

© 2004 р. В.В. Брайловський, Г.І. Ластівка, О.Є. Іларіонов,  
О.Г. Хандожко

Чернівецький національний університет ім. Ю.Федьковича, Чернівці

## ЧУТЛИВІСТЬ СПІН-ДЕТЕКТОРІВ ЯМР І ЯКР ПРИ ОХОЛОДЖЕНІ ВХІДНОГО КОЛА

Розрахована температурна залежність співвідношення сигнал/шум спін-детекторів ЯМР та ЯКР неперервного типу у температурному діапазоні 4,2–300 К. Отримані теоретичні значення для ядер  $^{63}\text{Cu}$  за допомогою ЯМР задовільно узгоджуються з експериментальними вимірами. Оцінка точності вимірювання температури за допомогою ЯКР термометра на  $\text{Cu}_2\text{O}$  показує, що із зниженням температури вона збільшується майже на порядок

The temperature dependence of a relation signal/noise spins-detectors NMR and NQR of a continuous type in a temperature gamut 4,2–300 K was calculated. Obtained theoretical dates for nucleus  $^{63}\text{Cu}$  on NMR are satisfactory agreed with experimentally measured. The estimation of a measurement accuracy of temperature with the help of the NQR-thermometer on  $\text{Cu}_2\text{O}$  displays, that at depression of temperature it is incremented approximately by the order.

### Вступ

Чутливість спін-детектора ЯМР або ЯКР – головний параметр, який визначає співвідношення сигнал/шум (С/Ш) на виході радіоспектрометра. Це впливає з формули Фріїса, яка характеризує загальний шум-фактор  $F$  лінійної радіотехнічної системи [1]. Величина С/Ш у радіоспектроскопії має важливе значення не тільки для отримання якісних форм резонансних спектрів ЯМР, але й, наприклад, при вимірюванні температури методом ЯКР. Останнє впливає з визначення термометричної добротності робочої речовини  $\chi'$  [2]:

$$\chi' = \Theta_{\min}^{-1} = \Delta\nu_0^{-1} \frac{\partial\nu_0}{\partial T} \left( \frac{S}{N} \right)^{1/2}, \quad (1)$$

де  $\Theta_{\min}$  – температурний поріг чутливості,  $\Delta\nu_0$  – середня ширина резонансної лінії,  $S/N$  – співвідношення С/Ш. Як бачимо, крім температурного коефіцієнта  $\partial\nu_0 / \partial T$ , який визначає крутизну перетворення температура–частота, на точність у вимірюванні температури впливають ширина резонансної лінії  $\Delta\nu_0$  і співвідношення С/Ш. З формули (1) видно, що на точність вимірювання температури впливає не тільки саме значення С/Ш, але й її залежність від температури.

Мета даної роботи – з'ясування температурної залежності С/Ш оптимізованого вхідного кола ЯМР та ЯКР спін-детекторів, які працюють у неперервному режимі генерування радіочастотних коливань.

### Експеримент, розрахунки, обговорення результатів

Із зменшенням температури вхідного кола радіоспектрометра співвідношення С/Ш збільшується [3]. При цьому велике значення мають варіанти охолодження: охолоджується повністю коливальний контур із робочою речовиною, або виконується лише часткове його охолодження. На практиці частіше використовується другий варіант – охолоджується тільки котушка із зразком, а налагоджувальний конденсатор залишається у зоні кімнатної температури (рис.1.).

Як впливає з роботи [4] співвідношення С/Ш при спостереженні ЯМР стаціонарними методами пропорційно  $(\eta Q f^3)^{1/2}$ , де  $\eta$  – коефіцієнт заповнення котушки індуктивності  $L$  робочою (термометричною) речовиною,  $Q$  – добротність коливального контуру,  $f$  – частота резонансу. Можна вважати, що в процесі варіації температури  $\eta$  і  $f$  залишаються незмінними і тому становить інтерес зміна  $Q$  при зниженні температури. Зауважимо при цьому, що у стаціонарних методах радіоспектроскопії, на відміну від імпульсних, практично не має обмежень на величину добротності вхідних кіл [5]. Тому забезпечення максимально можливої  $Q$  має не тільки конкретний зміст, але є одним з найбільш реальних і ефективних шляхів збільшення співвідношення С/Ш як у радіоспектрометрах ЯМР і ЯКР, так і термометрах на їхній основі [6].

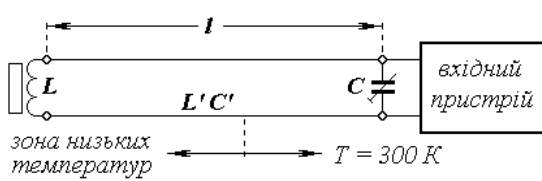


Рис.1. Електрична схема вхідного кола спін-детектора при частковому охолодженні.

Визначимо температурну залежність співвідношення С/Ш у випадку детектування ЯМР. На відміну від ЯКР параметри речовини із зниженням температури тут мало впливають на ядерну спін-систему. Це особливо стосується металів, або напівпровідників з високою концентрацією носіїв струму. Тому слід чекати, що при частковому охолодженні коливального контуру LC головну роль будуть відігравати добротність Q і температура T.

Дійсно, при зміні температури співвідношення С/Ш пропорційне коефіцієнту  $(Q/T)^{1/2}$ , останнє впливає з виразу, який визначає якість спін-детектора при детектуванні ЯМР [2]:

$$S/N = \frac{B\eta v^{1/2}}{(4k\omega b_R)^{1/2}} \cdot \frac{1}{F^{1/2}} \cdot \frac{Q^{1/2}}{T_c^{1/2}}, \quad (2)$$

де B – значення магнітного поля, яке залежить тільки від гіромагнітного співвідношення для ядер і частоти  $\omega$ , на який спостерігається ЯМР,  $\eta$  – параметр, менший за одиницю і характеризує ступінь заповнення котушки зразком,  $v$  – об'єм котушки,  $k$  – стала Больцмана,  $b_R$  – смуга пропускання,  $F$  – коефіцієнт шуму попереднього підсилювача,  $Q$  – добротність коливного контуру,  $T_c$  – температура схеми, тобто температура дисипативних елементів, які відповідають за шум схеми, в даному випадку – котушки L.

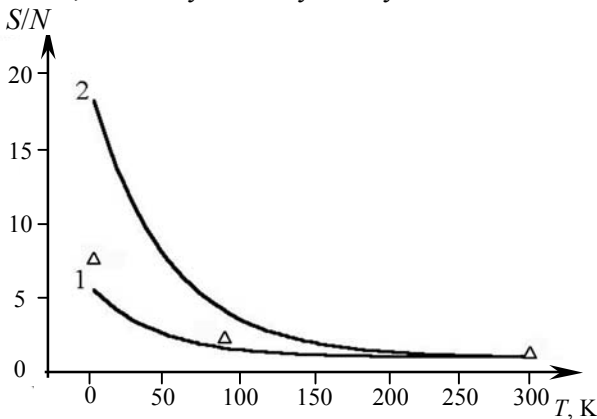


Рис. 2. Температурна залежність відношення С/Ш: теоретичні значення, згідно з (2), для ЯМР (1), теоретичні значення, згідно з (3), для ЯКР (2), маркерами відображені експериментальні значення для ЯМР  $^{63}\text{Cu}$ .

Отже при наявності всіх інших рівних умов необхідно добиватися максимальної добротності Q і мінімальної температури схеми  $T_c$ .

Розрахунок співвідношення С/Ш згідно формули (2) приводить до температурної залежності, яка наведена на рис.2 (крива 1). При цьому вважається, що вхідний опір "вхідного пристрою" (рис.1) досить великий і його впливом можна нехтувати при розрахунках.

Як видно з рис.2, збільшення співвідношення С/Ш відбувається у температурному інтервалі 4,2÷77К. Експериментальні дані вимірювань співвідношення С/Ш для ЯМР  $^{63}\text{Cu}$  у мідному дроті котушки зображені на графіку крапками. У порівнянні із експериментальними даними, теоретичні значення S/N (крива 1) занижені. Очевидно, це пов'язано з тим, що у формулу (2) не входять параметри, які можуть також залежати від температури. Такими параметрами можуть бути, наприклад, часи ядерної спінової релаксації та магнітна сприйнятливості досліджуваної речовини. До речі, останній параметр із зміною температури може помітно змінювати добротність котушки, в якій розміщена ця речовина.

Очевидно, що для розрахунку співвідношення С/Ш при детектуванні сигналів ЯКР необхідно застосувати формулу, яка у порівнянні з формулою (2) враховує більше параметрів при зміні температури [4]:

$$S/N = \frac{1}{8} \cdot \left( \frac{\omega_0^3 \cdot \eta \cdot Q \cdot V_S \cdot t_2}{2 \cdot \mu_0 \cdot k \cdot T \cdot F \cdot b_R \cdot t_1} \right)^{1/2} \cdot \frac{\chi_0}{\gamma}, \quad (3)$$

$V_S$  – об'єм зразка,  $t_1$  і  $t_2$  – постійні часу ядерної спін-граткової і спін-спінової релаксацій,  $\mu_0$  – магнітна проникливість середовища,  $T$  – абсолютна температура,  $\chi_0$  – магнітна сприйнятливості досліджуваної речовини,  $\gamma$  – гіромагнітне відношення для резонуючих ядер.

Якщо в ЯКР-термометрі задіяний спін-детектор і в якості термометричної речовини використати сполуку  $\text{Cu}_2\text{O}$ , то наведені параметри приймають такі значення: частота змінюється в залежності від температури в межах 25,7-26,9 МГц [7],  $\eta = 0,342 \text{ см}^3$ ,  $Q$  – експериментально отримані дані,  $V_S = 2,309 \text{ см}^3$ ,  $T$  змінюється в межах 73-400 К,  $b_R$  також змінюється в залежності від температури,  $\chi_0$  в даному температурному діапазоні приймає значення  $(6 \div 2,2) \cdot 10^{-6} \text{ см}^3/\text{кг}$  [8],  $\gamma = 1131,2\pi$ ,  $F = 6 \text{ dB}$ . Для спрощень розрахунків прийнято, що  $t_1 = t_2$ . Дані для розрахунків занесені у таблицю.

$T$ , К	$f_0$ , МГц	$\chi_0$ , $10^6 \text{ см}^3/\text{кг}$	$b_R$ , МГц	$Q$	$S/N$
4,2	26,54	6	0,18	148,18	33,9
77	26,5	5,1	0,21	126	4,8
300	26,54	2,2	0,3	88,33	1,05

Температурна залежність, яка отримана згідно формули (3) представлена на рис.2 кривою 2. Слід зауважити, така оцінка для зміни С/Ш за формулою (2) – якісна, тому що тут використовуються, головним чином, "апаратурні" параметри, які безпосередньо не зв'язані з поведінкою ядерної системи. Наприклад, у формулі не врахована температурна залежність часів ядерної квадрупольної релаксації, яка також може суттєво впливати на хід температурної залежності С/Ш.

Як видно з таблиці співвідношення С/Ш для сигналу ЯКР порівняно з кімнатними температурами збільшується при  $T=4,2$  К більш як у 30 разів. Виходячи з формули (1) точність вимірювання температури за допомогою термометра ЯКР на основі  $\text{Cu}_2\text{O}$  в області низьких температур становить  $\sim 0,02$  К, тобто значно покращується порівняно з високими температурами ( $\sim 0,1$ К) [6].

#### Висновки

При детектуванні ЯМР за допомогою неперервної методики чутливість спіні-детектора визначається, головним чином, добротністю коливальної ланки. Деяке розходження експериментальної і теоретичної залежностей С/Ш від температури в області низьких температур слід пов'язати з не врахуванням температурної залежності фізичних властивостей самої досліджуваної речовини.

Розрахунок температурної залежності С/Ш для термометра ЯКР неперервного типу показує, що в області низьких температур (4,2 К) точність вимірювання температури покращується майже на порядок у порівнянні з кімнатною температурою.

#### СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Букингом М. Шумы в электронных приборах и схемах. – М.: Мир, 1986.
2. Воробьев И.В., Саватеев А.В. Современное состояние, проблемы и перспективы высокоточной ЯКР-термометрии // Известия АН СССР, серия физическая. - 1975. – **39**, №12. - С.2634-3641.
3. Олдерман Повышение отношения С/Ш в ЯМР-спектрометре путем охлаждения входных цепей до температуры жидкого гелия и применение в ВЧ-усилителе полевого МОП-транзистора // Приборы для научных исследований. - 1970. – **41**, №2, - С.192-197.
4. Шнайдер, Дулленкопф Новая конструкция головки ЯМР-датчика для высоких частот – резонатор с разрезной трубкой // Приборы для научных исследований. – 1977. – **48**, №1. - С.68-73.
5. Бобков Ю.М., Лотфуллин Р.Ш., Магера Р.В., Богуславский А.А. Импульсный ЯКР-измеритель температуры в диапазоне до 870К // Известия АН СССР, серия физическая. - 1975. - **42**, №12. - С.2655-2660.
6. Брайловский В.В., Иларионов О.Е., Слынько Е.И., Хандожко А.Г. Оптимизация конструкции датчика для термометрии ядерного квадрупольного резонанса // Приборы и техника эксперимента – 2002. – №5. - С.158-159.
7. Лотфуллин Р.Ш., Богуславский А.А., Магера Р.В. Температурная зависимость частоты ядерного квадрупольного резонанса  $^{35}\text{Cl}$  в  $\text{KClO}_3$  и  $^{63}\text{Cu}$  в  $\text{Cu}_2\text{O}$ // Известия АН СССР, серия физическая. - 1975. – **39**, №12. - С.2497-2504.
8. Самохвалов А.А., Арбузова Т.И. и др. Парамагнетизм в системах на основе монооксида меди // ФТТ. - 1998. – **40**, №2. - С.295-298.