

УДК 539.143.43

КИСЛОРОДНЫЕ ЭФФЕКТЫ В ЭКСПЕРИМЕНТАХ ПО ЯМР

С. Д. Варламов, Ю. С. Константинов, А. М. Смирнов

(кафедра радиофизики СВЧ)

Присутствие в образце растворенного кислорода (O_2) приводит, как известно, к укорочению времен релаксации ядер [1]

$$\Delta \frac{1}{T_1}(O_2) = 4\pi^2 \gamma^2 \eta N(O_2) \bar{\mu}^2(O_2) / kT \quad (1)$$

и изменению объемной магнитной восприимчивости

$$\Delta \chi(O_2) = \bar{\mu}^2(O_2) N(O_2) / 3kT. \quad (2)$$

Здесь $\bar{\mu}^2(O_2)$ — квадрат эффективного магнитного момента молекулы O_2 в основном состоянии ${}^3\Sigma_g^-$, $N(O_2)$ — концентрация молекул O_2 , γ — гиромагнитное отношение для ядер, η — вязкость образца.

При облучении образца светом концентрация O_2 может изменяться, так как кислород вступает в реакцию при столкновениях с возбужденными молекулами или свободными радикалами, образующимися в процессе облучения [2]. В таких случаях наблюдаются изменения времен релаксации, магнитной восприимчивости. При облучении малой части объема образца можно наблюдать сигналы ЯМР от освещаемого и неосвещаемого объемов, сдвинутые друг относительно друга по частоте вследствие изменения магнитной восприимчивости в освещаемом объеме. Измерение с большой точностью частотного сдвига [3] дает уникальную возможность определить с большой точностью изменение концентрации O_2 в образце или тепловой нагрев, который тоже приводит к изменению магнитной восприимчивости вследствие объемного расширения нагретого участка:

$$\Delta \chi(T) = \chi \left(\frac{dV}{dT} \cdot \frac{1}{V} \right) \Delta T, \quad (3)$$

где ΔT — нагрев освещаемого участка $dV/dT \cdot 1/V$ — коэффициент объемного расширения растворителя при нагревании.

На рис. 1 приведены записи сигналов ЯМР протонов парабензохинона без освещения образца и при освещении малого объема протяженностью 0,3 мм вдоль оси цилиндрической ампулы с внешним диаметром 5 мм светом лампы ДРШ-500. Стрелками обозначены моменты включения света. Образец представлял собой раствор парабензохинона ($\sim 10^{-2}$ моль/л) и изопропанола ($\sim 10^{-1}$ моль/л) в четыреххлористом углероде. При облучении возникает неравновесная отрицательная поляризация протонов парабензохинона. В случае 1,а в образце присутствовал растворенный кислород воздуха. В случае 1,б кислород был удален продувкой через образец газа N_2 . Измерение сдвига частоты резонанса в случае 1,б, обусловленного только нагревом, дает возможность разделить сдвиг в случае 1,а на часть, обусловленную нагревом, и часть, обусловленную изменением концентрации O_2 . Нагрев зависит от времени облучения t и, так как конвекции при облучении не происходит, пропорционален $\sqrt{t}$ при $0,1 \text{ с} \ll t \ll 1 \text{ мин}$. Посто-

янная времени установления температуры образца при теплообмене с окружающим воздухом равна 1,5–2 мин для применявшихся ампул и скоростей вращения. В случае 1, а сдвиг частоты за счет нагрева равен 0,62 Гц, за счет изменения концентрации O_2 —0,62 Гц. Оценим изменение концентрации O_2 (ΔN) и нагрев (ΔT), принимая во внимание, что при изменении магнитной восприимчивости в освещаемом объеме на $\Delta\chi$ напряженности магнитного поля на оси ампулы в освещаемом

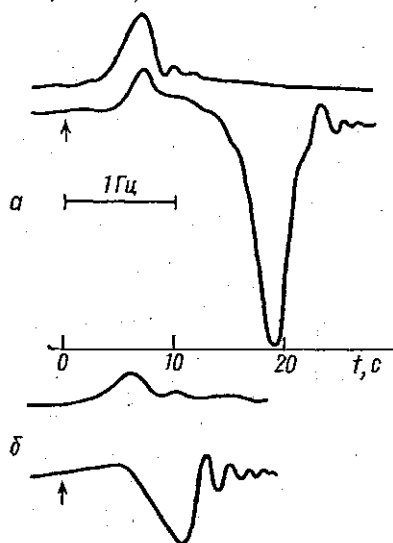


Рис. 1

объеме и вне его отличаются с учетом размагничивающих факторов [4] на величину $(10 \cdot \pi/3) \Delta\chi H_0$, а частоты резонанса на величину

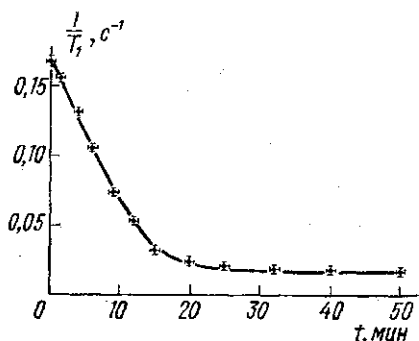


Рис. 2

объеме и вне его отличаются с учетом размагничивающих факторов [4] на величину $(10 \cdot \pi/3) \Delta\chi H_0$, а частоты резонанса на величину

$$\Delta f \approx (5/3) \Delta\chi \gamma H_0, \quad (4)$$

где H_0 — постоянное поляризующее магнитное поле. Используя формулы (2)–(4) и измеренные величины сдвигов, получаем $\Delta N \approx 1,8 \times 10^{17} \text{ см}^{-3}$, $\Delta T \approx 10,8^\circ$ за 11 с облучения. Измерив независимым образом время релаксации T_1 протонов парабензохинона до освещения образца ($T_1 \approx 1 \text{ с}$) и приняв во внимание, что собственное время релаксации (в отсутствие O_2) $T_1 \approx 10 \text{ с}$, оценим на основании формулы (1) концентрацию O_2 в образце до освещения: $N \approx 2,1 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$. Величины ΔN и N близки друг к другу, на основании этого можно заключить, что при освещении взятого раствора присутствующий кислород почти полностью связывается. Механизм поляризации ядер при фотолизе таких растворов изучен в работе [5]. Зная нагрев образца за определенное время освещения, можно оценить выделяющуюся в освещаемом объеме тепловую мощность $W \approx 2,8 \cdot 10^{-2} \text{ Вт}$.

Скорость связывания кислорода зависит от скорости образования I реакционноспособных частиц (молекул в возбужденном состоянии или свободных радикалов), времени их жизни τ и концентрации самого кислорода N . Константы скорости реакции с кислородом K близки к скорости столкновений [2, 3] и имеют порядок $K \approx 6 \cdot 10^9 \text{ л/моль} \cdot \text{с}$. Изменение со временем концентрации O_2 описывается обычным для фотохимии уравнением:

$$\frac{dN}{dt} = KNI \left(\frac{1}{\tau} + KN \right). \quad (5)$$

Концентрацию O_2 можно рассчитать с помощью формулы (1), измерив время продольной релаксации T_1 .

На рис. 2 приведена зависимость $1/T_1$ протонов хлороформа от

времени облучения образца, представлявшего собой хлороформ со следами этанола, светом лампы ДДС-400 ($\lambda > 200$ нм). Вместе с экспериментальными точками проведена сплошная линия — решение уравнения (5) при $K = 6 \cdot 10^9$ л/моль·с, определенной из эксперимента, начальной концентрации $O_2 N = 3,5 \cdot 10^{16}$ см⁻³, подобранных для наилучшего соответствия эксперименту величинах $I = 5,2 \cdot 10^{13}$ с⁻¹·см⁻³, $\tau = 1,1 \cdot 10^{-5}$ с. Подобранное значение τ соответствует временам жизни триплетных возбужденных состояний молекул в растворах при комнатной температуре.

Эксперименты проводились на модернизированном спектрометре ЯМР Н-60 «НІТАСНІ». Кислородные эффекты, естественно, не ограничиваются рассмотренными в данной работе (см., например, [6]).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- [1] Bloembergen N., Purcell E. M., Pound R. V. Relaxation effects in nuclear magnetic resonance absorption.—Phys. Rev., 1948, 73, p. 679—712. [2] Groth H. J., Luckey G. W., Noyes W. A. The mechanism of acetone vapour fluorescence.—J. Chem. Phys., 1953, 21, p. 115—118. [3] Константинов Ю. С., Смирнов А. М. Регенеративная спектроскопия ЯМР высокого разрешения.—Приб. и техн. эксперимента, 1972, 5, с. 134—135. [4] Dickinson W. C. The time average magnetic field at the nucleus in nuclear magnetic experiments.—Phys. Rev., 1951, 81, p. 717—731. [5] Кузнец В. М. и др. Фотоиндуцированная химическая поляризация протонов парабензохинона в четыреххлористом углероде в присутствии спирта. — Изв. АН СССР, сер. химич., 1978, 1, с. 62—66. [6] Widzynski T., Zumbulyadis N., Schmidt P. G., Gutovsky H. S., Govindjee. Proton relaxation and charge accumulation during oxygen evolution in photosynthesis.—Proc. Nat. Acad. Sci. USA, 1976, 73, N 4, p. 1196—1198.

Поступила в редакцию
10.07.80

ВЕСТН. МОСК. УН-ТА. СЕР. 3. ФИЗИКА. АСТРОНОМИЯ, 1981, Т. 22, № 3

УДК 533.922

НЕЛИНЕЙНОЕ КИНЕТИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ ВОЛНА-ПУЧОК В ЗАМЕДЛЯЮЩИХ СИСТЕМАХ

В. К. Гришин, Е. Н. Шапошникова

(кафедра ядерных взаимодействий и ускорителей)

1. Вопросам взаимодействия волна-пучок в различных электродинамических структурах уделяется большое внимание, что объясняется практической значимостью этой проблемы. Взаимодействие пучка с возбужденной электромагнитной волной приводит, как правило, к пучковой неустойчивости, конечным этапом развития которой может быть стабилизация обмена энергией между волной и пучком, т. е. образование равновесного состояния. Исследование этого равновесия, которое проводится и в настоящей работе, дает возможность получить важную информацию о состоянии системы. Однако, в отличие от работ [1, 2], ниже используются точные решения нелинейного самосогласованного кинетического уравнения и полная система законов сохранения, что позволяет устранить ряд неоднозначностей в понимании физики процесса.

2. В качестве модели замедляющей системы удобно использовать [2, 3] волновод с диэлектрическим заполнением ($\epsilon > 1$). В волновод радиуса R непрерывно инжектируется замагниченный в поперечной плоскости моноэнергетический пучок со скоростью $v_0 = \beta_0 c$, который, взаимодействуя с электромагнитным возмущением с длиной волны $\lambda_0 = 2\pi/k_0$, усиливает его на некотором расстоянии от затравочных зна-