# Вестник московского университета

№ 6-1974

# КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 539.211

ECON

#### В. И. КВЛИВИДЗЕ, В. Ф. КИСЕЛЕВ, Л. А. УШАКОВА

### ЯМР ПОДВИЖНОЙ ФАЗЫ ВОДЫ НА ПОВЕРХНОСТИ ЛЬДА

В ряде работ [1, 2, 3] при исследовании спектров ЯМР льда при температурах ниже точки плавления был обнаружен узкий компонент, указывающий на существование во льду подвижной фазы. По данным этих работ, процентное содержание такой фазы при температуре —2,5°С варьировалось от 0,4—1,3 до 7%. Последняя цифра получена для высокодисперсного льда. Для объяснения природы узкого сигнала было выдвинуто несколько возможных гипотез. Присутствие во льду либо примесей, либо не связанных водородными связями молекул воды [1, 4]; диффузия дефектов [5]; понижение точки замерзания, обусловленное избытком свободной поверхностной энергии на углах ледяных зерен [1, 4]; существование квазижидкой пленки на поверхности льда [1, 3, 4]. Отсутствие единой точки зрения в значительной мере связано с экспериментальными трудностями. Исследование ЯМР дисперсного льда (образцы 1), как отмечается в [3], усложняется наличием интенсивно протекающего вблизи температуры плавления процесса спекания ледяных частиц, который приводит к резкому уменьшению со временем поверхности и, следовательно, интенсивности узкого сигнала.

С целью более однозначного объяснения природы узкого компонента в настоящей работе был исследован ЯМР аэрированного льда (образцы 2). Дистиллированная вода насыщалась воздухом и образцы льда, полученные при ее замораживании, содержали большое количество воздушных пузырьков, что обеспечивало достаточно большую удельную поверхность раздела лед — воздух. Средний диаметр пузырьков был равен 4 мк, что соответствовало поверхности раздела лед — воздух ~1  $M^2/c$ .

4 мк, что соответствовало поверхности раздела лед — воздух тът и м.р. В спектрах ЯМР льда, полученного методом одностороннего промораживания дистиллированной аэрированной воды, во всех случаях наблюдался узкий компонент. Размораживание и последующее замораживание аэрированной воды (образцы 3) мало меняет относительную интенсивность узкого компонента. Однако если образец расплавить и воду прокипятить для удаления воздуха, а затем вновь заморозить, то это приводит к почти полному исчезновению узкого компонента. Если прокипяченную воду вновь аэрировать и заморозить, то восстанавливается первоначальная картина: вновь появляется узкий сигнал. Результаты эксперимента приведены на рис. 1, где показана температурная зависимость интенсивности узкого сигнала для образцов 2 и 3 (кривые с соответствующими номерами). Там же приведены данные, полученные Клиффордом для поликристаллического льда (кривая 4) [1], и наши результаты по дисперсному льду (кривая 1) [3]. Из графика видно, что интенсивность узкого компонента увеличилась при нагревании образца. Причем от —11 до —5°С кривые изменялись более плавно, а после —5°С и выше происходило более резкое увеличение интенсивности узкого сигнала. Из рис. 1 можно проследить корреляцию между величиной поверхности льда и процентным содержанием подвижной фазы. Так, при температуре 271°С величина процентного содержания N<sub>y</sub> убывает соответственно уменьшению удельной поверхности образцов, являясь максимальной для образцов дисперсного льда и минимальной для образцов аэрированного льда.

Отсутствие узкого компонента в спектре ЯМР льда из прокипяченной воды указывает на несостоятельность объяснения подвижной фазы примесями, относительное содержание которых может только увеличиваться при кипячении. С другой стороны, этот же опыт ставит под сомнение связь узкого компонента с диффузией дефектов в решетке льда. При этом необходимо отметить, что как концентрация точечных де-

200===

фектов ( $10^{15}$  на см<sup>-3</sup>), так и концентрация вакансий и междоузлий ( $10^{12}$  на см<sup>-3</sup>) вблизи точки плавления [6] по крайней мере в  $10^5$  раз меньше наблюдаемой интенсивности узкого компонента.

Термодинамическое рассмотрение возможности образования пленок жидкости в местах соединения трех или более зерен [4] показывает, что для получения наблюдаемой интенсивности подвижной фазы требуется неразумно малый размер зерен льда. В обычном поликристаллическом льду размер кристаллитов имеет порядок 10 мк и, следовательно, величина удельной поверхности зерен не превышает 0,1 м<sup>2</sup>/г, т. е. мала, чтобы объяснить наблюдаемую интенсивность узкого сигнала. На этом основании Белл









и др. [4], считая, что поверхность раздела лед — воздух определяется только размерами кристаллитов, отвергает объяснение природы узкого компонента наличием подвижного слоя на поверхности льда. Однако поверхность раздела лед — газ может быть существенно больше за счет образования во льду пузырьков воздуха, концентрация которого в необезгаженной дистиллированной воде при 0°С и атмосферном давлении не менее 10 см<sup>3</sup>/литр. Такое количество воздуха создает достаточно большую поверхность раздела лед — воздух, что, вероятно, и объясняет появление узкого компонента в образцах поликристаллического льда, наблюдаемого в [1, 2]. Из рис. 1 видно, что величина  $N_y$  для образцов аэрированного льда близка к величине  $N_y$  для поликристаллического льда.

Временная зависимость интенсивности узкого сигнала, полученная для образцов льда, выдержанных около 6-ти месяцев при температуре —5°С, показывает неизменность процентного содержания подвижной фазы, фиксируемой методом ЯМР. Из этих экспериментов следует, что динамическое равновесие на поверхности раздела между газовой фазой и льдом устанавливается достаточно быстро, и подвижная фаза не связана с процессом достройки кристаллической решетки льда.

На рис. 2 представлена зависимость ширины широкого компонента сигнала  $\Delta H_{\rm m}$ , связанного с протонами в объеме льда, от температуры. Из рис. 2 видно, что увеличение удельной поверхности приводит к изменению подвижности молекул воды в объеме льда. Так, для дисперсного льда ширина линии  $\Delta H_{\rm m}$  (кривая 1) значительно меньше, чем для аэрированного льда (кривые 2 и 3).

Временная зависимость ширины широкого компонента сигнала при T=270°C показывает, что ширина широкого компонента с течением времени уменьшается, приближаясь к равновесному значению по предварительным данным через 1,5 месяца. Точки на графиках получены с относительной ошибкой 5% для ширины линии поглощения и 30% для процентного содержания.

Таким образом, дополнительные эксперименты подтвердили высказанную нами ранее точку зрения [2] о том, что узкий компонент сигнала ЯМР льда обусловлен подвижными молекулами воды на поверхности льда, а подвижность молекул воды в решетке льда зависит от величины удельной поверхности. Однако, как это следует из сравнения ширины линий широкого и узкого компонентов, подвижность молекул в объеме кристалла намного ниже, чем в его приповерхностном слое.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Clifford J. J. Chem. Commun., 880, 1967.

- 2. Асіtt J. W., Lilley T. H. J. Chem. Commun, 323, 1967. 3. Квливидзе В. И., Киселев В. Ф., Ушакова Л. А. ДАН СССР, 191, 1970. 4. Bell J. D., Myatt R. W., Richards R. E. Nature (Physical Science), 230. 91, 1971.
- 5. Габуда С. П. Докторская диссертация. Красноярск, 1969.
- 6. Fletcher N. H. The Chemical Physics of Ice. Cambridge at the University Press. 1970

Поступила в редакцию 14 12 1972 г.

Кафедра общей физики лля химфака

УДК 621.378

#### Б. С. ВВЕДЕНСКИЙ, А. С. ЛОГИНОВ, В. Д. НИКОЛАЕВ, К. Я. СЕНАТОРОВ

## ГЕНЕРАЦИЯ ВТОРОЙ ГАРМОНИКИ ИНЖЕКЦИОННОГО ПКГ

О генерации второй гармоники излучения инжекционного полупроводникового квантового генератора (ПКГ) в кристалле КДР сообщалось в [1]. В [2] проведено довольно подробное исследование генерации второй гармоники инжекционного ПКГ из GaAs в нелинейном кристалле а-HIO3. Для повышения эффективности преобразования авторы [2] помещали квантовый генератор и нелинейный кристалл в специально сконструированный для этого эксперимента резонатор. Эффективность преобразования составляла при этом примерно  $10^{-6}-10^{-5}$ .

В данной работе кратко описаны результаты исследований второй гармоники из-лучения инжекционных ПКГ, генерируемой в кристаллах α-HIO<sub>3</sub>. В опытах использованы ПКГ с гетеропереходами.

Блок-схема установки приведена на рис. 1. Инжекционный ПКГ (1) работал в импульсном режиме (длительность импульса 100÷200 нсек, частота повторения 500— 1000 гц) при комнатной температуре на длине волны 8600—9000 А. Толщина активной области диодов была ~2 мк, ширина диодов — от 250 до 400 мк. Пороговые токи при 300°К были в пределах 10-40 а.

Изображение р-п-перехода фокусировалось микроскопическим объективом (2) в центр нелинейного кристалла α-HIO<sub>3</sub> (3). Нелинейные кристаллы имели длину около 10 мм. За кристаллом мог быть помещен светофильтр (4), поглощавший излучение ПКГ на основной частоте. В качестве регистратора (5) использовали ФЭУ, фотокамеру или спектрограф. Эффективность преобразования для взаимодействия типа OO-E составляла примерно  $10^{-8}-10^{-7}$ . Для взаимодействия типа OE-E эта величина была несколько меньше.

В опытах было обнаружено, что излучение многих примерно одинаковых по мощности ПКГ дает после прохождения через нелинейный кристалл сильно различающиеся величины мощности второй гармоники.

Этот факт связан, как оказалось, с характером распределения энергии излучения ПКГ в ближнем поле. Диоды, имеющие несколько отдельных ярких каналов генерации, давали значительно более мощную гармонику, чем диоды со сравнительно однородным свечением *р*-*п*-перехода. Излучение диодов с ярко выраженной канальной структурой обеспечивает, естественно, большую локальную плотность энергин в не-линейном кристалле и соответственно более высокую эффективность преобразования. Фотографирование картины излучения в нелинейном кристалле позволяет наблюдать

пространственную структуру поля основной частоты и гармоники (рис. 2). Фотоаппарат (5) помещали за кристаллом, фильтр (1) при этом убирали, а объ-ектив фотоаппарата фокусировали в центр кристалла (3). Линейное увеличение объектива (2) было в данном случае около 7, поэтому высота изображения *p*—*n*-перехода в кристалле составляла примерно 2 *мм*. В структуре *p*—*n*-перехода видны отдельные каналы генерации, двойное изображение р-п-перехода образуется из-за двулучепреломления нелинейного кристалла. Вторая гармоника получается в виде наклонных полос, причем на фотографии хорошо заметно, что гармоника эффективно генерируется лишь в тех областях, в которых сфокусированы изображения отдельных каналов генерации диода (1).

Эксперимент показывает, что мощность второй гармоники сильно зависит от условий фокусировки излучения ПКГ в нелинейном кристалле. В частности, зависимость