

Вестник МОСКОВСКОГО УНИВЕРСИТЕТА

№ 4 — 1966

УДК 539.28 : 539.125.4

Н. М. ИЕВСКАЯ, Р. М. УМАРХОДЖАЕВ, П. А. КОРОВАЙКОВ,
А. Л. КОТКИН, Б. Д. МАЛЫШЕВ, А. И. МИШУСТИН

ИЗУЧЕНИЕ ДИНАМИЧЕСКОЙ ПОЛЯРИЗАЦИИ В ЖИДКОСТИ

Динамическая поляризация протонов изучалась в магнитном поле Земли в водных растворах соли Фреми при концентрациях 0,001—0,05 М. Для этих же образцов измерены времена релаксации. Получено максимальное увеличение поляризации в 400 раз при концентрации радикалов 0,01 М.

В магнитном поле с напряженностью ~ 400 гс динамическая поляризация протонов изучалась в растворах ДФПГ в бензоле при концентрациях 0,006—0,07 М. Для исследованных образцов измерены времена релаксации. Получено максимальное увеличение поляризации в 45 раз. На основе анализа данных вычислен фактор релаксации и оценено время корреляции.

Известно [1, 2, 3, 4], что в ряде веществ, находящихся как в твердом, так и в жидком состоянии, при насыщении резонанса электронов в результате электронно-ядерных взаимодействий происходит увеличение поляризации ядерных спинов. В настоящее время в зависимости от типа электронно-ядерных взаимодействий и фазового состояния вещества, различаются динамическая поляризация (ДП), наблюдаемая в основном в жидкостях, и солид-эффект, наблюдаемый в твердых телах.

Исследование ДП позволяет получить сведения о характере электронно-ядерных взаимодействий (диполь—дипольное, скалярное) и оценить время корреляции. Динамическая поляризация позволяет сильно увеличить чувствительность ЯМР спектрометра.

В настоящей работе мы исследовали ДП, обусловленную свободными радикалами, в невысоких магнитных полях.

§ 1. Изучение ДП в водных растворах дисульфонатпероксиламина калия

Изучение ДП в водных растворах дисульфонатпероксиламина калия (соли Фреми $\text{NO}(\text{SO}_3)_2\text{K}_2$) производилось в Земном магнитном поле ($\sim 0,5$ гс).

Для этой цели была создана установка для наблюдения стационарных сигналов ЯМР с мостиковой схемой [5, 6].

В качестве задающего генератора использован звуковой генератор типа ЗГ-2А. Частота ЯМР протонов в поле Земли равна 2,18 кГц. Образец с исследуемым веществом помещается в настроенный контур. Для

компенсации напряжения от генератора на входе усилителя и для выбора нужной фазы опорного напряжения при наблюдении сигналов поглощения ν или дисперсии u используется мостиковая схема. Сигналы ЯМР после усиления и детектирования наблюдались на осциллографе. Для прохождения через резонанс поле модулируется с помощью специальных модуляционных катушек, питаемых от генератора пилообразного тока. Амплитуда модуляции $\sim 10^{-3}$ гс, частота $\sim 0,02-5$ гц. Этими же катушками можно создать дополнительное постоянное магнитное поле.

Известно [3, 7], что соль Фреми имеет сверхтонкое расщепление в нулевом поле, поэтому частоты интересующих нас электронных пере-

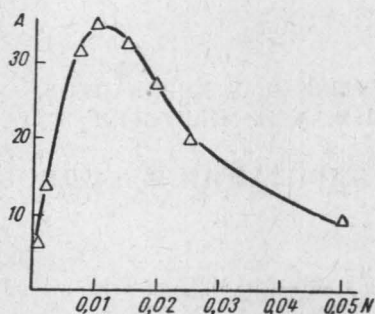


Рис. 1. Зависимость A от молярной концентрации

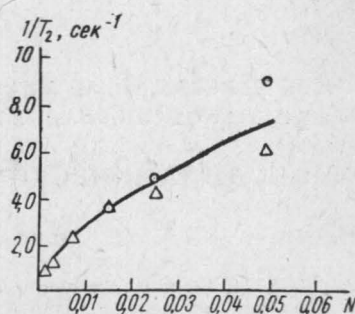


Рис. 2. о — измерение по ширине линии, Δ — измерение методом свободной прецессии

ходов в поле H_0 равны $54,7 \pm 1,87 H_0$ мгц. В Земном магнитном поле эти частоты соответственно равны 55,6 и 53,8 мгц; насыщение электронных переходов на большей частоте приводит к отрицательной поляризации ядер, на меньшей — к положительной.

Для насыщения электронных переходов создан усилитель мощности, допускающий перестройку от 53 до 62 мгц и выдающий в нагрузку мощность 10 вт. Задающим генератором являлся ГСС-7.

Объем исследуемого образца ~ 100 см³ (диаметр 4,5 см, длина 9 см). Сигналы ЯМР, наблюдаемые на описанной установке, имели величину сигнал/шум $\sim 20-50$.

Исследована зависимость A — амплитуда ЯМР-сигнала поглощения ν от водных растворов при концентрации N свободных радикалов от 0,001 до 0,05 М. Растворы радикалов стабилизировались бикарбонатом натрия (0,01 М) и не распались заметно в течение одного года. На рис. 1 приведена зависимость A от N при отрицательной динамической поляризации. Величина сигнала поглощения изменяется при изменении концентрации радикалов, проходя через максимум при $N=0,01$ М. При этом значении получено максимальное абсолютное увеличение поляризации в 400 раз.

Для этих же образцов измерялось время поперечной релаксации T_2 в зависимости от концентрации свободных радикалов. Измерение T_2 производилось для больших T_2 по методу свободной прецессии [2, 7], для малых T_2 по методу свободной прецессии и по ширине стационарных сигналов ЯМР. Результаты, приведенные на рис. 2, показывают, что при малых концентрациях $\frac{1}{T_2}$ линейно растет с ростом N , а при концентрациях выше 0,01 М линейная зависимость нарушается.

Поскольку для жидкостей $T_2 \approx T_1$, то из измерений T_2 можно вычислить коэффициент утечки f , характеризующий относительную долю электронно-ядерной релаксации в полной ядерной релаксации [2—4]

$$f = 1 - \frac{T_1}{T_{1n}} = \frac{T_1}{T_{1e}}, \quad (1)$$

$$\frac{1}{T_1} = \frac{1}{T_{1n}} + \frac{1}{T_{1e}}, \quad (2)$$

где T_1 — полное время релаксации, T_{1e} — время релаксации, обусловленной взаимодействием с неспаренными электронами, T_{1n} — время релаксации, обусловленной другими механизмами взаимодействий.

Анализ зависимости амплитуды сигнала поглощения A от концентрации с учетом измеренных времен релаксации показывает, что при концентрациях от 0 до 0,01 М (соответствующих максимальному значению сигнала поглощения ν) поляризация растет пропорционально коэффициенту утечки f . При дальнейшем увеличении концентрации величина поляризации падает, что можно объяснить расширением и перекрытием областей отрицательной и положительной поляризации.

§ 2. Изучение ДП в растворах дифенилпикрилгидразила в бензоле

В постоянном магнитном поле с напряженностью около 400 гс динамическая поляризация исследовалась в растворах дифенилпикрилгидразила ($(C_6H_5)_2-N-\dot{N}-C_6H_2(NO_3)_2$) (ДФПГ) и бензола (растворы не обезгаживались). Исследование проводилось на установке для наблюдения стационарных сигналов ЯМР. Резонансные частоты протонов и электронов соответственно равны 1,73 и 1140 мГц ($\lambda \sim 25$ см). Сигналы ЯМР наблюдались с помощью автодина Гопкинса [5, 6]. Для прохождения через резонанс применялась модуляция с амплитудой ~ 3 гс и частотой 50 гц.

Насыщение электронных переходов производилось с помощью генератора типа LMS 541. Для создания насыщающего поля изготовлен специальный коаксиальный резонатор с внутренней спиралью [8]. Внутри резонатора расположена добавочная катушка для приема ЯМР сигналов.

Объем исследуемых образцов $\sim 0,1$ см³ ($\Phi = 4,9$ мм, $h = 5$ мм), коэффициент заполнения $\sim 0,6$. Наблюдаемые сигналы имели величину сигнал/шум $\sim 20-30$.

Как следует из теории Блоха [2, 3, 4, 9], выражение для намагниченности M при динамической поляризации имеет вид

$$M = M_0 \left(1 + f \rho z \frac{\gamma_e}{\gamma_p} \right), \quad (3)$$

где M_0 — статистическая намагниченность, γ_e , γ_p — соответственно гироманнитные отношения электрона и ядра

$$f = \frac{T_1}{T_{1e}} = \frac{\omega_0 + \omega_2 + 2\omega_1}{\omega_0 + \omega_2 + 2\omega_1 + 2\omega_{1n}}$$

коэффициент утечки, $\rho = \frac{\omega_0 - \omega_2}{\omega_0 + \omega_2 + 2\omega_1}$ — фактор релаксации;

ω_0 , ω_2 , ω_1 — вероятности релаксационных переходов, связанных с электронно-ядерным взаимодействием ($f\text{lip}-f\text{lop}$ -переходов, $f\text{lip}-f\text{lip}$ -переходов и чисто ядерных переходов), ω_{1n} — вероятность релаксацион-

ных ядерных переходов, обусловленных другими механизмами релаксации:

$$z = \frac{T_{1s} T_{2s} \gamma_e^2 H_1^2}{1 + (\Delta\omega_e T_{2s})^2 - \gamma_e^2 H_1^2 T_{1s} T_{2s}}$$

где T_{1s} , T_{2s} — времена релаксации электронных спинов, H_1 — амплитуда в. ч. поля, насыщающего сигнал ЭПР.

Исследована зависимость амплитуды сигнала поглощения B от N -концентрации ДФПГ в диапазоне 0,006—0,07 М (рис. 3). Как видно из рис. 3, сигналы ЯМР растут с ростом N . Максимально полученное увеличение отрицательной поляризации составляет около 45. Поскольку не было видно неполяризованных сигналов, величина поляризации только оценивалась — поэтому нельзя делать вывода о характере зависимости степени поляризации от N . Максимально возможное значение амплитуды сигнала поглощения для данного образца $B_{\text{экстрап}} \approx \frac{M_{\text{max}}}{M_0}$ получалось путем экстраполяции зависимости $\frac{1}{B}$ от $\frac{1}{P}$ к бесконечному значению P ($P \sim H_1^2$ — мощность насыщающего в. ч. поля).

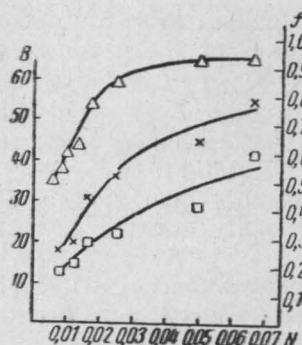


Рис. 3. X — (B) экстраполированное, Δ — (f) — коэффициент утечки, \square — (B) экспериментальное

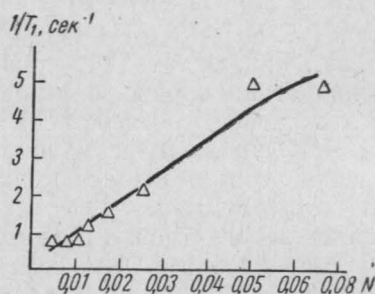


Рис. 4. Зависимость $\frac{1}{T_1}$ от молярной концентрации

Для всех исследованных образцов время поперечной ядерной релаксации T_2 определялось неоднородностью постоянного магнитного поля и было равно $\sim 0,01$ сек.

Для исследованных образцов измерялось время продольной релаксации T_1 . Измерение T_1 производилось на частоте 16,4 мгц по методу точки инверсии. Зависимость $\frac{1}{T_1}$ от N дана на рис. 4. Из рис. 4 видно, что для средних концентраций, при которых основной вклад в релаксацию вносит взаимодействие с неспаренными электронами, зависимость $\frac{1}{T_1}$ от N — линейная, при малых концентрациях сказываются релаксационные механизмы чистого растворителя, отклонение от линейной зависимости при концентрациях $\sim 0,07$ М может быть обусловлено возрастанием обменного взаимодействия электронных спинов.

Измерения T_1 от N совпадают с данными работы [10], полученными

ми при частоте 20 мгц. Из этой же работы следует, что при рабочей частоте 1,73 мгц время релаксации уменьшается не более чем в 2 раза.

Из измеренных значений T_1 вычислен коэффициент утечки f , его зависимость от N показана на рис. 3.

Анализ сигнала $V_{\text{экстрем}}$ с учетом времен релаксации, т. е. с учетом коэффициента утечки, позволяет по формуле (3) оценить фактор релаксации ρ примерно равным 0,075. Из вида частотной зависимости ρ от ω [4] можно оценить время корреляции τ_c .

Если считать, что существует только диполь-дипольное взаимодействие, то оценка дает $\tau_c \sim 7 \cdot 10^{-10}$ сек. Полученная величина больше времени корреляции $\tau_c \sim 10^{-11}$ сек, определенного в [9]. Несовпадение полученного значения величины τ_c с определенным в [9], возможно, объясняется тем, что в исследуемых растворах помимо диполь-дипольного взаимодействия также существует и скалярное. Однако для определения соотношения между диполь-дипольным и скалярным взаимодействиями и точного вычисления времени корреляции необходимо знать экспериментальную зависимость фактора релаксации от частоты.

ЛИТЕРАТУРА

1. Overhauser A. Phys. Rev., **91**, 476, 1953.
2. Абрагим. Ядерный магнетизм. М., ИЛ, 1963.
3. Андерсон В. Сб. ЯМР и ЭПР спектроскопия. М., «Мир», 1964.
4. Кессених А. В. Проблемы физической химии, вып. 3, 1963.
5. Эндрю Э. Ядерный магнитный резонанс. М., ИЛ, 1957.
6. Леше А. Ядерная индукция. М., ИЛ, 1963.
7. Рыжков В. М., Степанов А. П. Сб. «Геофизическое приборостроение», вып. 12, 1960.
8. Masarie W. W., Schildkuecht R. O. PIRE, **47**, 2099, 1959.
9. Bloch F. Phys. Rev., **102**, 104, 1956.
10. Gutowsky H. S., Tai J. Ch. J. Chem. Phys., **39**, 208, 1963.

Поступила в редакцию
9. 4 1965 г.

Кафедра
общей физики для химиков