

ГЕНЕРАЦИЯ ВЫСОКОЧАСТОТНОГО ТОКА ПРОДУКТАМИ ФОТОХИМИЧЕСКОЙ РЕАКЦИИ

А.Г.Журавлев, В.Л.Бердинский, А.Л.Бучаченко

Обнаружено, что продукты обратимой фотохимической реакции в магнитном поле генерируют высокочастотный ток в катушке колебательного контура, окружающей ампулу с реакционной смесью.

Известно, что в диамагнитных продуктах многих радикальных реакций, проводимых в постоянном внешнем магнитном поле H_0 населенности ядерных зеемановских энергетических уровней сильно отличаются от болцмановских равновесных [1]. Это явление, называемое химической поляризацией ядер (ХПЯ), обусловлено зеемановскими и сверхтонкими взаимодействиями (СТВ), которые приводят к смешиванию синглетных и триплетных состояний в радикальной паре. Диамагнитные продукты образуются только из тех радикалов, которые в момент встречи находятся в синглетном состоянии. В сильных магнитных полях характер поляризации определяется типом радикальной пары, разностью g -факторов и знаком константы СТВ. При определенных соотношениях этих параметров избыточно населенными оказываются верхние зеемановские уровни, а вектор ядерной намагниченности M продуктов реакции направлен против внешнего поля H_0 . Наличие инверсной населенности ядерных спиновых состояний продуктов реакции в момент обра-

зования позволяет считать их активной средой, в принципе способной усиливать или генерировать радиоизлучение с частотой, близкой к частоте переходов между зеемановскими уровнями поляризованных ядер, а также индуцировать высокочастотный ток в катушке резонансного колебательного контура, окружающей ампулу с продуктами реакции [2]. В классической электродинамике этот процесс описывается как самовозбуждение прецессии вектора ядерной намагниченности с ларморовской частотой $\omega = \gamma H_0$ за счет взаимодействия с полем реакции колебательного контура, а квантовомеханически — как появление когерентности в системе ядерных спинов.

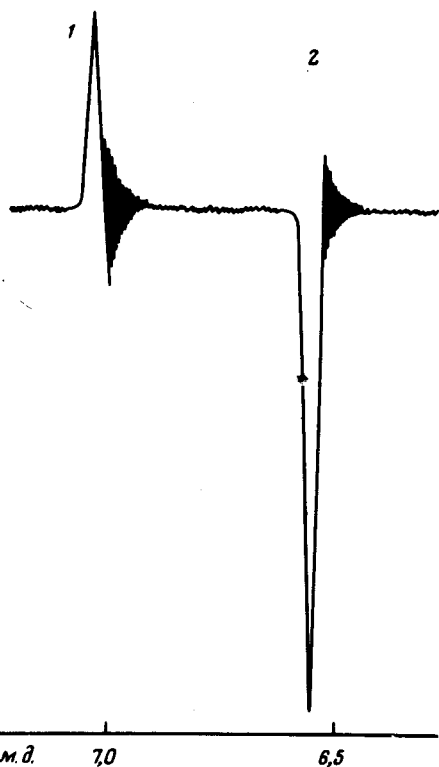


Рис. 1. Спектр ^1H —ЯМР (100 Мгц) реакционной смеси при облучении светом: 1 — линия поглощения протонов хлороформа (растворитель), $\delta = 7,25$ м.д. 2 — линия поляризованных протонов хинона, $\delta = 6,55$ м.д.

Наиболее подходящим типом химических реакций, позволяющих обнаружить этот эффект, оказались обратимые реакции фотопереноса электрона с порфирина на хинон. Эти реакции идут через промежуточные радикальные стадии и сопровождаются необычно сильной отрицательной поляризацией протонов хинона [3]. На рис. 1 приведен спектр ^1H -ЯМР реакционной смеси, содержащей 10^{-3} моль/л порфирина и хинона; растворитель — хлороформ, донор протонов — трихлоруксусная кислота. Облучение реакционной смеси светом лампы ДРШ-1000 ($\lambda = 546$ нм) проводилось в датчике спектрометра ЯМР PS-100, $H_0 = 23,5$ Кэ. Линия поляризованных протонов хинона имеет эмиссионный характер, отношение неравновесной ядерной намагниченности к равновесной $\sim 2 \cdot 10^3$.

Однако из-за низкой концентрации хинона для самовозбуждения прецессии потребовалось значительно увеличить эффективную добротность приемного контура при помощи регенеративной схемы, аналогичной тем, которые применяются в лазерах с динамической поляризацией ядер [4].

Напряжение, появляющееся на приемном контуре при самовозбуждении прецессии и появлении высокочастотного тока, регистрировалось при помощи приемной части спектрометра. На рис. 2 приведена запись низкочастотных биений между частотой генерации и частотой опорного генератора регистрирующей системы. Частота биений зависит от H_0 . Амплитуда биений пропорциональна амплитуде высокочастотного напряжения на приемном контуре и, как показано в [2], пропорциональна поперечной компоненте ядерной намагниченности $M_{\perp} = (M_x^2 + M_y^2)^{1/2}$. После включения света в результате ХПЯ появляется продольная отрицательная ядерная намагниченность M_z протонов хинона и спустя 5 – 10 сек достигает порога генерации. В этот момент появляется поперечная компонента M_{\perp} , которая после переходного процесса ("пиковая структура") достигает стационарного состояния, а высокочастотные колебания –

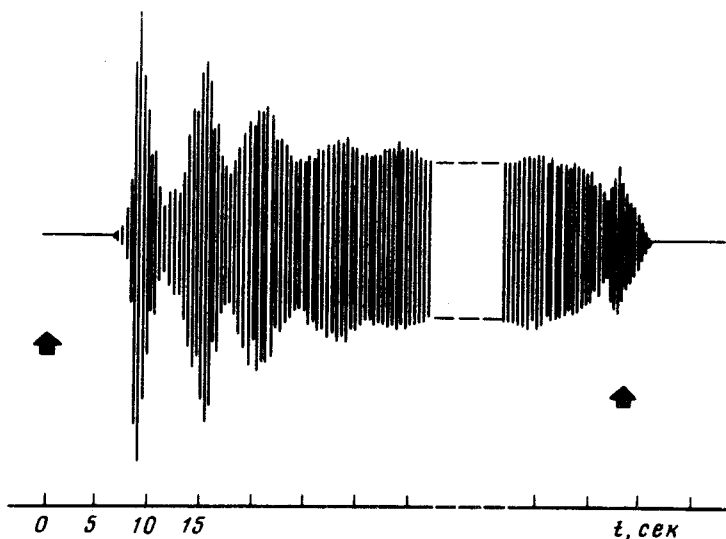


Рис. 2. Изменение амплитуды высокочастотного тока в приемном резонансном колебательном контуре. Стрелками отмечены моменты включения и выключения света

стационарной амплитуды. Огибающая биений, т.е. амплитуда высокочастотных колебаний, качественно совпадает с теоретической кривой, приведенной в [2]. После выключения света прецессия затухает и генерация прекращается. Реакция практически обратима, поэтому генерация может продолжаться достаточно долго. При повторном включении света процесс повторяется. В принципе и прецессирующий вектор ядерного магнитного момента образца, и генерируемый высокочастотный ток в катушке колебательного контура являются потенциальными источниками радиоизлучения, сопровождающего химическую или фотохимическую реакцию.

Авторы благодарны члену-корреспонденту АН БССР Г.П.Гуриновичу и А.М.Шульге за предоставленные образцы и А.Д.Мершину за полезные обсуждения.

Институт физики
Академии наук Белорусской ССР

Поступила в редакцию
23 июня 1978 г.

Институт химической физики
Академии наук СССР

Литература

- [1] А.Л.Бучаченко. Химическая поляризация электронов и ядер. М., изд. Наука, 1974.
 - [2] В.Л.Бердинский, А.Л.Бучаченко, А.Д.Першин. ТЭХ, 12, 666, 1976.
 - [3] Ю.В.Глазков, А.Г.Журавлев, А.М.Шульга, Л.А.Хильманович. ЖПС, 25, 130, 1976.
 - [4] C.Fric. Comp. Rend., 249, 80, 1959,
-