Полученные результаты показали, что магнитосопротивление и эффект Холла гадолиния коррелируют с зависимостью намагниченности от поля. В слабых полях эти эффекты у гадолиния определяются в основном его магнитными свойствами. В сильных полях гадолиний ведет себя так же, как обычный неферромагнитный металл: сопротивление растет с полем, а ЭДС Холла определяется в основном членом, зависящим от нормального коэффициента Холла R_0.

По-видимому, эти выводы справедливы и для остальных ТРЗМ. Более конкретные выводы о связи гальваномагнитных эффектов в гадолинии с топологией поверхности Ферми можно будет сделать только при наличии более чистых образцов и более сильных магнитных полей.

Авторы выражают глубокую благодарность А. В. Черемушкиной за активное участие в обсуждении результатов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

[1] Лифшиц И. М., Азбель М. Я., Каганов М. И. ЖЭТФ, 1956, **31**, № 1 (7), с. 63. [2] Лифшиц И. М., Азбель М. Я., Каганов М. И. Электронная теория металлов. М.: Наука, 1971. [3] Вонсовский С. В. Магнетизм. М.: Наука, 1971. [4] Алексеевский Н. Е. и др. ЖЭТФ, 1960, **39**, № 5 (11), с. 1201. [5] Fawcett E., Reed W. A. Phys. Rev. Lett., 1962, **9**, N 8, p. 336. [6] Reed W. A., Fawcett E. Phys. Rev., 1964, **136**, N 2A, p. A422. [7] Ising A., Colleman R. V. Phys. Rev., 1965, **137**, N 5A, p. A1609. [8] Лазарева Л. В., Трубицын В. А., Галкина О. С. ФТТ, 1972, **14**, № 3, с. 769. [9] Галкина О. С., Лазарева Л. В., Трубицын В. А. ФТТ, 1972, **14**, № 9, с. 2568. [10] Тейлор К., Дарби М. Физика редкоземельных соединений. М.: Мир, 1974. [11] Joseph R. I., Slöman E. J. Appl. Phys., 1965, **136**, N 5, p. 1579. [12] Nigh H. E., Legvold S., Spedding F. S. Phys. Rev., 1963, **132**, N 3, p. 1092. [13] Kevane C. J., Legvold S., Spedding F. H. Phys. Rev., 1953, **91**, N 6, p. 1372. [14] Lee R. S., Legvold S. Phys. Rev., 1967, **162**, N 2, p. 431.

Поступила в редакцию
16.03.82

ВЕСТН. МОСК. УН-ТА. СЕР. 3. ФИЗИКА. АСТРОНОМИЯ, 1983, Т. 24, № 5

УДК 539.143.43

ПРИМЕНЕНИЕ ДВУХЧАСТОТНОЙ СПИНОВОЙ ГЕНЕРАЦИИ ДЛЯ ИЗМЕРЕНИЯ МОЩНОСТИ СВЕТА

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

(кафедра радиофизики СВЧ)

Изучение фотохимических реакций методом ЯМР во многих случаях требует знания числа квантов света, поглощаемого образцом в единицу времени непосредственно в датчике сигналов ЯМР. Ограниченность объема датчика спектрометра, а также специфика экспериментов по изучению ЯМР при облучении образцов светом (поглощение света в объеме жидкого образца) не дают возможности использовать многие известные методы измерения мощности света. Наиболее подходящим и широкоупотребимым из существующих является метод химической актинометрии [1], в котором в качестве рабочего вещества используется ферриоксалат калия. Однако и он имеет определенные недостатки: во-первых, для проведения измерения требуется сравнительно много времени (1÷2 ч); во-вторых, спектры поглощения образца и актинометрического раствора могут не совпадать, поэтому полученные с помощью химической актинометрии данные, вообще говоря, не позволяют точно определить количество квантов света, поглощаемого образцом. Желательно иметь метод, позволяющий быстро и достаточно точно опреде-

лить мощность света, поглощаемого образцом, и рассчитать количество квантов света, попадающих в образец в единицу времени.

При поглощении света определенная часть его энергии $k \leqslant 1$ переходит в тепло. Если измерить за время Δt нагрев ΔT образца с известной удельной теплоемкостью ρ и освещаемым объемом V, можно вычислить количество квантов света ξ с энергией одного кванта $h\nu$, поглощаемых в освещаемом объеме образца в единицу времени:

$$\xi = \frac{\Delta T \rho V}{k h \nu \cdot \Delta t}.$$

Само явление ЯМР можно использовать для измерения нагрева образца. Известно, что химические сдвиги зависят от температуры. Эта зависимость связана с некоторыми видами ассоциации молекул [2] и с заселением при нагреве высших колебательных уровней молекул [3]. Измеряя изменение химического сдвига при освещении образца, можно определить его нагрев. Если в образце присутствует вещество с сильной зависимостью химического сдвига от температуры, контроль за изменением температуры осуществить достаточно просто.

Повысить точность можно, применяя метод измерения разности химических сдвигов веществ при двухчастотной спиновой генерации на линиях ЯМР этих веществ [4]. Вследствие большой точности измерений, обеспечиваемой таким методом, отпадает необходимость применять вещества с сильной зависимостью химического сдвига от температуры. Для того чтобы проводить измерения методом двухчастотной спиновой генерации, растворитель для приготовления образца должен удовлетворять следующим требованиям: 1) вещества, составляющие растворитель, должны включать две группы ядер, имеющих разный химический сдвиг, причем сигналы ЯМР двух групп должны представлять собой хорошо разрешенные синглетные линии; 2) разность химических сдвигов двух групп ядер должна иметь зависимость от температуры; 3) вещества, составляющие растворитель, должны быть относительно инертными химически, и поглощение света в них в интересующем нас диапазоне должно быть мало.

Для демонстрации возможностей предлагаемого метода измерения мощности света нами использовалась в качестве растворителя смесь циклогексана (ЦГ), ацетонитрила (АЦН) и четыреххлористого углерода (CCl_4) в объемных отношениях 1 : 2 : 2 соответственно. Эта смесь удовлетворяет всем перечисленным требованиям, причем она почти не поглощает свет в диапазоне 260 нм$<\lambda<$1000 нм. Условия самовозбуждения спиновой генерации для обеих линий ЯМР протонов ЦГ и АЦН примерно одинаковы. Измерялась разность частот спиновой генерации Δf, которая зависит от температуры так же, как и разность химических сдвигов. Калибровку зависимости Δf от температуры удобнее всего проводить при наличии температурной головки в спектрометре ЯМР. Наш спектрометр не снабжен такой головкой, поэтому для калибровки мы поместили охлажденный до температуры +16°С образец в датчик спектрометра и по зависимости Δf от времени нагрева образца до температуры +34,1°С, которая поддерживается внутри термостата спектрометра, определили температурный коэффициент разности частот спиновой генерации

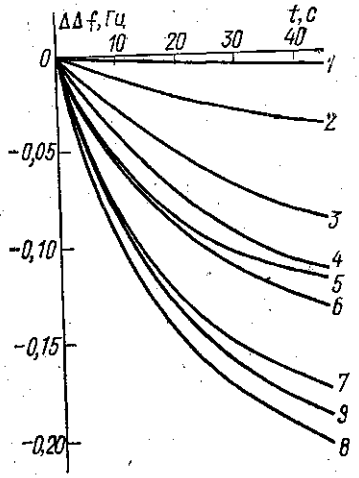
$$\frac{d}{dT}(\Delta f) = 0{,}033 \text{ Гц/град}.$$

Доля энергии поглощенного света, переходящая в тепло, k, определяется фотохимическими и фотофизическими процессами, следующими

за возбуждением молекулы. Закон сохранения энергии для этих процессов можно записать в виде

$$\mathcal{E}_1+h\nu_1=\mathcal{E}_2+h\nu_2+Q,$$

где $\mathcal{E}_1$ и $\mathcal{E}_2$ — энергии химических связей до и после фотохимического акта; $h\nu_1$ — энергия поглощенного кванта света; $h\nu_2$ — энергия кванта света, испущенного в результате люминесценции; Q — изменение тепловой энергии движения молекул. Условимся рассматривать только такие фотохимические реакции, при которых $\mathcal{E}_1 \leqslant \mathcal{E}_2$ и $h\nu_1 \geqslant h\nu_2$, тогда $k=Q/h\nu_1 \leqslant 1$. Для проведения измерений использовались растворы веществ, фотофизические и фотохимические свойства которых хорошо известны: брома (Br_2) и диацетила (ДА). В наших экспериментах образец находился в пирексовой цилиндрической ампуле с внутренним диаметром 0,4 см. Освещался образец через боковую стенку ампулы на участке протяженностью 0,5 см вдоль ее оси. Для облучения использовался свет $\lambda \approx 436$ нм, который выделялся с помощью фильтра из полного света ртутной лампы ДРШ-500. При поглощении света молекулами брома люминесценция отсутствует, а фотохимические реакции ограничиваются диссоциацией молекул Br_2 из возбужденного состояния и рекомбинацией атомов Br снова в молекулы [5]; таким образом, энергия поглощенного света в этом случае полностью переходит в тепло. При поглощении света диацетилом квантовый выход люминесценции не равен нулю, а также происходят фотохимические реакции при участии двух возбужденных молекул ДА [1]; таким образом лишь часть энергии света, поглощенного молекулами ДА, переходит в тепло. Доля света, поглощающегося в образце, φ, определяется соотношением $\varphi=1-10^{-cd\varepsilon}$, где c — концентрация поглощающего свет вещества, d — внутренний диаметр ампулы с образцом, ε — экстинкция. Механическое вращение ампулы усредняет неоднородность освещения, и прогрев образца будет примерно однородным при изменении концентрации до тех пор, пока величина $cd\varepsilon \ll 1$.



На рисунке приведены зависимости изменения разности частот спиновой генерации $\Delta\Delta f$ от времени освещения образца светом $\lambda \approx 436$ нм при различных концентрациях ДА и Br_2 в образце. Кривая *1* соответствует освещению растворителя без добавок ДА или Br_2; изменение разности частот в этом случае незначительно. Кривые *2, 3, 4, 6* получены для концентраций ДА (1/8; 1/4; 1/2; 1)·0,5 моль/л соответственно, при дальнейшем увеличении концентрации ДА наблюдалось уменьшение изменения Δf при освещении образца. Кривые *5, 7, 8, 9* получены для концентраций Br_2 (1/8; 1/4; 1/2; 1)·0,1 моль/л соответственно. Изменение Δf при концентрации Br_2 0,1 моль/л меньше, чем при концентрации Br_2 0,05 моль/л; это объясняется тем, что условие $cd\varepsilon \ll 1$ для кривой *9* не выполняется и большая часть света поглощается в тонком слое образца у стенки ампулы, т. е. нагрев происходит неравномерно по объему. Максимальные скорости нагрева и связанные с ними изменения Δf при добавлении Br_2 (c=0,05 моль/л) и ДА (c=0,5 моль/л) отличаются примерно в 1,7 раза; это отличие мож-

но объяснить тем, что в случае ДА только часть энергии поглощенного света переходит в тепло.

Для определения мощности света, попадающего в образец, использовались результаты экспериментов, в которых освещались растворы брома, так как в этом случае энергия поглощенного света полностью переходит в тепло. Конкретно обрабатывались данные для концентрации Br_2 0,012 моль/л (кривая *5* на рисунке). При освещении этого раствора, как видно из рисунка, скорость изменения Δf примерно вдвое меньше максимальной, полученной для концентрации Br_2 0,05 моль/л, поэтому считалось, что образец прогревается равномерно по освещаемому объему. Скорость нагрева определялась на начальном этапе освещения, где ΔT зависит от времени линейно. Удельная теплоемкость рассчитывалась на основе справочных данных. Учитывалось неполное поглощение света в образце. В результате расчетов получена величина мощности света, попадающего в образец, $W=2{,}0\cdot10^{-2}$ Вт. Эта мощность соответствует попаданию в образец $4{,}4\cdot10^{16}$ квантов света $\lambda=436$ нм за 1 с. Определенное с помощью химической актинометрии число квантов света $\lambda=436$ нм, попадающих в образец за 1 с, составило $4{,}2\cdot10^{16}$. Актинометрия проводилась при тех же условиях освещения и в той же ампуле. При расчетах также учитывалась доля поглощенного света. Полученные двумя методами значения совпадают в пределах ошибок, которые для обоих измерений составляют $5\div10\%$.

Предложенный нами метод позволяет за $1\div2$ мин с точностью $5\div10\%$ определить мощность света, попадающего в образец спектрометра ЯМР.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

[1] Калверт Дж., Питтс Дж. Фотохимия. М.: Мир, 1968. [2] Эмсли Дж., Финей Дж., Сатклиф Л. Спектроскопия ядерного магнитного резонанса высокого разрешения. Т. 1. М.: Мир, 1968. [3] Petrakis L., Sederholm C. H. J. Chem. Phys., 1961, 35, N 4, p. 1174. [4] Константинов Ю. С., Смирнов А. М. Приб. и техн. эксперимента, 1980, № 2, с. 143. [5] Kistiakowsky G. B., Sternberg J. C. J. Chem., Phys., 1953, 21, p. 2218.

Поступила в редакцию
15.01.81

ВЕСТН. МОСК. УН-ТА. СЕР. 3. ФИЗИКА. АСТРОНОМИЯ, 1983, Т. 24, № 5

УДК 53:51;538.56:530.145

ОЦЕНКА ПАРАМЕТРОВ ВНЕШНЕГО ВОЗДЕЙСТВИЯ НА ПРОБНЫЙ ОСЦИЛЛЯТОР С *RC*-ДАТЧИКОМ

С. И. Бабиченко, В. Н. Руденко, А. Г. Ягола

(кафедра физики колебаний)

Введение. В прецизионных экспериментах с пробными телами на первое место обычно выдвигается задача обнаружения внешнего воздействия на пробное тело [1, 2]. Однако можно указать ряд задач, в которых необходимо оценить параметры воздействия и восстановить его форму. В частности, в современном гравитационно-волновом эксперименте следом за регистрацией всплесков излучения от космических объектов будет интересен анализ их спектральных характеристик (амплитуды, частоты, длительности), тонких особенностей формы, которые несут уникальную информацию о процессах внутри сколлапсировавших объектов, в звездных скоплениях, ядрах галактик и квазаров [3, 4].