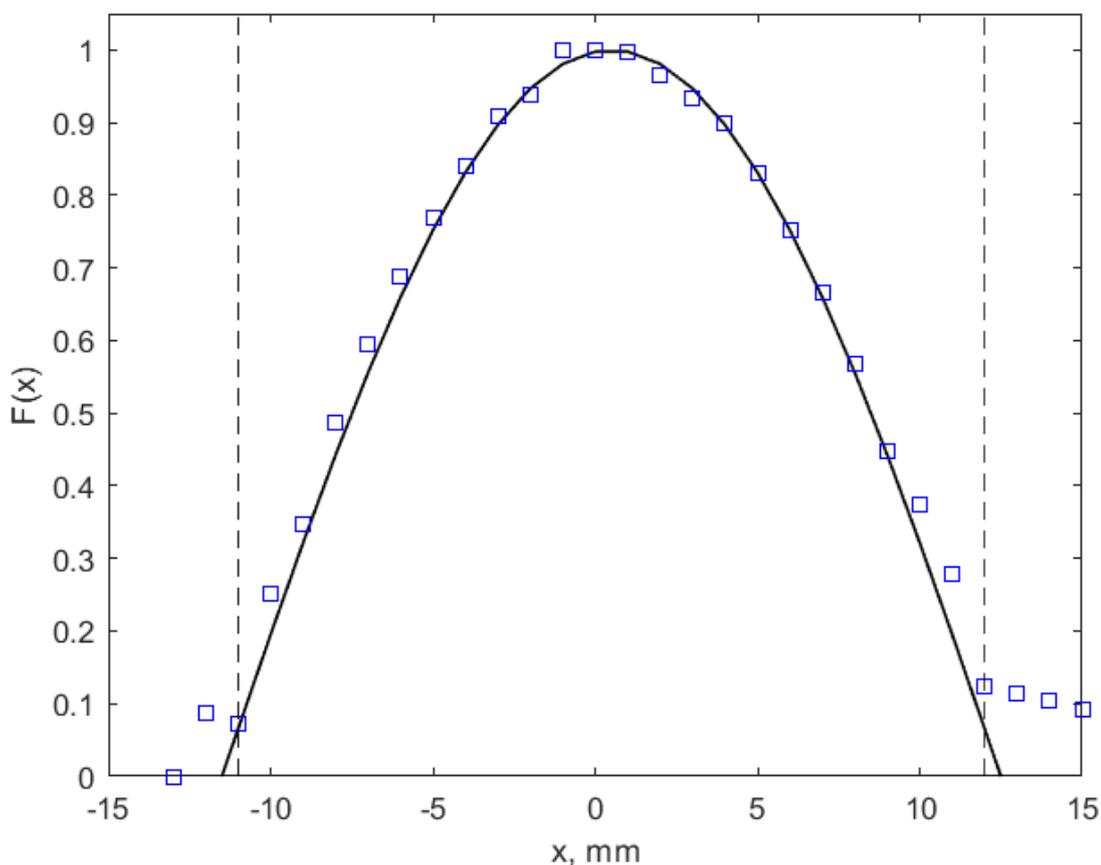


Рис.3. Теоретический профиль поля (сплошная линия) и полученный методом пробного тела (квадраты). Пунктирные линии показывают границы резонатора.

Профили поля были измерены для ST, а также DR-«цилиндра», DR-«песочных часов» и DR-«гантели». Наличие базовой линии, выражающееся в разнице начальной и конечной резонансных частот, возникает по причине того, что в эксперименте мы меняем количество диэлектрика в резонаторе, вдвигая или выдвигая трубку с пробным телом. Разница устранялась вычитанием линейной функции по краевым значениям (см. прил.2). Для увеличения точности расчётов профили полей в других трёх резонаторах были приближены полиномами высоких степеней (см. прил.3).

Степень однородности

Для каждого резонатора была определена степень однородности, характеризующуюся отношением длины промежутка, где $F(x) \geq 0,9$ (σ , длина области однородности), к общей длине резонатора L .

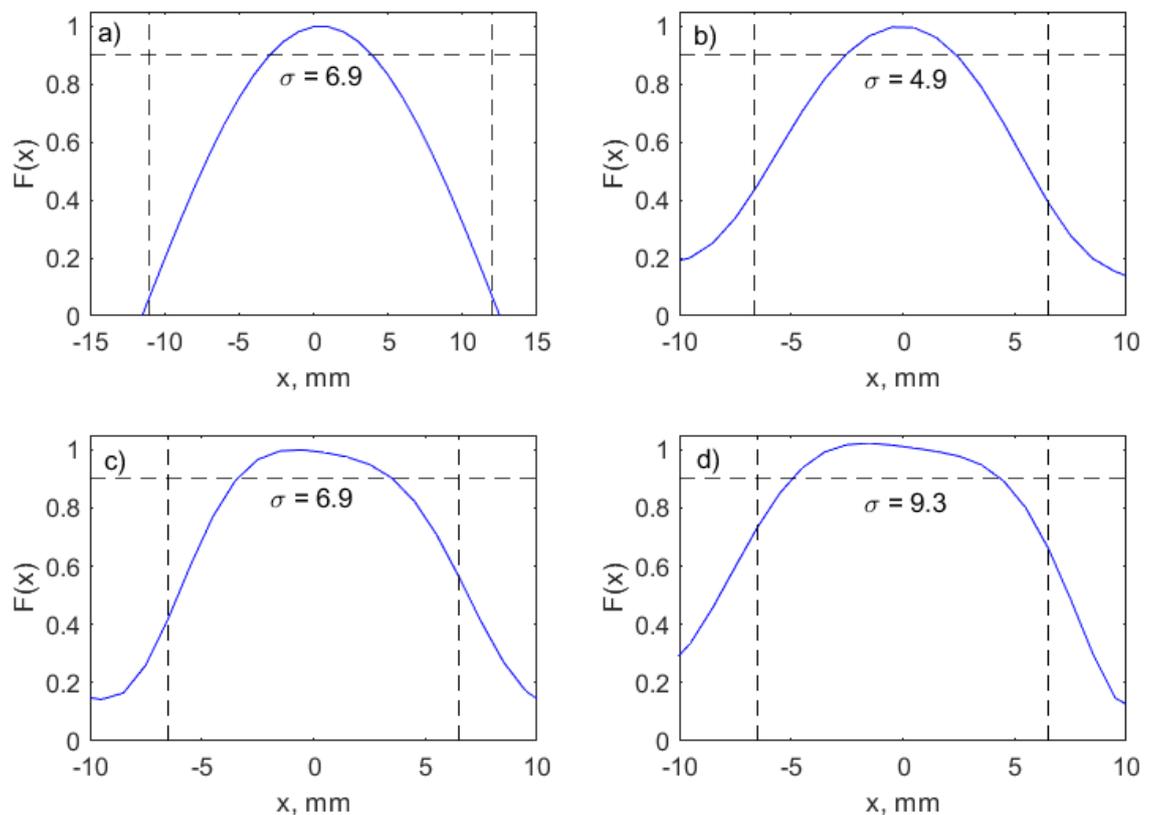


Рис. 4. σ (мм) для резонаторов: ST (a), DR-«цилиндра» (b), DR-«песочных часов» (c) и DR-«гантели» (d).

Таблица.1. Показатели однородности исследуемых резонаторов.

-	ST	DR-«цилиндр»	DR-«песочные часы»	DR-«гантель»
σ , мм	$6,9 \pm 0,1$	$4,9 \pm 0,1$	$6,9 \pm 0,1$	$9,3 \pm 0,1$
L, мм	$23 \pm 0,1$	$13,3 \pm 0,1$	$13 \pm 0,1$	$13 \pm 0,1$
σ/L	$0,30 \pm 0,02$	$0,37 \pm 0,02$	$0,56 \pm 0,02$	$0,72 \pm 0,02$

Наибольшая длина области однородности принадлежит DR-«гантели» ($\sigma = 9,3$ мм), наименьшая – DR-«цилиндру» ($\sigma = 4,9$ мм). Степень однородности минимальна для ST ($\sigma/L = 0,30$). Максимального значения степень однородности достигает для DR-«гантели» ($\sigma/L = 0,72$), что практически в 2 раза выше, чем у DR-«цилиндра» ($\sigma/L = 0,37$ мм). Степень однородности DR-«песочных часов» ($\sigma/L = 0,56$ мм) превышает степень однородности DR-«цилиндра» в 1,5 раза. Таким образом, можно отметить, что у полей в резонаторах с шейпированными вставками степень однородности выше, чем у резонатора с цилиндрической вставкой.

Фактор конверсии

Фактор конверсии СВЧ мощности в амплитуду магнитного поля можно определить по формуле (3):

$$K = \frac{1}{2} \{ [(v^2 - v_0^2)/v_0^2] (\mu Q_0 / \pi^2 v_0 a^3) \}^{1/2}, \quad (3)$$

Добротность резонатора Q_0 была определена по формуле (2) – по ширине полосы резонатора Δv на уровне – 3 дБ. На рис.5. показан пример определения добротности для ST.

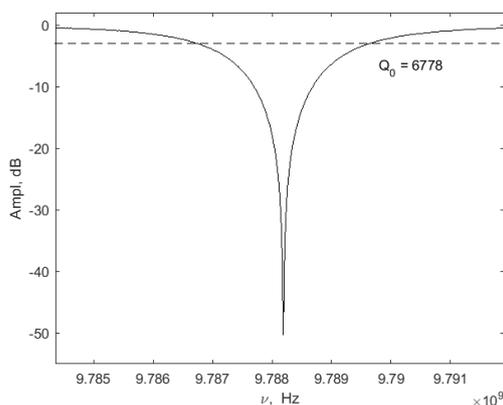


Рис.5. Определение добротности ST.

Для DR-«цилиндра» и DR-«гантели» добротность см.прил.4. Добротность DR-«песочных часов» была измерена ранее в лаборатории ХФСР и составляет 7000 ± 60 .

Таблица. 2. Фактор конверсии различных резонаторов.

	ST	DR-«цилиндр»	DR-«песочные часы»	DR-«гантель»
К, мГ / $\sqrt{\text{Вт}}$	$0,06 \pm 0,003$	$0,15 \pm 0,003$	$0,24 \pm 0,003$	$0,23 \pm 0,003$

Для резонаторов с диэлектрической вставкой был получен наибольший фактор конверсии, так как диэлектрические вставки эффективно уменьшают объём резонатора. В зависимости от рабочего объёма меняется распределение плотности энергии внутри резонатора. У DR эффективный объём меньше, поэтому плотность энергии выше и фактор конверсии по сравнению с ST больше в 2,5 – 4 раза. Для резонаторов с шейпированными вставками DR-«песочных часов» и DR-«гантели» фактор конверсии отличается незначительно, но он в 1,5 раза выше, чем у DR-«цилиндра».

Выводы

Проведено сравнение параметров резонаторов для спектроскопии ЭПР. Максимальная длина области однородности – у DR-«гантели» ($\sigma = 9,3$ мм), минимальная – у DR-«цилиндра» ($\sigma = 4,9$ мм). Самой высокой степенью однородности обладает DR-«гантель» ($\sigma/L = 0,72$); самой низкой – ST ($\sigma/L = 0,30$). Это значит, что длинные образцы (по сравнению с длиной области однородности) в ST мерить не стоит, а короткие нужно позиционировать очень аккуратно. Наибольший фактор конверсии был получен для DR-«песочных часов» ($K = 0,24$) и DR-«гантели» ($K = 0,23$), что в 1,5 и 4 раза превосходит данный параметр DR-«цилиндра» и ST соответственно. Таким образом, в исследуемых резонаторах с шейпированными вставками можно получить больший по интенсивности сигнал при равной мощности, чем в ST и DR-«цилиндре». Добротность в работе была нужна как побочный параметр для оценки КФ, но и её в ряде экспериментов нужно знать. В экспериментах зачастую требуются как большой фактор конверсии, так и высокая однородность магнитного поля. В связи с тем, что сравнение спектроскопических параметров порой может проводиться на образцах различной длины, знание практических параметров резонаторов необходимо для корректного выбора резонатора для необходимого эксперимента.

Библиографический список

1. Hyde J.S., Mett R.R. Appl Magn Reson, 2017, 48, 11-12, 1185-1204.
2. Гинзтон Э. Л. Измерения на сантиметровых волнах / Под ред. Г. А. Ремеза. М.: Издательство иностранной литературы, 1960. с. 545-546.
3. Jack H. Freed, Daniel S. Leniart, James S. Hyde. Theory of Saturation and Double Resonance Effects in EPR Spectra. III. Coherence and Line Shapes. The Journal of Chemical Physics. 47. P. 2773.
4. Edward Reijerse, Anton Savitsky. Electron Paramagnetic Resonance Instrumentation. eMagRes, 2017, Vol 6: 187–206.
5. Mikhail Y. Ivanov, Vladimir A. Nadolinny, Elena G. Bagryanskaya, Yuriy A. Grishin, Matvey V. Fedin, Sergey L. Veber. Bismuth germanate as a perspective material for dielectric resonators in EPR spectroscopy. Journal of Magnetic Resonance. 2016. Vol. 271. P. 83 – 89.
6. Ч. Пул. Техника ЭПР-спектроскопии. Мир, 1970.

Приложение

1.

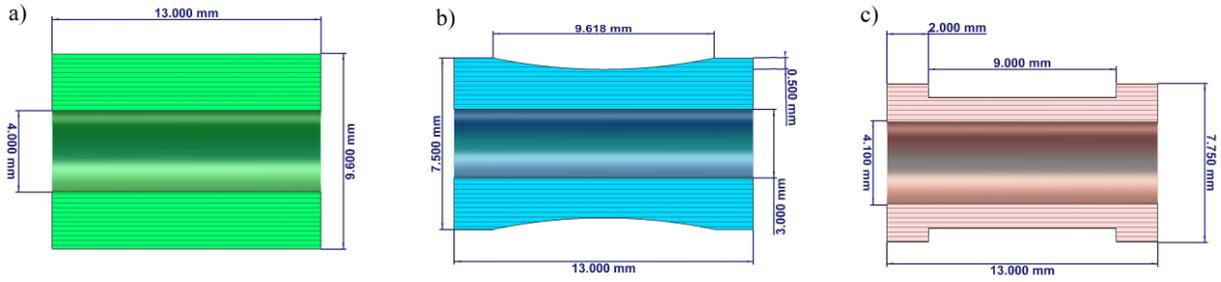


Рис.1. Размеры диэлектрических вставок: цилиндрической (а), «песочных часов» (b) и «гантели» (с).

2.

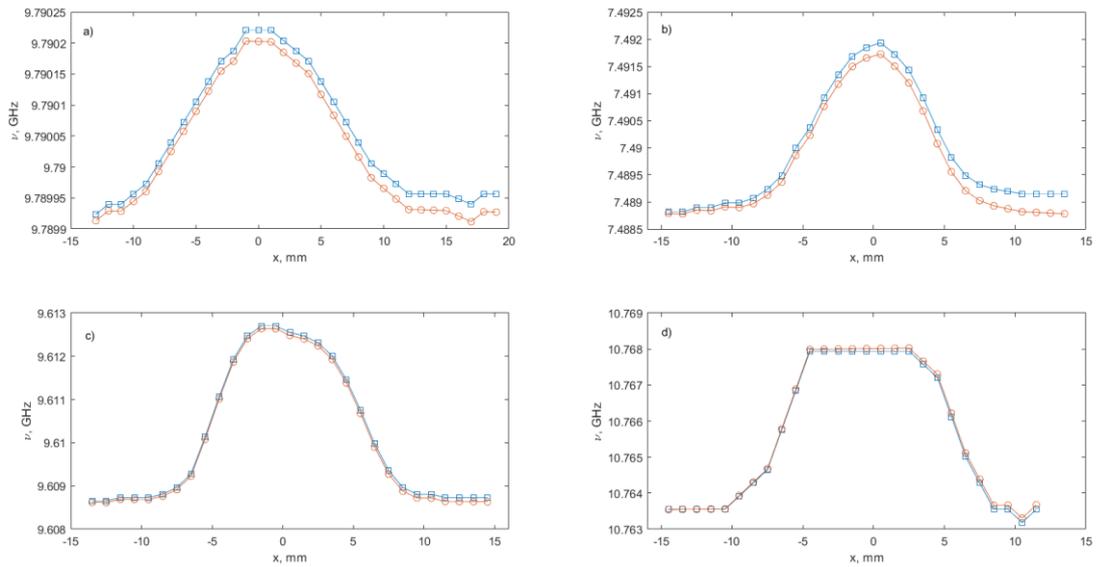


Рис.2. Полученные (круги) и скорректированные (квадраты) профили полей для резонаторов: ST (а), DR-«цилиндра» (b), DR-«песочных часов» (с) и DR-«гантели» (d).

3.

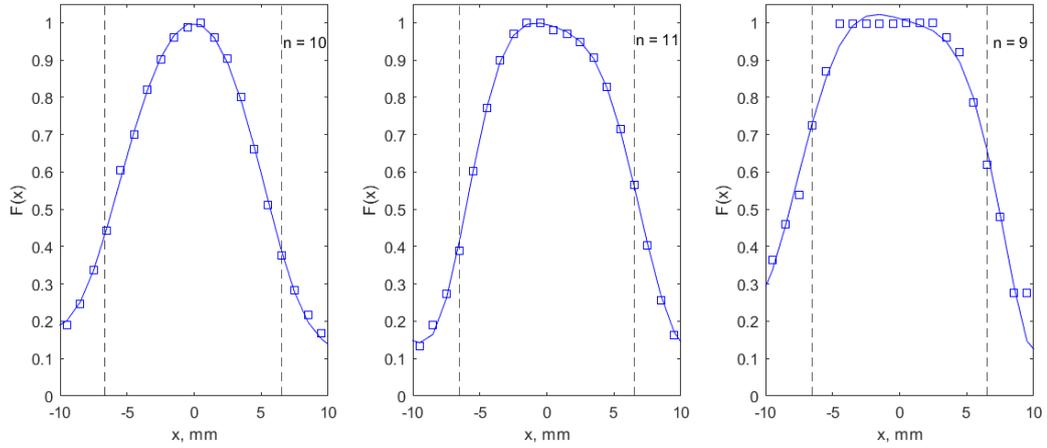


Рис. 3. Аппроксимация (сплошная линия) относительного распределения полей в DR-«цилиндре» (b), DR-«песочных часах» (c) и DR-«гантели» (d); n – степень приближающего полинома.

4.

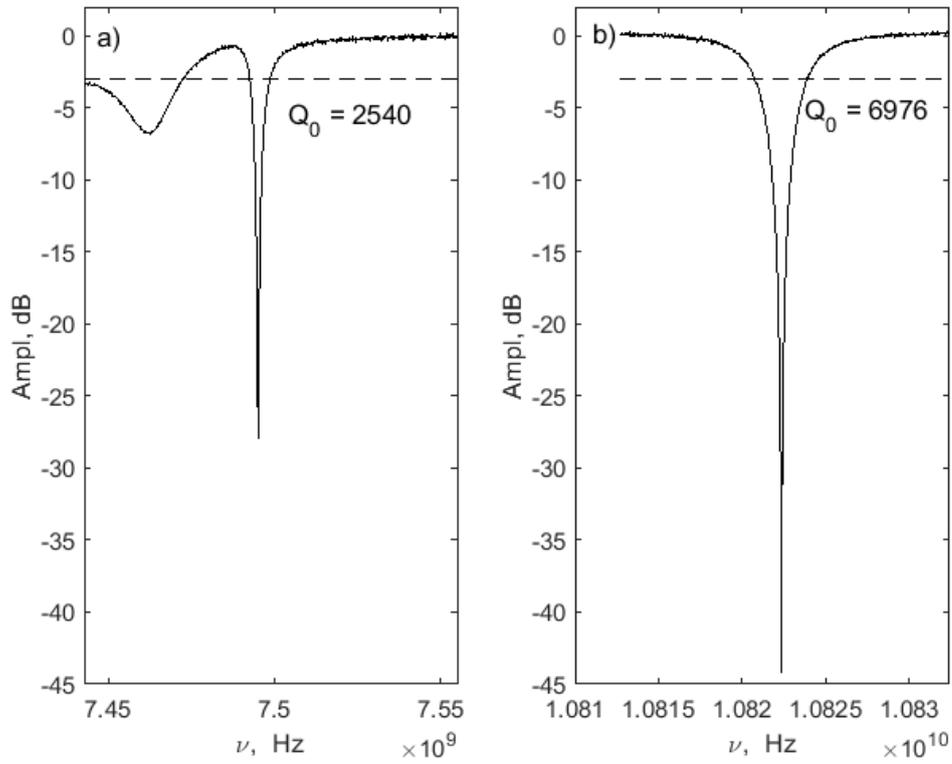


Рис.4. Определение добротности DR-«цилиндра» (a) и DR-«гантели» (b).