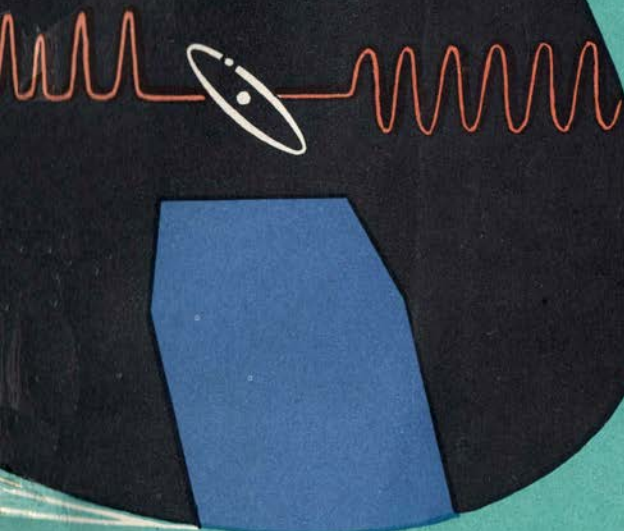


АКАДЕМИЯ НАУК  
СССР

НАУЧНО-  
ПОПУЛЯРНАЯ  
СЕРИЯ

С. П. СОЛОДОВНИКОВ



# СИГНАЛЫ ИЗ МИКРОМИРА

А К А Д Е М И Я Н А У К С С С Р

*Научно-популярная серия*

С. П. Солодовников

# СИГНАЛЫ ИЗ МИКРОМИРА

---

*(магнитный резонанс)*

ИЗДАТЕЛЬСТВО АКАДЕМИИ НАУК СССР

Москва 1963

Методы магнитной радиоскопии применяются в настоящее время почти во всех областях естествознания. Число работ, посвященных им, растет с поразительной быстротой. Не будет преувеличением сказать, что в ведущих физических и химических журналах мира радиоспектроскопические исследования составляют едва ли не 50% всех работ. В то же время в мировой литературе практически нет книг, излагающих магнитную радиоскопию в достаточно популярной форме. Этот пробел в какой-то мере восполняет данная книга. Написанная достаточно простым языком, без привлечения сложного математического и физического аппарата, книга в ясной и увлекательной форме излагает основы двух важнейших методов радиоспектроскопии — электронного парамагнитного резонанса и ядерного магнитного резонанса.

ОТВЕТСТВЕННЫЙ РЕДАКТОР

член-корреспондент АН СССР В. В. ВОЕВОДСКИЙ

---

## ВВЕДЕНИЕ

Представление об ученом, в одиночку решающем сложнейшие научные проблемы, по всей видимости, в недалеком будущем сохранится лишь на страницах истории науки. Все крупные научные достижения современности являются результатом труда многих ученых различных специальностей. Так, например, успех советских космонавтов — это одновременно успех большого отряда советских ракетостроителей, химиков, физиков, биологов, радиотехников, медиков, астрономов, геофизиков. Тесное сплетение различных наук, их плодотворное сотрудничество является характерной чертой развития естествознания за последние пятьдесят лет. Можно привести десятки ярких примеров, когда открытия в одной области науки приводили к бурному росту в смежных, а иногда и далеко отстоящих отраслях знания. Так, открытие рентгеновских лучей строения атома, радиоактивности дало мощный толчок развитию химии, биологии, медицины. Не удивительно, что сейчас появились своеобразные «гибридные науки», такие как физическая химия, биохимия, биофизика, геофизика и т. д., охватывающие пограничные области знания.

Использование физических методов в химии, физических и химических методов в биологии открывает исследователям новые пути, новые горизонты. Трудно представить современную химию без таких физических методов, как спектроскопия, рентгеноструктурный анализ, масс-спектрометрия, ультразвук, меченые атомы и т. д. Так же не легко пришлось бы физическому ученому без современной химии с ее мощными средствами получения чистых веществ, создания новых материалов. С каждым годом возрастает сложность научных экспериментов. И все чаще успех дела зависит от технической оснащенности, от точности использованных методов.

Одним из новых физических методов, нашедших широкое применение не только в физике, но и в химии и биологии, является метод магнитного резонанса. Строение сложных молекул, жидкостей, кристаллов, исследования химических реакций и радикалов, структура полимеров и биологических объектов — вот тот далеко не полный перечень вопросов, которые решаются сейчас методами магнитного резонанса. Этот круг с каждым годом расширяется, растет и техническое применение магнитного резонанса. Можно сказать без преувеличения, что в ведущих физических и физико-химических журналах мира последние двух лет магнитно-резонансные исследования составляют едва ли не 50% всех работ. Японская фирма, выпускающая приборы для магнитного резонанса, выбрала в качестве своей эмблемы ключ, вокруг которого по орбите двигается электрон. И действительно для многих исследователей метод магнитного резонанса стал тем «ключом», с помощью которого открываются двери в такие области исследования, куда еще совсем недавно ученые не могли проникнуть.

Магнитные свойства вещества издавна привлекали внимание исследователей. Еще в далекой древности китайцы обнаружили удивительное свойство намагниченных кусочков железа указывать определенное направление. Они использовали это свойство для изобретения компаса. Практика мореплавания привела к возникновению учения о магнетизме Земли. В 1820 г. датский физик Эрстед обнаружил магнитное поле электрического тока, чем установил связь между магнетизмом и электричеством. Английский физик Фарадей доказал наличие магнитных свойств у всех тел; одни из тел выталкиваются из магнитного поля (диамагнетики), другие втягиваются (парамагнетики). Вещества с ярко выраженными магнитными свойствами, такие как железо, никель, кобальт, называются ферромагнетиками. С исследованием магнетизма связаны имена Гильберта, Галилея, Ломоносова, Ампера, Гаусса, Ланжевена, Максвелла, Столетова и многих других. Трудami этих ученых была создана теория электромагнитных явлений.

Проявление электромагнитных сил можно наблюдать повсюду, начиная от магнетизма небесных тел и кончая микрочастицами. Элементарные частицы вещества — электроны, протоны и нейтроны — обладают магнитными

свойствами; имеют их и ядра атомов. Элементарные частицы являются кирпичиками, из которых построено все окружающее нас. Метод магнитного резонанса, опираясь на их магнитные свойства, помогает ученым разгадывать секреты строения молекул, кристаллов, химических радикалов, помогает решать научные и технические задачи. Новый метод обладает большим преимуществом перед старыми методами магнитных измерений: он имеет дело со свойствами индивидуальной частицы (атома, молекулы, радикала, иона) в то время как старые методы (например, измерение магнитной восприимчивости) оперируют с макроскопическими свойствами вещества, которые являются результатом деятельности большого количества частиц.

Настоящая книга посвящена изложению основ магнитного резонанса, а также его применению в самых различных научных исследованиях. Книга начинается с описания некоторых явлений, на первый взгляд не имеющих между собой ничего общего. Затем рассказывается о том, как использование магнитного резонанса позволяет исследовать их и решать научные и технические проблемы, выходящие за рамки какой-либо одной узкой специальности. Последующие главы посвящены теоретическим основам, технике и научным применениям магнитного резонанса.

## ПЕРВОЕ ЗНАКОМСТВО

---

### Загадка планеты

Юпитер — самая большая планета Солнечной системы, его масса в 320 раз больше массы Земли. Юпитер отстоит от Солнца в пять раз дальше, чем Земля, и поэтому средняя температура его поверхности около  $-170^{\circ}$ . Плотность Юпитера невелика — в четыре раза меньше плотности Земли. Это указывает на то, что планета, очевидно, состоит из легких газов.

Через телескоп уже давно было замечено, что Юпитер опоясан полосами желтоватого, коричневатого и оранжевого оттенков, которые перемежаются темными участками; полосы расположены параллельно экватору. Кроме полос, на поверхности Юпитера наблюдаются голубые и зеленые пятна. Все эти странно окрашенные полосы и пятна находятся в непрерывном движении. Астрономы, регулярно фотографируя Юпитер, следят за изменениями лица планеты.

В настоящее время еще нет законченной теории строения планет гигантов, к которым, помимо Юпитера, относятся Сатурн, Уран и Нептун; имеются лишь более или менее вероятные гипотезы. Однако большинство специалистов сходятся на мнении, что в громадной атмосфере Юпитера должны присутствовать легкие газы: водород, гелий и азот. В 1931 г. немецкий физик Вильдт с помощью спектроскопических наблюдений доказал, что в атмосфере Юпитера присутствуют аммиак и метан. Все эти открытия не могут, однако, объяснить появление окрашенных участков на Юпитере по той простой причине, что перечисленные газы бесцветны.

Интересную гипотезу о происхождении непонятной окраски высказал старый американский химик Райс, который подошел к объяснению этого явления на основе

своих химических исследований. Занимаясь изучением высокотемпературного разложения (крекинга) химических веществ, он интересовался природой тех трудно уловимых промежуточных химических соединений, которые участвуют в образовании конечных продуктов. Он был один из первых, кто предпринял попытки выделения этих промежуточных соединений и изучения их свойств. Одним из соединений, крекингом которого занимался Райс, была азотистоводородная кислота  $\text{HN}_3$ , летучая, бесцветная жидкость с резким запахом.

Опытная установка для крекинга действовала следующим образом. Газообразный азот из баллона продувался через сосуд с азотистоводородной кислотой и уносил с собой молекулы этой легко испаряющейся жидкости. Дальше следовала электрическая печь, через которую проходила тугоплавкая кварцевая трубка. Температура внутри печи была около  $1000^\circ$ . Попадая в трубку, азотистоводородная кислота разлагается на водород и азот по очень простой реакции:  $2\text{HN}_3 \rightarrow \text{H}_2 + 3\text{N}_2$ . На выходе из печи была установлена стеклянная ловушка, помещенная в сосуд Дюара с жидким азотом. В этой ловушке при  $-196^\circ$  (температура жидкого азота) должны были бы вымораживаться неразложившиеся остатки азотистоводородной кислоты — и, казалось бы, все. Ни азот, ни тем более водород при  $-196^\circ$  не замерзают. Откуда же тогда берется этот голубой налет на стенках ловушки? Не состоит ли он из тех невидимых частиц, которые ведут сложную цепь химических превращений.

Удивляли Райса и довольно странные свойства этого налета. Так, при нагревании от  $-196^\circ$  до  $-125^\circ$  голубой налет становился неожиданно белым. Когда ловушку отставляли далеко от печи, голубой налет вообще не появлялся. Эти особенности привели Райса к мысли, что частицы, оседающие на стенках ловушки, обладают громадной химической активностью. Ведь голубой налет превращается в белый порошок при такой температуре, когда большинство химических реакций уже прекращается, и отсутствует в тех случаях, когда ловушка находится далеко от разогретой зоны. Последнее указывало на какие-то изменения, которые претерпевают частицы, не успев долететь до холодной стенки, т. е. зоны, где они сохраняются в замороженном виде. Такими активными частицами могли быть либо радикалы, осколки молекул,



несущие большое количество избыточной энергии, либо очень неустойчивые насыщенные соединения.

В ходе исследований ученый пришел к выводу, что его эксперименты могут иметь связь с загадочной окраской Юпитера, но оставалось непонятным, каким образом образуются на Юпитере окрашенные полосы, если все предполагаемые газы его атмосферы бесцветны, также как и азотистоводородная кислота в опытах Райса. А не состоят ли окрашенные полосы из частиц, подобных тем, которые создают голубой налет? Эта мысль могла быть новой гипотезой о происхождении непонятной до сих пор окраски Юпитера.

Для подтверждения гипотезы необходимо было найти способ получения таких частиц из метана и аммиака и притом в условиях, соответствующих условиям на Юпитере. Ведь в опытах Райса разложение кислоты происходит при  $1000^{\circ}$ , а на Юпитере все время стоит страшный холод, благодаря чему его можно представить себе покрытым твердым аммиаком и морями из метана. Единственным источником энергии, за счет которой там могли бы образоваться частицы, создающие окрашенный налет, является ультрафиолетовый свет Солнца.

Чтобы проверить свое предположение, Райс изменил условия опытов: он заменил печь кварцевой лампой, дающей ультрафиолетовый свет. И что же оказалось?.. Под действием света голубой налет образуется так же, как и при нагревании.

Однако этого было мало для установления природы голубого налета. Классические химические методы не давали однозначного ответа на вопрос: состоит ли он из радикалов или из каких-либо других нестабильных частиц. Трудность проверки усугублялась и тем, что частицы существуют только при низкой температуре. Необходим был новый метод исследования, при котором не происходило бы разрушения частиц, что обычно имеет место при химических анализах.

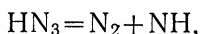
Таким методом явился метод парамагнитного резонанса. С его помощью вопрос о составе голубого налета был окончательно решен в пользу радикалов. Вещество налета, помещенное в магнитное поле прибора — спектрометра электронного парамагнитного резонанса, — дает на экране осциллографа сигнал от неспаренных электронов, которые служат характерным признаком присутст-

вия радикалов. Неспаренный электрон определяет активность радикала и запас избыточной энергии.

При помощи метода парамагнитного резонанса Райс обнаружил радикалы в голубых налетах, полученных им и при нагревании вещества, и при облучении его ультрафиолетовым светом. Это явилось прямым доказательством того, что состав налетов в обоих случаях одинаков.

Райс подвергал разложению не только азотистоводородную кислоту. Заменяв ее гидразином ( $N_2H_4$ ), он получил на стенке ловушки не голубой, а желтый налет, что было, по-видимому, связано с тем, что окраску создавали другие радикалы. При нагревании от  $-196^\circ$  до  $-177^\circ$  желтый налет также превращался в белый порошок.

Данные парамагнитного резонанса и химический анализ состава белого порошка, получающегося из голубого налета, показали, что азотистоводородная кислота может распадаться с образованием неустойчивого радикала имина



который дает голубую окраску и вызывает сигнал парамагнитного поглощения. Желтую окраску Райс объяснил возникновением радикала гидразина  $N_2H_3$ .

Какие же радикалы могут образовываться в атмосфере Юпитера? Из метана под действием света отрываются атомы водорода, в результате чего возникают сначала метильные радикалы  $\dot{C}H_3$ , далее метиленовые  $\dot{C}H_2$ . Из аммиака этим же путем получается радикал амин  $\dot{N}H_2$ , а затем радикал имин  $\dot{N}H$ . Этим-то радикалам Райс и приписывал окраску, наблюдаемую на Юпитере.

Сейчас еще рано говорить о том, прав или ошибался американский химик, выдвигая эту гипотезу. Тем не менее возможность появления окраски в результате разложения бесцветных химических соединений и образования радикалов была доказана весьма убедительно. В последнее время методом парамагнитного резонанса было обнаружено большое количество радикалов, образующихся при разложении самых различных веществ.

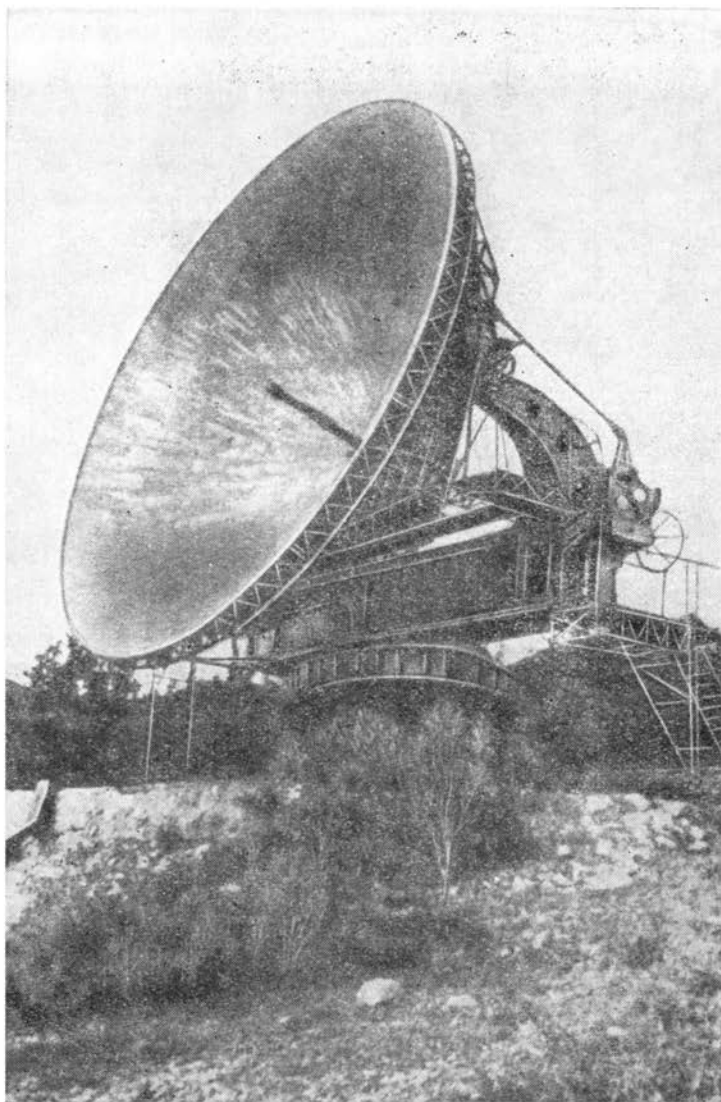
### Шепот Вселенной

Огромной чашей повернут к небу рефлектор радиотелескопа (рис. 1) — «чуткого уха» современной астрономии, улавливающего самые слабые сигналы, приходя-

щие к нам на Землю из далеких глубин космоса. Отраженные от параболического рефлектора радиоволны собираются в фокусе, где расположена улавливающая антенна радиоприемника-телескопа (рис. 2). По сравнению с обычным «световым» телескопом радиотелескоп позволяет «видеть» значительно дальше. Если телескоп регистрирует свет, исходящий от звезд, расположенных на расстоянии двух миллиардов световых лет, то радиотелескоп улавливает сигналы, прошедшие в пять раз больший путь. Межзвездная пыль и газ закрывают от световых телескопов удаленные части Вселенной; для распространения радиоволн эти помехи не представляют серьезного препятствия.

На Землю попадают различные радиоволны, но наибольший интерес представляют те, на которых «говорит» водород, заполняющий нашу Вселенную. Количество атомов водорода составляет 93% всех атомов Вселенной, и поэтому исследование его распределения представляет огромный интерес для физики Вселенной. Как обнаружили радиоастрономы, облака водорода в нашей Галактике испускают слабые радиосигналы на длине волны 21 см. По этим сигналам составлена карта распределения водорода в Галактике: большая часть его сконцентрирована в центральной плоскости Галактики, особенно в районе Млечного пути. Помимо межзвездного водорода, имеются и другие источники радиоволн большой интенсивности. Такие источники называют «радиозвездами», хотя они и не являются звездами в обычном смысле. Радиоастрономия занимается не только изучением распределения водорода, она располагает методами, позволяющими наблюдать за движением галактик, определять его направление и скорость.

Современные радиотелескопы — это колоссальные сооружения. За рубежом уже построены телескопы с рефлекторами диаметром 75 м; диаметры проектируемых телескопов достигают 180 м. Для повышения чувствительности приборов создаются антенны все больших размеров, усовершенствуются радиоприемники. Проникая все дальше в глубь космоса, радиотелескопу приходится различать все более слабые сигналы, едва слышимый шепот, который тонет в «шумах» приемного устройства. Дело в том, что радиолампы, входящие в радиоприемник, помимо полезной работы, создают еще хаотические случайные



**Рис. 1. Радиотелескоп**

импульсы, что мешает обнаруживать очень слабые сигналы. На рис. 3 представлена запись сигналов облака межзвездного водорода. Вся запись испещрена шумовыми штрихами. Такой шум является основным препятствием при повышении чувствительности радиоприемников. Если

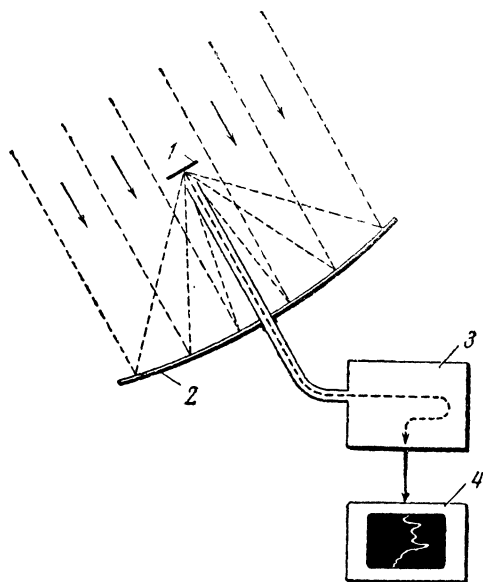


Рис. 2. Схема радиотелескопа

1 — антенна; 2 — рефлектор; 3 — приемник;  
4 — регистрирующее устройство

приходящий на Землю сигнал по силе своей равен или меньше шумовых импульсов, уловить его почти невозможно. Такое затруднение встречается везде, где регистрируются слабые сигналы.

Иначе обстоит дело при использовании в качестве приемника парамагнитного усилителя — прибора, почти не имеющего шумов. Здесь действие парамагнитного усилителя основано на том же принципе, что и действие прибора электронного парамагнитного резонанса, обнаруживающего свободные радикалы. Парамагнитный усилитель, укрепленный в фокусе рефлектора позади антенны, резко увеличивает чувствительность телескопа. Это

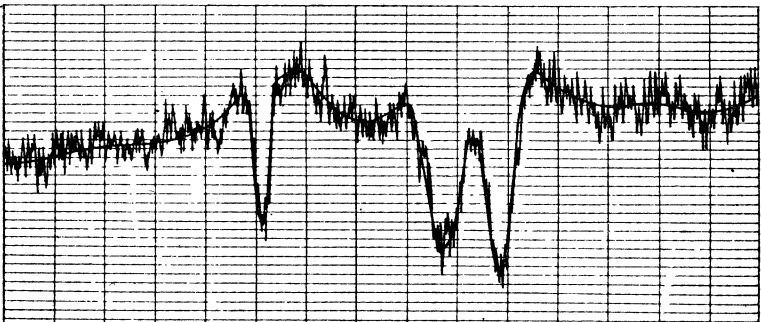
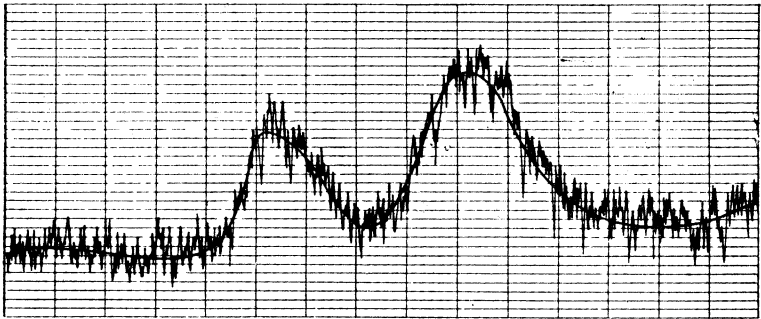
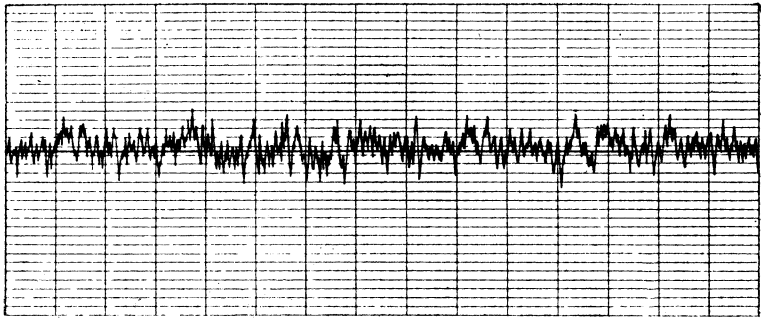


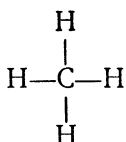
Рис. 3. Запись сигналов от облака водорода

дает возможность радиоастрономам значительно расширить области наблюдения, проникнуть в недоступные ранее части Вселенной. Широкое применение парамагнитных усилителей приведет к резкому увеличению дальности радиосвязи.

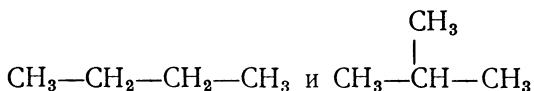
## Многоликое вещество

Синтез окончен. Остались позади неудачи, долгая и кропотливая очистка вещества от примесей, и вот чистое вещество перед вами. Определены температуры плавления и кипения вещества, коэффициент преломления света, но что это за вещество? На это не ответит сразу и сам химик-синтетик, получивший его. Необходим тончайший химический анализ, чтобы определить, сколько атомов того или иного элемента входит в состав нового вещества. Но вот такой анализ осуществлен, и состав вещества стал известен. А теперь все ли мы знаем о веществе? Оказывается, нет. Неизвестной осталась его структура, порядок и пространственное расположение атомов в молекуле.

Хорошо если с помощью химического анализа удалось узнать, что молекула вещества состоит из четырех атомов водорода и одного атома углерода. Установление структуры такого вещества не представляет трудности, так как известно, что углерод четырехвалентен, а водород одновалентен; следовательно, углерод может быть связан только с четырьмя атомами водорода, не больше. Исследуемым веществом в данном случае будет всем известный газ метан, атомы водорода в котором симметрично расположены вокруг атома углерода



Попытаемся представить теперь, как будет выглядеть вещество, состоящее по данным химического анализа из четырех атомов углерода и десяти атомов водорода. Как это ни странно, но в действительности это не одно, а два вещества, имеющих неодинаковые структурные формулы:



Первое вещество называется нормальным бутаном, а второе — изобутаном. Оба содержат одинаковое число атомов водорода и одинаковое число атомов углерода, но свойства их различны. Изобутан, например, плавится и кипит на  $10^\circ$  ниже, чем нормальный бутан.

С возрастанием числа атомов увеличивается и число различных молекул, которые могут быть образованы из этих атомов. Вещества с одинаковым качественным и количественным составом, но имеющие различное расположение атомов, называются изомерами. Так, *n*-бутан и изобутан — изомеры. Явление изомерии — одна из основных причин многообразия свойств химических веществ. Атом углерода, соединяясь в различных комбинациях с другими атомами углерода, азота, кислорода, водорода и т. д., создает практически бесчисленное множество так называемых органических соединений.

Свойства вещества находятся в прямой зависимости от структуры молекулы. Не зная строения молекулы, ничего нельзя сказать о свойствах вещества, даже если известен его химический состав. Так, химическая формула  $C_2H_6O$  может соответствовать двум совершенно разным веществам: этиловому спирту  $CH_3 - CH_2 - OH$  и диметиловому эфиру  $CH_3 - O - CH_3$ . Если этиловый спирт (температура плавления —  $112^\circ$ , температура кипения  $+78^\circ$ ) знаком большинству из нас, как составная часть алкогольных напитков, то знакомство такого рода с диметиловым эфиром было бы весьма затруднительно, так как при обычных условиях это вещество представляет собой газ (температура плавления —  $138^\circ$ , температура кипения —  $23,7^\circ$ ).

Для выяснения структуры молекул применяются многие методы, но ни один из них не является универсальным. До недавнего времени единственной возможностью исследования структуры оставался химический метод. Несколько характерных реакций помогли установить наличие тех или иных групп атомов, и на основе этого создавалась картина строения молекулы. Однако, если для изучения состава даже простых химических соединений необходимо осуществить несколько иногда очень сложных реакций, то определение строения сложного вещества, состав молекулы которого допускает существование сотен и даже тысяч изомеров, — дело чрезвычайной трудности. Не удивительно поэтому, что структура такого известного вещества, как камфора ( $C_{10}H_{16}O$ ) исследовалась десятками химиков более, чем полстолетие, и лишь в 1903 г. их труд завершился синтезом этого вещества. Для установления строения хинина, открытого в 1808 г., химикам понадобилось 88 лет; синтез этого



вещества был осуществлен только в 1944 г. Химические методы часто не только очень трудоемки, но имеют и определенные ограничения. Во многих случаях, в течение химической реакции могут происходить столь большие изменения в строении молекулы, что результаты реакции уже не дают возможности судить о первоначальном строении исследуемого вещества.

Этого недостатка лишены физические методы исследования, которые в совокупности с химическими позволяют быстро определять строение неизвестных веществ. К таким методам прежде всего следует отнести рентгенографию, электронографию, нейтронографию. Рентгеновские лучи, электроны или нейтроны, проходя сквозь исследуемое вещество, создают на фотопластинке зашифрованное изображение молекулы, называемое нейтроно-, электроно- или рентгенограммой. Расшифровка таких изображений дает возможность определять расположение атомов в молекуле, расстояние между атомами, углы между связями. Методы рентгено- и электронографии вполне пригодны для изучения молекул, содержащих тяжелые атомы, но самый легкий атом — атом водорода — ускользает от рентгеновских лучей и электронов, наблюдать его возможно только при помощи нейтронографии.

Но, оказывается, сам водород можно заставить рассказывать о себе и не только о себе, но и о своих соседях. Это осуществляется с помощью метода ядерного магнитного резонанса, применимого не только для исследования структуры веществ, содержащих водород, но и для анализа фтор-, азотсодержащих соединений и многих других. Короче говоря, этот метод пригоден для исследования любых атомов, чьи ядра обладают магнитными свойствами, и в последнее время очень широко применяется для исследования химической структуры вещества. Во многих случаях из данных ядерного магнитного резонанса непосредственно следует, какие химические группы имеются в соединении, а иногда и порядок их расположения.

### **Земной магнетизм**

Земной магнетизм относится к еще не понятым до конца явлениям природы. С давних пор земной магнетизм являлся объектом пристального исследования, так

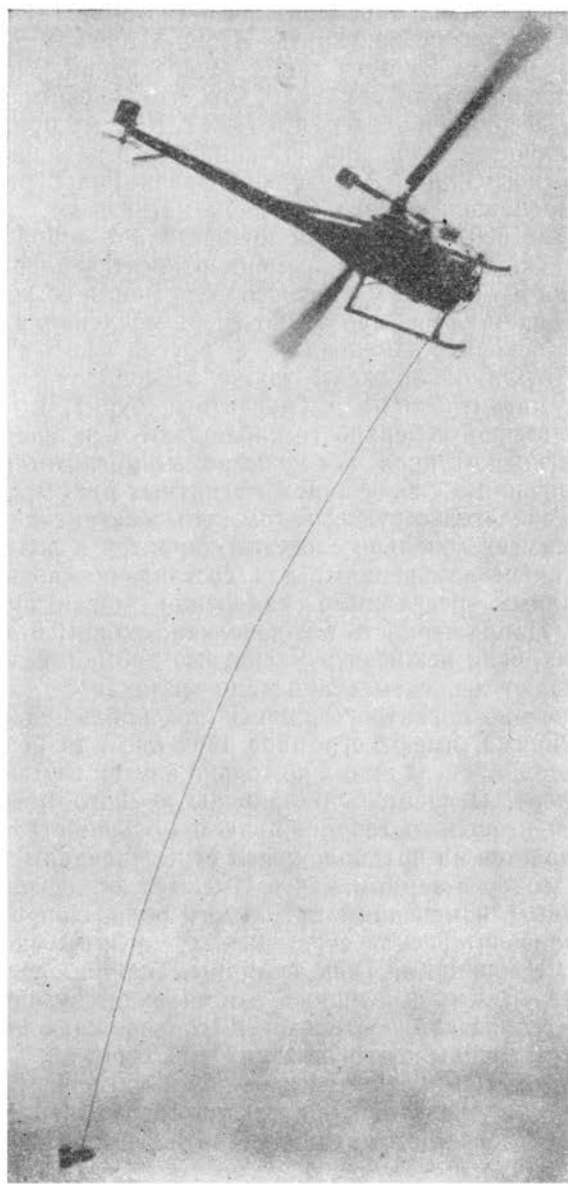


Рис. 4. Геологическая разведка с вертолета

как для развития мореплавания и торговли требовались точные географические карты. Изобретение компаса было первым шагом на пути таких исследований. Уже древние мореплаватели заметили, что стрелка компаса указывает не точно на север, а в 1492 г. Колумб обнаружил, что величина отклонения не одинакова в различных точках земного шара. Английский физик Гильберт, систематизировавший знания о земном магнетизме, пришел к выводу (1600), что Земля представляет собой гигантский магнит. К тому же времени относятся первые наблюдения изменений магнитного поля Земли со временем, причем одни из них протекают очень медленно, в течение веков (вековые изменения), а другие всего в течение суток; были обнаружены также беспорядочные возмущения магнитного поля (магнитные бури). Во многих местах земной поверхности наблюдаются резкие изменения магнитного поля, так называемые магнитные аномалии, связанные с залеганием магнитных руд. Все эти явления свидетельствуют о том, что «магнитная карта» Земли имеет довольно сложный характер и подвержена постоянным изменениям; для составления новых карт необходимы регулярные измерения магнитного поля Земли. Напряженность его невелика, около  $0,5 \text{ э}^*$ , а изменения, если исключить магнитные аномалии, часто не превышают десятитысячной доли эрстеда.

Изучение магнитного поля Земли, наблюдение за его изменениями, имеют огромное значение для понимания процессов, происходящих не только внутри Земли, но и в атмосфере. Относительно природы земного магнетизма имеется несколько теорий, причем большинство из них основывается на предположении существования электрических токов в земном ядре. Имеются объяснения и к различным изменениям магнитного поля. Например, установлена интересная связь между магнитными бурями и такими явлениями, как полярные сияния и ухудшение радиосвязи. Как выяснилось, эти явления связаны с усилением солнечной деятельности, сопровождающейся излучением мощных потоков заряженных частиц.

Гипотезы, относящиеся к земному магнетизму, не получили еще численной проверки и требуют дальнейших точных измерений величины магнитного поля. Использо-

---

\* Эрстед (э) — единица напряженности магнитного поля.

вание ядерного магнитометра для этих целей помогает быстрому составлению магнитных карт и непрерывному наблюдению за изменениями магнитного поля. В ядерном магнитометре магнитное поле измеряется по величине частоты электромагнитных колебаний, которые современная техника определяет с весьма высокой точностью (менее одной миллионной измеряемой величины).

На рис. 4 показано, как производится съемка магнитной карты с вертолета при геологической разведке. Магнитометр на тросе опущен вниз, чтобы уменьшить искажения магнитного поля за счет железных частей вертолета. По аномальным отклонениям в распределении силовых линий магнитного поля геологи делают выводы о залегании железных руд. Установленный на космической ракете прибор может служить для обнаружения магнетизма других планет.

## Глава II

### РОЖДЕНИЕ СИГНАЛА

---

#### Магнитные свойства «обитателей» микромира

Прежде чем познакомиться с методом магнитного резонанса более близко, заглянем в микромир и рассмотрим его обитателей — атомы и состоящие из них молекулы. Но атом, хотя и получил свое название от греческого слова «неделимый», еще не конечная ступень деления вещества, как думали ученые еще несколько десятков лет назад: он в свою очередь представляет собой сложную систему, состоящую из более простых, так называемых элементарных частиц.

По современным представлениям, все атомы периодической системы элементов состоят из протонов, нейтронов и электронов. Протоны и нейтроны входят в состав атомного ядра, окруженного оболочкой из электронов. Атомы периодической системы отличаются друг от друга числом электронов, протонов и нейтронов, образующих данный атом, и этим определяется его физическое и химическое поведение. Не случайно, что изучение многих явлений природы начинается с изучения свойств трех основных частиц вещества.

Основными физическими характеристиками элементарных частиц являются их масса, электрический заряд, магнетизм и наличие собственного момента количества движения. Интересующие нас магнитные свойства элементарных частиц характеризуются величиной магнитного момента. Эта величина является векторной, так как взаимодействие магнитного момента с внешним магнитным полем или другим магнитным моментом зависит от его ориентации. Этим магнитный момент отличается от электрического заряда — величины скалярной, т. е. не зависящей от направления. Известный закон Кулона, выражающий силу взаимодействия двух электрических заря-

дов в вакууме, записывается в виде

$$F = \frac{e_1 e_2}{r^2},$$

где  $e_1$  и  $e_2$  — величины зарядов,  $r$  — расстояние между зарядами и  $F$  — сила взаимодействия. В упрощенной форме аналогичное выражение для взаимодействия двух магнитных моментов

$$F = \frac{\mu_1 \mu_2 \cos \theta}{r^3},$$

где  $\theta$  — угол между направлением двух магнитных моментов. В этом отношении взаимодействие магнитных моментов аналогично взаимодействию электрических диполей, и его часто называют дипольным. Появление  $\cos \theta$  в формуле, определяющей взаимодействие двух магнитных моментов, свидетельствует о том, насколько существенную роль играет их взаимное расположение. В данном случае можно провести аналогию с поведением двух полосовых магнитов, притяжение или отталкивание которых зависит от взаимного расположения полюсов.

Приведем некоторые основные физические характеристики протонов, электронов и нейтронов. Протон обладает массой, равной  $1,67239 \cdot 10^{-24}$  г, или 1,007593 атомных единицы. Положительный заряд протона равен  $4,80288 \cdot 10^{-10}$  единиц CGSE, магнитный момент —  $1,41044 \cdot 10^{-28}$  эрг/э. Масса электрона в 1836 раз меньше массы протона и составляет  $9,1083 \cdot 10^{-28}$  г. Электрон обладает отрицательным зарядом, равным заряду протона. Магнитный момент электрона равен  $0,92837 \cdot 10^{-20}$  эрг/э. Масса нейтрона —  $1,67470 \cdot 10^{-24}$  г, или 1,008982 атомных единицы. Нейтрон не имеет электрического заряда; магнитный момент его равен  $0,9666098 \cdot 10^{-23}$  эрг/э.

При образовании атома из атомных частиц массы, заряды и магнитные моменты всех частиц складываются: масса атома приблизительно равна сумме масс всех входящих в него протонов, нейтронов и электронов. Электрический заряд ядра также является результатом сложения зарядов входящих в него протонов; заряд электронной оболочки равен сумме зарядов всех электронов. Число электронов в нейтральном атоме равно числу протонов, поэтому суммарный заряд атома равен нулю.

Измерение магнитных моментов атомных ядер показало, что магнитный момент ядра нельзя получить путем простого арифметического сложения магнитных моментов протонов и нейтронов. Например, ядра атомов углерода ( $C^{12}$ ), кислорода ( $O^{16}$ ) и кремния ( $Si^{28}$ ) содержат соответственно 6, 8 и 14 протонов и нейтронов, однако результирующий магнитный момент ядер этих элементов равен нулю. Это и не удивительно, если мы вспомним, что магнитные моменты элементарных частиц являются векторами и складываются по законам векторной алгебры. Известно, что сложение двух равных по абсолютной величине, но противоположно направленных векторов дает нуль. Поэтому при образовании ядра его результирующий магнитный момент нельзя получить простым арифметическим сложением магнитных моментов элементарных частиц.

Каково же происхождение магнитных свойств элементарных частиц? Современная наука связывает его с наличием у элементарных частиц собственного момента количества движения, или спина. Спин (spin) — английское слово, означающее «веретено». Впервые идея спина была высказана Уленбеком и Гаудсмитом, предложивших рассматривать электрон в виде вращающегося волчка; этим они пытались объяснить аномальное расщепление спектральных линий атомов, помещенных в магнитное поле.

В 1900 г. Планк впервые высказал следующую гипотезу: атомы и молекулы поглощают и испускают электромагнитную энергию определенными порциями или квантами. Он определил энергию кванта, равной  $h\nu$ , где  $\nu$  — частота электромагнитных колебаний, а  $h$  — знаменитая постоянная Планка, входящая во все выражения, описывающие движение микрочастиц. Эта постоянная, которую часто называют еще квантом действия, имеет величину  $6,62491 \cdot 10^{-27}$  эрг · сек. Из выражения  $E = h\nu$  следует, что энергия кванта кратна этой постоянной величине.

Как выяснилось, спины элементарных частиц оказались кратными постоянной Планка, деленной на  $2\pi$ . Основные частицы атома — электрон, протон, нейтрон — имеют одинаковый спин, равный  $\frac{1}{2} h/2\pi$ . (В атомной физике величину  $h/2\pi$  принято обозначать  $\hbar$ ). В общем виде спин частицы записывается как  $I\hbar$ , где  $I$  — спиновое квантовое число. Для электрона, протона и нейтро-

на оно равно  $1/2$ , а для ядер бывает несколько большим. Так, спин ядра ванадия ( $V^{51}$ ) равен  $7/2$ , спин ядра марганца ( $Mn^{55}$ ) —  $5/2$ , азота ( $N^{14}$ ) — 1.

Наличие у электрона магнитного момента было экспериментально доказано Штерном и Герлахом. Пропуская через неоднородное магнитное поле пучок атомов серебра, ученым удалось расщепить пучок на две части. При опытах атомы серебра вылетали из нагретого до высокой температуры образца серебра и, проходя через систему диафрагм, образовывали узкий пучок атомов, который затем попадал в неоднородное магнитное поле. Из представлений классической физики следует, что в неоднородном магнитном поле на частицы с магнитными моментами (электроны в атоме серебра) действует сила только в одном определенном направлении, и поэтому все частицы должны сместиться в одну сторону. На самом же деле на экране, где оседали атомы серебра, получилось не одно пятно, смещенное относительно оси диафрагм, а два.

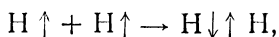
Почему же произошло расщепление пучка? Оказывается это явление связано с особым, присущим только микрочастицам свойством, не встречающимся в мире макротел. Стрелка компаса в магнитном поле имеет всегда одно и то же положение, а магнитный момент электрона может принимать два положения — по полю и против поля. В этой особенности проявляется один из основных законов микромира — закон «квантования». В отличие от макроскопических тел, физические свойства которых изменяются плавно, свойства микрочастиц обладают «дискретностью» (лат. слово *discretus* — прерывистый). Например, единственный электрон в атоме водорода обладает не произвольным значением энергии, а строго определенным, которое зависит от квантовых чисел, характеризующих состояние электрона. На заре развития учения о микромире датский физик Бор ввел квантовые числа для объяснения спектра атома водорода. По теории Бора энергия электрона в атоме водорода меняется не плавно, а скачками, квантами. В дальнейшем выяснилось, что большинство явлений микромира подчиняется не обычным законам ньютоновской механики, а совершенно особым законам квантовой механики. Квантовая механика является учением о микрочастицах и законах их движения.



Различное направление магнитного момента микро-частицы в магнитном поле называется пространственным квантованием; оно сопровождается пространственным квантованием спина. Спин электрона так же, как и магнитный момент, может быть направлен по полю и против поля.

Магнитные свойства атома определяются магнитными свойствами элементарных частиц, входящих в его состав. В электронной оболочке атома электроны располагаются вокруг ядра на определенных орбитах, которые отличаются друг от друга по своей форме и по величине энергии электронов, находящихся на них. Согласно принципу, высказанному Паули, на одной орбите не может находиться больше двух электронов. В этом случае спины электронов имеют противоположное направление и результирующий магнитный момент равен нулю, т. е., как говорят, электроны «спарены». Если же на орбите находится один «неспаренный» электрон, то он сохраняет магнитный момент свободного электрона. В периодической таблице элементов имеются атомы с четным и нечетным числом электронов. Наличие нечетного числа электронов в атоме достаточно для появления парамагнитных свойств, так что атомы с нечетным числом электронов будут втягиваться в магнитное поле. Для четного числа электронов можно представить два случая: 1) все электроны спарены попарно, и вещество диамагнитно; 2) два или несколько электронов в атоме находятся на разных орбитах и имеют одинаково направленные (распаренные) спины — вещество парамагнитно. Например, водород, калий, натрий, литий, цезий, серебро имеют нечетное число электронов, и один из них неспарен. У бериллия, углерода, гелия, магния — четное число электронов, и все они спарены. А у атома кислорода четное число электронов, но два из них неспарены. С этой же точки зрения можно рассматривать и ионы. Например, ион  $\text{Na}^+$  будет диамагнитным, поскольку у него четное число электронов, ионы  $\text{Cu}^{++}$  или  $\text{Mn}^{++}$  парамагнитны, так как у них нечетное число электронов. Переходя от атомов к химическим соединениям, мы замечаем, что только немногие из них имеют нечетное число электронов. Это объясняется тем, что образование устойчивых связей требует участия двух электронов. Поясним на примере молекулы водорода: два неспаренных электрона атомов

водорода при возникновении химической связи спариваются



образуя диамагнитный молекулярный водород. Такое спаривание электронов происходит при образовании всех соединений, у которых атомы валентнонасыщены. Однако химии известен и другой класс частиц, называемых радикалами, у которых имеются атомы с неполностью насыщенными валентностями. Такие частицы имеют нечетное число электронов и являются парамагнетиками. Например, у метильного радикала  $CH_3$  имеется девять электронов и одна из валентностей углерода не насыщена. Очень многие химические реакции протекают при участии свободных радикалов, и поэтому исследованию радикалов уделяется большое внимание.

Чтобы закончить описание связанных с электроном магнитных свойств атомов и молекул, следует указать на существование в некоторых атомах орбитального магнетизма, обусловленного движением электронного заряда по орбите. Качественную сторону возникновения такого магнетизма можно понять, если сопоставить движение электрона по замкнутой орбите с течением тока по замкнутому проводнику, когда электрический ток создает вокруг себя магнитное поле.

Наибольшее влияние на магнитные свойства атома оказывают неспаренные электроны. Известно, что ядерный магнетизм не велик: магнитный момент протона в 650 раз меньше магнитного момента электрона. Магнитные моменты ядер незначительно отличаются от магнитного момента протона. В физике единицей магнитного момента ядер служит ядерный магнетон  $\beta_I$ , равный  $0,505038 \cdot 10^{-23}$  эрг/э. В этих единицах магнитный момент, например, протона составляет 2,7925, нейтрона — 1,91307, ядра азота — 0,40365, ядра магния — 0,8552. Интересно отметить, что для нейтрона, ядра магния и некоторых других ядер магнитный момент имеет отрицательное значение. Принято считать, что направление спина и магнитного момента в таких случаях противоположно.

### Магнитное вмешательство

При отсутствии внешнего магнитного поля магнитные моменты частиц хаотически направлены во все стороны. Если мы пожелаем бы построить суммарный магнитный

момент по правилам сложения векторов, то, учтя все равновероятные направления, мы обнаружили бы, что он равен нулю. По этой причине в сложной системе магнитных моментов никоим образом не проявляются магнитные микроскопические характеристики вещества. Для того, чтобы навести в этом хаосе «порядок», необходимо приложить внешнее магнитное поле. Тогда магнитные моменты частиц, так же как и их спины, выстроятся по полю и против поля, причем проекции спина и магнитного момента будут в зависимости от величины спина иметь несколько дискретных значений. До этого мы рассматривали поведение электронов в магнитном поле и установили, что их магнитные моменты могут иметь только два направления — по полю и против поля. При этом проекция спина на направление магнитного поля будет иметь два значения  $+1/2$  и  $-1/2$ .

Картина становится несколько сложнее, когда спин частицы больше  $1/2$ . (В дальнейшем, говоря о спине, мы будем часто упоминать только квантовое спиновое число  $I$ , опуская множитель  $\hbar$ ). Так, спин ядра азота равен 1 и принимает в магнитном поле три положения: по полю, перпендикулярно направлению поля и против поля. Это соответствует значениям проекций  $+1, 0, -1$ . Для ядра меди ( $I = 3/2$ ) имеются четыре значения возможной проекции спина:  $+3/2, +1/2, -1/2, -3/2$ . Таким образом, мы замечаем, что при переходе от одного значения проекции спина к соседнему величина проекции меняется на единицу. Аналогичным образом мы можем получить величины проекций для произвольного значения спина:  $I, I-1, I-2, \dots -I$ . Легко подсчитать, что для данного значения спина  $I$  число различных проекций  $n$  выражается соотношением  $n = 2I + 1$ . Для электрона  $I = 1/2, n=2$ ; для ядра азота  $I=1, n=3$ ; для ядра меди  $I = 3/2, n = 4$ . Значение проекции спина на направление поля называется магнитным квантовым числом и обозначается буквой  $m$ : для электрона —  $m_s$  и для ядер —  $m_I$ .

На рис. 5 изображены три проекции спина на направление магнитного поля для ядра азота. Точно так же направлен и магнитный момент ядра азота  $\mu$ , имеющий проекции  $\mu, 0, -\mu$ ; для меди значения проекций магнитного момента:  $\mu, 1/3\mu, -1/3\mu, -\mu$ . Для произвольной величины спина значения проекции магнитного момента определяются простым выражением  $m_I\mu/I$ .

Энергия взаимодействия магнитного момента с внешним магнитным полем  $H_0$  зависит от их взаимного направления и описывается соотношением

$$E = -\mu H_0 \cos \Theta$$

где  $\Theta$  — угол между направлениями магнитного поля и магнитного момента. В этом выражении  $\mu \cos \Theta$  не что

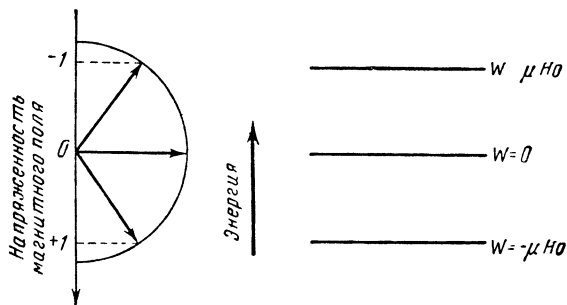


Рис. 5. Направления спина и энергетический уровень ядра азота в магнитном поле

иное как значение проекции магнитного момента на направление магнитного поля. Как мы уже выяснили, оно изменяется скачкообразно, или дискретно, в зависимости от величины магнитного квантового числа. Отсюда следует, что каждому значению  $m_I$  соответствует своя энергия взаимодействия магнитного момента частицы с внешним магнитным полем

$$E = -\frac{m_I \mu H_0}{I}$$

До внесения вещества в магнитное поле все его частицы обладают некоторой одинаковой средней энергией. В магнитном поле энергия частиц будет изменяться по-разному, в зависимости от величины проекции спина частиц. Это означает, что частицы теперь находятся в отличных друг от друга энергетических состояниях, а их число равно  $2I + 1$ . Если сравнить частицы с шариками, расположенными на ступеньках лестницы, то частицы,

магнитные моменты которых направлены по полю, расположатся на ступеньках ниже центральной площадки, а частицы с магнитными моментами, направленными против поля,— на верхних ступеньках. Центральную площадку займут частицы с магнитными моментами, перпендикулярными полю (рис. 6). Верхние ступеньки соответствуют отрицательным значениям  $m$ , нижние — положительным, центральная площадка —  $m = 0$ . Высота каждой ступеньки будет зависеть от величины  $\frac{\mu H_0}{I}$ ;

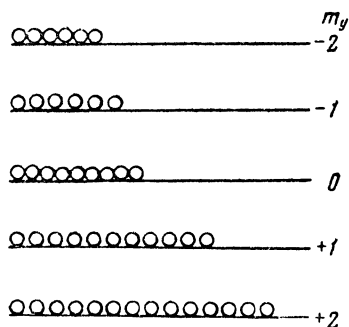


Рис. 6. Распределение частиц по уровням, соответствующим различным значениям магнитного квантового числа спина ядра

для ядер с одинаковым  $\mu$  и  $I$  высоту ступеньки определяет только величина напряженности магнитного поля  $H_0$ . При отсутствии поля никаких ступенек нет, и все магнитные моменты хаотически направлены в разные стороны. Такие воображаемые ступеньки, на которых расположены частицы с различной энергией, называются энергетическими уровнями. Каждому значению  $m$  соответствует определенный энергетический уровень. Так, спину ядра азота, имеющему, как мы уже знаем, три проекции  $+1, 0, -1$ , в магнитном поле будут соответствовать три уровня, одинаково отстоящие друг от друга и обладающие энергией  $\mu H_0, 0, -\mu H_0$ . Уровни ядра азота в магнитном поле представлены на рис. 5. У электрона и протона, имеющих спин  $1/2$ , будет всего два уровня. Зато у ядра марганца  $Mn^{55}$  со спином  $5/2$  будет шесть уровней.

Суммарный магнитный момент всех частиц, на первый взгляд кажется равным нулю, так как магнитные моменты частиц направлены по полю и против поля. Однако это не так: суммарный магнитный момент отличен от нуля. Причина этого кроется в том, что число частиц на нижних и верхних уровнях различно, причем число спинов, направленных по полю, несколько больше числа спинов, направленных против поля.

Появление результирующей намагниченности связано, таким образом, с разным числом частиц на различных уровнях или, как часто говорят, с различной населенностью уровней. Заселение уровней частицами происходит по законам статистической физики и описывается выражением Больцмана, согласно которому отношение числа частиц на верхнем уровне  $n_1$  к их числу на нижнем уровне  $n_2$  равно

$$\frac{n_1}{n_2} = e^{-\Delta E/KT},$$

где  $\Delta E$  — разность энергии между двумя уровнями. Если полное число частиц  $N_0$ , а число уровней 2, то избыток частиц на нижнем уровне равен  $(N_0/2) \Delta E/KT$ . Таким образом, различие населенностей уровней определяется расстоянием  $\Delta E$  между уровнями и абсолютной температурой  $T$  ( $K$  — постоянная Больцмана).

### Переходы между уровнями. Микроволчок

Лестницу, на ступеньках которой расположены частицы с различными проекциями спинов, следует дополнить существенной деталью. Дело в том, что частицы не находятся на своих ступеньках бесконечно долго: непрерывно совершаются переходы с верхних ступенек на нижние и с нижних на верхние с сохранением подвижного равновесия.

Что происходит при переходе частицы с нижней ступеньки на верхнюю? В обыденной жизни мы привыкли к тому, что для этого необходимо совершить работу, затратить энергию. То же самое нужно сделать и частице, причем энергию она должна получить извне. Отличие заключается в том, что для перехода частицы с одного

уровня на другой необходима не механическая энергия, требующаяся при подъеме тяжестей, а энергия электромагнитной волны. Электромагнитные колебания — это свет, радиоволна, рентгеновские лучи,  $\gamma$ -лучи, возникающие при ядерных реакциях. Поглощая электромагнитную энергию, частица переходит с одного уровня на другой. Энергия поглощается квантами или порциями, причем поглощение происходит только в том случае, если энергия кванта соответствует разности между величинами энергии двух уровней. Энергия кванта электромагнитной волны равна  $h\nu$ , где  $\nu$  — частота электромагнитных колебаний. Частицы со спином  $1/2$ , имеющие в магнитном поле два уровня, будут поглощать энергию при выполнении равенства  $h\nu = E_1 - E_2$ , где  $E_1$  и  $E_2$  — энергии первого и второго уровней. Расстояние между уровнями  $E_1 - E_2$  для частицы со спином  $1/2$  будет равно высоте ступеньки

$$\frac{\mu H_0}{I} = 2\mu H_0$$

Поглощение будет происходить, когда энергия кванта  $h\nu$  станет равной  $2\mu H_0$ .

Мы рассмотрели случай, когда у системы всего два уровня, между которыми происходят переходы. Если же спин частицы больше  $1/2$ , то число уровней больше двух и можно предположить возможность переходов не только между соседними, но и далеко отстоящими уровнями. В квантовой механике имеются правила, определяющие возможность тех или иных переходов между различными уровнями. Для переходов между магнитными уровнями ядра это правило записывается в простой форме:  $\Delta m_I = \pm 1$ , т. е. переходы осуществляются только между ближайшими уровнями, когда магнитное квантовое число  $m_I$  изменяется на 1, а переходы между далеко отстоящими уровнями запрещены. Условие резонансного поглощения записывается в общем виде

$$h\nu = \frac{\mu H_0}{I}$$

Под понятием резонанс, как правило, подразумевается совпадение собственной частоты колебаний какой-либо системы с частотой внешних вынуждающих колебаний. Как известно из физики, при помещении частицы, обла-

дающей собственным моментом количества движения и собственным магнитным моментом, в магнитное поле частица помимо вращательного движения вокруг своей оси начинает совершать прецессионное движение вокруг направления магнитного поля. В механике прецессию легко наблюдать на примере крутящегося волчка. Помимо вращения вокруг собственной оси, волчок совершает движение, при котором его ось описывает поверхность

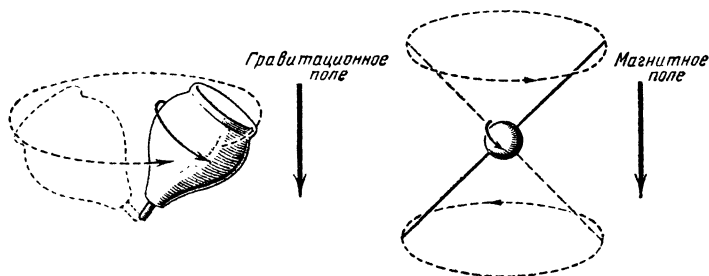


Рис. 7. Прецессионное движение волчка. Схематическое изображение прецессии спина

конуса. Аналогичная картина наблюдается и для частицы, обладающей спином. Если отождествить спин с собственным вращением частицы, то в магнитном поле спин будет совершать прецессионное движение вокруг направления магнитного поля. Частота прецессионного вращения по теореме Лармора оказывается равной  $\omega_0 = \gamma H_0$ , где  $\gamma$  — гиромангнитное отношение  $\mu/\hbar$ .

Теперь предположим, что под прямым углом к направлению магнитного поля  $H_0$  приложено переменное электромагнитное поле напряженностью  $H_1$ . Если частота  $\nu$  переменного электромагнитного поля отличается от частоты ларморовской прецессии, то электромагнитное поле будет вызывать только небольшие возмущения прецессионного движения. Если же  $\nu$  совпадает с частотой прецессии, то угол между направлением магнитного поля и магнитным моментом будет увеличиваться до тех пор, пока спин не изменит своего направления на противоположное. На рис. 7 показано прецессионное движение волчка и схематическое изображение прецессии спина в магнитном поле.



Условие резонанса собственной ларморовской частоты вращения магнитного момента частицы и частоты  $\nu_0$  внешнего электромагнитного излучения записывается в виде  $2\pi\nu_0 = \omega_0 = \gamma H_0$ . Учтя, что  $\gamma = \mu/\hbar$ , получим

$$h\nu_0 = \frac{\mu H_0}{I}$$

Как видно, условие резонанса, полученное из рассмотрения системы уровней, совпало с условием резонанса частоты внешнего электромагнитного (радиочастотного) излучения с частотой ларморовской прецессии. Таким образом, сущность явления магнитного резонанса состоит в поглощении веществом энергии электромагнитного излучения при выполнении определенного соотношения между частотой этого излучения и величиной магнитного поля.

Условие резонанса

$$h\nu_0 = \frac{\mu H_0}{I}$$

относится к ядерному магнитному резонансу, который для краткости обозначается ЯМР.

Следует указать, что радиочастотное излучение вызывает переходы частиц не только с нижних уровней на верхние, но и с верхних на нижние; при этом происходит дополнительное излучение одного кванта. Поглощение же электромагнитных волн, регистрируемое при явлении магнитного резонанса, возникает только из-за того, что на нижнем уровне частиц находится больше, чем на верхнем. При поглощении квантов излучения частицы переходят с нижнего уровня на верхний. Это вызывает уменьшение населенности нижнего уровня и увеличение населенности верхнего уровня. Такой процесс мог бы происходить до тех пор, пока населенности не станут равными, после чего поглощение стало бы невозможным.

При взаимодействии с электромагнитным излучением вероятность перехода частицы с нижнего уровня на верхний с поглощением энергии и с верхнего на нижний с выделением энергии одинаковы. По этой причине при равенстве населенностей уровней, или, как иногда говорят, при насыщении, вещество не поглощает электромагнитную энергию. Для наблюдения же парамагнитного по-

глощения необходимо, чтобы существовал обратный процесс — переход частиц с верхнего уровня на нижний. Такой процесс осуществляется за счет взаимодействия частиц с окружением и называется релаксацией, о чем мы расскажем ниже.

### Электронный парамагнитный резонанс

Для неспаренных электронов атомов, ионов и радикалов условие резонанса записывается уравнением, аналогичным уравнению ядерного магнитного резонанса:  $h\nu_0 = 2\mu_e H_0$ , где  $\mu_e$  — магнитный момент электрона. Но как показывает опыт, это соотношение не точно и в некоторых случаях не выполняется. Связано это с тем, что электрон является носителем не только чисто «спинового» магнетизма, но может вызывать иногда также и появление орбитального магнетизма, о котором упоминалось выше. По этой причине условие резонанса для различных электронов записывается в другой более общей форме:  $h\nu_0 = g\beta H_0$ , где  $g$  — коэффициент, зависящий от строения атома, иона или радикала и определяемый на опыте;  $\beta$  — атомная константа, называемая магнитон Бора, по своей величине ( $0,92732 \cdot 10^{-20}$  эрг/э) весьма близкая к величине магнитного момента электрона.

Коэффициент  $g$  принято называть фактором спектроскопического расщепления или просто  $g$ -фактором. Величина этого коэффициента свидетельствует о характере магнетизма частицы, — является ли он чисто спиновым или имеется примесь орбитального магнетизма.  $g$ -Фактор определяет также, насколько сильно расходятся энергетические уровни частицы, соответствующие двум различным проекциям электронного спина при наложении внешнего магнитного поля. Можно также сказать, что  $g$ -фактор учитывает изменение магнитного момента частицы по отношению к магнитному моменту свободного электрона. Для свободного электрона  $g$ -фактор равен 2,0023, а не точно двум, что связано с некоторыми релятивистскими\* поправками. Для ионов  $g$ -фактор может отличаться от двух более значительно, причем отклонения бывают в обе стороны. В таких случаях при постоянной частоте электромагнитного излучения резонанс

---

\* Эти поправки вытекают из теории относительности.

наблюдается при различных значениях магнитного поля с условием, что

$$g\beta H_0 = h\nu_0$$

При исследовании парамагнитных ионов в кристаллах обнаружено, что  $g$ -фактор может принимать различные значения в зависимости от угла между осью кристалла и направлением магнитного поля. Оказалось, что существует два крайних значения  $g$ -фактора, которые соответствуют параллельной и перпендикулярной ориентации кристалла в магнитном поле.

$g$ -Фактор свободных органических радикалов, как правило, близок к 2.

Имеющиеся особенности парамагнитного резонанса обусловлены тем, что магнитный момент электрона приблизительно в тысячу раз больше магнитного момента ядра. Поэтому любое взаимодействие электрона с магнитным полем и окружением значительно сильнее взаимодействий ядра; это накладывает отпечаток не только на технику эксперимента, но и на само явление парамагнитного резонанса. Но природа ядерного магнитного резонанса и электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) одна и та же: в обоих случаях происходит резонансное поглощение частицами электромагнитной энергии.

## ТЕХНИКА МАГНИТНОГО РЕЗОНАНСА

Существование парамагнитного поглощения было предсказано до открытия этого явления. Однако теоретические предпосылки мало облегчили экспериментальное доказательство эффекта: многие из первых работ оказались неудачными. Одной из причин этого явилась малая степень поглощения электромагнитной энергии при явлениях магнитного резонанса. Как мы уже говорили, способностью поглощать энергию обладают только частицы, находящиеся на нижнем уровне, и степень поглощения определяется разницей в числе частиц на нижнем и верхнем уровне. Но эта разница весьма мала. Для протонов в поле 10 000 э при комнатной температуре отношение населенностей уровней равно  $1 + 8 \cdot 10^{-6}$ . Таким образом, грубо говоря, только одна стотысячная часть протонов вызывает поглощение.

В 1936 г. Гортер исследовал парамагнитный резонанс ядер лития в кристаллах фтористого лития и протонов в калиевых квасцах путем измерения повышения температуры при парамагнитном поглощении. Попытка оказалась безуспешной, но, как указывал позднее автор, главная причина заключалась в неудачном выборе образцов.

Впервые парамагнитный резонанс был обнаружен советским ученым Е. К. Завойским в 1944 г. Он применил метод измерения потерь высокочастотной энергии в электрической цепи за счет самого парамагнитного поглощения; объектом исследования служили некоторые парамагнитные соли, в частности  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Эти опыты положили начало исследованиям в области электронного парамагнитного резонанса. Первые успешные эксперименты по ядерному резонансу были проведены Перселлом, Торри и Паундом (1945), которые использовали метод, аналогичный методу Завойского, для наблюдения резонансного поглощения протонами в твердом парафине. Блох, Хансен и Паккард впервые обнаружили

резонанс протонов воды. С 1945 г. в развитии методов магнитного резонанса произошли большие сдвиги, и на их основе создан большой раздел физической науки — радиоспектроскопия. Напомним, что радиоспектроскопия занимается исследованием взаимодействия радиоволн с веществом, в то время как спектроскопия изучает взаимодействие света с веществом. Таким образом, радиоспектроскопия является частью более широкой науки — спектроскопии.

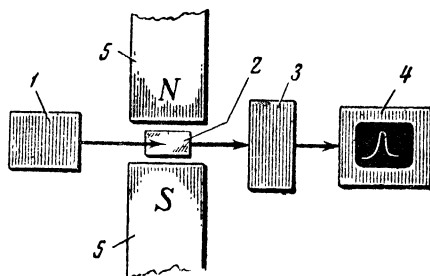


Рис. 8. Блок-схема радиоспектрометра магнитного резонанса

1 — источник излучения; 2 — поглощающая ячейка;  
3 — приемник; 4 — регистрирующее устройство; 5 — магнит

Несмотря на развитие техники методов магнитного резонанса, в основе их осталось измерение электромагнитных потерь, вызванных парамагнитным поглощением. Приборы, созданные для измерения парамагнитного поглощения, называются магнитными радиоспектрометрами.

Очевидно, что принцип устройства приборов для наблюдений как ядерного, так и электронного резонанса должен быть одинаков, хотя каждый из приборов имеет свои особенности, которые определяются, как правило, свойствами исследуемых частиц и теми задачами, которые ставит перед собой исследователь. В приборах обоого типа должен быть электромагнит, который создает поле нужной напряженности, источник электромагнитного излучения соответствующей частоты и ячейка, в которой бы находилось вещество в магнитном поле. К ячейке от источника излучения подводится электромагнитная энергия. Наконец, необходимо устройство, регистрирующее поглощение энергии веществом. Схема радиоспектрометра представлена на рис. 8.

## Спектрометр ЯМР

Условие резонанса для ядерного магнитного поглощения  $h\nu_0 = \mu H_0/I$  или  $\omega_0 = \gamma H_0$  связывает угловую частоту  $\omega_0$  с величиной напряженности постоянного магнитного поля  $H_0$ . Если вместо  $\omega$  подставить частоту колебаний  $\nu$

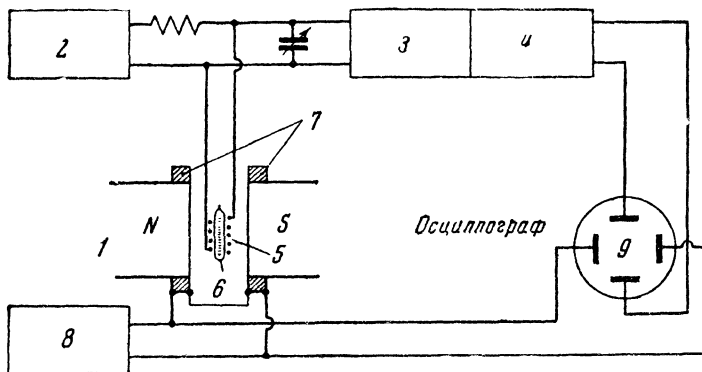


Рис. 9. Схема спектрометра ЯМР

1 — магнит; 2 — генератор высокой частоты; 3 — усилитель высокой частоты и детектор; 4 — усилитель низкой частоты; 5 — катушка индуктивности; 6 — стеклянная ампула с веществом; 7 — модуляционные катушки; 8 — генератор низкой частоты; 9 — осциллограф

в *Мгц* и дать численное значение  $\gamma$ , то для протонов, например, это соотношение примет вид

$$\nu_0 = 4,257 \cdot 10^{-3} H_0.$$

Если взять весьма употребительную в радиотехнике частоту 30 *мгц* (длина волны 10 м), то напряженность магнитного поля окажется равной 7047 э. Получение магнитных полей такой напряженности также не вызывает особых трудностей. В спектрометрах ядерного магнитного резонанса используются обычные радиотехнические приборы — генераторы, усилители, детекторы. На рис. 9 и 10 показаны простейшая схема и внешний вид современного радиоспектрометра ЯМР. На рис. 9 видна катушка индуктивности 5, помещенная в магнитное поле в зазоре электромагнита. В катушке находится исследуемое вещество 6. Катушка индуктивности входит в колебательный контур генератора, настроенного на резонансную частоту. Радиоламповый генератор 2 вызывает

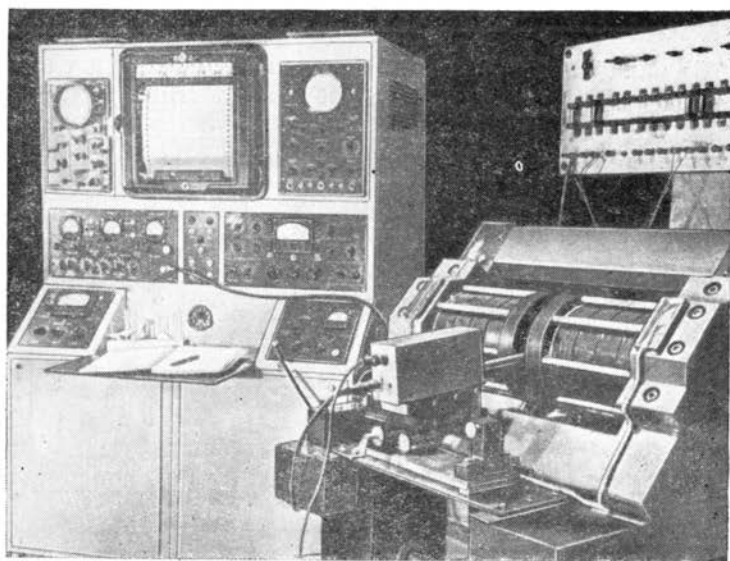


Рис. 10. Спектрометр ЯМР

в катушке электромагнитные колебания, в результате чего создается переменное магнитное поле по направлению оси катушки. Катушка располагается так, чтобы ее ось была перпендикулярна направлению постоянного магнитного поля, т. е. оси полюсных наконечников. Постоянное магнитное поле создается электромагнитом, через обмотки которого пропускается постоянный ток. Регулируя силу тока через обмотки магнита, можно изменять величину постоянного магнитного поля.

Чтобы понять, как проявляется ядерный резонанс и как работает радиоспектрометр, рассмотрим два случая.

**Случай 1.** Значения  $H_0$  и  $\nu_0$  соответствуют неравенству  $2\pi\nu_0 \neq \gamma H_0$ , т. е. резонанса нет. Генератор создает в катушке переменное магнитное поле благодаря тому, что через нее течет переменный ток, поступающий далее в усилитель высокой частоты, где усиливается, т. е. увеличивается, его амплитуда. За усилителем расположен радиоламповый детектор; здесь ток высокой частоты выпрямляется, превращаясь в постоянный ток, который потом может быть измерен. Ток с большей амплитудой соответствует случаю, когда резонанс не наблюдается

и энергия не тратится на взаимодействие с магнитными моментами ядер.

**Случай 2.** Значения  $\nu_0$  и  $H_0$  соответствуют уравнению  $2\pi\nu_0 = \gamma H_0$ , т. е. выполняется условие резонанса. Отличие этого случая от первого заключается в том, что начинается взаимодействие между переменным магнитным полем катушки и магнитными моментами ядер. Энергия квантов равна расстоянию между уровнями, и между

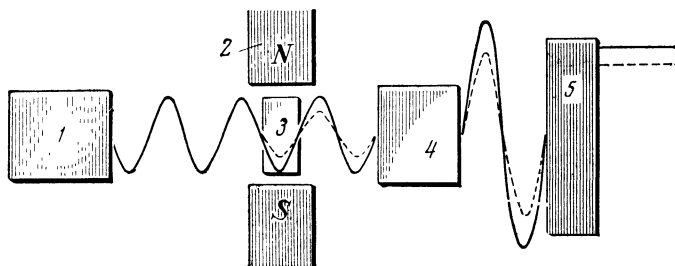


Рис. 11. Схема действия спектрометра ЯМР

1 — генератор; 2 — магнит; 3 — образец; 4 — усилитель высокой частоты; 5 — детектор. Сплошной линией показано изменение амплитуды переменного тока в приборе ЯМР в отсутствие резонанса, пунктирной — то же при выполнении условий резонанса

последними возбуждаются переходы частиц. В результате происходит поглощение электромагнитной энергии и, как следствие, уменьшение силы тока, текущего через катушку. С радиотехнической точки зрения это эквивалентно уменьшению добротности колебательного контура в цепи генератора.

Таким образом, при выполнении условия резонанса сила постоянного тока на выходе детектора меньше, чем в случае, когда условие резонанса не выполняется. Уменьшение силы тока регистрируется как парамагнитное поглощение ядрами вещества (рис. 11).

Второй случай относится к так называемой бесконечно узкой линии резонанса. Другими словами, это означает, что поглощение происходит только при указанных значениях  $\nu_0$  и  $H_0$  ( $2\pi\nu_0 = \gamma H_0$ ). На самом же деле поглощение наблюдается и при других значениях  $\nu_0'$  и  $H_0'$  — иногда близких, а иногда и довольно сильно отличающихся. Иначе говоря, линия поглощения обладает определенной шириной. Под шириной линии в спектроскопии



обычно понимают область изменений частоты излучения, в которой наблюдается поглощение. Для определенности за ширину линии принимают расстояние между точками, лежащими на полувысоте кривой поглощения или между другими характерными точками. Чтобы измерить поглощение при различных значениях  $H_0$  и  $\nu_0$ , или записать линию поглощения, необходимо менять либо величину магнитного поля, либо частоту генератора. На

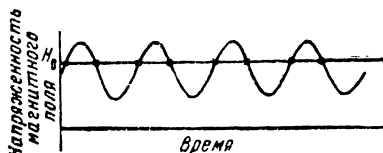


Рис. 12. Синусоидальное модулирование постоянного магнитного поля.  
 $H_0$  — резонансное значение магнитного поля

практике оказалось удобнее менять напряженность магнитного поля, оставляя частоту электромагнитного излучения постоянной. Для этой цели на полюса магнита надевают дополнительные катушки, через обмотку которых пропускается переменный ток. Такие катушки называются модуляционными, потому что протекающий через них переменный ток, обычно низкой частоты, создает переменное магнитное поле, изменяющее или модулирующее постоянное магнитное поле.

На рис. 12 изображено синусоидальное модулирование основного магнитного поля. Если напряженность постоянного магнитного поля будет изменяться вблизи значения  $H_0$  и амплитуда этих изменений будет больше ширины линии, то за период дважды произойдет парамагнитное поглощение. В результате постоянный ток на выходе детектора будет уменьшаться с двойной частотой модуляции. Периодически изменяя магнитное поле и измеряя при этом поглощение (например, подав сигнал с детектора на отклоняющие пластины электронного осциллографа), мы будем иметь на экране осциллографа периодически повторяющийся сигнал ядерного резонанса. Если развертка луча осциллографа синхронна изменению магнитного поля, на экране получится устойчивая картина ядерного резонанса, которую можно фотографировать.

Кроме осциллографов, для регистрации поглощения применяются самопишущие потенциометры, которые записывают сигнал на бумажную ленту. В таких случаях напряженность постоянного магнитного поля медленно изменяют таким образом, чтобы за время прохождения магнитного поля через резонанс, самописец успел записать сигнал поглощения. На рис. 13 представлен сигнал протонов воды, сфотографированный с экрана осциллографа. При исследовании ядер с различными по величине магнитными моментами и спинами парамагнитное поглощение будет наблюдаться при различных значениях  $\nu_0$  и  $H_0$ . В ряде случаев это вызывает необходимость резко изменять частоту генератора или величину магнитного поля. Так, для азота, у которого спин ядра равен 1, а магнитный момент в 7 раз меньше, чем у протона, ядерный резонанс при величине магнитного поля 7074 э будет наблюдаться на частоте 2,2 Мгц.

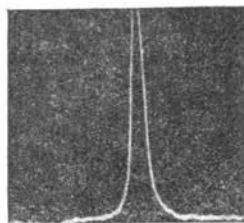


Рис. 13. Сигнал ядерного резонанса протонов воды

Характерное отличие ядерного магнитного резонанса жидкой и газовой фаз — исключительная узость линий поглощения. Так, линии протонного резонанса в жидкой фазе имеют ширину порядка миллигаусса. Для исследования таких узких линий необходимы магниты, обладающие высокой однородностью поля ( $10^{-8}$ ) и стабильностью во времени. Аналогичные требования предъявляются и для генератора. Это одно из основных требований к спектрометрам ЯМР при исследовании узких линий ЯМР в жидкой и газовой фазах.

### Спектрометр ЭПР

Различия в спектрометрах ЭПР и ЯМР определяются величинами магнитных моментов электрона и ядер. Магнетон Бора в 1830 раз больше, чем ядерный магнетон. Это приводит к тому, что при одних и тех же значениях магнитного поля электронный резонанс наблюдается на значительно более высоких радиочастотах. Условие электронного парамагнитного резонанса запи-

сывается в виде  $h\nu = g\beta H$ ; для свободного электрона  $g = 2,0023$ . Если подставить численные значения  $g$ ,  $h$  и  $\beta$ , условие резонанса запишется  $\nu_0 = 2,8026 H_0$ , где  $\nu_0$  выражено в мегагерцах, а  $H_0$  в эрстедах. При напряженности магнитного поля 7074 э, чему в протонном резонансе соответствует частота  $\nu_0$  30 Мгц, электронный резонанс наблюдается на частоте 19740 Мгц. Электромагнитные колебания такой частоты имеют длину волны 1,6 см. Таким образом, в полях одинаковой напряженности ядерный резонанс наблюдается на метровых волнах, тогда как электронный резонанс регистрируется уже на сантиметровых. По этой причине техника электронного парамагнитного резонанса отличается от техники ЯМР. Возможно, конечно, наблюдение электронного резонанса и на частотах ядерного резонанса, но при этом приходится производить измерения в полях нескольких эрстед. В некоторых специальных случаях это делается, и тогда техника эксперимента ничем не отличается от методики ядерного резонанса.

Обычно электронный резонанс исследуется на сантиметровых волнах. Это условие диктуется в основном соображениями чувствительности и необходимостью в ряде случаев записывать линии шириною в сотни и тысячи эрстед. Отличие техники сантиметрового диапазона прежде всего в способе генерирования, передачи и детектирования радиоволны. Сантиметровые волны не удается генерировать при помощи радиоламп, применяемых для получения метровых волн. В качестве источников электромагнитных колебаний используются лампы (клинтроны), основанные на ином принципе генерирования. Изменяется и система передачи колебаний: колебания метрового диапазона можно передавать по проводам, а для сантиметровых волн во избежание больших потерь через излучение необходимы прямоугольные волноводы — прямоугольные трубы, внутри которых распространяются электромагнитные колебания. В спектрометре ЭПР используются многие элементы радиолокационной техники. В частности, клинтроны и волноводная техника были разработаны для нужд радиолокации. Бурное развитие техники ЭПР во многом связано с успехами радиолокации.

Клинтроны генерируют электромагнитные колебания только в определенной довольно узкой области частот.

Изменение частоты, допускаемое в клистроне, не превышает нескольких процентов, и поэтому на каждый диапазон частот созданы свои клистроны. Меняются с частотой и размеры волноводов: чем меньше длина волны, тем меньше размеры волновода. Изменяется также поглощающая ячейка. Вместо катушки индуктивности применяют объемные резонаторы, играющие роль аналога

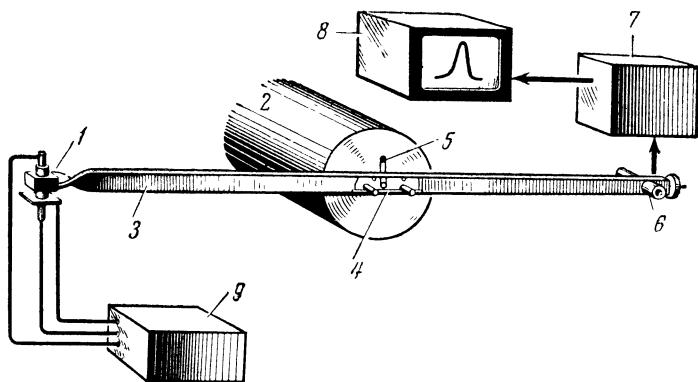


Рис. 14. Схема спектрометра ЭПР

- 1 — клистрон; 2 — магнит; 3 — волновод; 4 — резонатор; 5 — образец;  
6 — кристаллический детектор; 7 — усилитель; 8 — регистрирующее устройство;  
9 — питание клистрона

колебательного контура. Если через волновод передаются «бегущие» электромагнитные волны, в резонаторе устанавливается режим стоячей волны. Резонатор может представлять собой часть волновода, отделенную стенками с отверстиями связи от остальных частей волновода. Одной из особенностей резонатора является способность запасать в себе энергию. Это означает, что напряженность магнитных и электрических полей в резонаторе во много раз превышает напряженность полей в волноводе. При этом образец помещают в область максимального магнитного поля резонатора, который в свою очередь устанавливают в постоянное магнитное поле. Изменяется также и система детектирования. Для волн метрового диапазона применяются ламповые детекторы, а для сантиметровых волн — кремниевые кристаллические детекторы. Кристаллические детекторы выполняют ту же

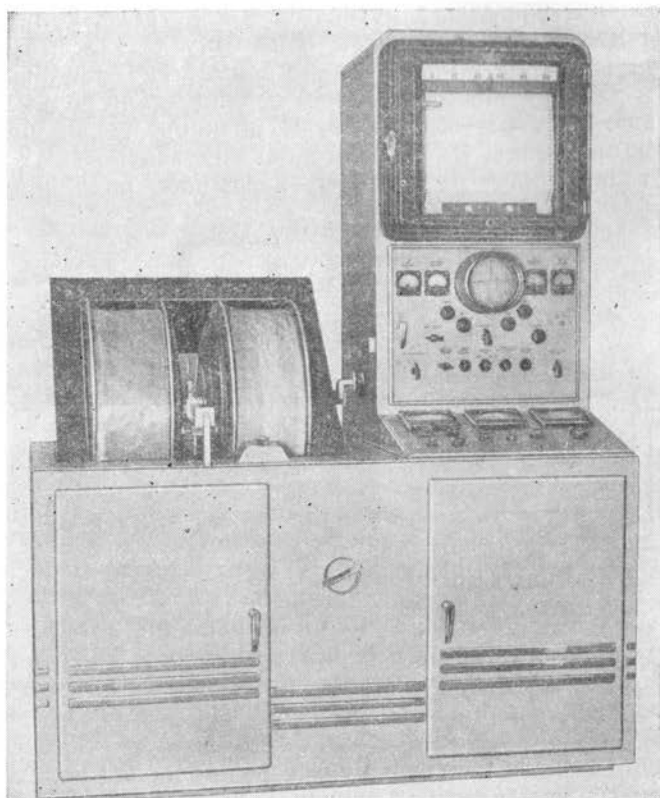


Рис. 15. Спектрометр ЭПР

роль, что и ламповые: преобразуют переменный ток высокой частоты в постоянный.

Отличия в устройстве отдельных элементов спектрометра электронного парамагнитного резонанса не затрагивают основной принцип действия прибора, основанный на регистрации небольших потерь высокочастотной энергии, вызываемых резонансным поглощением в веществе.

На рис. 14 изображена схема спектрометра ЭПР, а на рис. 15 показан внешний вид прибора ЭПР-2-ИХФ. Резонатор, в котором находится образец, устанавливают

в поле магнита. К резонатору от клистрона подводится по волноводу электромагнитное излучение, которое, проходя через вещество, попадает на детектор. При выполнении условия резонанса, что также как и при измерении ядерного резонанса достигается изменением величины магнитного поля, наблюдается парамагнитное поглощение, фиксируемое на выходе детектора как уменьшение

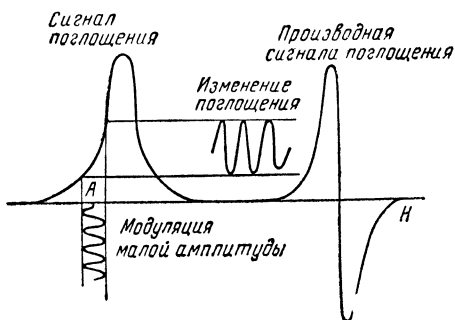


Рис. 16. Схема действия прибора с двойной модуляцией

силы тока. Если на постоянное магнитное поле наложить переменное магнитное поле низкой частоты, уменьшение силы тока вследствие поглощения будет периодическим. Этот периодический сигнал может быть зарегистрирован на экране осциллографа.

Большинство современных спектрометров ЭПР регистрируют не линию поглощения, а первую производную от нее. Этот способ основан на применении малых амплитуд модуляции (по сравнению с шириной линии) магнитного поля и медленным прохождением магнитного поля через резонанс. Сущность способа можно понять из рис. 16. На магнитное поле, которое медленно изменяется в направлении, указанном стрелкой, накладывается переменное магнитное поле малой амплитуды. На выходе системы регистрируемое поглощение изменяется с такой же частотой, но амплитуда этого изменения будет зависеть от  $\text{tg}$  угла наклона кривой поглощения в точке  $A$ , где в данный момент находится магнитное поле. Таким образом, после детектирования на выходе регистрируется сигнал, пропорциональный углу наклона кривой поглощения, т. е. ее производная. Приборы такого

типа называются спектрометрами с двойной модуляцией магнитного поля. Они обладают повышенной чувствительностью, которую не ограничивают низкочастотные шумы кристаллического детектора. Применение модуляции магнитного поля на частоте нескольких десятков и сотен килогерц дает возможность вести усиление на этой частоте и обойти низкочастотные шумы кристаллического детектора.

Другим решением этой проблемы является создание радиоспектрометра ЭПР гетеродинного типа, в котором усиление ведется на промежуточной частоте.

В последние годы с развитием радиоспектроскопии связано одно из крупнейших технических достижений — создание принципиально новых генераторов и усилителей электромагнитных колебаний. Новые приборы характеризуют низкий уровень собственных шумов, высокая чувствительность и узкополосность (т. е. способность усиливать и генерировать исключительно узкий спектр частот электромагнитных волн). В новых генераторах и усилителях непосредственно используется энергия квантовых переходов между уровнями атома, молекулы, иона или между уровнями неспаренного электрона в магнитном поле. Но подобное утверждение, на первый взгляд, находится в противоречии с известным распределением Больцмана, по которому число частиц на нижнем уровне всегда больше числа частиц на верхнем уровне. Это является причиной, вызывающей поглощение электромагнитной энергии при взаимодействии излучения с веществом. Если бы населенность уровней была обращенной (верхний уровень населен гуще нижнего), тогда еще можно было бы ожидать, что такая система отдаст энергию, перейдя с верхнего уровня на нижний. Идея использования обращенной, или инверсионной, заселенности уровней для усиления и генерирования радиоволн была высказана впервые советскими физиками В. А. Фабрикантом, И. Г. Басовым и А. М. Прохоровым. За последнее время созданы генераторы и усилители электромагнитных колебаний в радиочастотном и световом диапазоне длин волн, работающие на газообразном и твердом активном веществе. Создание новых приборов стало технически возможным после глубокого проникновения в физическую сущность процессов, происходящих при поглощении и испускании энергии атомными системами.



## Ширина и форма линии, время релаксации

При исследовании ядерного и электронного резонанса всегда возникает вопрос о ширине линии, ее форме и времени релаксации. Ширина линии связана с взаимодействием парамагнитных частиц между собой и с окружением, которое по аналогии с кристаллами носит название решетки. Понятие «решетка» применяется в магнитном резонансе и к жидкостям, и к аморфным твердым телам, несмотря на отсутствие у них упорядоченной структуры.

Взаимодействие парамагнитных частиц между собой является дипольным. Магнитное поле  $H_{л}$ , создаваемое частицей, обладающей магнитным моментом  $\mu$ , на расстоянии  $r$ , равно  $\mu/r^3$  и называется локальным. Оно приводит к уширению линии магнитного резонанса, так как частицы внутри образца окружены различными эффективными магнитными полями. Линия уширяется на величину порядка  $\mu/\bar{r}^3$ , где  $\bar{r}$  — среднее расстояние между частицами. При увеличении  $\bar{r}$ , что имеет место при разбавлении, линии сужаются, поскольку  $H_{л}$  при этом быстро уменьшается. Сужение линий резонанса обусловлено также интенсивным движением частиц, в результате которого происходит усреднение локальных полей. По этой причине при одной и той же концентрации парамагнитных частиц линии резонанса в жидкой фазе и газах уже, чем в твердом теле. С другой стороны, сильное сужение линий электронного резонанса наблюдается и тогда, когда концентрация парамагнитных частиц очень велика. Это обусловлено квантовым эффектом обменного взаимодействия электронов. Так, линия электронного парамагнитного резонанса 100%-го радикала 1,1-дифенил-2-пикрилгидразила имеет ширину порядка 1—4 э, а при растворении расширяется до 10 э; обменное взаимодействие резко ослабевает с увеличением расстояния между частицами.

Под формой линии подразумевается математический закон, описывающий кривую интенсивности поглощения. Известны две формы линии: форма Лоренца и форма Гаусса (рис. 17). Форма Лоренца выражается

$$I(H) = I_0 \frac{1}{1 + \frac{(H-H_0)^2}{(\Delta H_{л})^2}}$$

где  $I_0$  — интенсивность сигнала в максимуме поглощения при напряженности переменного магнитного поля  $H = H_0$ ,  $\Delta H_{\text{л}}$  — полуширина линии на полувывоте. Форма Гаусса описывается выражением:

$$I(H) = I_0 e^{-\frac{(H-H_0)^2}{H_{\Gamma}^2}}.$$

Ширина и форма линии зависят от окружения и взаимодействия парамагнитных частиц с решеткой и между

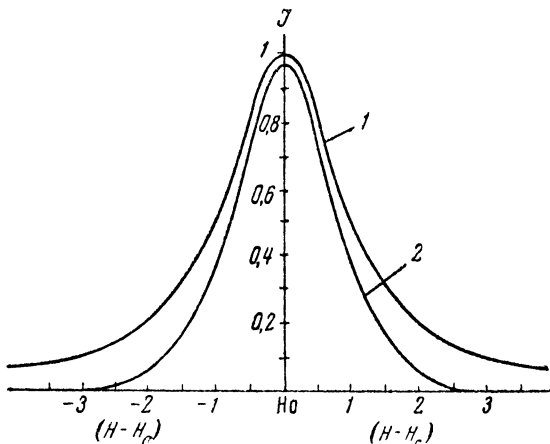


Рис. 17. Формы линий Лоренца (1) и Гаусса (2)

собой. Анализируя ширину и форму линии, можно сделать заключение о строении жидкостей и твердых тел, а также о взаимодействии частиц внутри вещества. Так, Гауссова форма линии свидетельствует о том, что характер взаимодействия между частицами носит дипольный характер — величина локальных полей распределяется согласно вероятностному закону Гаусса. Обменное взаимодействие приводит к лоренцовой форме линии.

Под временем релаксации в общем случае понимается характеристическое время, за которое система, выведенная из первоначального состояния, возвращается в него; процесс возвращения в исходное состояние называется релаксацией. Время релаксации для магнитного резонанса определяется следующим образом. Предста-

вим, что при наложении на образец сильного радиочастотного поля населенности верхнего и нижнего уровней стали одинаковыми. После этого радиочастотное поле мгновенно выключено. В результате взаимодействия с окружением частицы будут переходить с верхнего уровня на нижний до тех пор, пока не распределятся в соответствии с данной температурой. Время, за которое произойдет это выравнивание, называется временем спинрешеточной релаксации. При этом энергия от спинов частиц переходит к решетке. Время релаксации характеризует скорость приближения к равновесному распределению.

Как влияет время релаксации на ширину линий? Согласно основным законам квантовой механики, частицы, обладающие коротким временем релаксации, имеют более широкие линии резонанса, чем частицы с более длинным временем релаксации. Конечное время релаксации влияет также и на величину сигнала поглощения. При высокой интенсивности радиочастотного излучения уменьшается разность населенности уровней за счет переходов с нижних уровней на верхние; при этом механизм релаксации не успевает восстанавливать равновесное распределение. Величина же сигнала зависит от разности населенности уровней, вследствие чего при повышении интенсивности радиочастотного поля дальнейшего увеличения сигнала не происходит. Это явление называется насыщением. В результате сильного насыщения, для частиц с длинным временем релаксации, магнитный резонанс вообще может не наблюдаться. Число частиц оказывается одинаковым на верхнем и нижнем уровнях, и внешнее излучение вызывает снизу вверх ровно столько же переходов, сколько и сверху вниз. В результате этого поглощения не происходит. Например, из-за длинного времени релаксации и сильного насыщения ядерный резонанс в чистой воде трудно наблюдаем; для уменьшения времени релаксации и степени насыщения обычно вводят добавки парамагнитных солей, медный купорос и др. Небольшая добавка медного купороса резко сокращает время релаксации за счет взаимодействия неспаренного электрона иона  $\text{Cu}^{++}$  с протонами воды. Это приводит к резкому усилению сигнала протонного резонанса.

Время релаксации значительно удлиняется при понижении температуры, поскольку динамическое взаимодей-

ствие магнитных моментов частиц со средой ослабляется при уменьшении теплового движения. При комнатной температуре время ядерной релаксации в зависимости от агрегатного состояния вещества лежит в пределах  $10^{-4}$ — $10$  сек., причем эта величина для твердой фазы значительно больше, чем для газовой и жидкой фаз. При охлаждении вещества до температуры жидкого гелия время ядерной релаксации увеличивается до нескольких минут. Время парамагнитной релаксации электронов значительно короче; при комнатной температуре оно не превышает  $10^{-5}$ — $10^{-9}$  сек., а при охлаждении до гелиевых температур повышается до  $10^{-3}$ — $10^2$  сек. По этой причине насыщение ядерного и электронного резонанса увеличивается со снижением температуры. Таким образом время спинрешеточной релаксации определяет ширину линии, а понижение температуры приводит к их сужению.

Время релаксации измеряют импульсными методами: сигнал резонанса насыщают интенсивным и коротким импульсом радиочастотной энергии, а после выключения импульса наблюдают за его восстановлением. Для этого используется радиочастотное излучение малой интенсивности, которое при данной температуре не насыщает заметным образом исследуемый сигнал. Время восстановления сигнала и характеризует скорость релаксации, процесса установления нормальной населенности уровней.

### Бесшумный усилитель

Исследование релаксации имеет не только теоретический интерес. Изучение парамагнитного резонанса и релаксационных процессов в парамагнитных кристаллах привело к созданию одного из типов новых усилителей электромагнитных колебаний.

Действие парамагнитного усилителя основано на явлении обращения населенностей уровней и на стимулированном испускании электромагнитной энергии. Парамагнитные усилители и генераторы не единственные приборы, в которых используется энергия квантовых переходов. В настоящее время существует класс усилителей и генераторов, в которых используется газообразное рабочее вещество, а эффект обращения населенностей уровней достигается без применения магнитного поля.

В иностранной литературе такие устройства называются мазер; это слово составлено из первых букв слов фразы: microwave amplification by stimulated emission of radiation (усиление радиоволн сверхвысокочастотного диапазона путем использования индуцированного излучения). Существуют также усилители и генераторы световых волн, так называемые лазеры (light waves — световые волны). Мы, однако, коснемся только действия квантовых усилителей, основанных на явлении магнитного резонанса.

Теоретически наиболее легкий способ получения обращенной населенности уровней состоит в быстром изменении направления постоянного магнитного поля на обратное за время, меньшее времени релаксации. Это осуществляется следующим образом. На образец накладывают внешнее магнитное поле, что приводит к некоторому распределению частиц по двум уровням, причем на нижнем уровне частиц больше, чем на верхнем. После этого напряженность магнитного поля уменьшают до нуля, а потом вновь увеличивают, изменив его направление на обратное. Если время на эту операцию не превышает времени релаксации, в системе сохранится первоначальная населенность уровней, но по отношению к новому направлению магнитного поля она будет обратной; на верхнем уровне частиц будет больше, чем на нижнем. Вернемся к выражению, описывающему распределение Больцмана

$$\frac{n_1}{n_2} = e^{\frac{E_2 - E_1}{kT}}$$

Теперь отношение  $\frac{n_1}{n_2}$  числа частиц на нижнем уровне  $n_1$  к числу частиц на верхнем уровне  $n_2$  меньше единицы. Для того чтобы равенство выполнялось, следует предположить, что знак температуры отрицательный. Не следует абсолютизировать полученный результат, так как вещество находится при положительной температуре, а система магнитных моментов или система спинов при отрицательной. Поскольку нашим исходным условием было проведение опыта за время, меньшее, чем время релаксации, поэтому тепловое равновесие между системой спинов и решеткой еще не установилось. Под системой с отрицательной температурой подразумевается, что

населенность некоторых уровней носит инверсный характер. Вещество же в целом находится при положительной температуре.

Итак нам удалось получить инверсную заселенность уровней. Каким образом взаимодействует теперь излучение с веществом? Поскольку населенность верхнего уровня превосходит населенность нижнего уровня, излучение будет возбуждать больше переходов сверху вниз, чем снизу вверх. В результате вещество высветит запасающую на верхнем уровне энергию и интенсивность излучения усилится.

Описанный нами эксперимент был осуществлен на протонах и, по всей видимости, трудно выполним в случае электронного парамагнитного резонанса, так как время релаксации электронов даже при температуре жидкого гелия часто слишком коротко. По этой причине для парамагнитных образцов используются другие методы получения инверсной населенности уровней. Один из них — быстрое прохождение через резонанс. Изменяя магнитное поле и проходя через линию ЭПР за время, меньшее времени релаксации, можно добиться обращения населенности уровней и получить систему, готовую к усилению слабых сигналов. Сюда же относятся импульсные методы получения обращенной населенности уровней.

У двухуровневых систем имеется существенное ограничение — импульсный режим работы: первая стадия — получение состояния с отрицательной спиновой температурой, вторая — усиление сигнала. В связи с этим наибольшее применение нашли трехуровневые парамагнитные усилители, работающие в непрерывном режиме. Естественно, что парамагнитные частицы с одним неспаренным электроном не могут использоваться в таких усилителях. Здесь пригодны ионы, имеющие много неспаренных электронов и большее число уровней в магнитном поле. Например, ионы  $Gd^{+++}$ , имеющие семь неспаренных электронов (8 уровней), и  $Ge^{+++}$  — три электрона (4 уровня), уже нашли применение в трехуровневых усилителях, разработанных американским физиком Бломбергом. Не разбирая подробно системы уровней этих ионов, рассмотрим только принцип действия таких усилителей. Выберем три уровня с энергиями  $E_1$ ,  $E_2$  и  $E_3$ , причем переход между 3-м и 2-м уровнями соответствует

частоте усиливаемого сигнала. Возможны также переходы  $3 \rightarrow 1$  и  $2 \rightarrow 1$  (рис. 18). Частота переходов равна  $\nu_{3,1}$  для  $3 \rightarrow 1$ ,  $\nu_{2,1}$  для  $2 \rightarrow 1$  и  $\nu_{3,2}$  для  $3 \rightarrow 2$ . При тепловом равновесии населенность уровней удовлетворяет неравенствам  $(N_1)_{\text{равн}} > (N_2)_{\text{равн}} > (N_3)_{\text{равн}}$ , где численный индекс указывает уровень, а индекс «равн» обозначает тепловое равновесие. Предположим, что система парамагнитных

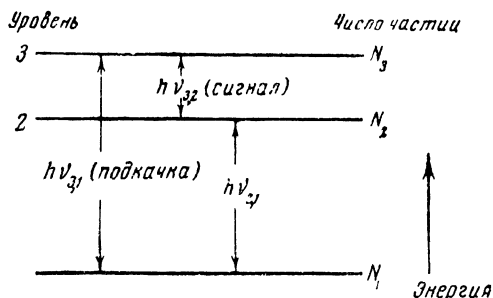


Рис. 18. Трехуровневая схема квантового усилителя

частиц облучается на частоте  $\nu_{3,1}$  с такой интенсивностью, что линия парамагнитного резонанса насыщена, т. е.  $N_1 \approx N_3$ . Если при этом оказывается, что  $N_3 > N_2$ , то в стационарном режиме возможно излучение на частоте  $\nu_{3,2}$ , усиливающее проходящий сигнал. В условиях самовозбуждения такая система может использоваться как генератор частоты  $\nu_{3,2}$ . При усилении и генерации электромагнитных колебаний потребляется энергия, подаваемая на частоте  $\nu_{3,1}$ , которую часто называют частотой накачки.

Каковы требования к условиям опыта и рабочему веществу, чтобы коэффициент усиления был достаточно высоким? Разность населенностей уровней должна быть максимальной (это определяет величину высвечиваемой энергии), что достигается охлаждением парамагнетика до температуры жидкого гелия. Время релаксации должно быть достаточно большим, так как от этого также зависит эффективность усиления. Концентрация магнитных моментов должна быть достаточно малой, чтобы между ними не было взаимодействия. Уширение линии резонанса за счет диполь-дипольного взаимодействия

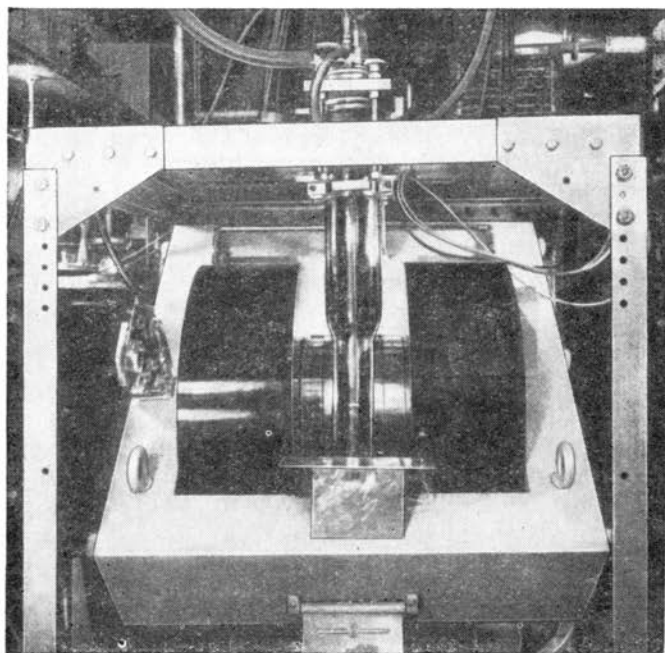


Рис. 19. Парамагнитный усилитель

магнитных моментов увеличивает ширину полосы усиляемых частот и уменьшает усиление резонансной частоты. Для получения узкой полосы пропускания используются диамагнитно разбавленные кристаллы парамагнитных солей. За рубежом в одном из трехуровневых усилителей был использован кристаллогидрат этилсульфата лантана  $\text{La}(\text{C}_2\text{H}_5\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ , в котором 0,5% лантана было заменено парамагнитными ионами  $\text{Gd}^{+++}$ . Широкое применение в парамагнитных усилителях нашли кристаллы рубина ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) с примесью ионов  $\text{Ge}^{+++}$ , замещающих ионы алюминия. На рис. 19 показан один из парамагнитных усилителей.

Основным достоинством квантовых усилителей является низкий уровень собственных шумов, что позволяет принимать сигналы, неуловимые для радиоэлектронных усилителей. Перестройка усилителя для приема



сигналов на других частотах довольно проста: требуется изменить напряженность магнитного поля и сдвинуть частоты парамагнитного поглощения рабочего вещества. Для двухуровневого усилителя частота сигнала должна быть равна частоте парамагнитного резонанса.

Серьезным препятствием широкому внедрению парамагнитных усилителей является необходимость применения гелиевых температур. К сожалению, еще пока не найдены парамагнитные образцы, которые позволяли бы добиваться эффекта усиления при более высоких температурах.

Применение квантовых генераторов позволит, очевидно, в самое ближайшее время продвинуть вперед именно те области науки и техники, где основные трудности состояли в приеме слабых сигналов сантиметрового диапазона. Сюда в первую очередь относятся вопросы радиолокации и радиоастрономии, где применение парамагнитных усилителей уже сейчас дает возможность обнаруживать предметы и радиоисточники, удаленные на очень большие расстояния. По данным мировой литературы можно предположить, что развитие квантовых генераторов и усилителей позволит увеличить дальность связи с космическими кораблями и спутниками Земли. Можно представить также использование парамагнитного усилителя для дальней радиосвязи с помощью искусственных спутников Земли. Если угловая скорость вращения спутника совпадает со скоростью вращения Земли, то такой спутник будет висеть неподвижно относительно поверхности Земли и может служить ретрансляционной станцией и отражать во все стороны сигналы, посланные с Земли. Отраженные сигналы очень слабы, но парамагнитные усилители довели бы их до нужного уровня. В настоящее время принцип парамагнитного усилителя использован для устройства сверхчувствительного магнитометра для измерения магнитного поля Земли.

### ЖИЗНЬ НЕСПАРЕННЫХ ЭЛЕКТРОНОВ

---

Как мы указывали, методом электронного парамагнитного резонанса можно исследовать лишь те частицы, которые обладают неспаренными электронами. Такими частицами являются стабильные и нестабильные радикалы, некоторые ионы и свободные атомы, электроны, электроны проводимости в металлах, возбужденные молекулы, находящиеся в бирадикальном состоянии с двумя неспаренными электронами. Возникновение, жизнь и гибель неспаренных электронов — все это исследуется методом ЭПР.

Роль неспаренных электронов в процессах, протекающих в природе, исключительно велика. Наличие неспаренных электронов обуславливает химическую и биохимическую активность радикалов. Изучение спектров ЭПР парамагнитных солей дает сведения об электронном состоянии ионов и строении кристаллов. Исследование неспаренных электронов позволяет глубже понять сложные процессы, протекающие в веществе при радиоактивном воздействии. И это отнюдь не полный перечень проблем, которые могут решаться методом ЭПР.

#### Электрон-ядерное магнитное взаимодействие

Впервые электронный парамагнитный резонанс был обнаружен Завойским на кристаллах  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , а затем исследованиями парамагнитных ионов были обнаружены основные явления, сопровождающие парамагнитное поглощение, и построена их теория.

Одно из основных явлений — сверхтонкое расщепление спектра электронного парамагнитного резонанса вследствие взаимодействия неспаренного электрона с магнитными моментами ядер, входящих в состав парамагнитной частицы. Сигналы от парамагнитных солей и от

стабильных радикалов в твердой фазе, как правило, очень интенсивны, что связано с большой концентрацией в таких системах неспаренных электронов. При растворении этих веществ сигналы уменьшаются, а при сильном разбавлении линии электронного парамагнитного резонанса некоторых солей и радикалов расщепляются на отдельные компоненты. Это явление характерно для спектров ЭПР парамагнитных частиц, которые содержат ядра, обладающие магнитными моментами. Расщепление вызывается взаимодействием неспаренного электрона с магнитным моментом ядра, что приводит к появлению дополнительной структуры.

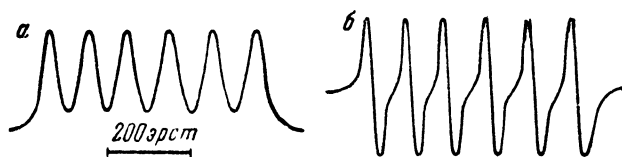


Рис. 20. Спектр ЭПР иона  $Mn^{++}$  в водном растворе  
 а — линии поглощения; б — первая производная линии поглощения

На рис. 20 показан спектр электронного парамагнитного резонанса иона  $Mn^{++}$  в водном растворе; спин ядра марганца равен  $5/2$ . В спектре видно шесть компонент сверхтонкой структуры, что отвечает существующему правилу: взаимодействие электрона с ядром, обладающим спином  $I$ , приводит к расщеплению линии на  $2I+1$  отдельных компонент.

Возникновение сверхтонкой структуры (СТС) легче всего проследить на примере атома водорода. Атом водорода содержит один неспаренный электрон, который взаимодействует с ядром атома водорода (протоном), обладающим спином  $1/2$ . Спектр атома водорода состоит всего из двух линий. Такой спектр называется дублетом. Он возникает вследствие двойной ориентации спинов протона — по полю и против поля. Поскольку энергия электрона в магнитном поле зависит от ориентации спина протона, то уровень электрона, отвечающий проекции электронного спина  $+1/2$ , расщепляется на два, каждый из которых относится к проекции спина протона  $+1/2$  и  $-1/2$ . То же самое произойдет и с уровнем электрона,

соответствующим значению спина электрона  $-\frac{1}{2}$ . Таким образом, получаются две пары уровней, переходы между которыми и дают дублет. На рис. 21 представлена система уровней атома водорода в магнитном поле; стрелками отмечены уровни, между которыми совершаются переходы. Из рисунка видно, что переходы совершаются между уровнями, соответствующими одному и тому

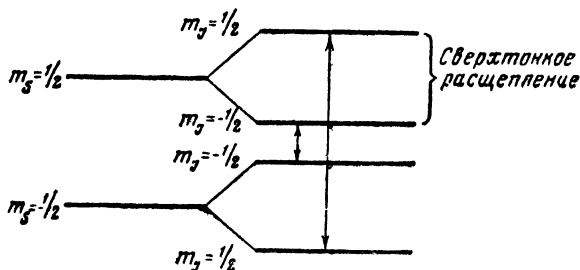


Рис. 21. Уровни энергии неспаренного электрона атома водорода в магнитном поле

$m_I$  и  $m_s$  — значения спина электрона и протона

же значению проекции спина протона  $m_I$ : между уровнями с  $m_I = -\frac{1}{2}$  и между уровнями  $m_I = \frac{1}{2}$ . Это означает, что во время электронного перехода спин протона не меняет своего направления. Коротко это правило отбора для переходов между уровнями сверхтонкой структуры записывается  $\Delta m_I = 0$ .

Расстояние между линиями дублета в спектре ЭПР атома водорода равно 507 э и является однозначной характеристикой, указывающей на присутствие в исследуемом веществе атомов водорода.

Величина сверхтонкого расщепления зависит от величины магнитного момента и спина ядра. Влияние этих факторов легче всего проследить на примере атомов водорода и дейтерия. Спектр ЭПР атома дейтерия, более тяжелого изотопа водорода, состоит из трех линий; спин ядра дейтерия равен 1. Величина расщепления в спектре дейтерия в семь раз меньше, чем расщепление в спектре атома водорода. Известно, что магнитный момент ядра дейтерия меньше магнитного момента ядра протона в 3,5 раза. Таким образом, увеличение спина ядра и уменьшение магнитного момента приводит к снижению степени

сверхтонкого расщепления. На рис. 22 показан дублет атома водорода (линии на краях спектра) и триплет дейтерия (в центре).

Исследование сверхтонкой структуры спектра ЭПР помогает уточнить электронное состояние иона, атома, радикала. Из теоретических предпосылок следует, что не всякий неспаренный электрон вызывает сверхтонкое

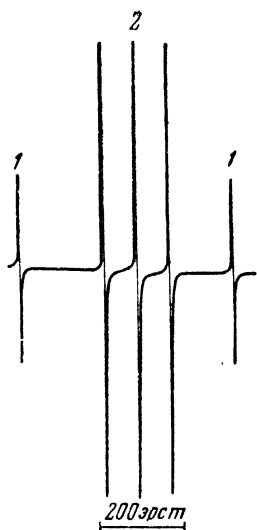


Рис. 22. Линии спектров атомов водорода (1) и дейтерия (2)

расщепление; возникновение этого явления зависит от вида орбиты, на которой находится неспаренный электрон. Только на орбитах, имеющих сферическую симметрию (*s*-орбиты), наблюдается взаимодействие неспаренного электрона с магнитным моментом ядра. Та-

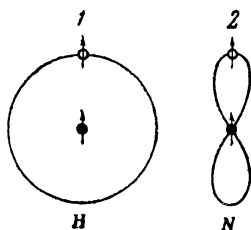


Рис. 23. Схематическое изображение орбит неспаренного электрона в атомах водорода (1) и азота (2)

ким образом, если в спектре ЭПР иона имеется сверхтонкая структура, значит движение электрона в той или иной мере происходит по *s*-орбите.

Влияние характера движения неспаренного электрона на магнитное взаимодействие электрона и ядра можно проследить на примерах атомов водорода и азота. На рис. 23 схематически представлены орбиты неспаренных электронов в атомах водорода и азота. Расщепление линий ЭПР за счет взаимодействия неспаренного электрона с ядром в свободном атоме азота равно 8 э, что в 62 раза меньше расщепления в атоме водорода. В то же время следует заметить, что магнитный момент

ядра азота лишь в семь раз меньше магнитного момента ядра водорода, а спин ядра азота 1.

Велико ли абсолютное значение энергии магнитного взаимодействия электронов и ядер? Подсчет показывает, что по сравнению с электростатической энергией взаимодействия электронов и ядер, энергия магнитного взаимодействия примерно в миллион раз меньше. Таким образом, магнитное взаимодействие существенным образом не влияет на энергию электронов в атоме. В то же время это взаимодействие приводит к расщеплению линий ЭПР и служит источником ценной информации.

### **ЭПР свободных радикалов**

Промышленное освоение тех или иных химических процессов невозможно без предварительного исчерпывающего лабораторного исследования. Только после выяснения механизма реакции, после подбора оптимальных условий (температура, давление, концентрация), обеспечивающих максимальный выход конечного продукта, химический процесс может быть передан в производство.

Течение многих химических реакций часто осложняется образованием неустойчивых промежуточных продуктов, трудно доступных непосредственному выделению и изучению. К таким продуктам относятся, в частности, атомы и радикалы. Только недостаточной изученностью механизма химических реакций можно объяснить использование ценных пищевых продуктов для получения синтетических соединений. Между тем многие из последних можно вырабатывать из отходов различных производств. Например, окислением газообразных углеводородов можно получать из отходов нефтяной промышленности спирты, кислоты, но пока в небольших количествах. Задача состоит в том, чтобы найти такие условия, при которых выход этих ценных продуктов увеличился бы до уровня, обеспечивающего рентабельность производства. Не изучив до конца механизм реакций окисления углеводородов, эту задачу решить невозможно. Так обстоит дело с большинством химических процессов.

Как показал академик Н. Н. Семенов, многие химические реакции протекают по радикальному или радикально-цепному механизму. Участие радикалов обуславливает направленность технически важных реакций

окисления, полимеризации, крекинга и многих других. До самого недавнего времени не существовало прямого способа обнаружения и изучения этих активных химических частиц. О присутствии тех или иных радикалов можно было судить только по продуктам реакции, строя на основании этого различные схемы образования последних. Но этот метод в большом числе случаев не гарантировал однозначности и достоверности предположений о существовании и характере радикалов. Для исследования радикалов в газофазных реакциях углеводородов довольно широко применялся метод металлических зеркал, основанный на реакциях радикалов с металлами. Однако он не был пригоден для изучения радикалов, не реагировавших с металлами. Из физических методов только спектральный метод и измерение магнитной восприимчивости давали в ряде случаев определенные результаты. Но первый из методов, основанный на выделении полос испускания или поглощения света радикалами, имеет слишком узкий круг применения, а второй (определение присутствия парамагнитных частиц) не дает сведений о свойствах и строении радикалов. К тому же второй метод требует довольно больших количеств вещества и поэтому неприменим для исследования нестабильных радикалов, не образующихся в больших количествах.

Метод электронного парамагнитного резонанса, одинаково применимый для изучения парамагнитных частиц в газовой, жидкой и твердой фазах, дал возможность резко расширить диапазон химических исследований. Сигнал ЭПР однозначно указывает на присутствие в исследуемой системе неспаренных электронов. По его величине можно оценить и концентрацию парамагнитных частиц. Чем выше их концентрация, тем больше высота сигнала поглощения. Чем шире линия, тем высота сигнала меньше, при одной и той же концентрации радикалов. Для правильного определения концентрации радикалов используют сравнение сигналов от исследуемого образца с сигналом от эталона, концентрация парамагнитных частиц, в котором известна. Так как сигналы от исследуемого образца и эталона могут иметь различную ширину, то сравнение высот сигналов не дает правильного представления о концентрации радикалов в изучаемом объекте. Для получения правильных данных

необходимо сравнивать площади под кривыми поглощения. В этом случае различие в ширине линий не влияет на результаты измерения. Высокая чувствительность метода ( $10^{-11}$  моля) позволяет определять ничтожные количества радикалов.

Но это еще не полностью охватывает сведения, которые дает метод ЭПР. Пожалуй, самыми ценными из них являются сведения о строении парамагнитных частиц. Здесь основным источником сведений служит сверхтонкая структура электронного парамагнитного резонанса, которая существует не только в спектрах ионов и атомов. Взаимодействие неспаренного электрона радикала с магнитным моментом ядер атомов, входящих в состав радикала, также вызывает появление сверхтонкой структуры.

Из-за большого числа линий спектры ЭПР радикалов часто выглядят значительно сложнее, чем спектры атомов или ионов. Это связано с тем, что неспаренный электрон взаимодействует с большим числом ядер. К тому же интенсивность сверхтонких компонент (линий) в спектрах радикалов, как правило, не одинакова. Относительно простая картина получается, когда ядра в радикале одинаково взаимодействуют с неспаренным электроном. В большинстве случаев это ядра атомов, эквивалентных друг другу в химическом и структурном отношении.

Рассмотрим взаимодействие неспаренного электрона с несколькими протонами — обычное явление для многих углеводородных радикалов. Если в радикале всего один атом водорода и нет других ядер с магнитными моментами, то при взаимодействии с неспаренным электроном возникает дублет, также как и в атоме водорода, но с той только разницей, что величина расщепления значительно меньше — 507 э. Уменьшение расщепления происходит из-за того, что неспаренный электрон имеется не только на атоме водорода (как в свободном атоме), но и на остальных атомах радикала. В таких случаях говорят, что неспаренный электрон распределен.

Как изменится спектр при наличии в радикале двух эквивалентных атомов водорода? На этот раз в нем появятся три линии (триплет), причем центральная линия будет в два раза интенсивнее крайних (рис. 24). Дело в том, что второй протон вызывает расщепление каждой линии дублета, но так как величина этого расщепления



совпадает с величиной исходного, то две центральные линии накладываются друг на друга и получается одна линия двойной интенсивности; отношение интенсивности трех линий составляет 1:2:1. То же самое происходит при увеличении числа протонов в радикале до трех. Третий протон расщепляет каждую линию триплета на дублеты, которые накладываются друг на друга, обра-

$n$ Число ядер госпином $1/2$	Число и интенсивность линий
1	$\begin{array}{c}   \quad   \\ 1 \quad 1 \end{array}$
2	$\begin{array}{c} + \quad   \quad   \\   \quad   \quad   \\ \hline   \quad   \quad   \\ 1 \quad 2 \quad 1 \end{array}$
3	$\begin{array}{c} + \quad   \quad   \\   \quad   \quad   \\ + \quad   \quad   \quad   \\   \quad   \quad   \quad   \\ \hline   \quad   \quad   \quad   \\ 1 \quad 3 \quad 3 \quad 1 \end{array}$

Рис. 24. Схема расщепления линий при взаимодействии неспаренного электрона с несколькими эквивалентными протонами

зую четыре линии (квадруплет) с отношением интенсивности 1:3:3:1 и т. д. Можно заметить, что число линий на единицу больше числа протонов. На этом основании выведено правило:  $n$  эквивалентных протонов расщепляют линию ЭПР на  $n + 1$  равноотстоящих линий. Несколько более сложному правилу подчиняется соотношение интенсивности линий: оно совпадает с соотношением коэффициентов бинома Ньютона  $(a+b)^n$  для степени  $n$ . Так, для двух линий от одного протона (1:1)  $n=1$ , коэффициенты бинома  $(a+b)^1 = 1a+1b$ ; для трех линий (1:2:1)  $n=2$  —  $(a+b)^2 = 1a^2+2ab+1b^2$ ; для четырех ли-

ний (1:3:3:1)  $n = 3 - (a + b)^3 = 1a^3 + 3a^2b + 3a^2b + 1b^3$  и т. д.

Если ядра, участвующие в расщеплении, не эквивалентны, картина расщепления еще усложняется. Для примера рассмотрим случай двух неэквивалентных протонов в радикале. Так как величины расщепления различны,

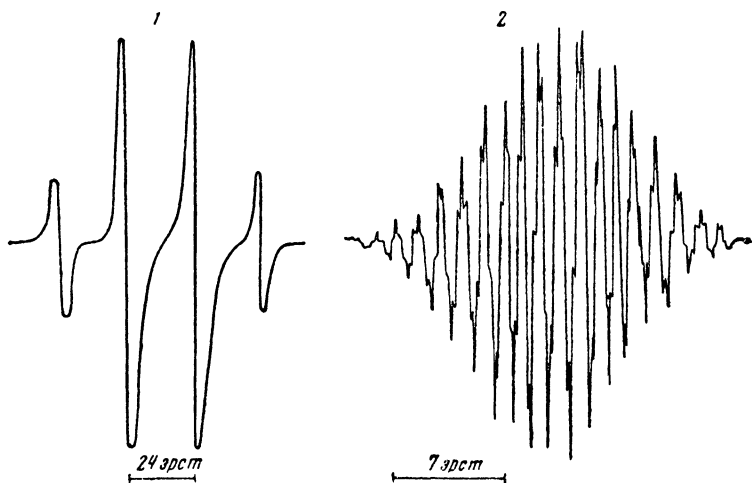


Рис. 25. Спектры ЭПР метильного (1) и трифенилметильного (2) радикалов

появятся четыре линии одинаковой интенсивности. На рис. 25 показан спектр ЭПР метильного радикала с тремя эквивалентными протонами и спектр трифенилметильного радикала, в котором по шести эквивалентных орто- и мета-протонов и три эквивалентных пара-протонов, причем между собой орто-, мета- и пара-протоны не эквивалентны. В первом спектре всего 4 линии, а во втором — 196. Отсюда видно, что во втором случае установить к какому атому относится какая линия — сложное дело. В тех случаях, когда ширина отдельных линий сравнима с величиной расщепления и когда такие линии начинают накладываться, смазывая картину расщепления, дело еще более усложняется. Тогда на помощь приходят электронные вычислительные машины, на которых можно рассчитывать теоретические спектры для различ-

ного числа атомов в радикале и различного соотношения величин расщепления и ширины индивидуальных линий спектра. Затем рассчитанные данные сравнивают с экспериментальными и на основе этого делают вывод о числе линий.

Серьезные трудности возникают и при решении вопроса, к каким атомам относятся те или иные линии. Часто такая расшифровка бывает не однозначной. Один из способов упрощения расшифровки — это замена атомов водорода атомами дейтерия, особенно в тех случаях, когда изучается протонная сверхтонкая структура. Мы уже знаем, что расщепление линии атома дейтерия в семь раз меньше, чем линии атома водорода. При замещении в радикале отдельных атомов водорода на дейтерий исчезают их линии сверхтонкой структуры. На основании этого можно определить, к каким протонам относятся оставшиеся линии сверхтонкой структуры.

Анализ величины сигнала электронного парамагнитного резонанса позволяет судить о концентрации свободных радикалов в химическом процессе, а анализ сверхтонкой структуры — о строении этих радикалов и распределении неспаренного электрона между их атомами. Все эти данные крайне необходимы для понимания механизма химических реакций и для управления ими. Это делает метод электронного парамагнитного резонанса одним из самых мощных средств физико-химического исследования.

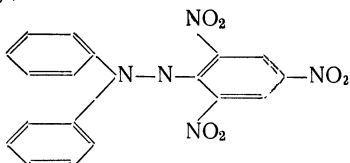
### **Химическая разведка**

Метод электронного парамагнитного резонанса — детище физиков, но их безраздельное владение им продолжалось недолго. Как только химики поняли, что с его помощью можно исследовать свободные радикалы, они с поразительной интенсивностью стали применять его в своих работах. Интерес к новому методу продолжает нарастать и сейчас.

Первыми были исследованы так называемые стабильные свободные радикалы. Помимо крайне неустойчивых трудно уловимых, активных свободных радикалов, существует большой класс парамагнитных частиц, стабильных при комнатной температуре. Их можно выделять как индивидуальные вещества с определенными

физико-химическими характеристиками. Такие радикалы чаще всего представляют собой большие органические молекулы, часто включающие в свой состав ароматические группы, которые увеличивают стабильность радикалов.

Один из наиболее типичных стабильных радикалов — сложное химическое вещество 1,1-дифенил-2-пикрилгидразил (ДФПГ),



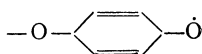
ставшее классическим по своей изученности методами магнитного резонанса и служащее эталоном концентрации свободных радикалов и  $g$ -фактора.

В порошкообразном состоянии ДФПГ обладает интенсивной и узкой (1—4 э) линией парамагнитного поглощения. При растворении порошка в бензоле линия расширяется. С дальнейшим разбавлением появляется сверхтонкая структура, состоящая из пяти главных компонент; расстояние между ними составляет  $\sim 10$  э. Пятилинейный спектр объясняется эквивалентным взаимодействием неспаренного электрона с двумя ядрами азота.

Поскольку спин ядра азота равен 1 (а не  $1/2$  как в протоне), число линий и соотношение их интенсивности подчиняется несколько иным правилам. Как следует из химической формулы, свободной валентностью обладает атом азота, связанный с правым бензольным ядром. Но данные метода ЭПР показывают, что неспаренный электрон имеется и у второго атома азота. Недавно обнаружено, что этот электрон способен взаимодействовать и с протонами бензольных ядер; что приводит к расщеплению пяти главных линий спектра на многие дополнительные линии. Таким образом, изучение спектров ЭПР устанавливает факт распределения неспаренного электрона между атомами радикала или, как принято говорить, его делокализацию.

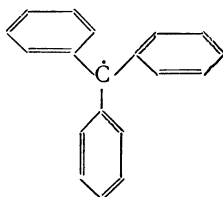
Следующий этап применения метода ЭПР — это исследование спектров стабильного радикала пара-семихи-

нона и его производных



Этот радикал является промежуточным продуктом реакции окисления гидрохинона  $n\text{HO} - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{OH}$ . Спектр радикала состоит из пяти компонент сверхтонкой структуры, расщепление между линиями около 2 э, распределение интенсивности 1:4:6:4:1. Возникновение линий обусловлено взаимодействием неспаренного электрона с четырьмя протонами (ядра углерода и кислорода не имеют магнитного момента) в результате делокализации неспаренного электрона.

Мы уже упоминали о сложном трифенилметильном



радикале, получающемся при термическом разложении гексафенилэтана  $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{C} - \text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ . При изучении спектра этого радикала был определен срок его «жизни» в зависимости от температуры. При понижении температуры трифенилметильные радикалы рекомбинируют с образованием исходного соединения гексафенилэтана, и сигнал парамагнитного поглощения ослабевает. При изучении этого явления были определены кинетические характеристики радикала, свидетельствующие о его химической активности.

Помимо указанных методом ЭПР были исследованы многие другие стабильные радикалы. Это сыграло важную роль в изучении электронного парамагнитного резонанса химических соединений и дало возможность развить далее теорию этого явления. Например, была установлена связь между сроком пребывания неспаренного электрона на атоме углерода (или, как говорят, плотностью неспаренного электрона) и величиной расщепления на ядре водорода в ароматических радикалах. Оказалось, что эти величины линейно связаны между собой.

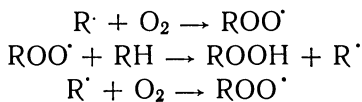
При переходе от модельных процессов к реальным используемым в производстве процессам исследования парамагнитного резонанса на первых порах часто кончались неудачно, вселяя неуверенность в его практическое значение. Это объясняется тем, что концентрация активных радикалов, образующихся при большинстве реакций, ничтожно мала и часто ниже предела чувствительности приборов парамагнитного резонанса.

Однако дальнейшее повышение чувствительности приборов и совершенствование техники исследования показали, что опасения во многих случаях были преждевременными.

Были зарегистрированы радикалы, образующиеся при многих реакциях полимеризации. Особенно подробно исследованы радикалы, получающиеся в процессе полимеризации метилметакрилата. Концентрация радикалов в этом случае очень мала, но ее можно повысить, если использовать эффект гелеобразования или осаждения полимера. При этом вязкость среды возрастает настолько, что диффузия макрорадикалов затрудняется и, следовательно, скорость взаимной рекомбинации резко снижается. Это приводит к повышению концентрации радикалов и облегчает исследования спектров ЭПР.

Исследовались также радикалы, участвующие в реакции ингибирования (замедления) полимеризации. Молекула ингибитора, реагируя с активным радикалом, образует новый, уже менее активный радикал, концентрация которого достаточно велика, для того чтобы ее можно было исследовать методом ЭПР.

Изучаются радикалы, образующиеся в процессе жидкофазного окисления углеводов. В частности зарегистрированы перекисные радикалы  $R-O-O\cdot$  (где  $R$  — углеводородный радикал), которые ведут цепь окисления. В окисляемый углеводород вводится вещество (инициатор), способное образовывать радикалы  $R'$ . Последние быстро реагируют с кислородом, образуя перекисные радикалы, которые отрывают атом водорода от молекулы углеводорода. При этом вновь получается радикал  $R'$ , реагирующий с кислородом и т. д.



Метод ЭПР имеет важное значение для исследования процессов горения. Для этой цели пламя горящего вещества вводят внутрь резонатора и регистрируют радикалы непосредственно в зоне горения. Этим способом в пламени водорода, например, были обнаружены атомы водорода и некоторые другие активные центры.

### Помощник или враг?

С помощью метода ЭПР выполнено много работ по изучению воздействий ионизирующего излучения. Здесь электронный парамагнитный резонанс преодолел стадию разведки и стал незаменимым участником большинства радиационно-химических исследований.

Развитие ядерной физики привело к открытию новых видов излучения. Потoki электронов, протонов, нейтронов, осколков ядер,  $\gamma$ -лучей, рентгеновых лучей — все эти виды радиации объединены под названием проникающего излучения. Атомная техника ставит перед учеными новые проблемы, связанные с действием излучения на самые различные объекты.

Существует много источников проникающего излучения: электронные ускорители, реакторы, радиоактивные элементы, рентгеновские аппараты, космические лучи. Уже первые наблюдения показали, что действие излучения очень часто носит разрушительный характер. Большие дозы радиоактивного излучения губят живые клетки, вызывают трудно излечимые болезни, резко изменяют свойства веществ — плотность, электропроводность, прозрачность, вязкость, прочность и т. д.; твердые пластмассы, например, под действием излучения превращаются в порошок. Все эти явления классифицированы как радиационное поражение, и немедленно возникла задача изыскания средств защиты от губительного действия радиации. Современные средства защиты, как правило, сводятся к простому ограждению объектов, или к изоляции источников излучения, и только изучение механизма действия радиации поможет найти принципиально новые способы защиты людей и материалов.

Однако действие излучения не всегда губительно. Давно известно применение рентгеновых лучей в медицине и науке;  $\gamma$ -лучами лечат злокачественные опухоли, полиэтилен в результате непродолжительного облучения

электронами приобретает термостойкость, плохо окрашивающимся полимерам (тефлон, полиэтилен) после облучения легко придать любую окраску. Используется проникающее излучение и для вулканизации каучука, инициирования многих реакций полимеризации, окисления и других.

С чем же связано действие излучения, какие процессы протекают в облученном веществе? Над этими вопросами работают во всех странах сотни ученых. В отличие от видимого света все виды излучения обычно имеют значительно больший запас энергии, чем и объясняется их высокая проникающая способность. Этого запаса энергии бывает достаточно для того, чтобы сдвигать с места атомы и целые группы атомов, выбивать электроны из атомов, разрывать химические связи в молекулах. Разрушительное действие оказывает не только само излучение, но и те так называемые осколки (частицы, радикалы, ионы, атомы), которые образуются под его воздействием. Осколки, восприняв энергию радиационного кванта, становятся способными продолжать разрушительную работу.

Определение электронного парамагнитного резонанса вещества при изучении действия на него радиоактивного излучения во многих случаях дает возможность обнаружить радикалы и атомы, проследить промежуточные ступени радиационных превращений. По силе сигнала ЭПР, обнаруженного в облученном образце, можно судить о концентрации парамагнитных частиц и их строении. Исследование самых различных химических соединений показало, что с увеличением дозы облучения количество радикалов растет только до определенного предела. Это явление «запределивания» связано с рекомбинацией радикалов. При облучении радикалы не только образуются, но и гибнут, главным образом вследствие взаимной рекомбинации. Взаимодействие радикалов с молекулами неизменно приводит к появлению вторичных радикалов, которые в свою очередь могут вступать в дальнейшие реакции. По мере повышения концентрации радикалов расстояние между ними уменьшается, что приводит к увеличению числа и ускорению реакций рекомбинации. При некоторой концентрации радикалов скорость их гибели становится равной скорости образования и дальнейшего увеличения концентрации радикалов уже



не наблюдается. Таким образом достигается некоторая предельная концентрация, которая в значительной степени зависит от температуры: при понижении температуры концентрация радикалов (при одной и той же дозе облучения) повышается.

Интересно отметить, что выход радикалов на 100 электронвольт поглощенной энергии для разных

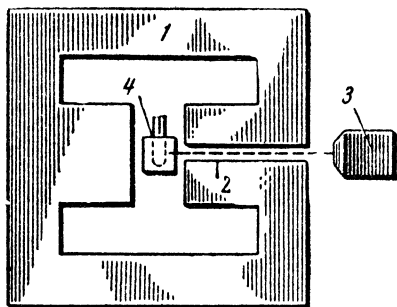


Рис. 26. Схема установки по изучению ЭПР радикалов, возникающих под действием быстрых электронов

1 — магнит; 2 — отверстие в магните; 3 — источник быстрых электронов; 4 — резонатор с образцом

веществ различен. Величина выхода характеризует устойчивость вещества к действию радиации. Например, при облучении углеводородов выход радикалов для ароматических соединений раз в 10 меньше, чем для предельных. Даже добавка ароматических соединений к облучаемому предельному углеводороду резко снижает выход радикалов. Эти результаты совпадают с радиохимическими данными о высокой устойчивости ароматических соединений. Работы в этом направлении весьма перспективны, так как, вероятно, можно будет найти такие соединения, которые предохраняли бы менее стойкие вещества от разрушительного действия радиации.

Ранее при раздельном облучении и измерении ЭПР вещества можно было исследовать только долгоживущие радикалы и, как правило, только в твердых образцах, где диффузия радикалов затруднена; короткоживущие ради-

калы гибнут при переноске из зоны облучения в резонатор радиоспектрометра. Сейчас разработаны установки для наблюдения электронного парамагнитного резонанса непосредственно под пучком излучения. Источником радиации в установке (рис. 26) служит ускоритель электронов. Пучок электронов проходит через резонатор, в котором находится образец, и ЭПР измеряется непосредственно под облучением. Для ввода пучка электронов в магнитное поле предусмотрено отверстие в магните, расположенное по оси полюсных наконечников; при этом способе введения пучка электронов они могли бы быть вытолкнуты магнитным полем.

На описанной установке можно регистрировать и короткоживущие радикалы, их накопление в процессе облучения, рекомбинацию радикалов после выключения облучения, влияние добавок на выход радикалов и многие другие явления, характеризующие поведение радикалов.

Процессы, протекающие в облучаемом веществе и связанные с радикалами, могут быть разделены на два класса: процессы разложения (разрушения или деструкции) и процессы синтеза. Образующиеся под действием радиации радикалы играют главную роль в процессах разложения вещества. Они реагируют с нейтральными молекулами, отрывая от них атомы и целые группы атомов, и они же распадаются с образованием устойчивых молекул и новых радикалов. В результате всех этих реакций молекулярный вес вещества уменьшается и образуются более легкие соединения. Так, при деструкции твердых органических соединений в продуктах реакции находят жидкие и газообразные вещества.

Разложение вещества под действием излучения в одних случаях может быть совсем нежелательным, в других весьма полезным. Например, когда какое-либо ценное вещество или материал разлагается, теряет свои полезные свойства — радиация несомненно вредна. Когда же под действием излучения разлагаются, разваливаются клетки злокачественной опухоли, процесс приобретает противоположное значение. К наиболее важным реакциям второго класса относятся реакции полимеризации. В последнее время особое значение приобрело радиационное «сшивание» полимеров, например полиэтилена. При облучении от молекулы полимера отрывается атом

водорода и образуется макрорадикал —  $\text{CH}_2 - \text{CH} -$   
—  $\text{CH}_2 -$ . Такие радикалы были зафиксированы методом  
ЭПР. В результате дальнейшей рекомбинации макрора-  
дикалов длинные цепочки молекул оказываются связан-  
ными в пространственную решетку. Такое «сшивание»  
молекул приводит к улучшению термических свойств по-  
лимера. Аналогичные процессы идут и при вулканизации  
каучука.

Радикалы появляются в веществе не только под дей-  
ствием радиационного излучения, но и под влиянием  
света. Правда, в этом случае на радикалы распадаются  
только молекулы, обладающие небольшой энергией свя-  
зи. Методом ЭПР радикалы были обнаружены во многих  
фотохимических реакциях, в частности при фотолизе га-  
лоидалкилов. Облучение этих соединений ультрафиоле-  
товым светом при температуре жидкого азота вызывает  
образование радикалов, легко регистрируемых методом  
ЭПР.

### Замороженные «пленники»

Исследование ЭПР радикалов, стабильных при ком-  
натной температуре, не вызывает больших эксперимен-  
тальных трудностей. Однако очень часто интерес для изу-  
чения представляют легкоподвижные, химически актив-  
ные атомы (H, N, O) или радикалы ( $\text{CH}_3\text{OH}$ ,  $\dot{\text{N}}\text{H}_2$ ). В ес-  
тественных условиях реакции, вследствие своей высокой  
активности, эти частицы образуются обычно в очень не-  
больших количествах. Чтобы обнаружить их, надо соз-  
дать условия, в которых они «жили» бы значительно  
дольше, чем в обычных. Наиболее эффективным спосо-  
бом повышения концентрации активных атомов и ради-  
калов является метод низких температур. Он широко  
применяется при самых разнообразных исследованиях  
нестабильных соединений.

В первой главе мы уже рассказывали, как американ-  
ский химик Райс использовал низкие температуры для  
регистрации активных радикалов, участвующих в кре-  
кинге азотистоводородной кислоты.

В последнее время открыты реакции, протекающие в  
твердой фазе при низких температурах с большой ско-  
ростью. Это поставило химиков в тупик, поскольку они  
привыкли, что понижение температуры всегда вызывает  
снижение скорости реакций. Одно из объяснений этого

эффекта основывается на данных метода ЭПР, с помощью которого обнаружено, что химические реакции радикалов в твердой фазе часто подчиняются закономерностям, весьма отличным от закономерностей для газофазных и жидкофазных реакций. Таким образом, для объяснения указанного эффекта необходимы дальнейшие исследования радикалов, образующихся в твердой фазе при низкой температуре. Это позволит ближе подойти к выяснению основных законов течения химических процессов в этих условиях.

Как получают свободные атомы и радикалы в низкотемпературных условиях? Для этого существует несколько способов: сначала молекулы подвергают термическому разложению или действию электрического разряда, а затем продукты разложения — атомы или радикалы — вымораживают, получают в замороженном виде. Распад молекул можно вызывать и действием излучения. Последний способ имеет большое преимущество — отпадает стадия вымораживания, так как процесс разложения можно осуществлять непосредственно при низкой температуре, например в сосуде Дюара.

Естественно, что специфика низкотемпературных условий накладывает свой отпечаток на технику измерения ЭПР, в частности в резонаторе спектрометра необходимо создавать устойчивую низкую температуру. Обычные сосуды Дюара довольно громоздки в сравнении с размерами резонатора радиоспектрометра, работающего на длине волны 3,2 см. Для измерений используют специальные маленькие сосуды Дюара особой конструкции, выполненные из кварца или нового материала — пенопласта. На рис. 27 показаны обычный лабораторный сосуд Дюара (1) и сосуд для измерений ЭПР (2). В маленьких сосудах жидкий кислород или азот сохраняется несколько минут. Этого времени вполне достаточно для одного измерения. Палец сосуда Дюара вставляется в отверстие резонатора,

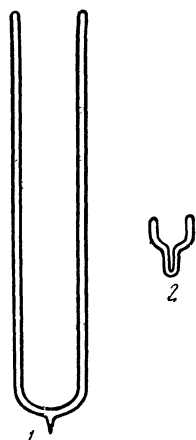


Рис. 27. Сосуды Дюара — лабораторный (1) и для измерения ЭПР (2)

а образец помещают на дно пальца. При использовании в качестве хладагентов жидкого водорода или гелия техника эксперимента усложняется, поскольку водородные и гелиевые сосуды не удается уменьшить до требуемых размеров. В таких случаях приходится охлаждать весь резонатор.

Особый интерес представляют вопросы, связанные со стабилизацией химически активных атомов и радикалов. Исследования «замороженных» частиц показали, что их предельная концентрация, которая может быть достигнута при данной температуре, сильно зависит от среды или, как говорят, матрицы, в которой они заморожены. Так, для стабилизации атомов водорода, замороженных в кислоте, на поверхности кварца, силикагеля или стекла, достаточно температуры жидкого азота ( $77^\circ\text{K}$ ). Для стабилизации этих же атомов в других средах требуется температура жидкого водорода или гелия.

Метод низких температур в сочетании с методом электронного парамагнитного резонанса оказывает большую помощь при исследованиях воздействия радиации на жидкие материалы. При облучении жидких веществ радикалы вступают в многочисленные вторичные реакции, которые сильно искажают картину первичного акта радиационного разложения. Чтобы «удержать» образующиеся при облучении радикалы на месте, жидкие вещества замораживают, а затем облучают в твердом состоянии. При повышении температуры замороженные частицы начинают двигаться, вступать в реакции, в результате чего первоначальные радикалы исчезают, а на их место появляются новые. Все эти превращения отражаются на спектрах ЭПР, что позволяет судить о характере реакций замороженных радикалов.

### **ЭПР в биологии**

Изучением специфических проявлений физических и химических законов в биологии занимаются две молодые науки — биофизика и биохимия. В живых организмах протекают сложные физические и химические процессы; для понимания их необходимо изучить строение и свойства участвующих в процессах частиц, для чего используются самые разнообразные методы. Один из таких методов — электронный парамагнитный резонанс.

Первые же поисковые опыты дали интересные результаты: почти во всех тканях содержатся свободные радикалы. Это было неожиданным открытием, поскольку ни один более ранний метод не мог зарегистрировать столь малые количества частиц, которые можно измерить с помощью электронного парамагнитного резонанса. Ниже приведены данные, иллюстрирующие распространенность свободных радикалов в различных тканях.

Материал	Концентрация радикалов, $10^{-8}$ моль/г сухого вещества	Материал	Концентрация радикалов, $10^{-8}$ моль/г сухого вещества
Табачный никотин		Кролик . . . . .	
листья . . . . .	65	кровь . . . . .	25
корень . . . . .	10	мускулы . . . . .	20
Листья ячменя . . . . .	25	печень . . . . .	60
Морковь . . . . .	8	сердце . . . . .	35
Свекла . . . . .	6	почки . . . . .	55
		Лягушечья икра . . . . .	200
		Муха (дрозофила) . . . . .	4

Исследования поведения радикалов быть может помогут объяснить многие биологические процессы.

Известны даже попытки применения метода ЭПР для диагностики заболеваний. Это делается путем сравнения количества радикалов в тканях какого-либо больного органа и тканей органа в нормальном состоянии. Эти попытки еще не вышли за рамки лабораторных работ, но исследования в этом направлении ведутся.

С помощью метода ЭПР широко изучаются также многие биохимические реакции, например окислительно-восстановительные реакции, протекающие в организме под влиянием ферментов. В ряде ферментативных реакций были обнаружены радикалы, по своей сверхтонкой структуре и химическим свойствам аналогичные радикалам семихинона. Некоторые биохимические реакции оказываются настолько быстрыми, что их не удается исследовать в стационарных условиях. Биохимики разработали разнообразные методы, позволяющие смешивать реагирующие компоненты непосредственно в резонаторе спектрометра и исследовать таким способом радикалы, исчезающие за доли секунды.

Применяется метод ЭПР для исследования гемоглобина, составной части крови. В гемоглобине находится парамагнитный ион  $Fe^{3+}$ , который помогает исследовать ЭПР этого важного биологического объекта. По характеру спектра делаются выводы о природе связей ионов железа в гемоглобине.

Недавно было показано, что под действием света в различных растительных тканях возникают сигналы ЭПР. Стимулом для проведения таких работ послужило желание выяснить механизм поглощения растениями энергии света, испускаемого солнцем, которая после ряда превращений переходит в химическую энергию, необходимую для синтеза углеводов из двуокиси углерода и воды, сопровождающегося выделением молекулярного кислорода. Сигналы ЭПР наблюдали при облучении выделенных из листьев и содержащих зеленый пигмент хлоропластов, хлорофилла, участвующего в фотосинтезе, клеток водорослей и клеток фотосинтезирующих бактерий. Эти исследования позволили приблизиться к решению вопроса о роли свободных радикалов в квантовом процессе превращения энергии при фотосинтезе.

Как мы уже говорили, одно из важных применений метода ЭПР в биологии — это изучение действия ионизирующего излучения на живые объекты. Ионизирующее излучение нарушает нормальную деятельность организма, расстраивает обмен веществ, вызывает различные виды лучевой болезни, стимулирует развитие рака, нарушает механизм наследственности. При облучении тканей образуется много различных радикалов. Изучение их поможет понять характер нарушений в молекулярной структуре биологических объектов и наметить пути противорадиационной защиты.

Уже сейчас известны многие химические вещества, понижающие губительное действие радиации: спирты, амины, соединения с сульфогидрильной (SH) группой и др. Методом ЭПР выясняется механизм действия этих веществ. Имеется несколько точек зрения на характер действия этих соединений. Одни ученые считают, что соединения захватывают радикалы, образующиеся при облучении, другие связывают их действие с благоприятной миграцией энергии возбуждения, возникающей в результате поглощения кванта ионизирующего излучения.

В последнее время появилось новое направление в изучении раковых заболеваний. Делается попытка объяснить развитие раковых опухолей биохимическими реакциями, протекающими с участием свободных радикалов. На основе этих представлений создается химический метод борьбы с болезнью — применение замедлителей радикальноцепных реакций. Метод электронного парамагнитного резонанса действительно обнаружил свободные радикалы в раковых опухолях. С этим направлением связан новый взгляд на канцерогенность (способность вызывать раковые заболевания) химических веществ. Канцерогенная активность вещества ставится в зависимость от способности соединения переходить в радикальное состояние. Как показали исследования, многие канцерогенные вещества обладают парамагнитными свойствами.

Большинству известен вред курения, связанный с ядовитым действием никотина. Но не только это представляет опасность для организма. Оказывается, в папиросном дыме содержится много свободных радикалов; их обнаружили методом ЭПР в замороженной струе папиросного дыма (рис. 28). Установлено, что в дыме папиросы имеются радикалы двух типов: активные, но малоустойчивые, и стабильные, сохраняющиеся при высокой температуре. Несомненно, радикалы первого типа обладают определенной токсичностью и вредны для организма. В задымленном воздухе городов тоже, наверное, содержится много свободных радикалов, например их концентрация достигает  $10^{19}$  радикалов на 1 г угля или сажи.

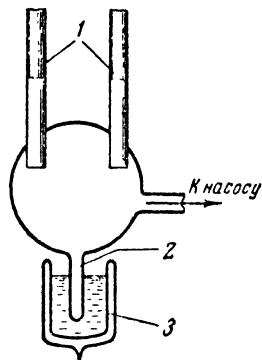


Рис. 28. Исследование парамагнитного резонанса папиросного дыма

1 — папиросы; 2 — отросток для измерения ЭПР; 3 — сосуд Дьюара с жидким азотом



## Глава VI

### О ЧЕМ РАССКАЗЫВАЮТ СИГНАЛЫ ЯМР

---

Первые работы по ядерному резонансу были выполнены физиками с целью изучения свойств ядер: величины и знаков их магнитных моментов, спинов и т. д. Ядерный магнитный резонанс наблюдается при выполнении условия  $h\nu_0 = \frac{\mu H_0}{I}$ . Следовательно, для определения магнитного момента ядра с известным спином необходимо измерить резонансную частоту ( $\nu_0$ ) и величину магнитного поля ( $H_0$ ). Таким путем с большой точностью измерены магнитные моменты многих ядер. Магнитный резонанс ядер с неизвестным спином дает возможность измерить лишь отношение магнитного момента  $\mu$  к механическому моменту (спину)  $Ih$ , иными словами гиромагнитное отношение  $\gamma$ .

При измерении магнитного момента ядер элементов, входящих в какое-либо химическое соединение, оказалось, что величина магнитного момента зависит от типа соединения. Это явление, впервые обнаруженное на ядрах азота, фосфора и некоторых металлов, связано с магнитным экранированием ядра электронами молекул. Экранирование создает на ядре некоторое магнитное поле, которое в зависимости от природы соединения по-разному влияет на величину внешнего магнитного поля  $H_0$  в точке расположения ядра. Таким образом, изменение величины магнитного момента одного и того же ядра, но в разных соединениях, связано с появлением резонанса в различных эффективных магнитных полях. Этот эффект был назван химическим сдвигом. Для исследования его необходим эталон, с помощью которого можно измерить химический сдвиг, определяемый отношением

$$\sigma = \frac{H - H_s}{H_s},$$

где  $H$  и  $H_0$  — напряженность магнитного поля, при которой наблюдается резонанс в исследуемом веществе и эталоне. Для ядер водорода, азота и фтора химический сдвиг лежит в пределах соответственно  $10^{-5}$ ,  $10^{-4}$  и  $10^{-3}$ . Следовательно, при напряженности поля в несколько тысяч эрстед, разность  $H - H_0$  составляет несколько миллиэрстед для ядер водорода, несколько десятков и сотен

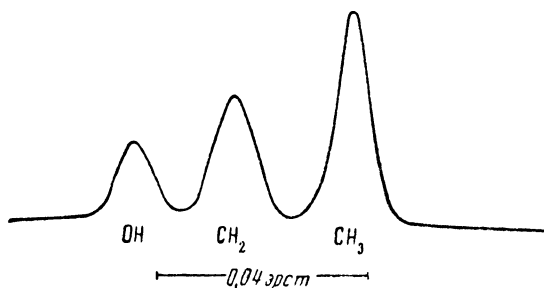


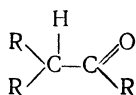
Рис. 29. Спектр этилового спирта

миллиэрстед для ядер азота и фтора. Как видно из этих данных, величина химического сдвига весьма невелика и для его наблюдения требуется высокая однородность и стабильность постоянного магнитного поля и частоты радиочастотного излучения.

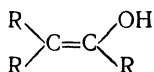
Дальнейшие исследования показали, что химический сдвиг зависит не только от природы соединения, но и от положения ядра в соединении. Так, спектр протонного резонанса этилового спирта  $\text{СН}_3\text{СН}_2\text{ОН}$  состоит из трех линий (рис. 29) — линии группы  $\text{СН}_3$ , линии группы  $\text{СН}_2$  и линии группы  $\text{ОН}$ . Следовательно, каждая из этих групп имеет свой химический сдвиг. Интенсивность линий 3:2:1 соответствует количеству протонов в группах  $\text{СН}_3$ ,  $\text{СН}_2$  и  $\text{ОН}$ .

Спектр диметилового эфира  $\text{СН}_3 - \text{O} - \text{СН}_3$ , имеющего одинаковый с этиловым спиртом химический состав, но другое строение, будет иным. Все шесть протонов в молекуле эфира находятся в одинаковом химическом положении, поэтому его спектр состоит из одиночной линии. На примере указанных соединений можно понять принцип метода определения химической структуры вещества.

Сейчас измерены химические сдвиги ядерного резонанса многих химических групп самых различных соединений; составлены таблицы величин сдвигов. При исследовании неизвестных соединений характерные химические сдвиги дают возможность предположить существование в молекуле тех или иных групп атомов. Так, ядерный магнитный резонанс помогает отличить вещества, содержащие карбонильную группу



от веществ, имеющих в своем составе гидроксил у этиленовой связи



Между этими группами возможны переходы, обуславливающие явление кето-энольной таутомерии — одного из видов изомерии. Обычно такие вещества существуют в виде смеси обеих форм. Исследуя ядерный магнитный резонанс смеси, по характеру спектра можно определить, куда сдвинуто равновесие — в сторону образования кетона или в сторону образования спирта.

Повышение однородности магнитного поля позволило обнаружить еще более тонкие эффекты, чем химический сдвиг. Оказалось, что каждая из трех линий спектра ЯМР этилового спирта в свою очередь расщеплена на несколько компонент. Это явление, обусловленное взаимодействием ядерных магнитных моментов между собой, осуществляется через электроны, участвующие в химической связи. На рис. 30 показан спектр ЯМР этилового спирта в поле высокой однородности.

Дополнительное расщепление наблюдается в спектрах многих органических соединений, в частности содержащих фосфор, фтор, азот, бор, и во многих случаях служит источником сведений о строении молекул. Многочисленными опытами установлено, что химический сдвиг очень чувствителен к влиянию различных факторов. Так, линии протонного резонанса чистых веществ, например ацетона и воды, смещены относительно самих себя в сме-

си этих веществ. Вопрос о механизме такого смещения не изучен до конца, но уже сейчас можно сказать, что смещение вызвано каким-то взаимодействием между молекулами воды и ацетона.

Исследование зависимости величины химического сдвига от концентрации вещества при растворении кислот — серной, азотной, бромистоводородной — помогает изучать процессы, протекающие при растворении, в частности определять константы диссоциации кислот.

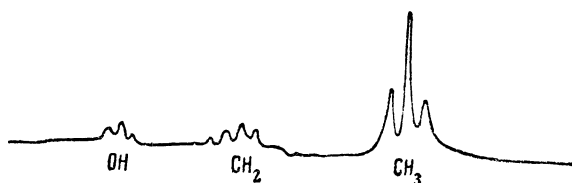


Рис. 30. Спектр этилового спирта в магнитном поле высокой однородности

Химический сдвиг измеряется в основном в жидких и газообразных веществах, линии ядерного магнитного резонанса которых имеют исключительно малую ширину. Линия ЯМР твердых тел значительно шире. Это объясняется возникновением внутренних локальных магнитных полей, которые создают дополнительную неоднородность поля. Быстрое движение частиц в жидкостях и газах приводит к усреднению этих полей; эффективные внутренние локальные поля оказываются близкими к нулю, что обуславливает узость линий. Малая ширина линий ЯМР жидкостей и газов позволяет определять химический сдвиг различных химических групп и использовать данные для решения структурных вопросов. Явление химического сдвига не наблюдается в твердых телах, так как величина локальных полей превышает его величину. Однако из анализа ширины линий твердых тел можно делать выводы о их строении. Величина локальных полей зависит от расстояния между магнитными моментами частиц и обуславливает ширину линии. Так, на основании анализа ширины линии были измерены расстояния между протонами в солях, содержащих кристаллизационную воду. Например, расстояние между протонами

в кристаллах  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  равно 1,58 Å, а в кристаллах  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  — 1,60 Å. Эти данные хорошо совпадают с полученными другими способами.

На ширину линий ЯМР молекул твердого тела сильное влияние оказывает степень подвижности молекул. Частичная подвижность или заторможенное вращение в некоторой степени усредняют действие локальных полей и приводят к сужению линий. Исследуя зависимость ширины линии от температуры, можно получить сведения о размораживании внутренних вращений и фазовых переходах в твердом теле, например о переходах одной кристаллической модификации в другую или в аморфное состояние. Так как движение молекул и отдельных химических групп в твердом теле не является свободным, а тормозится молекулярным окружением, то увеличение температуры ускоряет внутреннее вращение молекул, что в свою очередь приводит к усреднению локальных магнитных полей и, следовательно, к сужению линий.

Измерением ширины линий протонного резонанса бензола и циклогексана при низких температурах определены точки изменения кристаллических структур и появление внутренних вращений. Этим путем в некоторых случаях удается определять и скорость вращения молекул.

Метод ЯМР весьма эффективен при исследовании свойств твердых полимеров. Одной из важнейших характеристик полимеров является степень кристалличности. Полимеры могут иметь упорядоченное расположение как молекул, так и отдельных групп в молекуле. Такие полимеры напеминают по своему строению кристаллы. Но в отличие от кристаллов, где все атомы упакованы в регулярную решетку, в полимере не все молекулы расположены упорядоченно: одна часть молекул образует кристаллическую фазу, другая — аморфную. Степенью кристалличности называется отношение этих фаз. Полимеры, имеющие высокую степень кристалличности, отличаются повышенной температурой плавления, лучшими механическими качествами по сравнению с полимерами аморфного строения, в которых все молекулы расположены хаотически. Определение степени кристалличности, столь важное при изучении свойств полимеров, практически весьма затруднительно. Однако и здесь измерение ядерного магнитного резонанса может оказать большую помощь, поскольку сигналы ЯМР кристаллической

и аморфной фаз имеют разную ширину линий. Так была определена степень кристалличности образцов тефлона, полиэтилена и, кроме того, получены сведения о подвижности структур и отдельных химических групп.

Находит метод ЯМР применение и в биологии, например при определении содержания воды в белках. Этот анализ также основан на том, что линии протонного резонанса воды и белка отличаются друг от друга шириной.

Одно из технических применений ЯМР — измерение величины магнитных полей, в частности магнитного поля Земли, магнитов, соленоидов. Используются ядерные магнитометры и при геологической разведке.

В некоторых случаях ядерный магнитный резонанс можно применять для изотопного анализа.

---

## РЕКОМЕНДУЕМАЯ ЛИТЕРАТУРА

- В. Горди, В. Смит, Р. Трамбаруло. Радиоспектроскопия. Гостехтеоретиздат, 1955.
- Д. Инграм. Спектроскопия на высоких и сверхвысоких частотах. ИЛ, 1959; Электронный парамагнитный резонанс в свободных радикалах. ИЛ, 1961.
- С. А. Альтшулер, Б. М. Козырев. Электронный парамагнитный резонанс, Физматгиз, 1961.
- Л. А. Блюменфельд, В. В. Воеводский, А. Г. Семенов. Применение электронного парамагнитного резонанса в химии. Изд-во АН СССР, 1962.
- Дж. Попл, В. Шнейдер, Г. Берштейн. Спектры ядерного магнитного резонанса высокого разрешения. ИЛ, 1962.
- Э. Эндрю. Ядерный магнитный резонанс. ИЛ, 1957.

---

## О Г Л А В Л Е Н И Е

Введение . . . . .	3
Глава I Первое знакомство . . . . .	6
Загадка планеты . . . . .	6
Шепот Вселенной . . . . .	9
Многоликое вещество . . . . .	14
Земной магнетизм . . . . .	16
Глава II. Рождение сигнала . . . . .	20
Магнитные свойства «обитателей» микромира . . . . .	20
Магнитное вмешательство . . . . .	25
Переходы между уровнями. Микроволчок . . . . .	29
Электронный парамагнитный резонанс . . . . .	33
Глава III. Техника магнитного резонанса . . . . .	35
Спектрометр ЯМР . . . . .	37
Спектрометр ЭПР . . . . .	41
Глава IV. Квантовая радиотехника . . . . .	47
Ширина и форма линии, время релаксации . . . . .	48
Бесшумный усилитель . . . . .	51
Глава V. Жизнь неспаренных электронов . . . . .	57
Электрон-ядерное магнитное взаимодействие . . . . .	57
ЭПР свободных радикалов . . . . .	61
Химическая разведка . . . . .	66
Помощник или враг? . . . . .	70
Замороженные «пленники» . . . . .	74
ЭПР в биологии . . . . .	76
Глава VI. О чем рассказывают сигналы ЯМР . . . . .	80
Рекомендуемая литература . . . . .	86



*Станислав Пантелеймонович  
Солодовников*  
**Сигналы из микромира**

*Утверждено к печати  
Редколлегией научно-популярной литературы  
Академии наук СССР*

Редактор Издательства *В. М. Тарасенко*  
Художник *Н. И. Шевцов*  
Технический редактор *О. М. Гуськова*

Сдано в набор 13/VII 1963 г.  
Подписано к печати 20/IX-1963 г. Формат 84×108<sup>1</sup>/<sub>32</sub>.  
Печ. л. 2<sup>3</sup>/<sub>4</sub>. Усл. печ. л. 4,51. Уч.-изд. 4,1 Тираж 30 000 экз. Т-11645.  
Изд. № 1832. Тип. заказ № 2517

*Цена 12 к.*

Издательство Академии наук СССР  
Москва, К-62, Подсосенский пер., 21

---

2-я типография Издательства АН СССР  
Москва, Г-99, Шубинский пер., 10

12 коп.



ИЗДАТЕЛЬСТВО АКАДЕМИИ НАУК СССР