
ФІЗИЧНІ, ХІМІЧНІ ТА ІНШІ ЯВИЩА, НА ОСНОВІ ЯКИХ МОЖУТЬ БУТИ СТВОРЕНІ СЕНСОРИ

PHYSICAL, CHEMICAL AND OTHER PHENOMENA, AS THE BASES OF SENSORS

УДК 621.373.121.11, 539.143.43, 539.143.44

СПОСТЕРЕЖЕННЯ ЯКР В ТЕРМОМЕТРИЧНІЙ РЕЧОВИНІ Cu_2O

Л. Ф. Політанський, А. П. Саміла, В. О. Хандожко

58012, Чернівці, Коцюбинського 2, Чернівецький національний університет
імені Юрія Федьковича,
кафедра радіотехніки та інформаційної безпеки,
Тел. (+380-3722)-42436, Факс. (+380-3722)-42436
E-mail: asound@ukr.net

СПОСТЕРЕЖЕННЯ ЯКР В ТЕРМОМЕТРИЧНІЙ РЕЧОВИНІ Cu_2O

Л. Ф. Політанський, А. П. Саміла, В. О. Хандожко

Анотація. Досліджувався закис міді (Cu_2O), що є перспективним матеріалом для застосування в ЯКР - термометрах і вимірювачах тиску. Метою досліджень було встановлення мінімальної маси робочої речовини, при якій можливе надійне спостереження резонансної лінії. Записи спектрів здійснювалися із використанням автодинного регенеративного спін-детектора з модуляцією Зеємана.

Ключові слова: ЯКР, термометрична речовина, регенеративний давач, модуляція Зеємана

НАБЛЮДЕНИЕ ЯКР В ТЕРМОМЕТРИЧЕСКОМ ВЕЩЕСТВЕ Cu_2O

Л. Ф. Политанский, А. П. Самила, В. А. Хандожко

Аннотация. Исследовался закись меди (Cu_2O), который является перспективным материалом для применения в ЯКР - термометрах и измерителях давления. Целью исследований было установление минимальной массы рабочего вещества, при которой возможно надежное наблюдение резонансной линии. Записи спектров осуществлялись с использованием автодинного регенеративного спин-детектора с модуляцией Зеємана.

Ключевые слова: ЯКР, термометрическое вещество, регенеративный датчик, модуляция Зеємана

OBSERVATION NQR IN THERMOMETRIC SUBSTANCE Cu_2O

L. F. Polittans'kyu, A. P. Samila, V. A. Khandozhko

Abstract. We investigated the cuprous oxide (Cu_2O), which is a promising material for use in NQR - thermometers and pressure meters. Recordings were conducted using continuous wave marginal oscillator with Zeeman modulation method. Minimum weight substances that observed with good signal / noise ratio was about 200 mg.

Ключові слова: NQR, thermometric substance, marginal oscillator, Zeeman modulation

I. Вступ

Ядерний квадрупольний резонанс (ЯКР) є одним із найбільш чутливих методів дослідження внутрішньомолекулярної структури речовин та їх фізико-хімічних властивостей [1-3].

Форма і положення резонансних ліній ЯКР залежать від характеру внутрішньокристалічних полів, унаслідок чого вивчення квадрупольних спектрів дозволяє отримати інформацію про структуру кристалу. Зміна температури кристалічної структури призводить до зміщення та зміни ширини ліній ЯКР [1,4]. З підвищенням температури частота ЯКР знижується. Розширення лінії при зміні температури, як правило, є наслідком деформації і залежить від технології приготування зразка. Частота ЯКР є функцією термодинамічного стану твердого тіла. Якщо залежністю від тиску практично часто можна знехтувати [1], то температурний хід зміни частоти ЯКР досить різко виражений, маючи один порядок величини зі змінами коливальних частот кристалічної решітки.

Розроблена Байером [1] теорія температурної залежності частоти ЯКР з врахуванням обергальних гойдань ядер дозволяє створювати вимірювачі на основі явища ЯКР для визначення абсолютних значень температур в широкому інтервалі з високою точністю та відсутністю температурного гістерезису.

Найчастіше для побудови первинного перетворювача температури використовуються хлорат калію (KClO_3), що знайшов виняткове застосування в термометрії та закис міді (Cu_2O), як найперспективніший матеріал для розширення верхньої межі температурного діапазону.

Для закису міді діапазон вимірювання температури та тиску складає $4\div 870$ К [4] і $0\div 10$ ГПа відповідно [5]. Точність вимірювання температури визначається, головним чином, якістю та структурою робочої речовини і може досягати $10^{-5}\div 10^{-6}\%$.

Важливою властивістю закису міді є майже лінійна залежність частоти ЯКР від температури і тиску. В області температур, що задовольняють умові $kT \gg hv$, має місце лінійна залежність частоти ЯКР від температури:

$$\nu(T) = \nu_0(1+bT), \quad (1)$$

де $\nu_0 = 27,113$ МГц, а $b = -1,05 \cdot 10^{-4}$ град⁻¹. Це істотно спрощує градування термометра ЯКР. Перепад частоти в діапазоні температур $4,2\div 870$ К становить $23,8\div 27,0$ МГц [4]. Залежність резонансної частоти в закис міді від тиску, описується наступною функцією, що добре корелює з виразом калібрування манометра ЯКР до 8,5 ГПа:

$$\nu_0(P) = 26,82 + 0,373P - 6,348 \cdot 10^{-4}P^2, \quad (2)$$

де $\nu_0(P) = 26,82$ МГц частота резонансу при $P=0$ та $T=1$ К [5]. Перепад частоти при цьому становить $26,8\div 27,6$ МГц. При температурі $T=300$ К зміна частоти в цьому ж діапазоні тисків становить приблизно $26,0\div 26,7$ МГц.

Широкий інтервал частот при зміні температури та тиску дає можливість реалізувати високу роздільну здатність вимірювальних приладів на основі ЯКР. У випадку термометра важливу роль відіграє об'єм і маса зразка, оскільки при значних об'ємах відбувається збільшення температурного градієнту зразка

і розширення резонансної лінії ЯКР, що призводить до зменшення точності вимірювання температури.

В роботі встановлена мінімальна маса зразка закису міді, при якій відношення сигнал/шум є задовільним для реєстрації спектральної лінії стаціонарним методом ЯКР.

II. Методика експерименту

Функціональна схема вимірювальної установки для спостереження ЯКР в термометричній речовині Cu_2O стаціонарним методом зображена на рис. 1. Для перетворення температури в електричний сигнал з використанням явища ядерного квадрупольного резонансу застосовано пороговий генератор з підвищеною завадостійкістю на основі двотактної схеми детально розглянутої в [6].

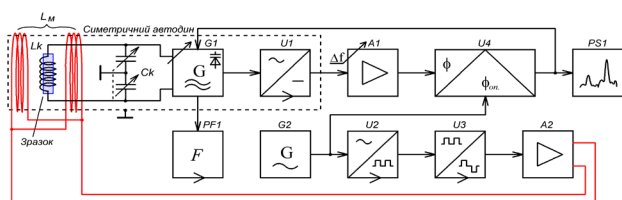


Рис. 1. Функціональна схема вимірювальної установки: A1 – підсилювач селективний, A2 – підсилювач потужності, Ск – конденсатор налаштування частоти, G1 – автодин, G2 – генератор низьких частот, Lk – котушка-контейнер, L_M – модулюючі котушки, PS1 – реєструючий пристрій, PF1 – частотомір, U1 – лінійний детектор, U2 – формувач прямокутних імпульсів, U3 – формувач біполярних імпульсів, U4 – фазовий детектор.

Давач ЯКР-термометра є ампулою з термометричною речовиною, що розміщується всередині котушки індуктивності Lk, ввімкненої в контур автодинного генератора G1 (рис. 1). При співпаданні частоти генератора з власною частотою ЯКР речовини має місце поглинання високочастотної енергії в LC контурі автодину.

Частота коливань автодинного генератора G1 визначається головним чином власною частотою його коливального контуру, що базується на індуктивності Lk та ємності Ск. Особливістю схеми є здатність її роботи на границі збудження автодинного генератора, що забезпечує можливість отримання досить малого рівня високочастотних коливань в контурі з робочою речовиною. Саме поблизу зриву

коливань досягнута найбільша чутливість схеми до зовнішньої дії на коливальний контур.

Модуляція умов резонансу здійснювалась біполярним магнітним полем із застосуванням котушок Гельмгольца – L_M . При вимірюванні температури або тиску регенеративним давачем сигналів ЯКР модуляція Зеємана має перевагу, що полягає в однозначності відліку частоти резонансу, оскільки при цьому під дією магнітного поля її «розмиття» не спостерігається. Це дає можливість суттєво підвищити точність вимірювання, оскільки в даному випадку частота резонансу легко перетворюється безпосередньо в одиниці виміру фізичної величини (градус Кельвіна, паскаль, бар).

III. Результати дослідження

Для спостереження ЯКР використовувалися полікристалічні пластинки пресованого порошку Cu_2O товщиною 0,4 мм і площею 6×6 мм².

Розрахунок робочої частоти автодина проводився за формулою, що зв'язує частоту (ν_0) ядерного квадрупольного резонансу та температуру (T) термометричної речовини закису міді [7, 8]:

$$\nu_0(T, P) = \nu_Q^{(0)}(P) \left\{ 1 + \lambda(P) \Theta(P) \left[\frac{\exp\left(\frac{\Theta(P)}{T}\right)}{1 - \exp\left(\frac{\Theta(P)}{T}\right)} + \frac{1}{2} \right] \right\} = \nu_Q^{(0)}(P) \left\{ 1 - \frac{\lambda(P) \Theta(P)}{2} \coth\left(\frac{\Theta(P)}{2T}\right) \right\}, [\text{Гц}] \quad (3)$$

При атмосферному тиску $P_{\text{атм}} = 101,325$ кПа врахуємо наступні константи:

$$\nu_Q^{(0)}(P_{\text{атм}}) = 27,0513 \text{ МГц};$$

$$\lambda(P_{\text{атм}}) = 0,00012978 \text{ К}^{-1}; \quad \Theta(P_{\text{атм}}) = 135,3 \text{ К} [7].$$

Графічна залежність частоти ЯКР ^{63}Cu в Cu_2O від температури $\nu_0(T)$ для області температур 4÷400 К, розрахована за формулою (3) приведена на рис. 2 (суцільна лінія). Як бачимо, граничні значення частоти становлять 25,65 МГц та 26,82 МГц. Для порівняння також приведена розрахована температурна залежність частоти ЯКР ^{35}Cl в KClO_3 (рис.

2, штрихова лінія). При цьому, на відміну від хлориду калію, для закису міді спостерігається фактично лінійна температурна залежність частоти ЯКР ^{63}Cu в інтервалі $77 < T < 400$ К, що розташована в діапазоні $25,65 < F_p < 26,82$ МГц.

На рис. 3 приведено сімейство кспериментальних ліній ЯКР ^{63}Cu для зразків різної маси. Детектована мінімальна маса речовини при задовільному відношенні сигнал/шум ($N_{\text{С/Ш}} = 38 \div 40$ дБ) склала 200 мг. Сигнал ЯКР записаний на другій гармоніці частоти модуляції із застосуванням регенеративного давача. Частота біполярної модуляції 65 Гц. Амплітуда модуляції магнітного поля склала ≈ 7 Гс. Спектри записані при кімнатній температурі ($T = 293$ К).

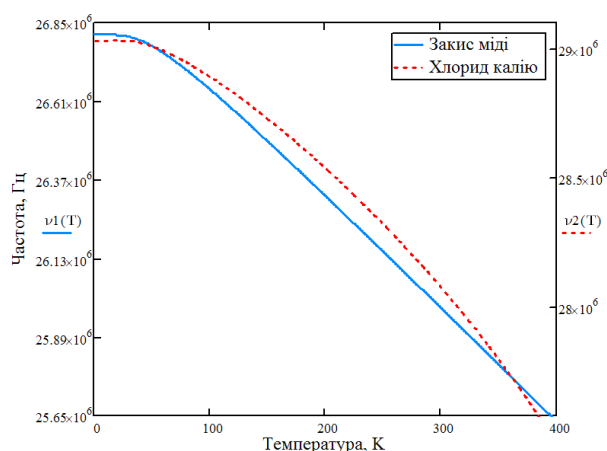


Рис. 2. Розрахована залежність частоти резонансу від температури

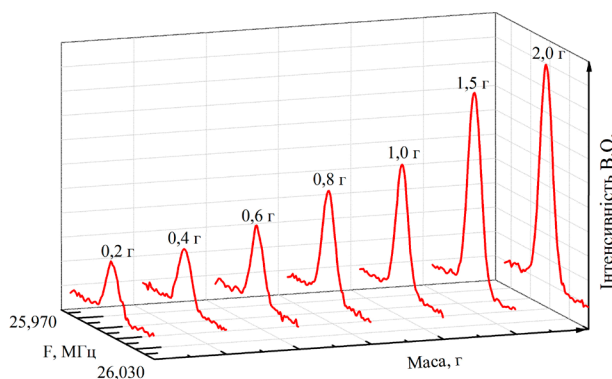


Рис. 3. Лінії ЯКР ^{63}Cu в речовині Cu_2O .

Інтервал часу запису кожного спектра – 5 хв

На рис. 4 приведена експериментальна залежність зміни відносної інтегральної інтенсивності $A_x(m)/A_{\text{max}}(m)$ ЯКР ^{63}Cu в Cu_2O від

маси зразка, отримана із застосуванням модуляції Зеемана.

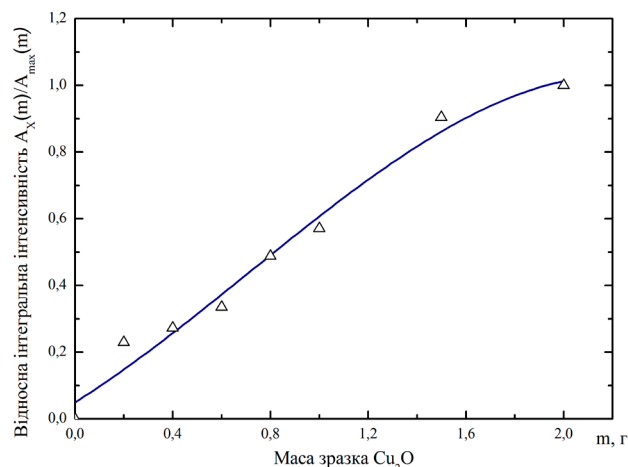


Рис. 4. Залежність зміни відносної інтегральної інтенсивності $A_x(m)/A_{\text{max}}(m)$ ЯКР ^{63}Cu в Cu_2O від маси зразка

IV. Висновки

Із результатів дослідження ЯКР в термометричній речовині Cu_2O впливає, що:

1. Закис міді є перспективним матеріалом для вимірювання температур, температурна залежність частоти ЯКР ^{63}Cu в Cu_2O , що розташована в діапазоні $25,65 < F_p < 26,82$ МГц лінійна для інтервалу $77 < T < 400$ К.

2. Із результатів експерименту випливає, що співвідношення $N_{\text{С/Ш}} = 38 \div 40$ дБ є цілком достатнім для застосування зразка малої маси (менше 200 мг) в якості робочої речовини в термометрі чи манометрі на основі явища ЯКР.

V. Список літератури

1. Grechishkin V. S. Yaderny kvadrupolny rezonans. / V. S. Grechishkin // Uspehi fizicheskikh nauk. - 1959. - T.LXIX, № 2. – S.189-216.
2. Stoican O.S. NQR Detection Setup. / O.S. Stoican // Romanian Journal of Physics. – 2004. – Vol.51, №1-2. – P. 311-315.
3. Hideo Itozaki. Nuclear quadrupole resonance for explosive detection / Hideo Itozaki and Go Ota // International journal on smart sensing and intelligent systems. – 2007. – Vol. 1, № 3. – P. 705-715.

4. Lotfullin R. Sh. Temperaturnaya zavisimost chastoty kvadropolnogo rezonansa ^{35}Cl v KClO_3 i ^{63}Cu v Cu_2O . / R. Sh. Lotfullin, A. A. Boguslavsky, R. V. Magera // Izvestiya AN SSSR: seriya fizika. – 1975. – 39, №12. – S.2497-2504.
5. Weller Matthias. NMR/NQR studies at very low temperatures and high pressures in strongly correlated electron systems // Diss. ETH №. 17290, 2008.
6. Politansky L. F. Analiz shumovyh kharakteristik avtodinnogo spin-detektora. / L. F. Politansky, A. P. Samila, V. A. Khandozhko // Visnik NTU «HPI». – 2012. – № 68(974). – S. 104-110.
7. Kentaro Kitagawa. Space efficient opposed-anvil high-pressure cell and its application to optical and NMR measurements up to 9 GPa. / Kentaro Kitagawa, Hirotsada Gotou, Takehiko Yagi, Atsushi Yamada, Takehiko Matsumoto, Yoshiya Uwatoko, Masashi Takigawa // J. Phys. Soc. Jpn. – 2010. – Vol.79, No.2. – P. 024001.
8. Reyes A. P. Cuprous oxide manometer for high-pressure magnetic resonance Experiments. / A. P. Reyes, E. T. Ahrens, R. H. Heffner, P. C. Hammel, and J. D. Thompson // Review of Scientific Instruments – 1992. – Vol.63, No5. – P. 3120-3122.

Стаття надійшла до редакції 15.10.2013 р.