

О ВЫБОРЕ ВЕЩЕСТВА ДЛЯ ДАТЧИКОВ Я. М. Р. И Э. П. Р. ПРИ ИЗМЕРЕНИИ ЧАСТОТЫ МЕТОДОМ ЯДЕРНО-МАГНИТНОГО И ЭЛЕКТРОННО-ПАРАМАГНИТНОГО РЕЗОНАНСОВ

А. Г. Гордиенко, Н. И. Ежов

Харьков

Для измерения частоты электромагнитных колебаний в диапазоне сантиметровых, миллиметровых и субмиллиметровых волн можно применять электронно-парамагнитный (э. п. р.) и ядерно-магнитный резонансы (я. м. р.) [1, 2, 3]. Определение сверхвысоких частот (СВЧ) методом э. п. р. и я. м. р. имеет следующие преимущества: сверхвысокие частоты измеряются в области радиочастот путем линейной трансформации СВЧ в область низких частот; измерение частоты является абсолютным, частота определяется однозначно и не имеет кратных частот резонанса; диапазон частот не ограничивается методом измерения и зависит только от способа канализации СВЧ энергии; установка э. п. р. и я. м. р. обладает высокой чувствительностью.

Явление я. м. р. и э. п. р. возникает в том случае, когда расщепление энергетических уровней ΔE , вызванное постоянным магнитным полем, равно кванту электромагнитного излучения $h\nu$. Ядра атомов и электрон, которые обладают собственным магнитным моментом μ и собственным моментом количества движения I , могут принимать в постоянном магнитном поле H лишь вполне определенные ориентации, число которых равно $2I + 1$. Каждой ориентации соответствует вполне определенная энергия. Например, для атома водорода — протона, для которого спин равен $I = \frac{1}{2}$ и число состояний равно двум, одна ориентация магнитного момента параллельна полю, другая антипараллельна. Разность энергий ΔE , соответствующих этим двум состояниям ядра водорода, составляет $\frac{\mu}{I} H$. С другой стороны, энергия, необходимая для реориентации магнитного момента ядра из параллельной в антипараллельную, равна энергии кванта электромагнитного излучения $h\nu$. Следовательно,

$$\frac{\mu}{I} H = h\nu, \quad (1)$$

где μ — магнитный момент;

I — спин;

H — напряженность поля;

h — постоянная Планка;

ν — частота.

Зависимость (1) можно выразить через гиромагнитное отношение γ

$$\gamma = \frac{\mu}{I\hbar}. \quad (2)$$

Здесь $\hbar = \frac{h}{2\pi}$. Подставляя зависимость (2) в выражение (1), получаем условия, необходимые для наблюдения я. м. р. и э. п. р.:

$$\nu_{\text{я}} = \frac{\gamma_{\text{я}}}{2\pi} H, \quad (3)$$

$$\nu_{\text{э}} = \frac{\gamma_{\text{э}}}{2\pi} H, \quad (4)$$

где $\nu_{\text{я}}$, $\nu_{\text{э}}$ — частоты, при которых наблюдаются я. м. р. и э. п. р., а $\gamma_{\text{я}}$ и $\gamma_{\text{э}}$ — гиромагнитные отношения для ядра и электрона.

Как видно из выражений (3), (4), существует линейная зависимость между частотной электромагнитных колебаний, которые поглощаются в момент э. п. р. и я. м. р., и величиной напряженности магнитного поля. Если датчики магнитометров я. м. р. и э. п. р., с помощью которых измеряется постоянное поле, помещены в эквипотенциальное однородное магнитное поле, то измеряемая СВЧ определяется при равенстве выражений (3), (4) зависимостью

$$\nu_{\text{э}} = \frac{\gamma_{\text{э}}}{\gamma_{\text{я}}} \nu_{\text{я}}. \quad (5)$$

При одновременном наблюдении э. п. р. и я. м. р. в одинаковом магнитном поле частота $\nu_{\text{э}}$ превышает частоту $\nu_{\text{я}}$ во столько раз, во сколько раз гиромагнитное выражение для электрона $\gamma_{\text{э}}$ превышает гиромагнитное отношение для ядра $\gamma_{\text{я}}$. Таким образом, происходит линейная трансформация СВЧ в область низких частот. Коэффициент трансформации в этом случае равен $\frac{\gamma_{\text{э}}}{\gamma_{\text{я}}}$.

Оценим порядок величины коэффициента трансформации частоты. При изменении частоты методом э. п. р. и я. м. р. гиромагнитные отношения $\gamma_{\text{э}}$ и $\gamma_{\text{я}}$ определяются выражением (2), а магнитный момент зависимостью

$$\mu = \frac{e\hbar}{2Mn}, \quad (6)$$

где e — заряд электрона;

M — масса;

c — скорость света.

Из выражения (6) видно, что магнитный момент обратно пропорционален массе. Масса ядер на три порядка больше массы электрона, соответственно ядерные магнитные моменты меньше магнитного момента электрона. Механические моменты I ядер незначительно отличаются от механического момента электрона. Подставляя физические константы в выражения (6) и (2), получаем величину коэффициента трансформации порядка тысяч.

Выбор вещества для датчиков э. п. р. и я. м. р.

Основными характеристиками веществ, используемых в датчиках э. п. р., я. м. р., являются естественная ширина резонансной линии поглощения δH и удельная величина поглощаемой мощности СВЧ во время э. п. р. и я. м. р. Электронно-магнитный резонанс можно наблюдать в веществах, имеющих свободные или неспаренные электроны. По своим свойствам для датчиков э. п. р. подходят свободные радикалы: дифинилпикрилгидрозил и его производные, радикалы производных аммониевых солей, а также растворы щелочных металлов. Последние имеют

наиболее узкие резонансные линии поглощения порядка 0,1 гс, но они мало пригодны для датчиков э. п. р. ввиду высокой электропроводности и низкой химической стойкости. Наиболее подходящим веществом для датчика э. п. р. является кристаллический дифинилпикрилгидрозил, у которого ширина линии поглощения составляет 1,9 гс. В наших исследованиях применялся порошкообразный дифинилпикрилгидрозил с шириной резонансной линии поглощения 3,7 гс, что соответствует полосе пропускания частот $\Delta f = \frac{\gamma}{2\pi} \cdot H = 10$ Мгц, диэлектрической проницаемости $\epsilon = 2,21 \pm 0,05$ и тангенсу угла потерь $\operatorname{tg} \delta = 0,01 \pm 0,005$. Данные приведены для длины волн $\lambda = 3$ см.

Вещество для датчика я. м. р. также должно отвечать приведенным выше характеристикам. Кроме того, оно должно иметь минимальное гидромагнитное отношение $\gamma_{\text{я}}$ с целью обеспечения большего по величине коэффициента трансформации частоты $\frac{\gamma_{\text{я}}}{\gamma_{\text{я}}}$. Этим требованиям удовлетворяют протоны Н в воде, ядра лития Li в насыщенном растворе LiCl и дейтерий D в тяжелой воде. Ядерный резонанс протонов, лития и дейтерия наблюдается в растворах с незначительной примесью парамагнитных веществ, которые уменьшают продольное время релаксации до 10^{-4} сек. Малое время релаксации повышает максимальную чувствительность ядерных магнитометров.

Рассмотрим интенсивность сигналов поглощения в ядерных магнитометрах, в датчиках которых применяются протоны, литий и дейтерий. Чувствительность магнитометра определяется физическими константами ядер I, γ , свойствами образца (продольным и поперечным временем релаксации T_1, T_2), коэффициентом заполнения α датчика веществом, а также параметрами аппаратуры. К параметрам аппаратуры относятся частота электромагнитных колебаний ν или напряженность постоянного магнитного поля H , объем датчика V , добротность контура Q , шум-фактор схемы, полоса пропускания магнитометра, а также неоднородность магнитного поля в месте расположения датчика. Если создать условия, при которых сохраняются постоянными все указанные величины, и менять только вещество, то относительная интенсивность сигнала поглощения я. м. р. будет зависеть только от числа ядер N , находящихся в датчике, спина I и гидромагнитного отношения $\gamma_{\text{я}}$

$$U = N(I + 1)\gamma_{\text{я}}^2. \quad (7)$$

Для количественной оценки относительной интенсивности в таблице приведены физические константы ядер и электрона.

	Символы	Спин	$\frac{\gamma}{2\pi}$ сек $^{-1}$ э $^{-1}$
Протоны	H	1/2	4257,65 $\pm$ 0,10
Литий	Li	3/2	1654,61 $\pm$ 0,10
Дейтерий	D	1	653,61 $\pm$ 0,10
Свободный электрон . . .	e	1/2	2800 $\cdot 10^3$

Число активных ядер в 1 см³ воды, согласно закону Авогадро, равно $2N_{\text{H}_2\text{O}} = 6,8 \cdot 10^{22}$. Если принять число ядер протонов в 1 см³ воды за единицу, то число ядер лития в 50%-ном растворе LiCl будет 0,17, а число ядер дейтерия в 1 см³ тяжелой воды — 0,9. Сравнивая интенсивность сигналов поглощения лития и дейтерия по отношению к сигналу

поглощения в протонах получим для лития $\frac{U_{Li}}{U_H} = 0,08$, для дейтерия $\frac{U_D}{U_H} = 0,02$. При малых отношениях сигнала к помехе понижается точность определения сигнала поглощения и затрудняется поиск сигнала. Значит, наиболее подходящим веществом для датчика я. м. р. являются протоны воды. В качестве вещества для датчика я. м. р. применяется водный раствор $FeCl_3$, у которого ширина линии поглощения протонов составляет величину порядка миллиэрстеда. Для выбранных веществ дифинилпикрилгидрозила и воды отношение частот э. п. р. и я. м. р. в эквипотенциальном магнитном поле определяется коэффициентом трансформации частоты и составляет $\frac{\gamma_D}{\gamma_H} = 658,66$.

Для дейтерия, у которого гиромангнитное отношение γ_D наименьшее по сравнению с гиромангнитным отношением для лития и протонов, коэффициент трансформации частоты равен $\frac{\gamma_D}{\gamma_H} = 4330$. Датчик с дейтерием целесообразно применять при измерении миллиметровых волн. Например, в трехмиллиметровом диапазоне волн, которому соответствует частота 100 гГц сигнал я. м. р. наблюдается на частоте 23 мГц. Однако применение дейтерия ограничивается тем, что интенсивность сигнала поглощения в дейтерии примерно в 50 раз меньше сигналов поглощения в протонах при прочих равных условиях. Дейтерий можно использовать в качестве вещества в датчиках я. м. р., если неоднородность постоянного магнитного поля в месте расположения датчика будет лучше 0,1 э/мм.

Методика измерения частоты методом э. п. р. и я. м. р.

Экспериментальная установка для измерения СВЧ состоит из трех основных частей: магнита, волноводного тракта для наблюдения э. п. р. и ядерного магнитометра для наблюдения я. м. р. В качестве датчика э. п. р. использовалась прямоугольная секция волновода, внутри которого помещался дифинилпикрилгидрозил между двумя фторопластовыми заглушками. Датчик ориентировался так, чтобы магнитная составляющая электромагнитного поля в прямоугольном волноводе была перпендикулярна к постоянному магнитному полю, созданному электромагнитом. Я. м. р. наблюдался с помощью специально разработанных высокочувствительных ядерно-магнитных протонных магнитометров, в которых использовались генераторы слабых колебаний [5]. Сигналы поглощения я. м. р. и э. п. р. наблюдались на экране двухлучевого или однолучевого осциллографа с электронным коммутатором.

Измерение частоты производилось следующим образом: датчики э. п. р. и я. м. р. помещались в рабочую камеру электромагнита, которая обеспечивала высокую однородность магнитного поля. Исследуемая частота подавалась в волноводный тракт. Последний с помощью измерительной линии предварительно настраивался на минимальный коэффициент стоячей волны. Затем плавно менялась величина постоянного магнитного поля при выполнении условия $H = 3,566 \cdot 10^{-7} \nu_H$ (H в эрстедах, ν в герцах), появлялся сигнал поглощения э. п. р. Ядерным магнитометром измерялось постоянное магнитное поле.

Я. м. р. наблюдался при выполнении условия $H = 2,348 \cdot 10^{-4} \nu_H$. Затем волномером высокой точности измерялась радиочастота ν_H . Сверхвысокая частота определялась из равенства $\nu_H = 658,66 \nu_D$. Электронный парамагнитный резонанс при длине измеряемой волны $\lambda = 8$ мм, которой

соответствует частота $\nu_0 = 37,5$ гц, появляется в магнитном поле $H = 12380$ э. При этом ядерный магнитный резонанс наблюдался на частоте $\nu_{\text{я}} = 52,5$ мгц.

Из анализа погрешностей измерения частоты электромагнитных колебаний методом э. п. р. и я. м. р. следует, что точность измерений частоты определяется погрешностями, с которыми измерены гиромагнитные отношения для электронов в гидрозиле $\delta_{\text{тэ}} = 10^{-4}$ и для протонов в воде $\delta_{\text{тп}} = 2,10^{-5}$.

Рассмотренный метод э. п. р. и я. м. р. для измерения частоты электромагнитных колебаний является наиболее перспективным в диапазоне миллиметровых волн, особенно при исследовании и разработках новых источников генерирования.

ЛИТЕРАТУРА

1. R. C. Mackevt and W. D. Hershberger. JRE Transactions an micro-wave theory and technignes, 1957, p. 64.
 2. Д. Инграм. Спектроскопия на высоких и сверхвысоких частотах. Изд-во иностр. лит., 1959.
 3. А. Леше. Ядерная индукция. Изд-во иностр. лит., 1963.
 4. Ю. В. Яблоков. Сб. «Парамагнитный резонанс». Изд-во Казахского ун-та, 1960.
 5. А. Г. Гордиенко, И. О. Антоненко, Г. А. Акопьян. «Автоматика и приборостроение», 1962, № 3.
-