

ЭЛЕКТРОНИКА
И РАДИОТЕХНИКА

УДК @@@

УСТРОЙСТВО ДЛЯ БЫСТРОГО ВЫКЛЮЧЕНИЯ МАГНИТНОГО ПОЛЯ
В ЭКСПЕРИМЕНТАХ ПО НАБЛЮДЕНИЮ ДИНАМИКИ СПИНОВОГО
СОСТОЯНИЯ РАДИКАЛЬНЫХ ПАР В СЛАБЫХ МАГНИТНЫХ ПОЛЯХ

© 2005 г. В. И. Боровков* **, И. В. Елецких**

*Институт химической кинетики и горения СО
РАН Россия, 630090, Новосибирск, ул. Институтская, 3

**Новосибирский государственный университет

Поступила в редакцию 11.05.2004 г.

Устройство обеспечивает выключение магнитного поля 4 ± 0.5 мТл за время 22 ± 2 нс с частотой 50 кГц в объеме около 2 см^3 в установке для измерения задержанной флуоресценции в режиме счета отдельных фотонов. С его помощью впервые осуществлено наблюдение спиновой эволюции спин-коррелированных ион-радикальных пар (пара-терфенил $^{\cdot-}$)/(пара-терфенил $^{\cdot}$) в нулевом магнитном поле в рамках метода времяразрешенного магнитного эффекта. Показано, что устройство позволяет исследовать спиновую динамику широкого класса органических ион-радикалов в слабом магнитном поле.

ВВЕДЕНИЕ

Одним из современных подходов к исследованиям свойств ион-радикалов в растворах является метод времяразрешенного магнитного эффекта [1–3], с помощью которого удается определять парамагнитные свойства ион-радикалов в условиях, когда время их жизни лежит в наносекундном диапазоне времен.

Общий принцип метода изложен в [1] и иллюстрируется рис. 1. Известно, что при ионизирующем облучении неполярных растворов возникают спин-коррелированные ион-радикальные пары (и.р.п.), исходное спиновое состояние которых преимущественно синглетное. В нулевом магнитном поле синглетное состояние S смешивается благодаря сверхтонким взаимодействиям неспаренного электрона и фазовой релаксации со всеми тремя триплетными состояниями и.р.п., и установившаяся заселенность синглетного состояния составляет 0.25. С другой стороны, в достаточно сильном магнитном поле смешивание происходит, в основном, только с одним из триплетных уровней T_0 , который вырожден с S . По этой причине в магнитном поле интенсивность рекомбинационной флуоресценции, которая прямо пропорциональна заселенности синглетного состояния и.р.п., выше.

Анализ формы кинетики рекомбинационной флуоресценции весьма сложен, и поэтому в рамках обсуждаемого метода анализируется отношение $I_B(t)/I_0(t)$ кинетик задержанной флуоресценции, снятых соответственно в сильном и в нулевом магнитных полях, поскольку это отношение отражает именно парамагнитные свойства час-

тиц, составляющих и.р.п. Однако при таком подходе точность определения характеристик и.р.п. зачастую невысока из-за необходимости учитывать синглет-триплетные переходы одновременно в различных магнитных полях. Таким образом, представляется актуальным создание методики для непосредственного исследования динамики спинового состояния ион-радикалов в нулевом или слабом магнитном поле в наносекундном диапазоне времен.

В данной работе описано устройство для наблюдения спиновой динамики и.р.п. в нулевом магнитном поле. Для этого измеряются как кинетика флуоресценции в нулевом поле $I_0(t)$, так и кинетика $I_{B \rightarrow 0}(t)$ в магнитном поле, выключаемом через фиксированное время после импульса ионизирующего излучения. В нулевом поле синглет-триплетное смешивание сравнительно быстро приводит к тому, что заселенность синглетного состояния достигает 0.25 и больше не из-

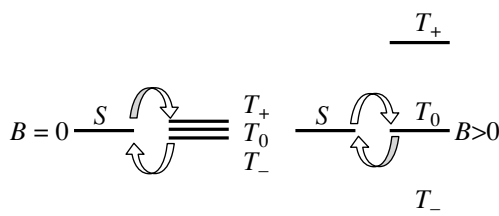


Рис. 1. Относительное расположение уровней спиновых состояний ион-радикальной пары в нулевом и сильном магнитных полях. Стрелки указывают переходы, вызванные сверхтонкими взаимодействиями и фазовой релаксацией в радикалах.

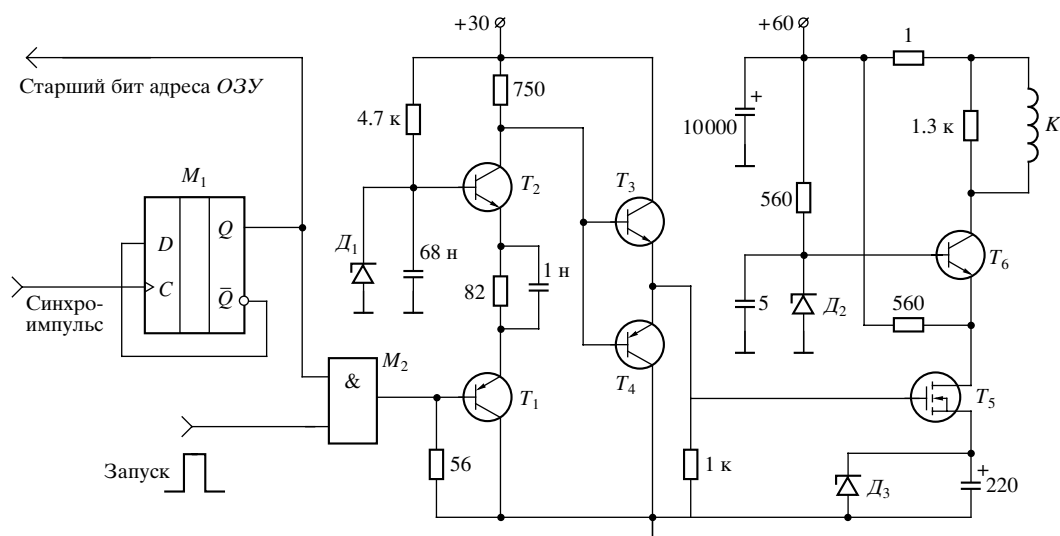


Рис. 2. Принципиальная схема устройства переключения магнитного поля. M_1 – К555ТМ2, M_2 – 555ЛИ1; T_1 – КТ3107И, T_2 – 2Т633А, T_3 – КТ972А, T_4 – КТ973А, T_5 – КП904А, T_6 – КП953А; D_1 – КС147, D_2 – Д816В, D_3 – Д815Е; K – соленоид для размещения образца.

меняется. Поэтому при достаточно большой временной задержке отношение $I_{B \rightarrow 0}(t)/I_0(t)$ после выключения поля непосредственно отражает эволюцию спинового состояния и.р.п., которая находится в нулевом магнитном поле, но стартует с неравновесного состояния, созданного в сильном магнитном поле. Для применения такого подхода важно, чтобы время выключения поля было значительно короче времени фазовой релаксации радикалов, т.е. попадать в диапазон десятков наносекунд. Кроме этого, для достижения большей амплитуды эффектов, магнитное поле до выключения должно заметно превышать ширину спектра электронного парамагнитного резонанса (э.п.р.) исследуемых радикалов.

Описываемое устройство для выключения магнитного поля применено в составе наносекундного рентгеновского флуориметра, работающего в режиме счета отдельных фотонов [4]. Возбуждение флуоресценции производилось с частотой 80 кГц рентгеновскими импульсами длительностью 2 нс с энергией кванта около 20 кэВ. Кварцевая кювета с раствором люминофора объемом 0.5–1 мл помещалась в небольшой соленоид, расположенный непосредственно в области облучения. Соленоид из 16 витков медного провода $\varnothing 0.7$ мм имел длину 30 и $\varnothing 10$ мм, его измеренная индуктивность составляла 1.1 мкГн. Магнитное поле в соленоиде создавалось с помощью схемы, приведенной на рис. 2.

При работе схемы запускающий импульс фиксированной длительности, при наличии разрешающего сигнала на входе вентиля M_2 , через усилитель на транзисторах T_1 – T_4 подается на затвор транзистора T_5 , который при высоком уровне

входного сигнала переходит в открытое состояние. Ток ~ 7 А течет через T_5 , повторитель тока, выполненный на транзисторе T_6 по схеме с общим затвором, и соленоид K , создавая в исследуемом образце квазипостоянное магнитное поле 4 ± 0.5 мТл. Время нарастания поля от момента подачи запускающего импульса до максимального значения составляет около 0.2 мкс. По спаду запускающего импульса происходит запираение транзисторов T_5 и T_6 с одновременным выключением магнитного поля в соленоиде. В приведенной схеме обеспечивается выключение тока до уровня не более 2% от максимального значения за время 22 ± 2 нс, при этом на стоке T_6 напряжение достигает ~ 650 В. Максимальная частота запуска схемы составляет не менее 50 кГц. Разброс момента выключения поля относительно запускающего импульса при длительности фронта последнего 5 нс не превышает 1 нс.

Для уменьшения остаточного магнитного поля в соленоиде K к истоку T_6 подключался резистор, обеспечивающий повышение потенциала истока T_6 до уровня 33–35 В. Сопrotивление этого резистора подбиралось таким, чтобы протекающий через него ток приблизительно равнялся остаточному току стока T_5 . Для некоторого снижения значения этого тока, а также для более быстрого срабатывания схемы потенциал истока T_5 поддерживался на уровне около 15 В с помощью стабилитрона D_3 . Емкость конденсатора в цепи истока T_5 выбрана такой, чтобы средний и импульсный токи D_3 не превышали номинальных значений.

При проведении эксперимента от генератора Г5-56 с частотой следования 80 кГц подавались синхроимпульс и два основных импульса. Первый

основной импульс длительностью 0.5 мкс подавался на вход “Запуск” схемы переключения поля, второй, длительностью 10 нс, служил для запуска импульсного рентгеновского источника и регистрирующей части флуориметра [4]. Временная задержка между ними подбиралась в диапазоне 0.2–0.5 мкс, чтобы выключение магнитного поля происходило после импульса ионизирующего излучения. Как показано на рис. 2, синхроимпульс подавался на вход триггера M_1 для формирования сигнала, разрешающего запуск схемы переключения магнитного поля и синхронно изменяющего старший бит адреса, т.е. область памяти инкрементного оперативного запоминающего устройства (ОЗУ) флуориметра, в которой происходило накопление сигнала кинетики флуоресценции. Таким образом, частота следования импульсов ионизирующего излучения, возбуждающего флуоресценцию, была вдвое выше частоты циклов включения/выключения магнитного поля в соленоиде. При этом зависимости $I_0(t)$ и $I_{B \rightarrow 0}(t)$ накапливались практически одновременно в двух разных областях памяти инкрементного ОЗУ. Такая организация эксперимента позволила уменьшить влияние температурных дрейфов установки и повысить эффективность работы флуориметра за счет более высокой частоты следования импульсов возбуждающего излучения.

На рис. 3 приведены экспериментальные кривые отношения $I_{B \rightarrow 0}(t)/I_0(t)$, полученные в растворах 10^{-3} М пара-терфенила- h_{14} (р-ТР- h_{14} , кривые 1 и 2) в н-декане при задержках выключения поля относительно импульса ионизирующего излучения 100 нс (кривая 1) и 225 нс (кривая 2), а также для раствора 10^{-3} М дейтерированного пара-терфенила (р-ТР- d_{14} , кривая 3) при задержке выключения поля 100 нс. Соответствующие моменты выключения поля указаны на рис. 3 стрелками.

В исследованных растворах различия магнитных эффектов на временах до 50 нс обусловлены только разницей ширины спектров э.п.р. ион-радикалов протонированного и дейтерированного соединений. Спад кривых 1–3 от 75 нс до моментов выключения поля происходит из-за спин-решеточной релаксации с временем около 4 мкс [3]. После выключения поля заселенность синглетного состояния уменьшается до значения 0.25, а наблюдаемое отношение $I_{B \rightarrow 0}(t)/I_0(t)$ падает до 1.

Согласно [1], характерное время спада магнитного эффекта в нулевом поле можно оценить как $1/\gamma\sigma$, где γ – гиромагнитное отношение для электрона, σ^2 – второй момент спектра э.п.р. радикала. В случае ион-радикалов р-ТР- d_{14} и р-ТР- h_{14} значения σ составляют около $7 \cdot 10^{-2}$ и 0.3 мТл соответственно, и для времен спада оценка дает значения 85 и 20 нс, что согласуется с результатами эксперимента.

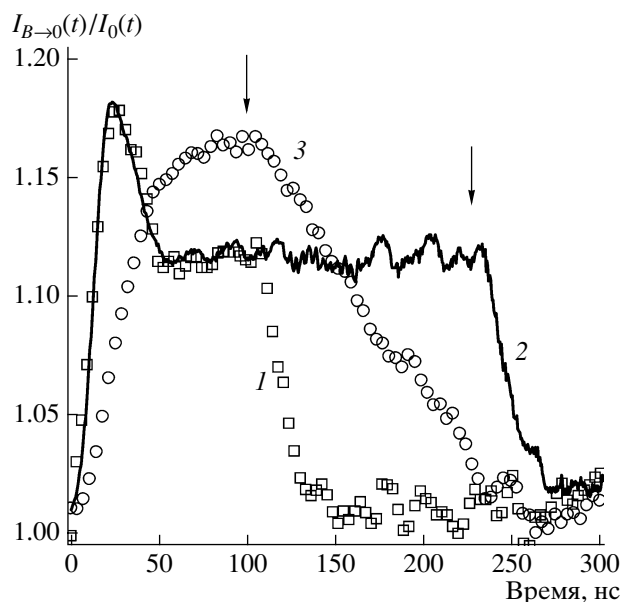


Рис. 3. Экспериментальные кривые отношения $I_{B \rightarrow 0}(t)/I_0(t)$ полученные в растворах: 1, 2 – 10^{-3} М пара-терфенила- h_{14} в н-декане при задержках выключения поля относительно импульса ионизирующего излучения 100 нс (1) и 225 нс (2); 3 – 10^{-3} М дейтерированного пара-терфенила при задержке выключения поля 100 нс. Магнитное поле составляло 4 мТл. Стрелками указаны моменты выключения поля.

Следует иметь в виду, что скорость спада магнитного эффекта становится значительной только тогда, когда поле в соленоиде становится сравнимым с шириной спектра ион-радикалов, т.е. в данном случае при величине магнитной индукции порядка 0.3 мТл. Этим, с одной стороны, объясняется некоторая задержка наблюдаемого спада эффекта относительно начала выключения поля. С другой стороны, это обстоятельство дает возможность применять описанное устройство для исследования радикалов даже при характерном времени потери спиновой корреляции 5–10 нс, что соответствует широкому классу углеводородных ион-радикалов с $\sigma \leq 1$ мТл. В самом деле, считая зависимость напряженности выключаемого поля от времени близкой к линейной, легко оценить, что время изменения поля от 1 мТл до минимальных значений будет составлять 5–6 нс и в такой ситуации свойства и.р.п. по-прежнему будут значительно влиять на наблюдаемый спад магнитного эффекта. Следует также отметить, что данное устройство выключения магнитного поля может быть применено и для исследования спиновой динамики и.р.п. в достаточно слабом, по сравнению со значением σ , магнитном поле, для чего достаточно с помощью внешних источников создать в области размещения образца постоянное поле требуемой напряженности.

Таким образом, описанное устройство переключения магнитного поля позволяет проводить непосредственное наблюдение спиновой эволюции ион-радикальных пар в нулевом или слабом магнитном поле. Разработанная схема обеспечивает достаточно высокие стабильность и частоту выключения магнитного поля для использования в составе установок, детектирующих флуоресценцию методом счета фотонов с наносекундным разрешением.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант № 02-03-32224) и программы “Ведущие научные школы” (грант НШ-84.2003.3). Авторы

выражают благодарность И.В. Шеболаеву и Ю.Д. Черноусову за полезное обсуждение данной работы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Salikhov K. M., Molin Yu. N., Sagdeev R. Z., Buchachenko A.L.* // Spin Polarization and Magnetic Effects in Radical Reactions. Amsterdam: Elsevier, 1984.
2. *Bagryansky V.A., Usov O.M., Borovkov V.I. et al.* // Chem. Phys. 2000. V. 255. P. 237.
3. *Brocklehurst B.* // Chem. Soc. Rev. 2002. V. 31. P. 301.
4. *Анищук С.В., Григорянц В.М., Шеболаев И.В. и др.* // ПТЭ. 1989. № 4. С. 74.