

АКАДЕМИЯ НАУК СССР

УСПЕХИ ХИМИИ

ВЫПУСК 5

МАЙ — 1976 г.

ТОМ XLV

МОСКВА

ЖУРНАЛ ОСНОВАН В 1932 ГОДУ
ВЫХОДИТ 12 РАЗ В ГОД

УДК 543.42

МАГНИТНЫЕ ЭФФЕКТЫ В ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЯХ

А. Л. Бучаченко

В обзоре рассмотрен вопрос о том, в каких элементарных химических реакциях сохраняется собственный момент количества движения электронов и ядер, а в каких — не сохраняется; как влияет слабое электрон-ядерное магнитное взаимодействие и внешнее магнитное поле на сохранение момента количества движения и каковы следствия такого влияния; каковы магнитные эффекты в химических реакциях и условия их проявления и обнаружения. Сформулированы условия несохранения собственного момента количества движения электронов и ядер в химических реакциях.

Библиография — 36 ссылок.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	761
II. Происхождение магнитных эффектов	762
III. Химическая поляризация ядер	766
IV. Изотопные эффекты в рекомбинации радикалов	780
V. Обогащение магнитных изотопов в химических реакциях	781
VI. Влияние магнитного поля на химические реакции	786
VII. Заключение	790

I. ВВЕДЕНИЕ

Химические процессы, т. е. преобразования одних молекул в другие, всегда сопровождаются перегруппировками ядер и перестройками электронных оболочек. Наиболее важной характеристикой таких преобразований является энергия. Поэтому при анализе химических процессов и реакционной способности реагирующих частиц энергетической стороне справедливо уделяется максимальное внимание. Однако при этом всегда надо иметь в виду, что электроны и многие ядра обладают собственными моментами количества движения, и законы их сохранения оказывают серьезное влияние на направление химических реакций, а, следовательно, и на их энергетику. Уже сравнительно давно сформулировано

правило Вигнера о сохранении суммарного электронного спина реагирующей системы, однако известно, что это правило не всегда выполняется.

В элементарных химических реакциях замещения, диссоциации, рекомбинации, присоединения, диспропорционирования, переноса электрона собственный момент количества движения электронов и ядер сохраняется. Однако, если в химических реакциях реализуются долгоживущие состояния, в которых возможны переходы между состояниями с разной спиновой мультиплетностью, то момент количества движения электронов и ядер не сохраняется.

Это приводит к замечательным следствиям — магнитным эффектам в химических реакциях. Наиболее яркие из них — химическая поляризация ядер, обогащение магнитных изотопов в химических реакциях и влияние магнитного поля на скорости химических реакций — рассмотрены в этом обзоре.

II. ПРОИСХОЖДЕНИЕ МАГНИТНЫХ ЭФФЕКТОВ

В подавляющем большинстве молекул, как известно, собственные моменты количества движения (спины) электронов скомпенсированы, т. е. электроны спарены. Химические реакции могут происходить либо без изменения спинов в электронных парах, либо с распариванием электронов; в первом случае компенсация спинов в электронных парах сохраняется, во втором случае появляются нескомпенсированные индивидуальные спины электронов. По химической классификации первые реакции являются гетеролитическими, вторые — гомолитическими, или радикальными.

Очевидно, что магнитные эффекты следует искать в реакциях второго типа, потому что в них создаются магнитные моменты электронов, которые сильно взаимодействуют между собой, с магнитными моментами ядер и с внешними магнитными полями. Все эти взаимодействия при некоторых условиях приводят к несохранению электронного и ядерного спина реагирующей системы, к возникновению магнитных эффектов в химических реакциях. Рассмотрим теперь, каковы эти эффекты и при каких условиях они проявляются.

Чтобы понять происхождение магнитных эффектов в радикальных реакциях, достаточно рассмотреть в качестве модели простейшую радикальную пару ($\dot{H}R_1, \dot{R}_2$), в которой один из радикалов, $\dot{H}R_1$, содержит лишь одно магнитное ядро (протон), а другой радикал \dot{R}_2 не имеет магнитных ядер. Пусть g -фактор первого радикала равен g_1 , второго — g_2 , т. е. зеемановские энергии электронов этих радикалов в магнитном поле H равны $g_1\beta H$ и $g_2\beta H$. Пусть в радикале $\dot{H}R_1$ имеется также магнитное сверхтонкое взаимодействие электрона с протоном, энергия которого равна at , где t — проекция спина протона на направление внешнего магнитного поля, $t = \pm 1/2$, a — константа сверхтонкого взаимодействия электрон — протон. Наконец, между неспаренными электронами радикалов пары имеется обменное взаимодействие J , которое по своей природе не является магнитным; оно составляет часть электростатического взаимодействия, которая отличается от обычного кулоновского взаимодействия лишь тем, что она зависит от электронного спина. Постулирование обменных электростатических сил, зависящих от спина электронов, необходимо для того, чтобы выполнялся один из основных принципов квантовой механики — принцип Паули.

Спины двух неспаренных электронов в радикальной паре могут ориентироваться так, что их векторы либо складываются, либо вычи-

таются. В первом случае суммарный спин равен единице, во втором — нулю. Из-за того, что существует обменное взаимодействие, энергии этих двух состояний не одинаковы и отличаются на величину J . Состояние со спином, равным нулю, является синглетным (S); состояние с электронным спином, равным единице, называется триплетным (T), так как в магнитном поле суммарный электронный спин может ориентироваться тре-

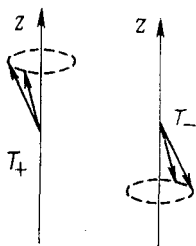


Рис. 1. Схема ориентации и прецессии электронных спинов радикальной пары в магнитном поле; z — направление внешнего магнитного поля

Рис. 2. Схема энергетических уровней радикальной пары в магнитном поле; a — сильное поле; b — слабое поле

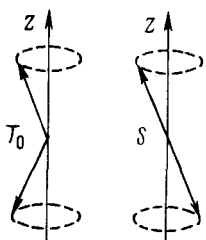


Рис. 1

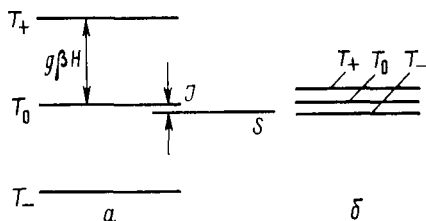


Рис. 2

ма различными способами с проекциями вектора суммарного спина на направление поля $+1$, 0 и -1 . Эти три подсостояния T_+ , T_0 и T_- отличаются зеемановскими энергиями, равными соответственно $g\beta H$, 0 и $-g\beta H$, где $g = \frac{1}{2}(g_1 + g_2)$. Схема ориентации электронных спинов в радикальной паре показана на рис. 1, а энергетические уровни состояний, соответствующих этим ориентациям, приведены на рис. 2.

Предположим теперь, что радикальная пара находится в триплетном состоянии. Для того, чтобы такая пара могла рекомбинировать и давать продукт реакции, необходим ее переход в синглетное состояние. Таким образом, вероятность реакции рекомбинации (или диспропорционирования), в результате которой образуются молекулярные продукты с суммарным электронным спином, равным нулю, пропорциональна вероятности триплет-синглетного перехода.

Величина вероятности триплет-синглетного перехода пропорциональна квадрату матричного элемента, вычисленного с волновыми спинowymi функциями состояния S и T и спинным гамильтонианом пары \mathcal{H} :

$$p_{T-S} \sim |\langle T | \mathcal{H} | S \rangle|^2. \quad (1)$$

Спин-гамильтониан \mathcal{H} определяет взаимодействия электронов и ядер в паре:

$$\mathcal{H} = \beta H (g_1 S_1 + g_2 S_2) - J (I_{1/2} + 2 S_1 S_2) + a I S_1 \quad (2)$$

Здесь первый член описывает зеемановское взаимодействие электронов, второй — обменное взаимодействие, третий — сверхтонкое взаимодействие электрона с протоном в радикале HR_1 ; S_1 и S_2 — спины первого и второго электронов, I — спин протона.

Для перехода $T_0 \rightarrow S$ матричный элемент равен

$$\langle T_0 | \mathcal{H} | S \rangle = \frac{1}{2} (\Delta g \beta H + am) \quad (3)$$

где $\Delta g = g_1 - g_2$, $m = \pm 1/2$ (для протона).

Для переходов из состояний T_+ и T_- в состояние S матричные элементы равны

$$\langle T_+ (-1/2) | \mathcal{H} | S (+1/2) \rangle = - (1/8)^{1/2} a, \quad (4)$$

$$\langle T_- (+1/2) | \mathcal{H} | S (-1/2) \rangle = (1/8)^{1/2} a. \quad (5)$$

(Более подробно процедуру вычисления таких матричных элементов можно найти в ¹).

В уравнениях (4) и (5) выражения $(\pm 1/2)$ обозначают проекции спина протона; очевидно, что триплет-синглетные переходы из состояний T_+ и T_- разрешены лишь при наличии сверхтонкого электрон-ядерного взаимодействия, и они обязательно сопровождаются переориентацией ядерного спина: $T_+ (-1/2) \rightarrow S (+1/2)$ и $T_- (1/2) \rightarrow S (-1/2)$. Таким образом, для переходов из T_+ и T_- состояний в состояние S существенно, чтобы электрон и ядро образовали за счет сверхтонкого взаимодействия единую электрон-ядерную систему; тогда при триплет-синглетном переходе изменение электронного спина компенсируется изменением ядерного спина.

Итак, триплет-синглетный переход сопровождается изменением суммарного электронного спина и потому запрещен. Однако, если в паре имеется разность зеемановских энергий неспаренных электронов у радикалов-партнеров и есть сверхтонкое взаимодействие, осуществляющее связь между электронной и ядерной спиновыми системами, запрет на триплет-синглетный переход частично снимается. Причиной магнитных эффектов является именно такое частичное снятие спиновых запретов.

Прежде чем анализировать магнитные эффекты, отметим, что в радикальных парах в жидкости средняя величина обменного взаимодействия мала и обменной энергией можно пренебречь (доказательства этого положения будут даны позже). Поэтому в сильных магнитных полях, когда зеемановская энергия $g\beta H$ велика, уровни T_+ и T_- сильно удалены от S , и основной вклад в триплет-синглетное смешение дают переходы между близко расположенными уровнями T_0 и S . В слабых магнитных полях $g\beta H$ мало, все три уровня T_+ , T_0 и T_- близко расположены к уровню синглетного состояния и для триплет-синглетного смешения важны переходы из всех триплетных подсостояний (см. рис. 2).

Перечислим теперь основные магнитные эффекты.

1) Из уравнений (3) — (5) следует, что вероятность триплет-синглетных переходов и, следовательно, вероятность реакции зависит от ядерного спина радикала. Это приводит к тому, что продукты рекомбинации обогащаются (или обедняются) ядерными спинами определенной ориентации, т. е. в продуктах реакции создается неравновесная заселенность ядерных зеемановских уровней. Следствием такой неравновесной заселенности, или накачки зеемановских уровней, является создание неравновесной ориентации, или поляризации ядер в молекулах, рождающихся из радикальных пар. Это явление химически индуцированной магнитной поляризации ядер было открыто Фишером и Баргоном и независимо Уордом и Лоулером в 1967 г. и получило широкую известность (см., например, ^{2, 3}).

2) Из уравнений (3) — (5) следует также, что вероятность рекомбинации зависит от энергии сверхтонкого электрон-ядерного взаимодей-

вия. По этой причине должны наблюдаться изотопные эффекты в скоростях рекомбинации радикалов в парах, поскольку ядра изотопов обладают разными магнитными моментами и, следовательно, имеют разные константы сверхтонкого взаимодействия.

3) Зависимость вероятности рекомбинации радикалов от энергии сверхтонкого взаимодействия (или от магнитного момента ядер) открывает возможность селекции и обогащения магнитных изотопов в химических реакциях. Этот эффект имеет чисто магнитное происхождение, и поэтому метод обогащения изотопов, который можно создать на его основе, принципиально отличается от других методов обогащения (например, от метода селективной диссоциации химических связей лазерным облучением, в котором используется изотопный эффект в частотах валентных колебаний за счет различной массы изотопов⁴).

4) Из уравнения (3) следует также, что вероятность рекомбинации радикалов в паре зависит от напряженности внешнего магнитного поля (при условии, что радикалы имеют разные g -факторы, т. е. $\Delta g \neq 0$). Отсюда возникают вполне определенные и обоснованные представления о причинах и физических механизмах влияния внешнего магнитного поля на направление и скорости химических реакций. В случае радикальных реакций магнитное поле влияет на скорость триплет-синглетного превращения и изменяет вероятность реакции рекомбинации. Этот механизм нетрудно обобщить также на случай любых реакций с участием частиц в более высоких спиновых состояниях, с большим числом неспаренных электронов (например, ионов железа, меди, молекулярного кислорода и т. д.). В этих случаях магнитное поле также влияет на вероятности интеркомбинационных переходов между состояниями с разной спиновой мультиплетностью (дублеты, триплеты, квартеты, квинтеты и т. д.) в парах реагирующих частиц и, следовательно, изменяет вероятности химических реакций.

Каждый из этих четырех эффектов будет далее рассмотрен более подробно. Однако, прежде чем переходить к их детальному анализу, имеет смысл обобщить ключевые уравнения (3)—(5) на случай любой пары радикалов с любым числом ядер. Спин-гамильтониан такой обобщенной пары имеет вид

$$\mathcal{H} = \beta H (g_1 S_1 + g_2 S_2) - J (I_1 I_2 + 2 S_1 S_2) + \sum_i a_i S_1 I_i + \sum_j a_j S_2 I_j \quad (6)$$

где I_i — спин ядра i -го сорта в первом радикале, I_j — спин ядра j -го сорта во втором радикале, a_i и a_j — соответствующие константы сверхтонкого взаимодействия.

Матричный элемент триплет-синглетного смещения для перехода из состояния T_0 равен

$$\langle T_0 | \mathcal{H} | S \rangle = \frac{1}{2} \left(\Delta g \beta H + \sum_i a_i m_i^a - \sum_j a_j m_j^b \right) \quad (7)$$

где m_i^a — проекции ядерных спинов i -го сорта в первом радикале, m_j^b — проекции ядерных спинов j -го сорта во втором радикале; суммирование осуществляется по всем ядрам в обоих радикалах. Три слагаемые в уравнении (7) есть соответственно разность зеемановских энергий электронов, сумма энергий сверхтонкого взаимодействия в первом радикале и сумма энергий сверхтонкого взаимодействия во втором радикале пары.

Матричные элементы триплет-синглетного смещения из состояний T_+ и T_- равны

$$\langle T_+, m_i - 1 | \mathcal{H} | S, m_i \rangle = - (1/8)^{1/2} a_i [I_i(I_i + 1) - m_i(m_i - 1)] \quad (8)$$

$$\langle T_-, m_i + 1 | \mathcal{H} | S, m_i \rangle = (1/8)^{1/2} a_i [I_i(I_i + 1) - m_i(m_i + 1)] \quad (9)$$

Очевидно, что как и в случае модельной однопротонной радикальной пары (уравнения (4) и (5)), триплет-синглетные переходы из состояний T_+ и T_- разрешены лишь при наличии сверхтонкого электрон-ядерного взаимодействия, и они сопровождаются переориентацией ядерного спина i -го сорта: при переходе $T_+ \rightarrow S$ ядерный спин повышается ($m_i - 1 \rightarrow m_i$), а при переходе $T_- \rightarrow S$ ядерный спин понижается ($m_i + 1 \rightarrow m_i$). Вероятности всех этих переходов пропорциональны квадратам матричных элементов (7) — (9). Нетрудно увидеть, что уравнения (3) — (5) являются частными случаями общих уравнений (7) — (9); они получаются при $m_i = \pm 1/2$, т. е. для однопротонной радикальной пары.

III. ХИМИЧЕСКАЯ ПОЛЯРИЗАЦИЯ ЯДЕР

1. Физические механизмы химической поляризации ядер

Известно, что явление химической поляризации ядер (ХПЯ) приобрело большую популярность, теория явления и его химические приложения изложены в ряде книг и обзоров^{2, 3, 5-7}. По этой причине ниже будет лишь кратко и с современных позиций изложена эволюция представлений и идей в этой области, и рассмотрено современное состояние теории и химических приложений ХПЯ.

Прежде всего обсудим механизмы создания ядерной поляризации. Как уже отмечалось, в сильных магнитных полях главный вклад в триплет-синглетное превращение радикальной пары дают переходы из состояния T_0 . Из уравнения (3) видно, что если $\Delta g > 0$ и $a > 0$, то вероятность триплет-синглетного перехода в радикальной паре с $m = +1/2$ больше, чем вероятность того же перехода в паре с $m = -1/2$. Это означает, что пары с протоном, ориентированным по полю, быстрее претерпевают триплет-синглетное превращение и, следовательно, быстрее рекомбинируют, т. е. продукты рекомбинации (или диспропорционирования) обогащаются положительно поляризованными ядрами. Напротив, радикалы, избежавшие рекомбинации в радикальной паре и вышедшие в объем, имеют избыток протонов, ориентированных против поля, и эти радикалы приносят в продукты их превращения отрицательную поляризацию ядер. Таким образом, при переходах $T_0 \rightarrow S$ в радикальных парах происходит отбор, селекция радикалов по их ядерным спинам: химическая реакция приводит к селекции, сортировке радикалов (а значит и рождающихся из них молекул) по их ядерно-спиновым состояниям.

Легко видеть, что если знаки Δg или a в уравнении (3) изменятся, то знаки ядерной поляризации также изменятся. По этой же причине знаки поляризации изменятся на противоположные, если предшественником молекулы будет не триплетная пара, а синглетная; в этом случае происходит обратное синглет-триплетное превращение пары. Из уравнения (3) легко предсказать знак ХПЯ в зависимости от знаков Δg и a и спинового состояния радикальной пары. Каптейн⁸ предложил для этого удобную форму, известную как правило Каптейна:

$$\Gamma = \mu \varepsilon \Delta g a \quad (10)$$

Здесь $\mu = +1$, если предшественником молекулы является триплетная пара, $\mu = -1$, если предшественник — синглетная пара; $\varepsilon = +1$ для про-

дукта рекомбинации или диспропорционирования, $\varepsilon = -1$ для продуктов превращения радикалов вне пары; Δg и a определяют знаки этих величин; $\Gamma > 0$ соответствует положительной поляризации (A , адсорбция в спектрах ЯМР молекул с поляризованными ядрами), $\Gamma < 0$ соответствует отрицательной поляризации (E , эмиссия в спектрах ЯМР).

Интегральная поляризация данной группы ядер возникает лишь при $\Delta g \neq 0$. Если $\Delta g = 0$, то часто появляется поляризация необычного вида, характерная для групп ядер со спин-спиновым взаимодействием. В этом случае компоненты спинового мультиплета, расположенные в сильном и слабом поле, соответствуют разным знакам поляризации; этот тип поляризации называют мультиплетным эффектом, или мультиплетной поляризацией.

Легко показать, что мультиплетная поляризация возникает по тому же механизму, что и интегральная, т. е. из зависимости скорости триплет-синглетных переходов в радикальных парах от ядерного спина радикалов. Действительно, пусть имеем простейшую пару радикалов $\langle \text{CH} \text{ HC} \rangle$, каждый из которых содержит по одному протону; исходное состояние пары триплетное; пусть также в паре $\Delta g = 0$. Это уравнение (7) принимает простой вид:

$$\langle T_0 | \mathcal{H} | S \rangle = \frac{1}{2} (a_1 m^a - a_2 m^b). \quad (11)$$

Очевидно, что если $a_1 < 0$ и $a_2 < 0$, то пары с ориентациями протонов $m^a = 1/2$, $m^b = -1/2$ и $m^a = -1/2$, $m^b = 1/2$ быстрее переходят в синглетное состояние, и поэтому в продукте рекомбинации будут преобладать молекулы $\text{CH}-\text{CH}$, в которых оба протона имеют противоположные ориентации спинов. Схема заселения ядерно-спиновых уровней в такой молекуле показана на рис. 3, а стрелками показаны ЯМР-переходы; они приводят к мультиплетному эффекту АЕ (компоненты спинового мультиплета в слабом поле соответствуют положительной поляризации, в сильном поле — отрицательной).

Из уравнения (11) легко также видеть, что если знак одной из констант сверхтонкого взаимодействия изменится (например, $a_1 > 0$, $a_2 < 0$), то изменятся населенности уровней и знак мультиплетного эффекта (рис. 3б). Для любого случая характер населенностей ядерно-спиновых уровней в молекуле и знак мультиплетного эффекта легко предсказать из уравнения (7). Удобную форму для такого предсказания предложил Каптейн⁸:

$$\Gamma_{\text{мэ}} = \mu \varepsilon a_i a_j J_{nn} \sigma_{ij}, \quad (12)$$

где μ и ε имеют такой же смысл, как и в уравнении (10); a_i и a_j константы сверхтонкого взаимодействия; J_{nn} константа спин-спинового взаимодействия ядер в молекуле (здесь важны только знаки этих величин); $\sigma_{ij} = 1$, если ядра i и j принадлежат одному радикалу пары; $\sigma_{ij} = -1$, если они принадлежат разным радикалам. При $\Gamma_{\text{мэ}} > 0$ мультиплетный эффект имеет знак EA , при $\Gamma_{\text{мэ}} < 0$ — AE .

Итак, уравнения (3) и (7) определяют знаки интегральной и мультиплетной поляризации, создаваемой в сильных полях, когда в триплет-синглетное превращение пары основной вклад дают переходы из состояния T_0 . Эти уравнения получены путем квантовомеханических расчетов. Нетрудно показать, что такой же результат, а именно зависимость скорости триплет-синглетного превращения от ядерного спина, можно получить из классической физики.

Покажем это на примере модельной однопротонной пары ($\text{H}\dot{\text{R}}_1, \dot{\text{R}}_2$). Ориентации векторов электронных спинов пары показаны на рис. 1. Эти векторы, как известно, совершают прецессию вокруг оси z (направление внешнего магнитного поля). Для того, чтобы произошел переход $T_0 \rightarrow S$, необходимо «развернуть» векторы относительно друг друга на 180° , т. е. необходимо, чтобы разность фаз прецессии двух электронов составила π . Частота прецессии первого электрона равна $g_1\beta H + \frac{1}{2}a$

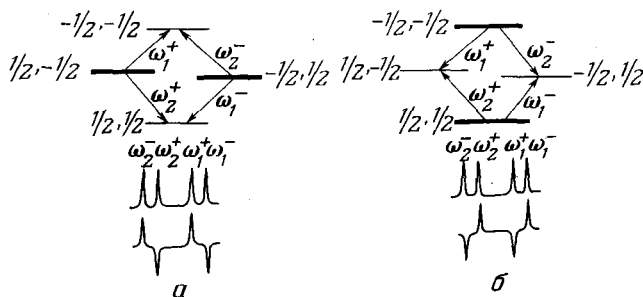


Рис. 3. Схема мультиплетного эффекта АЕ (а) и ЕА (б) в фрагменте >CH-CH< молекулы, рожденной из триплетной пары

(если спин протона направлен вдоль поля), или $g_1\beta H - \frac{1}{2}a$ (если спин протона ориентирован против поля). Частота прецессии второго электрона равна $g_2\beta H$. Разность частот прецессии двух электронов равна $\Delta g\beta H + \frac{1}{2}a$ для пары с протоном, ориентированным по полю, и $\Delta g\beta H - \frac{1}{2}a$ для пары с протоном, ориентированным против поля. Для того, чтобы произошел $T_0 \rightarrow S$ -переход, необходимо, чтобы

$$(\Delta g\beta H + \frac{1}{2}a)t_\alpha = \pi \quad (\text{протон по полю}),$$

$$(\Delta g\beta H - \frac{1}{2}a)t_\beta = \pi \quad (\text{протон против поля}),$$

где t_α и t_β — времена перехода в паре с ядерным спином α и β .

Очевидно, что если Δg и a имеют одинаковый знак, то $t_\alpha < t_\beta$, т. е. радикальные пары с протоном, ориентированным по полю, быстрее переходят в синглетное состояние и быстрее рекомбинируют. Триплет-синглетное превращение пар с протоном, ориентированным против поля, запаздывает и такие пары имеют больший шанс диссоциировать. Результатом является селекция радикалов по ядерно-спиновым состояниям (в согласии с квантовомеханическими уравнениями (3) и (7)).

Заметим, что из классической картины триплет-синглетного превращения нетрудно оценить время этого превращения:

$$t_{T_0 \rightarrow S} \simeq (\Delta g\beta H + am)^{-1}$$

для однопротонной пары, или в общем случае

$$t_{T_0 \rightarrow S} \simeq \left(\Delta g\beta H + \sum_i a_i m_i^a - \sum_j a_j m_j^b \right)^{-1} \quad (13)$$

При обычных значениях g -факторов и констант сверхтонкого взаимодействия в органических радикалах это время составляет $\sim 10^{-9} - 10^{-8}$ сек.

В слабых магнитных полях вклад переходов $T_0 \rightarrow S$ в интегральную поляризацию становится пренебрежимо малым из-за того, что мала разность зеемановских энергий $\Delta g\beta H$ в слабых полях. Одновременно возрастает вклад в поляризацию переходов $T_+ \rightarrow S$ и $T_- \rightarrow S$, которые сопровождаются переориентацией ядерных спинов (в соответствии с уравнениями (4) — (5) и (8) — (9)).

В отличие от переходов $T_0 \rightarrow S$, при которых не изменяется z -компонента (проекция) суммарного электронного спина и поэтому ядра не изменяют ориентации, переходы $T_+ \rightarrow S$ и $T_- \rightarrow S$ сопровождаются изменением z -компоненты электронного спина и переориентацией ядерных спинов. Фактически при $T_0 \rightarrow S$ -переходах в радикальных парах происходит лишь сортировка ядерных спинов по ориентациям, тогда как при $T_{\pm} \rightarrow S$ -переходах ориентация ядер создается заново. По этой причине характеристики химически индуцированной поляризации ядер в слабых и сильных магнитных полях значительно отличаются (более подробно см. в^{2, 3, 5, 6}).

2. Основные этапы развития ХПЯ

Первым этапом развития ХПЯ следует считать открытие самого явления, которое, как уже сказано выше, было сделано одновременно и независимо двумя группами исследователей. Удивительно, что в обоих случаях это произошло случайно; сами исследования, в результате которых обнаружено новое явление, были по своему замыслу весьма тривиальны. В методологическом плане этот факт довольно поучителен.

Первая попытка объяснить явление ХПЯ с помощью эффекта Оверхаузера оказалась неудачной. Четыре главных признака ХПЯ — зависимость поляризации от типа химической реакции, создание ХПЯ в продуктах клеточной рекомбинации, необычайно большие коэффициенты поляризации и, наконец, мультиплетный эффект — установленных в экспериментальных работах, не укладывались в рамки эффекта Оверхаузера.

Второй этап начался с 1969 г., когда Каптейн и Остерхофф⁹ и независимо Клосс¹⁰ почти одновременно выдвинули идею о создании ХПЯ в радикальных парах при триплет-синглетных переходах, вероятность которых зависит от ядерного спина. Эта идея и качественное объяснение ХПЯ на ее основе были рассмотрены выше. Теперь обратимся к количественной теории ХПЯ.

Вероятность рождения молекулы в ядерно-спиновом состоянии ab является интегральной величиной от произведения трех вероятностей:

$$P_{ab} = \int_0^{\infty} \varepsilon |c_{S,ab}(t)|^2 f(t) dt \quad (14)$$

Здесь $|c_{S,ab}(t)|^2$ есть вероятность того, что пара переходит в синглетное состояние к моменту времени t (если начальное состояние пары было триплетным), или остается к этому времени в синглетном состоянии (если начальное состояние пары было синглетным), т. е. вероятность того, что пара окажется к моменту времени t в синглетном состоянии и будет подготовлена к рекомбинации. Функция $f(t)$ характеризует распределение пар по временам жизни; $f(t)dt$ есть вероятность того, что пара доживет до времени t и погибнет к моменту $t+dt$. Коэффициент ε означает вероятность того, что пара, дожившая до времени t и оказавшаяся к этому времени в синглетном состоянии, т. е. полностью подготовленная к рекомбинации, наконец рекомбинирует (или диспропорционирует).

Величину $|c_{S,ab}(t)|^2$ получают решением временного уравнения Шредингера с гамильтонианом пары (6), не зависящим от времени. Предполагается, что во времени изменяются лишь спиновые функции пары, которые являются суперпозицией волновых функций синглетного и триплетного состояний. Величина $c_{S,ab}(t)$ есть по существу коэффициент при синглетной компоненте спиновой функции пары, а ее квадрат — примесь

синглетного состояния. Если исходное состояние пары триплетное, то в сильных магнитных полях

$$|c_{S,ab}^T(t)|^2 = (\mathcal{H}_{ab}^2/D_{ab}^2) \sin^2 D_{ab}t, \quad (15)$$

где \mathcal{H}_{ab} — матричный элемент T_0 — S смешения (см. уравнение (7)):

$$\mathcal{H}_{ab} = \langle T_0 | \mathcal{H} | S \rangle = \frac{1}{2} \left(\Delta g \beta H + \sum_i a_i m_i^a - \sum_i a_i m_i^b \right) \quad (16)$$

$$D_{ab} = (\mathcal{H}_{ab}^2 + J^2)^{1/2} \quad (17)$$

Если исходное состояние пары синглетное, то

$$|c_{S,ab}^S(t)|^2 = \frac{1}{n} - \frac{\mathcal{H}_{ab}^2}{D_{ab}^2} \sin^2 D_{ab}t \quad (18)$$

Индекс ab характеризует ядерно-спиновое состояние пары: под a понимается совокупность ядерных спинов первого радикала пары, под b — совокупность ядерных спинов второго радикала; n — полное число ядерно-спиновых состояний радикальной пары (и молекулы, рожденной из этой пары). Уравнение (18) получается из условия нормировки: полная вероятность нахождения пары в ядерно-спиновом состоянии ab составляет $1/n$, независимо от того, находится ли пара в данный момент в синглетном или триплетном состоянии.

Первоначально в основу теории была положена статическая модель пары, в которой

$$f(t) = \frac{1}{\tau} \exp(-t/\tau), \quad (19)$$

где τ время жизни радикальной пары. В этом случае из уравнения (14) совместно с (15) и (19) для вероятности образования молекулы в ядерно-спиновом состоянии ab из триплетной пары получаем выражение:

$$P_{ab} = 2e\mathcal{H}_{ab}^2\tau^2/(1 + 4D_{ab}^2\tau^2). \quad (20)$$

По существу эта величина есть населенность ядерно-спинового состояния ab в молекуле: коэффициент ядерной поляризации при переходе $ab \rightarrow a'b'$ равен разности населенностей состояний ab и $a'b'$, отнесенной к равновесной, больцмановской разности населенностей этих состояний. Аналогичным образом нетрудно вычислить населенности в молекулах, рождающихся из синглетных пар, подставляя (18) и (19) в (14). Этот вариант известен как теория Клосса — Каптейна — Остерхоффа.

Вычисленные в рамках этой теории величины поляризации были слишком малы при разумных временах жизни пар $\tau \simeq 10^{-12} - 10^{-11}$ сек. Экспериментальные значения были гораздо больше теоретически предсказываемых (примеры расчетов см. в ⁴).

Причина такого несоответствия теории и эксперимента вполне очевидна: как было показано выше (стр. 768) время триплет-синглетного перехода составляет $10^{-9} - 10^{-8}$ сек; по сравнению с ним время жизни пары слишком мало и недостаточно для того, чтобы успела произойти триплет-синглетная конверсия пары и сопровождающая ее селекция радикалов по ядерным спинам.

Третий этап в развитии теории ХПЯ открыли работы Адриана ¹¹⁻¹³, который предложил использовать динамическую модель радикальной пары, в которой радикалы могут диффундировать в объем, расходиться и снова возвращаться в исходную пару, совершая диффузионные путешествия. Вероятность возврата постепенно уменьшается с увеличением траектории диффузионного путешествия, поэтому по мере увеличения длины (и, следовательно, длительности) диффузионной траектории вероятность повторной встречи радикалов уменьшается. Однако с увеличением длины траектории увеличивается время триплет-синглетной эволюции и соответственно возрастает эффективность селекции радикалов по ядерным спинам.

В динамической модели

$$\dot{f}(t) = mt^{-3/2} \quad (21)$$

эта функция была использована Нойесом ¹⁴ в трактовке кинетики жидкофазных реакций. Недавно она получила прямые экспериментальные подтверждения в импульсном фотоллизе в пикосекундном диапазоне ¹⁵.

С функцией $f(t)$ в виде (21) из уравнения (14) получаем населенность ядерно-спинового состояния ab в молекуле, рожденной из триплетной пары:

$$P_{ab}^T = \pi^{1/2} \varepsilon m (\mathcal{H}_{ab}/D_{ab})^2 |D_{ab}|^{1/2} \quad (22)$$

Чтобы вычислить населенность в молекуле, рожденной из синглетной пары, необходимо учесть то обстоятельство, что большая часть пар рекомбинирует сразу после их образования (первичная рекомбинация), и лишь из оставшейся части пар радикалы расходятся, совершая диффузионные путешествия, возвращаясь и повторно встречаясь (вторичная рекомбинация). Только пары, испытавшие вторичную рекомбинацию, претерпевают синглет-триплетную эволюцию, и лишь в них создается ядерная поляризация. Поэтому для населенности ядерно-спинового состояния ab в молекуле, рожденной из синглетной пары, можно записать:

$$P_{ab}^S = \frac{\alpha}{n} + (1 - \alpha) \int_0^\infty \varepsilon |c_{S,ab}^S(t)|^2 f(t) dt \quad (23)$$

Первый член в уравнении (23) учитывает вероятность первичной рекомбинации, второй определяет населенность, созданную в парах, испытавших вторичную рекомбинацию. Заметим, что α и ε близки по физическому смыслу и, вероятно, по величине ($\sim 0,5-0,8$); небольшое различие между ними состоит в том, что α относится к первичной паре, в которой радикалы могут быть разделены посторонними молекулами (например, при распаде ацильных перекисей $R_1COOOCOR_2$ пару радикалов \dot{R}_1 и $R_2CO\dot{O}$ разделяет молекула CO_2), тогда как ε определяет вероятность рекомбинации в контактной паре.

Подставляя (18) в (23), получаем населенность

$$P_{ab}^S = \frac{\alpha}{n} + (1 - \alpha) \left[\frac{1}{n} \int_0^\infty \varepsilon f(t) dt - \pi^{1/2} \varepsilon m (\mathcal{H}_{ab}/D_{ab})^2 |D_{ab}|^{1/2} \right] \quad (24)$$

Первые два члена не слишком определены, но это не имеет значения, так как для расчета величины поляризации важна лишь разность населенностей, в которую эти члены не войдут.

Если молекула рождается при случайных встречах независимо генерированных радикалов, то ее предшественником является пара, исходное состояние которой может быть равновероятно синглетом или триплетом T_0 (такие пары принято называть некоррелированными). Часть пар в синглете испытывает первичную рекомбинацию, оставшаяся часть синглетных пар испытывает синглет-триплетную эволюцию и вторичную рекомбинацию. Все те пары, которые оказались в состоянии T_0 , претерпевают обратную, триплет-синглетную эволюцию. Ядерная поляризация, создаваемая в таких парах, является суммарным результатом такой сложной эволюции и может быть без труда вычислена (см., например, ³); заметим, что для некоррелированных пар $\varepsilon = \alpha$.

Введение динамической модели пары в ХПЯ сразу разрешило ряд трудностей теории. Резко улучшилось количественное согласие теории с экспериментом. Отпала необходимость физически нереальной модели статической пары, в которой радикалы фиксированы на определенном расстоянии неестественно долгое время. Упростились количественные расчеты по той причине, что наибольший вклад в ХПЯ, как стало ясно, вносят длинные диффузионные траектории с большим временем, необходимым для того, чтобы успешно прошла $T \rightarrow S$ эволюция. Именно в таких траекториях радикалы расходятся далеко и поэтому с хорошим приближением можно пренебречь обменной энергией электронов J . Действительно, легко видеть, что при этом условии уравнения (22) и (24) имеют простой вид:

$$P_{ab}^T = \pi^{1/2} \varepsilon m |\mathcal{H}_{ab}|^{1/2} \quad (25)$$

$$P_{ab}^S = \frac{\alpha}{n} + \frac{(1-\alpha)}{n} \int_0^\infty \varepsilon f(t) dt - (1-\alpha) P_{ab}^T \quad (26)$$

Сразу удалось избавиться (и притом физически вполне обоснованно) от довольно неудобного и неопределенного параметра теории.

Однако даже в рамках динамической модели пары трудности в теории ХПЯ остались. Во-первых, функция $f(t)$ не учитывает конечное время жизни радикалов (вернее, она предполагает, что радикалы существуют бесконечно долго). Во-вторых, теория не описывает зависимости величины поляризации от энергии магнитного взаимодействия: она предсказывает, что поляризация пропорциональна $|\mathcal{H}_{ab}|^{1/2}$ (см. уравнения (25) и (26)), тогда как экспериментально найдены зависимости, пропорциональные и $|\mathcal{H}_{ab}|^{1/2}$ и \mathcal{H}_{ab}^2 . Преодоление этих трудностей составило четвертый этап в развитии ХПЯ, который характеризует современное состояние теории.

3. Современное состояние теории

Чтобы исправить недостатки динамической модели пары, в работах ^{16, 17} была предложена модифицированная функция $f(t)$, которая учитывает конечное время жизни радикалов:

$$\hat{f}(t) = m t^{-3/2} \exp(-t/\tau) \quad (27)$$

где τ — характеристическое время жизни радикала, время его превращения в другой радикал (путем распада или реакции замещения), в результате которого исходная пара исчезает и заменяется новой. Функция $f(t)$ в виде (27) описывает экспоненциальное распределение диффузионных траекторий по их длинам (и длительностям).

Подставляя (27) в (14) и вычисляя разность населенностей ядерно-спиновых состояний ab и $a'b'$ в молекуле, рожденной из триплетной пары, получаем

$$P_{ab}^T - P_{a'b'}^T = \pi^{1/2} \varepsilon m \left\{ [(2\mathcal{H}_{ab})^2 + \tau^{-2}]^{1/4} \cos \frac{\arctg(2\mathcal{H}_{ab}\tau)}{2} - \right. \\ \left. - [(2\mathcal{H}_{a'b'})^2 + \tau^{-2}]^{1/4} \cos \frac{\arctg(2\mathcal{H}_{a'b'}\tau)}{2} \right\} = X(\tau) \quad (28)$$

Нетрудно показать, что в двух предельных случаях — короткоживущих радикалов ($\tau \ll \mathcal{H}_{ab}^{-1}, \mathcal{H}_{a'b'}^{-1}$) и долгоживущих радикалов ($\tau \gg \mathcal{H}_{ab}^{-1}, \mathcal{H}_{a'b'}^{-1}$) — из уравнения (28) следует:

$$P_{ab}^T - P_{a'b'}^T = \pi^{1/2} \varepsilon m \tau^{1/2} (\mathcal{H}_{ab}^2 - \mathcal{H}_{a'b'}^2) \quad (29)$$

$$P_{ab}^T - P_{a'b'}^T = \pi^{1/2} \varepsilon m (|\mathcal{H}_{ab}|^{1/2} - |\mathcal{H}_{a'b'}|^{1/2}) \quad (30)$$

Таким образом, в случае короткоживущих радикалов поляризация пропорциональна разности квадратов матричных элементов триплет-синглетного смешения (как в статической модели). В случае долгоживущих радикалов поляризация пропорциональна разности квадратных корней из матричных элементов (как в динамической модели Адриана). Итак, уравнение (28) является общим выражением для разности населенностей, из которого в качестве частных, асимптотических решений получаются уравнения теорий Клосса — Каптейна — Остерхоффа и Адриана.

Нетрудно вывести также выражения для разности населенностей ядерно-спиновых состояний в молекуле, рожденной из синглетной пары или из некоррелированной пары:

$$P_{ab}^S - P_{a'b'}^S = -(1 - \alpha) X(\tau) \quad (31)$$

$$P_{ab}^U - P_{a'b'}^U = 1/2 \alpha X(\tau) \quad (32)$$

где $X(\tau)$ задано уравнением (28). Из этих уравнений следует также, что поляризация молекул, рожденных из триплетной и некоррелированной пар, совпадает по знаку, но противоположна поляризации молекул из синглетной пары (в согласии с предсказаниями, сделанными ранее на качественном уровне). Величины поляризации из этих пар относятся между собой как $1 : (1/2\alpha) : [-(1-\alpha)]$ и зависят от вероятности первичной рекомбинации; в частности, при $\alpha = 0,8$ они относятся как $1 : 0,4 : (-0,2)$.

Важным этапом развития ХПЯ и ее применений в химии и химической кинетике было создание кинетической теории ХПЯ, которая связала кинетику ХПЯ с кинетикой химических реакций^{4, 18}. Основное уравнение этой связи имеет вид

$$\frac{dI}{dt} = E \frac{dI_0}{dt} - \beta(I - I_0), \quad (33)$$

где I — величина ядерной намагниченности (или сигнала ЯМР) в ходе реакции, I_0 — соответствующая равновесная намагниченность (или равновесный сигнал ЯМР); первый член определяет скорость химической накачки, скорость создания поляризации, второй член есть скорость ее

разрушения, скорость релаксации неравновесной намагниченности к ее равновесной величине $\beta = T_{1n}^{-1}$, где T_{1n} время ядерной релаксации в молекуле.

Из уравнения (33) были получены решения, описывающие кинетику химических реакций, протекающих в различных режимах⁴, откуда из сравнения с экспериментом можно получать кинетические параметры реакции, времена ядерной релаксации и коэффициент поляризации E .

Последняя величина представляет для теории особый интерес; она показывает, во сколько раз неравновесная ядерная поляризация молекулы в момент ее рождения из радикальной пары превышает ее равновесную, бoльцмановскую поляризацию (в частности, для молекул с равновесной поляризацией $E=1$). Другими словами, коэффициент ядерной поляризации есть отношение неравновесной разности населенностей ядерно-спиновых состояний к ее равновесной величине:

$$E = \langle P_{ab} - P_{a'b'} \rangle / (P_{ab}^0 - P_{a'b'}^0) \quad (34)$$

где, как известно,

$$P_{ab}^0 - P_{a'b'}^0 = p_n^0 = \text{th} \frac{\hbar \gamma_n H}{2kT}$$

Величина E определяется экспериментально из кинетики ХПЯ и относится к молекуле, молекулярной группе или к некоторому ядерно-спиновому переходу между состояниями ab и $a'b'$ в молекуле. Населенности рассчитаны и нормированы на единичную радикальную пару. Поэтому для определения параметров ХПЯ из экспериментально определяемых коэффициентов поляризации E необходимо установить связь между E и населенностями ядерно-спиновых состояний.

Молекулы, для которых экспериментально найден коэффициент поляризации, рождаются в различных ядерно-спиновых состояниях, с различными разностями населенностей; некоторые из них вообще не содержат избыточной поляризации (например, те, которые образовались из синглетных пар в первичной рекомбинации). По этой причине экспериментальный коэффициент поляризации на переходе $ab \rightarrow a'b'$ является усредненной величиной:

$$E_{ab-a'b'} = \sum_i E_i p_i, \quad (35)$$

где E_i — парциальный коэффициент поляризации для i -го сорта молекул, p_i — доля этих молекул.

Пусть, например, молекула рождается из триплетной пары. Тогда средний коэффициент поляризации при переходе $ab \rightarrow a'b'$ равен

$$E_{ab-a'b'}^T = \frac{P_{ab} - P_{a'b'}}{P_{ab}^0 - P_{a'b'}^0} \cdot \frac{P_{ab} + P_{a'b'}}{\sum_{ab} P_{ab}} + \frac{P_{ab}^0 - P_{a'b'}^0}{P_{ab}^0 - P_{a'b'}^0} \left(1 - \frac{P_{ab} + P_{a'b'}}{\sum_{ab} P_{ab}} \right) \quad (36)$$

Первое слагаемое дает вклад в суммарную поляризацию тех молекул, которые родились в ядерно-спиновых состояниях ab и $a'b'$; все остальные молекулы рождаются в других ядерно-спиновых состояниях, поэтому они приносят равновесную поляризацию на интересующем нас переходе $ab \rightarrow a'b'$. Первые множители в слагаемых уравнения (36) соответствуют парциальным коэффициентам поляризации этих молекул, вто-

рые — их парциальной доле; $\sum_{ab} P_{ab}$ есть полная вероятность рождения молекулы, суммированная по всем ядерно-спиновым состояниям.

Очевидно, что второе слагаемое пренебрежимо мало и тогда, учитывая (28), имеем

$$E_{ab-a'b'}^T = \frac{X(\tau)}{p_n^0} \Phi^T \quad (37)$$

где Φ^T есть доля молекул, родившихся в состояниях ab и $a'b'$;

$$\Phi^T = \frac{(P_{ab} + P_{a'b'})}{\sum_{ab} P_{ab}}$$

Легко сообразить, что, например, для пары с одним протоном $\Phi^T \simeq 1$; для двухпротонной пары $\Phi^T \simeq 1/2$. Вообще для многопротонной системы $\Phi^T \simeq 2^{1-m}$, где m число протонов в паре. В принципе величины P_{ab} и, следовательно, Φ^T можно вычислить для каждой конкретной системы.

Аналогичным образом, используя соотношение (35), нетрудно выразить экспериментально наблюдаемый коэффициент поляризации на переходе $ab \rightarrow a'b'$ в молекуле, рожденной из синглетной пары:

$$E_{ab-a'b'}^S = - \frac{(1-\alpha) X(\tau)}{p_n^0} \Phi^S, \quad (38)$$

где

$$\Phi^S = \frac{P_{ab}^S + P_{a'b'}^S}{\sum_{ab} P_{ab}^S}$$

$$\sum_{ab} P_{ab}^S = \alpha + (1-\alpha) \int_0^\infty \varepsilon f(t) dt - (1-\alpha) \sum_{ab} P_{ab}^T$$

Строгое выражение для Φ^S более громоздко, чем в случае триплетной пары; приближенно, однако, можно принять, что $\Phi^S \simeq 2/n$. Если, например, молекула содержит m протонов, то $\Phi^S \simeq 2^{1-m}$. Таким же образом можно получить выражения для коэффициента поляризации молекулы из некоррелированной пары.

Смысл и назначение этих уравнений состоит в том, чтобы вычислять теоретически (через разности населенностей) коэффициенты ядерной поляризации и затем, сравнивая их с экспериментальными, определять параметры ХПЯ (магнитные параметры пары, времена жизни радикалов). Этот подход к количественному анализу ХПЯ имеет ряд преимуществ перед другим подходом, использующим симуляцию спектров ЯМР молекул с поляризованными ядрами. Главное из них состоит в том, что нет необходимости принимать во внимание релаксационные эффекты в молекулах и их искажающее влияние на населенности уровней и на спектры ХПЯ; трудности учета релаксации при симуляции спектров ХПЯ привели к ряду ошибок в анализе ХПЯ (более подробно об этом см. в ⁴).

Все изложенные здесь теоретические подходы к анализу ХПЯ являются по существу полуэмпирическими, поскольку включают два предположения. Во-первых, считается, что спин-гамильтониан радикальной пары не зависит от времени, т. е. предполагается, что обменное взаимо-

действие электронов в паре не зависит от времени и, следовательно, от расстояния между радикалами. Во-вторых, молекулярная динамика пары, которая описывает распределение диффузионных траекторий радикалов в паре и вероятности повторных встреч радикалов после их диффузионного разделения, описывается полуэмпирической функцией Нойеса, которая зависит от времени как $t^{-3/2}$.

Эти предположения позволяют трактовать спиновую динамику (т. е. динамику синглет-триплетной эволюции пары) и молекулярную динамику (т. е. динамику диффузионных перемещений) отдельно, независимо; результат их суммарного воздействия, который приводит к созданию ядерной поляризации, удастся, как было показано выше, представить в сравнительно простой аналитической форме, удобной для анализа экспериментальных данных, физически наглядной и легко интерпретируемой.

Однако предположение о независимости спиновой и молекулярной динамики в общем случае неверно. Диффузионное движение радикалов в паре модулирует взаимную ориентацию и расстояния между радикалами и, следовательно, модулирует обменный потенциал. Последний, в свою очередь, влияет на скорость триплет-синглетной эволюции. Таким образом, молекулярная динамика через обменный потенциал сильно влияет на спиновую динамику и, следовательно, на величину создаваемой поляризации.

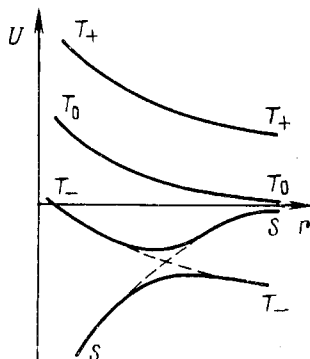
Строгая, неэмпирическая теория должна рассматривать спиновую и молекулярную динамику одновременно, т. е. решать задачу о синглет-триплетной эволюции пары со спин-гамильтонианом, зависящим от времени, который в свою очередь управляется молекулярной динамикой и является случайной функцией времени. Такой неэмпирический подход был развит недавно в работах Фрида и Педерсена¹⁹. В этих работах строго решалась задача об $S-T_0$ эволюции пары и вычислялась и ядерная, и электронная поляризация. Существенно, что авторы использовали физически наиболее реальную модель, в которой энергия обменного взаимодействия зависит экспоненциально от расстояния между радикалами, а временная зависимость межрадикального расстояния определяется случайным диффузионным движением и описывается стохастическим уравнением Лиувилля. Численным решением получены коэффициенты поляризации в зависимости от различных параметров (коэффициенты диффузии, энергии сверхтонкого взаимодействия, разности зеемановских энергий, параметры обменного потенциала). Решена также задача о влиянии кулоновского и обменного потенциала на молекулярно-диффузионную динамику и на величину поляризации.

Результаты теории Фрида и Педерсена важны во всех аспектах и, в частности, для ХПЯ, потому что строгая теория подтвердила основные положения и основные физические идеи полуэмпирической теории. Более того, она показала, что допущение полуэмпирической теории о независимости спиновой и молекулярной динамики не опасно для этой теории и не искажает сколько-нибудь серьезно истинной физической картины явления. Физическая причина нечувствительности спиновой динамики к обменному потенциалу состоит в том, что синглет-триплетная эволюция является медленным процессом, так что за время этой эволюции радикалы пары расходятся на значительные расстояния, на которых можно пренебречь обменной энергией радикалов пары. Другими словами, основной вклад в синглет-триплетную эволюцию пары и в создаваемую при этом ядерную поляризацию создают длинные диффузионные траектории, в которых обменный потенциал пренебрежим.

В этом состоит важное отличие ядерной поляризации от электронной: первая создается в диффузионных траекториях дальнего порядка, тогда как в создании электронной поляризации главную роль играет спиновая динамика ближнего порядка.

Практическое (или, лучше сказать, техническое) преимущество полуэмпирической теории состоит в том, что она дает более надежные и физически просто интерпретируемые результаты. Конечно, в полуэмпирической теории имеется ряд параметров (такие как коэффициент m в функции Нойеса, вероятность рекомбинации в контактной синглетной

Рис. 4. Зависимость энергии спиновых состояний радикальной пары от межрадикального расстояния. Сплошными линиями показаны адиабатические пути реакции рекомбинации (или диссоциации) с изменением электронного спина, пунктирные линии изображают неадиабатические пути с сохранением спина



паре ϵ , доля первичной рекомбинации α), но в неэмпирической теории число таких эмпирических параметров не меньше, даже больше. Из сравнения неэмпирической и полуэмпирической теории следует, что полуэмпирическая теория вполне удовлетворительно описывает физику явления химически индуцированной поляризации ядер и дает вполне надежные количественные результаты. Необходимо, однако, дальнейшее развитие этой теории, уточнение эмпирических параметров и постановка новых экспериментов, направленных на дальнейшее усовершенствование и уточнение теории.

Помимо установления физических механизмов неравновесной накачки ядерных зеемановских уровней, химическая поляризация ядер предоставила также ряд принципиальных результатов, относящихся к химической физике элементарных химических процессов.

Прежде всего, ХПЯ подтвердила представления о первичной и вторичной рекомбинации радикалов в паре, о молекулярной динамике пары. Количественное согласие эксперимента с теорией показывает, что функция $f(t)$ неплохо передает динамическое поведение пары.

Количественное согласие с теорией, а также прямые экспериментальные результаты надежно доказали, что в элементарных радикальных реакциях передачи атомов (реакции замещения) и электронов, а также в реакциях присоединения радикалов сохраняются собственные моменты количества движения электронов и ядер, т. е. такие реакции происходят с полным сохранением электронного и ядерного спинов. Об этом же свидетельствует сохранение спиновой мультиплетности в процессах преобразования пар, которое происходит путем распада одного из радикалов или реакции замещения. Образующаяся новая радикальная пара сохраняет спиновую мультиплетность старой пары. Эти прямые экспериментальные факты, а также количественное согласие теории с экспериментом показывают, что вклад актов диссоциации и собственно рекомбинации (т. е. «захлопывание» пары) в создание ядерной поляри-

зации неизмеримо мал, т. е. эти акты происходят с сохранением спинов электронов и ядер. Поведение термов диссоциирующей молекулы (или, что то же самое, захлопывающейся радикальной пары) показано на рис. 4. Сохранение спинов электронов и ядер при движении системы вдоль координаты реакции диссоциации (с увеличением расстояния r) или рекомбинации (обратное движение) показывает, что область квази-пересечения термов T_+ и S (в которой $J \simeq g\beta H$) проходится быстро, неадиабатически. Именно по этой причине эффекты адиабатичности не-существенны в создании ядерной поляризации (см. ³).

Наконец, необходимо отметить, что в радикальных парах в жидкости длительное время ($\sim 10^{-6}$ — 10^{-7} сек) сохраняется спиновая корреляция электронов, своеобразная спиновая «память». Время потери спиновой корреляции есть временной интервал, за который состояния пары переходят в состояния индивидуальных радикалов; оказывается, что это время довольно велико и радикалы за это время успевают разойтись на большие расстояния, сохраняя спиновую «память» и фазовые соотношения исходной пары ³.

Количественное согласие теоретических и экспериментальных результатов по ХПЯ показывает, что главными взаимодействиями, ответственными за синглет-триплетную эволюцию радикальных пар, являются свертонное и зеемановское. Это наиболее «сильные» взаимодействия, ответственные за несохранение электронного и ядерного спинов в радикальных парах; все другие взаимодействия (спин-орбитальное, спин-вращательное и др.) как правило играют второстепенную роль. (Хотя, как мы увидим позже, эти взаимодействия бывают иногда весьма существенными.)

4. Химические приложения ХПЯ

Детектирование ХПЯ стало новым и мощным методом исследования механизмов химических реакций, новым и чувствительным методом обнаружения радикалов и радикальных стадий; об этом уже много написано (см., например, ^{3, 7, 20}) и именно благодаря этому ХПЯ приобрела в химии широкую известность и популярность.

Однако надо четко представлять, что наблюдение ядерной поляризации в реакции еще не означает, что основной механизм реакции является радикальным. В последнее время получен ряд экспериментальных результатов, свидетельствующих о том, что часто ХПЯ возникает либо вообще в побочных реакциях, либо в процессе, который имитирует главный, основной процесс и который составляет лишь незначительную часть от него.

Так, при исследовании ХПЯ в реакциях термической изомеризации N-окисей 2-алкоксихинолинов было найдено, что доля радикального пути составляет 0,2—0,7 ²¹.

С помощью ХПЯ ³¹P было показано, что реакции органических фосфитов с гидроперекисями происходят по двум конкурирующим механизмам — радикальному и нерадикальному (молекулярному или ионному), причем радикальный путь, индуцирующий поляризацию ядер ³¹P, составляет лишь незначительную долю (10^{-2} — 10^{-4}) ²². В реакциях гидроперекисей с органическими фосфитами, катализированных ионами переходных металлов, также установлено, что радикальный маршрут реакции является побочным ²³. В реакциях озона с органическими фосфитами по поляризации ядер ³¹P был сделан вывод, что радикальный путь озонлиза, индуцирующий ХПЯ ³¹P, составляет лишь около 5%; основная реакция протекает, по-видимому, через такие бирадикальные состояния, в которых ядерная поляризация не создается ²⁴. В работе ²⁵ при исследо-

вании ХПЯ в продуктах довольно необычной реакции тетраалкиламмониевых солей с четыреххлористым углеродом был сделан вывод, что она протекает по ионному или нуклеофильному механизму и сопровождается образованием неустойчивых промежуточных соединений, которые инициируют вторичные реакции радикальной природы, в которых создается наблюдаемая ХПЯ.

При анализе ХПЯ ^{13}C в реакции хинондиазида с циклогексиламином была обнаружена сильная поляризация ядер промежуточного нестабильного триазена²⁶. Было сделано заключение, что триазен образуется в нерадикальных стадиях реакции, а его поляризация создается в результате последующего обратимого распада триазена по радикальному механизму.

Общая особенность рассмотренных примеров состоит в том, что радикальный механизм, который приводит к ядерной поляризации, либо не является преобладающим, либо вообще играет побочную, второстепенную роль. Новый аспект, новая окраска прикладной ХПЯ-спектроскопии состоит в разделении радикальных и нерадикальных механизмов, а иногда и в откровенной дискредитации радикальных стадий и их роли в реакциях.

ХПЯ является единственным кинетическим методом, который позволяет различать конкуренцию радикального и нерадикального механизмов реакции, особенно если оба они приводят к одинаковым продуктам. Метод дает возможность не только различать эти механизмы, но и количественно оценивать их конкуренцию. Так, если один и тот же продукт образуется по двум путям с константами k_1 и k_2 и коэффициентами поляризации E_1 и E_2 , то наблюдаемый экспериментально коэффициент поляризации E имеет вид:

$$E = (E_1 k_1 + E_2 k_2) / (k_1 + k_2) = E_1 p_1 + E_2 p_2 \quad (39)$$

где p_1 и p_2 — парциальные доли обоих маршрутов реакции. Если второй путь нерадикальный, то $E_2 = 1$ и вторым членом можно пренебречь. Тогда, вычислив теоретически E_1 , нетрудно найти p_1 и p_2 (более подробно см. в³⁾).

Помимо радикалов (и, следовательно, радикальных пар), в механизмах радикальных реакций часто важную роль играют также бирадикалы. Имеет смысл различать бирадикалы с динамическим обменом, в которых обменное взаимодействие обычно слабое, а радикальные центры соединены гибкими молекулярными мостиками, так что эти центры могут периодически сближаться и расходиться. Это приводит к тому, что такие бирадикалы часто ведут себя в химических реакциях подобно радикальным парам. Напротив, бирадикалы со статическим обменом обычно имеют жесткий молекулярный каркас и поэтому обменное взаимодействие в них не модулируется молекулярными движениями и остается постоянным.

ТАБЛИЦА

Характер ядерной поляризации в радикальных парах и бирадикалах

Поле	Радикальные пары	Бирадикалы с динамическим обменом	Бирадикалы со статическим обменом
Сильные поля	$S - T_0$ (интегральная и мультиплетная)	$S - T_0$ (интегральная и мультиплетная)	$S - T_-$ (интегральная, при $g\beta H \approx J$)
Слабые поля	$S - T_0$ (мультиплетная) $S - T_-$ (интегральная)	$S - T_0$ (мультиплетная) $S - T_-$ (интегральная)	

В таблице показано, какую в принципе ядерную поляризацию можно ожидать в сильных и слабых полях в реакциях, протекающих через радикалы и бирадикалы.

Для того, чтобы вклад $S-T_-$ переходов в ядерную поляризацию был существенным, необходимо, чтобы энергии уровней S и T_- приблизительно совпадали, т. е. $g\beta H \simeq J$. Отсюда следует, что вклад переходов $S-T_-$ в поляризацию возникает в более коротких диффузионных траекториях, чем вклад переходов $S-T_0$. В бирадикалах со статическим обменом, где обменная энергия J фиксирована, поляризация имеет «резонансный» характер и появляется в магнитном поле, соответствующем условию $g\beta H \simeq J$. Таким образом, с помощью ХПЯ можно измерять энергию обменного взаимодействия в бирадикалах различной структуры. Интересные примеры такого типа даны Клоссом⁶.

В заключение рассмотрим вопрос о том, в каких реакциях можно наблюдать ХПЯ и можно ли делать на этот счет какие-либо предсказания или прогнозы. Определенный ответ на эти вопросы дать нельзя, однако, ряд соображений можно высказать. Прежде всего, необходимо, чтобы в реакции рождались радикалы — либо в основном, либо в побочных путях ее. Чтобы предсказать это, необходима «химическая» интуиция, но, как показывает опыт, это не безошибочный путь; часто ХПЯ неожиданно наблюдается там, где радикальные механизмы не предполагались.

Далее, чтобы уверенно наблюдать ХПЯ, необходимы высокие скорости химической накачки, сравнимые со скоростями ядерной релаксации. Лучше всего, если реакция протекает за 3—5 мин; еще лучше, если она протекает за секунды. Однако, это условие желательное, но не необходимое. Даже в медленных реакциях удается наблюдать ХПЯ, если коэффициенты поляризации достаточно велики. Так, например, при распаде ацильных перекисей удавалось наблюдать интенсивную ХПЯ в течение часа и более без дополнительной подачи реагента. Можно сформулировать достаточно строгое условие: чтобы наблюдать максимум на кинетических кривых ХПЯ (а именно это является наиболее ярким и однозначным признаком обнаружения ХПЯ), необходимо выполнить следующее условие:

$$|E|k - \beta > 0 \quad \text{или} \quad |E|kT_{1n} > 1$$

Именно эти три основных параметра — коэффициент поляризации, константа скорости реакции и время ядерной релаксации в молекуле — определяют наблюдаемость ХПЯ, а их соотношение, приведенное выше, является критерием экспериментального наблюдения ХПЯ.

IV. ИЗОТОПНЫЕ ЭФФЕКТЫ В РЕКОМБИНАЦИИ

Как было показано в предыдущем разделе, вероятность триплет-синглетного превращения в радикальной паре зависит от энергии сверхтонкого электрон-ядерного взаимодействия. По этой причине должны наблюдаться изотопные эффекты при рекомбинации радикалов в парах. Величины их нетрудно вычислить с помощью уравнений (14) и (23).

Рассмотрим для иллюстрации простейший пример рекомбинации атомов водорода и дейтерия с радикалом $\dot{C}Cl_3$. Предположим для простоты, что исходными состояниями для рекомбинации являются триплетные пары и примем, что время жизни радикалов $\tau \gg \mathcal{H}_{\alpha\alpha}^{-1}$. Тогда вероятность рекомбинации можно рассчитать по уравнению (25). Вы-

числим отношение вероятностей

$$\frac{P_{\text{CHCl}_3}}{P_{\text{CDCl}_3}} = \frac{\sum_{ab} \pi^{1/2} \epsilon m |\mathcal{H}_{ab}^{\text{H}}|^{1/2}}{\sum_{ab} \pi^{1/2} \epsilon m |\mathcal{H}_{ab}^{\text{D}}|^{1/2}} \quad (40)$$

Суммирование происходит по состояниям с $m_{\text{H}} = \pm 1/2$ для водорода и $m_{\text{D}} = 0, \pm 1$ для дейтерия; $\mathcal{H}_{ab} = \langle S | \mathcal{H} | T_0 \rangle$ определяется уравнением (7). В невысоких магнитных полях, когда $\Delta g \beta H \ll a$, из уравнения (40) находим при $a_{\text{H}} = 506$ э, $a_{\text{D}} = 77$ э, что

$$P_{\text{CHCl}_3} / P_{\text{CDCl}_3} \simeq 1,75$$

В общем случае, когда $\Delta g \beta H$ сравнимо со сверхтонким взаимодействием, величина эффекта должна зависеть от напряженности магнитного поля.

Аналогичным образом нетрудно вычислить изотопные эффекты в рекомбинации любых радикалов из любых пар-предшественников. Наибольшие эффекты следует ожидать при рекомбинации из триплетных пар, наименьшие — из синглетных. Любопытно было бы сравнить предсказываемые эффекты с экспериментальными, если такие имеются.

V. ОБОГАЩЕНИЕ МАГНИТНЫХ ИЗОТОПОВ В ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЯХ

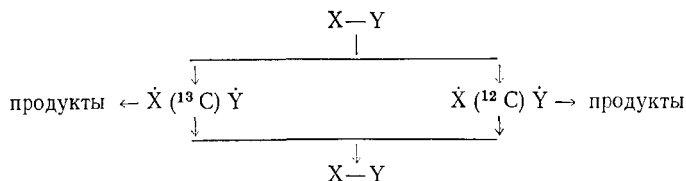
Как было показано ранее (см. уравнения (3) — (5) и (7) — (9)), вероятность триплет-синглетных переходов в радикальной паре и, следовательно, вероятность рекомбинации зависит от энергии сверхтонкого взаимодействия. Она зависит также от магнитного момента ядра, так как энергия сверхтонкого взаимодействия однозначно связана с магнитным моментом ядра известным соотношением Ферми

$$a = \frac{8\pi}{3} \mu_e \mu_n |\psi(0)|^2,$$

где μ_e и μ_n — магнитные моменты электрона и ядра, $|\psi(0)|^2$ — плотность электронов на ядре.

Таким образом, вероятность химической реакции должна зависеть от магнитного момента ядра и, следовательно, химические реакции можно использовать для селекции, для обогащения магнитных изотопов и отделения их от немагнитных.

Эту идею легко иллюстрировать следующим простейшим примером. Пусть каким-либо химическим образом (термической или фотохимической диссоциацией) из молекулы $\dot{\text{X}}-\dot{\text{Y}}$ рождаются триплетные пары:



Пусть один из радикалов (например, $\dot{\text{X}}$) содержит ядро углерода. Радикальные пары, содержащие магнитный изотоп углерода ^{13}C , претер-

певают более быстрое триплет-синглетное превращение, чем пары, содержащие немагнитный изотоп ^{12}C . Поэтому пары с ^{13}C быстрее становятся синглетными и быстрее рекомбинируют с образованием исходных молекул $X-Y$, тогда как триплет-синглетное превращение пар с ^{12}C запаздывает и такие «немагнитные» пары имеют меньший шанс рекомбинировать. Таким образом, молекулы исходного вещества $X-Y$ обогащаются магнитным изотопом ^{13}C , а продукты превращения обедняются этим изотопом.

Легко сообразить, что если генерировать из $X-Y$ синглетные пары, то, благодаря обратной синглет-триплетной эволюции пар, исходные молекулы будут обедняться магнитным изотопом, а продукты распада — обогащаться. Однако этот процесс будет гораздо менее эффективен в селекции изотопов, поскольку большая часть синглетных пар рекомбинирует без синглет-триплетного превращения (первичная рекомбинация) и лишь незначительная часть синглетных пар испытывает синглет-триплетную эволюцию, которая приводит к селекции изотопов. Рекомбинации триплетных пар всегда предшествует триплет-синглетное превращение и поэтому такие пары наиболее эффективны в селекции изотопов. Некоррелированные пары, образующиеся при случайных встречах независимо генерированных радикалов, по эффективности селекции изотопов занимают промежуточное положение.

Рассмотрим теперь количественную теорию изотопного обогащения на примере той же модельной пары из $X-Y$. Пусть исходное состояние пары ($\dot{X} \dot{Y}$) триплетное и главный вклад в ее триплет-синглетное превращение дают переходы из состояния T_- . Тогда содержание магнитного изотопа ^{13}C в молекуле, образовавшейся из пары, определяется соотношением

$$\delta_{S-T_-} = \frac{P_{S-T_-}^{13\text{C}} \delta_{13\text{C}}}{P_{S-T_-}^{13\text{C}} \delta_{13\text{C}} + P_{S-T_-}^{12\text{C}} \delta_{12\text{C}}} \quad (41)$$

где $P_{S-T_-}^{13\text{C}}$ и $P_{S-T_-}^{12\text{C}}$ — вероятности $S-T_-$ -переходов в парах с ^{13}C и ^{12}C соответственно; $\delta_{13\text{C}}$ и $\delta_{12\text{C}}$ — содержание этих изотопов в исходных молекулах, еще не подвергшихся химическому превращению. Числитель этого выражения есть вероятность образования молекул $X-Y$ из пар, содержащих ^{13}C , знаменатель определяет полную вероятность рождения молекул $X-Y$ как из «магнитных», так и «немагнитных» пар; их отношение есть изотопное содержание ^{13}C в образовавшихся после рекомбинации молекулах $X-Y$.

Вероятности $S-T_-$ -переходов, как следует из уравнений (5) и (9), пропорциональны квадратам матричных элементов этих переходов. Подставляя их в соотношение (41), получаем

$$\delta_{S-T_-} = \frac{\delta_{13\text{C}} \left[\sum_i \langle T_- | \mathcal{H} | S \rangle_i^2 \right]_{13\text{C}}}{\delta_{13\text{C}} \left[\sum_i \langle T_- | \mathcal{H} | S \rangle_i^2 \right]_{13\text{C}} + \delta_{12\text{C}} \left[\sum_i \langle T_- | \mathcal{H} | S \rangle_i^2 \right]_{12\text{C}}} \quad (42)$$

где $\left[\sum_i \langle T_- | \mathcal{H} | S \rangle_i^2 \right]_{13\text{C}}$ есть сумма квадратов матричных элементов по всем ядерно-спиновым состояниям «магнитной» радикальной пары; второй член в знаменателе есть аналогичная сумма для «немагнитной» пары.

Рассмотрим численный пример. Пусть имеем триплетную пару $(\sim \dot{\text{C}}=\text{O}-\text{CH}_2 \sim)$, в которой $a_{^{13}\text{C}} = 150$ э (ацильный радикал), $a_{\text{CH}_2}^{\text{H}} = 16$ э; начальное содержание изотопов — естественное, т. е. $\delta_{^{13}\text{C}} = 1 \cdot 10^{-2}$; $\delta_{^{12}\text{C}} = 0,99$. Вычисляя с этими значениями матричные элементы по уравнению (5) или (9) и подставляя их в (42), получаем

$$\delta_{S-T_0} = \frac{[(150/8^{1/2})^2 + 2(16/8^{1/2})^2] \cdot 1 \cdot 10^{-2}}{[(150/8^{1/2})^2 + 2(16/8^{1/2})^2] \cdot 1 \cdot 10^{-2} + [2(16/8^{1/2})^2] \cdot 0,99} \simeq 0,32$$

т. е. в образовавшихся после рекомбинации молекулах $\sim \overset{\text{O}}{\parallel} \text{CCH}_2 \sim$ содержание изотопа ^{13}C в карбонильной группе должно увеличиться более чем в 30 раз.

Оценим теперь, какой вклад в обогащение магнитных изотопов дают переходы $S-T_0$. В этом случае содержание изотопа ^{13}C в молекуле, родившейся из триплетной пары за счет $S-T_0$ -переходов, составляет

$$\delta_{S-T_0} = \frac{P_{S-T_0}^{^{13}\text{C}} \delta_{^{13}\text{C}}}{P_{S-T_0}^{^{13}\text{C}} \delta_{^{13}\text{C}} + P_{S-T_0}^{^{12}\text{C}} \delta_{^{12}\text{C}}} \quad (43)$$

Заменяя опять вероятности переходов $S-T_0$ соответствующими матричными элементами, получаем:

$$\delta_{S-T_0} = \frac{\left[\sum_i \langle T_0 | \mathcal{H} | S \rangle_i^2 \right]^{^{13}\text{C}} \delta_{^{13}\text{C}}}{\left[\sum_i \langle T_0 | \mathcal{H} | S \rangle_i^2 \right]^{^{13}\text{C}} \delta_{^{13}\text{C}} + \left[\sum_i \langle T_0 | \mathcal{H} | S \rangle_i^2 \right]^{^{12}\text{C}} \delta_{^{12}\text{C}}} \quad (44)$$

Смысл каждого из элементов этой формулы такой же, как и в уравнении (42); единственное различие состоит в том, что матричные элементы вычисляются для $S-T_0$ -переходов по уравнению (3) для однопротонной пары или, в общем случае, по уравнению (7).

Однако, как мы видели ранее (при анализе химической поляризации ядер) вероятность $S-T_0$ -перехода пропорциональна квадрату матричного элемента лишь для короткоживущих радикалов. Для долгоживущих радикалов вероятность перехода $S-T_0$ пропорциональна квадратному корню из матричного элемента. Это значит, что уравнение (44) справедливо для короткоживущих радикалов; для долгоживущих радикалов из уравнения (43) получаем:

$$\delta_{S-T_0} = \frac{\delta_{^{13}\text{C}} \left[\sum_i \langle T_0 | \mathcal{H} | S \rangle_i^{1/2} \right]^{^{13}\text{C}}}{\left[\sum_i \langle T_0 | \mathcal{H} | S \rangle_i^{1/2} \right]^{^{13}\text{C}} \delta_{^{13}\text{C}} + \left[\sum_i \langle T_0 | \mathcal{H} | S \rangle_i^{1/2} \right]^{^{12}\text{C}} \delta_{^{12}\text{C}}} \quad (45)$$

Это уравнение определяет содержание изотопа ^{13}C в молекуле, родившейся за счет перехода $S-T_0$ из триплетной пары с долгоживущими радикалами.

Опять оценим количественно вклад переходов $S-T_0$ в изотопное обогащение на примере той же пары $(\sim \dot{\text{C}}=\text{O}-\text{CH}_2 \sim)$. Подставляя параметры этой пары в уравнение (7) и интересуясь только слабыми поля-

ми (т. е. пренебрегая членом $\Delta g\beta H$), получаем $\delta_{S-T_0} \simeq 0,29$ для короткоживущих радикалов и $\delta_{S-T_0} = 0,04$, если время жизни радикалов в паре $\tau \gg \mathcal{H}_{ab}^{-1}$.

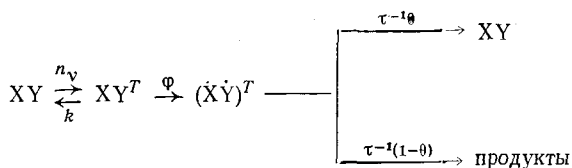
Заметим, что наиболее эффективно обогащение должно происходить в слабых полях, где вклад в триплет-синглетное превращение возникает от всех трех триплетных подсостояний; в сильных полях остается лишь вклад от переходов $T_0 \rightarrow S$. Однако этот вывод нельзя считать общим: могут реализоваться такие ситуации, когда $\Delta g\beta H$ велико, и тогда в сильном поле переходы $S \rightarrow T_0$ могут играть в селекции изотопов даже большую роль, чем все три перехода, вместе взятые, в слабом поле.

Нетрудно также вывести строгие уравнения для изотопного обогащения в случаях, если реакция рекомбинации происходит в некоррелированных парах, а также в синглетных парах. Необходимо только учесть, что в синглетных парах имеется первичная рекомбинация без изотопного обогащения, поэтому содержание изотопа необходимо усреднить по молекулам, родившимся при первичной рекомбинации и при вторичной. Очевидно, что чем выше вероятность первичной рекомбинации, тем меньше среднее изотопное обогащение. По этой причине, как уже отмечалось выше, эффективность селекции изотопов в синглетных парах невелика по сравнению с триплетными парами такой же структуры.

Приведенные выше количественные оценки изотопного обогащения относятся к тому случаю, когда каждая исходная молекула $X-Y$ совершила лишь одно химическое превращение, испытала лишь один акт распада. Будем называть это обогащением первого тура. Очевидно, что молекулы, прошедшие первый тур и обогащенные магнитным изотопом, могут испытывать новое, повторное химическое превращение и приобретать новое, более высокое обогащение во втором туре, и т. д. Фактически с увеличением степени химического превращения количество оставшегося вещества $X-Y$ будет уменьшаться, однако, содержание изотопа в нем будет непрерывно увеличиваться пропорционально глубине превращения.

Рассчитаем теперь этот эффект количественно.

Пусть распад вещества $X-Y$ происходит с постоянной скоростью (например, при фотохимическом инициировании) по схеме:



Возбужденное триплетное состояние молекулы XY распадается с константой скорости ϕ , образуя триплетную пару $(\dot{X}\dot{Y})^T$, которая либо рекомбинирует снова в XY , либо распадается и превращается в продукты; n_ν — число поглощенных квантов, k — константа скорости дезактивации триплетного состояния, $\tau^{-1}\theta$ — константа «захлопывания» пары в исходную молекулу; величина θ обозначает ту часть константы скорости, которая зависит от магнитных взаимодействий в паре.

Схема превращения такой же молекулы XY^* , содержащей магнитный изотоп, имеет такой же вид, за исключением того, что константа «захлопывания» пары в молекулу XY^* равна $\tau^{-1}\theta^*$. Из приведенных выше уравнений нетрудно выразить их отношение через матричные элементы

синглет-триплетного смещения. Например, если основной вклад в обогащение дают переходы $T_- \rightarrow S$, то

$$\theta^*/\theta = \left[\sum_i \langle T_- | \mathcal{H} | S \rangle_i^2 \right]^{13C} / \left[\sum_i \langle T_- | \mathcal{H} | S \rangle_i^2 \right]^{12C}$$

Из анализа кинетической схемы находим изменение концентрации «магнитных» молекул XY^* и «немагнитных» молекул XY :

$$[XY^*] = [XY^*]_0 - \frac{n_v \delta_{13C} \Phi}{k + \Phi} (1 - \theta^*) t, \quad (46)$$

$$[XY] = [XY]_0 - \frac{n_v \delta_{12C} \Phi}{k + \Phi} (1 - \theta) t \quad (47)$$

Так как $\theta^* > \theta$, то из этих уравнений формально-кинетически следует, что смесь молекул XY и XY^* обогащается «магнитными» молекулами XY^* . Степень обогащения можно определить как отношение

$$\delta = \frac{[XY^*]}{[XY] + [XY^*]}$$

Подставляя сюда уравнения (46) и (47), получаем

$$\delta(t) = \frac{\delta_{13C} [XY]_0 - \frac{n_v \delta_{13C} \Phi}{k + \Phi} (1 - \theta^*) t}{[XY]_0 (1 + \delta_{13C}) - \frac{n_v \delta_{13C} \Phi}{k + \Phi} (1 - \theta^*) t - \frac{n_v \delta_{12C} \Phi}{k + \Phi} (1 - \theta) t} \quad (48)$$

Определим глубину превращения χ следующим образом:

$$\chi(t) = 1 - \frac{[XY] + [XY^*]}{[XY]_0 + [XY^*]_0}$$

Тогда степень обогащения будет связана с глубиной превращения следующим уравнением:

$$\delta(t) = \frac{\delta_{13C} [XY]_0 - \frac{n_v \delta_{13C} \Phi}{k + \Phi} (1 - \theta^*) t}{[XY]_0 (1 + \delta_{13C}) [1 - \chi(t)]} \quad (49)$$

Очевидно, что чем больше глубина превращения $\chi(t)$, тем выше содержание изотопа $\delta(t)$, в согласии с качественными предсказаниями. Отметим, что уравнение (49) справедливо лишь для не слишком больших глубин превращения, так как оно не учитывает обогащение во втором, третьем и т. д. турах, т. е. оно не учитывает изменение начального содержания изотопа. Именно поэтому уравнение (49) дает неправильное асимптотическое приближение при $\chi(t) \rightarrow 1$. В принципе, однако, можно вывести точные кинетические уравнения для кинетики изотопного обогащения. Соответствующие кинетические параметры n_v , Φ , k или их комбинации можно определить из кинетики расхода вещества, квантовых выходов и т. д., т. е. из обычных кинетических измерений.

Предсказанное здесь и теоретически обоснованное явление обогащения магнитных изотопов в химических реакциях обнаружено экспериментально в работе ²⁷.

При фотохимическом распаде алифатического кетона было обнаружено, что он обогащается изотопом углерода ^{13}C , причем степень обогащения увеличивается с глубиной превращения (в соответствии с теоретическими предсказаниями). Новый принцип обогащения изотопов существенно отличается от всех известных принципов: ни в одном из них для обогащения не используются магнитные эффекты в химических реакциях.

Сформулированный здесь принцип обогащения магнитных изотопов в химических реакциях является достаточно общим и пригоден не только для сортировки ядер в системе ^{13}C — ^{12}C , но и в других системах (^{17}O — ^{16}O , ^{235}U — ^{238}U , ^{10}B — ^{11}B и т. д.). Эффективность обогащения определяется в основном тремя факторами: во-первых, удобством химической системы (весьма желательно, чтобы такая система генерировала триплетные радикальные пары); во-вторых, величиной сверхтонкого электрон-ядерного взаимодействия (желательно, чтобы химическая система генерировала радикалы с большими константами сверхтонкого взаимодействия); в-третьих, необходимо, чтобы время электронной и ядерной релаксации в радикалах было достаточно большим. Если электронная (или ядерная) релаксация в радикалах происходит быстро (за время, меньшее или сравнимое с временем триплет-синглетной эволюции пары), то спиновая корреляция в паре быстро теряется, и такая пара все время находится в состоянии некоррелированной пары. Другими словами, быстрая релаксация приводит к хаотизации фаз прецессии электронов и к нарушению триплет-синглетной эволюции пары, управляемой сверхтонким взаимодействием. В результате эффективность реакции в селекции по магнитным изотопам уменьшается. Причиной быстрой релаксации в радикалах может быть сильное спин-орбитальное или спин-вращательное взаимодействие (для электронов), а также квадрупольное взаимодействие (для ядер).

VI. ВЛИЯНИЕ МАГНИТНОГО ПОЛЯ НА ХИМИЧЕСКИЕ РЕАКЦИИ

Четвертым замечательным следствием несохранения момента количества движения электронов является зависимость вероятностей (и скоростей) химических реакций от напряженности постоянного магнитного поля. Для радикальных реакций эта зависимость предсказывается уравнениями (3) и (7), согласно которым магнитное поле изменяет вероятности триплет-синглетных переходов в радикальных парах. Влияние поля оценивается количественно по тем же уравнениям, которые были выведены для расчета ХПЯ.

Вероятности рождения молекул из триплетной, синглетной и некоррелированной пары определяются уравнениями:

$$P^T = \sum_{ab} \pi^{1/2} \varepsilon m | \mathcal{H}_{ab} |^{1/2} \quad (50)$$

$$P^S = \alpha + (1 - \alpha) \int_0^\infty \varepsilon f(t) dt - (1 - \alpha) \sum_{ab} \pi^{1/2} \varepsilon m | \mathcal{H}_{ab} |^{1/2} \quad (51)$$

$$P^U = \frac{1}{2} \alpha + \frac{1}{2} (1 - \alpha) \int_0^\infty \varepsilon f(t) dt + \frac{1}{2} \alpha \sum_{ab} \pi^{1/2} \varepsilon m | \mathcal{H}_{ab} |^{1/2}. \quad (52)$$

Уравнения (50) и (51) получены обобщением уравнений (25) и (26). Поскольку нас теперь интересует не ядерная поляризация, а полная

вероятность рождения молекул во всех ядерно-спиновых состояниях, то в уравнениях (50) и (51) произведено суммирование по всем ядерно-спиновым состояниям. (Вывод уравнения (52) см. в ³.)

Очевидно, что магнитное поле ускоряет триплет-синглетную эволюцию и увеличивает вероятность рекомбинации в триплетной паре (при условии, конечно, что $\Delta g \neq 0$). Однако магнитное поле ускоряет в такой же степени и обратную, синглет-триплетную эволюцию и потому уменьшает вероятность рекомбинации в синглетной паре. Это уменьшение, как следует из уравнения (51), тем больше, чем меньше величина α , т. е. чем меньше доля первичной рекомбинации и чем большая часть пар испытывает вторичную рекомбинацию, в которой происходит синглет-триплетное превращение. Рекомбинация в некоррелированных парах ускоряется магнитным полем, как следует из уравнения (52).

Для простоты и приближенных количественных оценок зависимости вероятности образования молекулы от магнитного поля, можно пренебречь сверхтонким взаимодействием и принять, что

$$\mathcal{H}_{ab} = -\frac{1}{2} \Delta g \beta H$$

Поскольку мы пренебрегли сверхтонким взаимодействием, т. е. предположили, что радикалы не содержат ядерных спинов, то в этом приближении суммирование в уравнениях (50) — (52) уже не имеет смысла.

Приведем теперь количественные оценки эффекта; ограничимся наиболее общим в химии случаем некоррелированных пар. При $\alpha = \varepsilon = 0,8$; $m = 10^{-6} \text{ сек}^{1/2}$ из уравнения (52) имеем:

$$(P - P_0)/P_0 \simeq 10^{-3} |\Delta g H|^{1/2} \quad (53)$$

где P_0 — вероятность рекомбинации в отсутствие поля, P — при наличии поля; уравнение (53) определяет относительный эффект магнитного поля.

При $H = 10^4$ э и $\Delta g = 10^{-2}$ (величина, типичная для пар органических радикалов) имеет $(P - P_0)/P_0 = 10^{-2}$, т. е. около 1%. Это, конечно, малая величина; заметное влияние поля можно ожидать лишь при рекомбинации радикалов с сильно различающимися g -факторами, т. е. в исключительных случаях.

На первый взгляд представляется, что в слабых магнитных полях, где $\Delta g \beta H$ мало, влияние магнитного поля должно отсутствовать. Однако в слабых полях существенный вклад в триплет-синглетное превращение пары вносят индуцированные сверхтонким взаимодействием переходы из T_+ и T_- подсостояний с вероятностью, пропорциональной a^2 . С увеличением напряженности поля уровни T_+ и T_- расходятся и вклад переходов с них в триплет-синглетное превращение уменьшается. Поэтому влияние магнитного поля на реакции в слабых полях обусловлено снятием вырождения триплетных уровней. Этот механизм существенен лишь в тех случаях, когда сверхтонкое взаимодействие велико и вклад состояний T_+ и T_- в рекомбинацию велик.

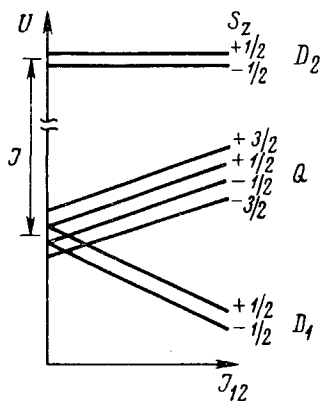
Впервые влияние магнитного поля, обусловленное этим механизмом, было обнаружено в работах Сагдеева, Молина, Салихова, Шейна и др. в реакции пентафторбензилхлорида с *n*-бутиллитием ²⁸⁻³⁰. В этом случае реакция протекает с участием радикалов $C_6F_5\dot{C}F_2$, в которых энергия сверхтонкого взаимодействия с ядрами ¹⁹F велика и вклад состояний T_+ и T_- в триплет-синглетное превращение радикальных пар значителен.

В той же реакции с участием бензилхлорида влияние поля не было обнаружено, так как в радикале $C_6H_5\dot{C}H_2$ сверхтонкое взаимодействие с протонами слабое, и потому вклад состояний T_+ и T_- в рекомбинацию мал. По этой же причине не было обнаружено влияние магнитного поля на реакцию фотосенсибилизированного распада перекиси бензоила³¹.

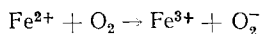
Таким образом, при рекомбинации радикалов магнитное поле влияет на вероятность рекомбинации по двум механизмам. Во-первых, при переходе от слабых (или нулевых) полей к сильным изменяется относительный вклад переходов $S \rightarrow T_0$ и $S \rightarrow T_{\pm}$ в триплет-синглетное превращение пары. Если предшественником продукта рекомбинации является синглетная радикальная пара, то вероятность рекомбинации увеличивается при возрастании поля. Если предшественником является триплетная или некоррелированная пара, то вероятности рекомбинации уменьшаются с увеличением поля. Этот механизм работает лишь при условии, что в радикалах имеется значительное электрон-ядерное сверхтонкое взаимодействие.

Во-вторых, если в радикальных парах Δg велико, то для триплетных и некоррелированных пар вероятность рекомбинации возрастает пропорционально $|\Delta g \beta H|^{1/2}$, а для синглетных пар она уменьшается пропорционально $|\Delta g \beta H|^{1/2}$. Этот механизм является гораздо более важным и далее он будет обобщен на другие реакции.

Рис. 5. Схема энергетических уровней и спиновых состояний пары триплет-дублет ($T D$)



Оба эти эффекта в каждом случае можно рассчитать теоретически и предсказать зависимость вероятности рекомбинации от напряженности магнитного поля. Однако, в реакциях органических радикалов вряд ли можно ожидать значительных эффектов (см. приведенные выше количественные оценки); причина состоит в том, что в парах органических радикалов величины Δg обычно малы. Значительно больших эффектов можно ожидать в реакциях с участием ионов переходных металлов и органических молекул или радикалов; в этих случаях величины Δg могут быть значительными. Например, в паре $(Fe^{2+} O_2)$, которая, по-видимому, предшествует реакции переноса электрона



Δg составляет ~ 2 ; при $H = 10^4$ э эффект магнитного поля может достигать $\sim 10\%$.

В более сложных реакциях с участием частиц в более высоких спиновых состояниях (триплетов, квартетов и т. д.) магнитное поле индуцирует переходы между состояниями с разной спиновой мультиплетностью. Например, реакции «триплет+дублет» (примером ее может служить взаимодействие кислорода в триплетном состоянии с радикалом в дублетном состоянии) предшествует пара ($T D$), в которой имеется три неспаренных электрона. Такая пара может находиться в состояниях с полным спином $3/2$ и $1/2$, которые соответствуют квартетному и двум дублетным состояниям. Уровни этой пары показаны на рис. 5. Одно из двух дублетных состояний (D_2) соответствует синглетному кислороду и расположено очень высоко, так что оно нас не будет

интересовать. Магнитный эффект возникает из смешения квартетного Q и дублетного D_1 состояния, причем смешиваются подсостояния Q с $S_z = \pm 1/2$ с соответствующими подсостояниями D_1 , т. е. состояния с одинаковыми значениями z -компоненты полного электронного спина. Физический смысл квартет-дублетного смешения такой же, как и в случае триплет-синглетного смешения в радикальных парах.

Количественно эффект магнитного поля в такой системе рассчитан в работе ³²; так как реакция протекает лишь в дублетном состоянии D_1 , то магнитное поле, индуцируя дополнительно квартет-дублетные переходы, должно ускорять эту реакцию. Как видно из рис. 5, обменное взаимодействие J_{12} между электронами партнеров пары снимает вырождение смешивающихся уровней D_1 и Q и замедляет квартет-дублетную эволюцию (так же как в радикальной паре обменное взаимодействие замедляло триплет-синглетную эволюцию). Однако, если принять, что молекулярная динамика пары (T , D) такая же, как и в случае радикальной пары, то можно пренебречь обменным взаимодействием J_{12} , и тогда эффект поля пропорционален $|\Delta g \beta H|^{1/2}$.

Влияние магнитного поля на другие, более сложные реакции рассмотрено в работе ³; там же приведены количественные оценки ожидаемых эффектов.

Не исключено, что влияние магнитного поля на биологические системы и процессы, обнаруженное в большом числе работ по магнитобиологии, может быть обусловлено молекулярными механизмами рассмотренного выше типа. Эти механизмы должны проявляться в биохимических реакциях с участием частиц с неспаренными электронами (например, процессы переноса электронов по цепи цитохромов и сопряженные с ними реакции окислительного фосфорилирования, многие ферментативные реакции, окисление негеминового железа кислородом, некоторые стадии фотосинтеза, и т. д.). Как показывают экспериментальные результаты, обобщенные в ряде монографий по магнитобиологии ³³⁻³⁶, влияние поля оказывается наиболее существенным именно в этих биохимических процессах (или в таких органеллах, например, в митохондриях, где эти процессы протекают).

Итак, имеются ясные и обоснованные физические причины влияния магнитного поля на скорости химических реакций; они обусловлены влиянием поля на вероятности интеркомбинационных переходов между состояниями с различной спиновой мультиплетностью в парах реагирующих частиц. Однако даже в рамках этого общего механизма влияние магнитного поля может быть весьма многообразным и причины такого многообразия могут быть следующие.

Во-первых, эффекты магнитного поля должны отсутствовать, если в парах реагирующих частиц $\Delta g = 0$.

Во-вторых, величина эффекта сильно зависит от молекулярной динамики реагирующей пары. Так, в радикальной паре в жидкости динамика описывается функцией $f(t) = mt^{-3/2}$ и потому эффект поля пропорционален $|\Delta g \beta H|^{1/2}$. Если динамика пары описывается экспоненциальной функцией, то эффект поля пропорционален $(\Delta g \beta H)^2$ (см. ³). Для реакции между заряженными частицами диффузия в паре происходит в кулоновском поле, и функция $f(t)$ имеет совершенно другой вид ³. В принципе следует ожидать магнитных эффектов, даже если реагирующие центры закреплены, фиксированы в некоторых структурных элементах (например, в мембранах митохондрий), и реакция между ними (перенос электрона) происходит по туннельному механизму. Именно такой механизм часто предполагается в биохимических системах.

В-третьих, существенное влияние на переходы между спиновыми состояниями в паре реагирующих частиц оказывает обменное взаимодействие между электронами партнеров пары: чем больше величина этого взаимодействия, тем меньше ожидаемые эффекты. Естественно, что в разных системах (особенно в биохимических) могут реализоваться различные ситуации: в одних случаях обменное взаимодействие может быть пренебрежимым, в других случаях оно может быть значительным (как, например, при реакции кислорода с дезоксигемоглобином с образованием диамагнитного оксигемоглобина). По этой причине возможны пороговые явления или даже изменение знака эффекта при изменении напряженности магнитного поля.

В-четвертых, для наблюдения эффектов магнитного поля необходимо, чтобы интеркомбинационные переходы между состояниями с разной спиновой мультиплетностью в реагирующих парах индуцировались разностью зеемановских энергий $\Delta g\beta H$. Для этого необходимо, чтобы времена электронной релаксации партнеров пары были достаточно длинными. В противном случае быстрая электронная релаксация приводит к хаотизации фаз прецессии электронов и нарушает эволюцию пары из одного спинового состояния в другое. Такая потеря спиновой корреляции в паре из-за быстрой электронной релаксации должна приводить к потере магнитных эффектов. (Как было показано в предыдущем разделе, по этой же причине сильно уменьшается эффективность селекции магнитных изотопов в химических реакциях).

Вопрос о влиянии магнитного поля на химические и биохимические процессы имеет давнюю и богатую историю; получен большой и часто противоречивый материал по магнитобиологии и магнитомедицине. Анализ этого материала показывает, что в нем много наивного и физически необоснованного, а часто и ошибочного. Однако имеется также значительный материал, надежно и убедительно показывающий, что магнитные эффекты в химических и биологических процессах вполне реальны и часто существенны. Было бы интересно рассмотреть этот материал с точки зрения обсуждавшихся здесь молекулярных механизмов, проверить ряд предсказаний, следующих из этих механизмов, а также поставить эксперименты на молекулярном уровне.

VII. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В элементарных химических реакциях замещения, диссоциации, рекомбинации, переноса электрона, присоединения, диспропорционирования и т. д. собственный момент количества движения и электронов, и ядер сохраняется, т. е. эти элементарные процессы происходят без изменения спина электронов и ядер. Этот вывод одинаково справедлив и для гомолитических, и для гетеролитических реакций — об этом прямо свидетельствуют результаты по химически индуцированной магнитной поляризации электронов и ядер.

Причина сохранения спина в элементарных химических процессах состоит в том, что время их протекания чрезвычайно мало, порядка 10^{-14} — 10^{-13} сек; это значительно меньше обратной величины всех взаимодействий, которые могут индуцировать изменения спина электрона или ядра в химических процессах.

Однако, если в химических реакциях реализуются долгоживущие состояния, в которых возможны переходы между уровнями с разной спиновой мультиплетностью, то в таких состояниях собственный момент количества движения электронов и ядер не сохраняется. Ярким примером таких состояний являются радикальные пары, которые предшест-

вуют химическим актам рекомбинации или диспропорционирования. Время их жизни (10^{-11} — 10^{-8} сек) достаточно велико, чтобы в них происходили переходы между состояниями с разной спиновой мультиплетностью (триплетом и синглетом), которые сопровождаются изменениями электронного и ядерного спинов. Это время уже сравнимо с обратной величиной взаимодействия, индуцирующего переходы между синглетом и триплетом. (Заметим, что изменить момент количества движения электронов и ядер можно совсем слабым взаимодействием, например, с помощью внешнего радиочастотного поля напряженностью H_1 . Энергия его взаимодействия с электроном или ядром составляет γH_1 , где γ гиромагнитное отношение для электрона или ядра. Однако в этом случае для изменения спина требуется большее время порядка $(\gamma H_1)^{-1}$. Так, при $H_1 = 1$ э время, необходимое для переориентации электрона составляет $\sim 4 \cdot 10^{-7}$ сек, протона — $3 \cdot 10^{-4}$ сек. Как известно, именно в таком изменении спинов состоит сущность явлений ЭПР и ЯМР).

Длительное время существования радикальных пар (или вообще пар реагирующих частиц с набором электронно-спиновых состояний) не является единственным условием, обеспечивающим несохранение спина. Другое важное условие состоит в том, чтобы обменное взаимодействие между электронами партнеров пары было достаточно слабым. Сильное обменное взаимодействие стабилизирует момент количества движения, сохраняет электронный спин системы и подавляет спиновую эволюцию пары из одного спинового состояния в другое.

Наконец, третье условие предполагает наличие взаимодействия, которое индуцирует переходы между спиновыми состояниями и изменяет момент количества движения. Как было показано выше, наиболее важными взаимодействиями этого типа являются зеемановское и сверхтонкое. Последнее особенно существенно в слабых полях, где электрон-ядерная связь сильнее, чем связь электронов и ядер с внешним магнитным полем. При этом электрон и ядро ведут себя как единая спиновая система, и изменение электронного спина компенсируется одновременным изменением ядерного спина.

Если эти три условия выполняются, то момент количества движения электронов и ядер в химической системе может не сохраняться. Это приводит к магнитным эффектам в химических реакциях, из которых наиболее яркие — химическая поляризация ядер, обогащение магнитных изотопов в химических реакциях и влияние магнитного поля на скорости химических реакций.

ЛИТЕРАТУРА

1. P. W. Atkins, Molecular quantum mechanics, Oxford Univ. Press, 1970.
2. Chemically induced magnetic polarization, ed. by G. Closs, A. Lepley, Wiley, N. Y., 1973.
3. А. Л. Бучаченко, Химическая поляризация электронов и ядер, М., «Наука», 1974.
4. Р. В. Амбарцумян, В. С. Летохов, Г. Н. Макаров, А. А. Пурецкий, Письма в ЖЭТФ, 17, 91 (1973).
5. R. Lawler, Progress in nuclear magnetic resonance spectroscopy, 9, 147 (1973).
6. G. Closs, Advances in magnetic resonance, 7, 157 (1974).
7. D. Bethell, M. Brinkman, Advances in physical organic chemistry, ed. by V. Gold, 10, 1973.
8. R. Kaptein, Chem. Commun., 732 (1971).
9. R. Kaptein, L. Oosterhoff, Chem. Phys. Lett., 4, 195, 214 (1969).
10. G. Closs, J. Am. Chem. Soc., 4552 (1969).
11. F. Adrian, J. Chem. Phys., 53, 3374 (1970).
12. F. Adrian, Там же, 54, 3912 (1971).
13. F. Adrian, Chem. Phys. Lett., 10, 70 (1971).
14. R. Noyes, Progress in reaction kinetics, 1, 131 (1961).
15. T. Chuang, G. Hoffman, K. Eiseenthal, Chem. Phys. Letters, 25, 20 (1974).

16. Ш. А. Маркарян, А. Л. Бучаченко, А. В. Кессених, Кинетика и катализ, 15, 222 (1973).
17. A. Buchachenko, Sh. Markarian, Org. Magn. Res., 5, 247 (1973).
18. A. Buchachenko, Sh. Markarian, Int. J. Chem. Kinetics, 4, 513 (1972).
19. J. Freed, J. Pedersen, Advances in Magnetic Resonance (in press).
20. А. Л. Бучаченко, Журн. ВХО им. Д. И. Менделеева, 1974, 250.
21. F. Gerhart, L. Wilde, Tetrahedron Letters, 1974, 475.
22. А. Д. Першин, Д. Г. Победимский, А. Л. Бучаченко, Изв. АН СССР, сер. хим., 1975, 581.
23. Д. Г. Победимский, А. Д. Першин, В. А. Курбатов, А. Л. Бучаченко, Там же, 1976, 79.
24. Д. Г. Победимский, В. А. Курбатов, А. Л. Бучаченко, Там же, 1976, 1006.
25. А. Д. Першин, Н. М. Лапшин, А. Л. Бучаченко, Там же, 1976, 1001.
26. Г. А. Никифоров, А. Д. Першин, И. Кенде, В. В. Ершов, А. Л. Бучаченко, Там же, (в печати).
27. А. Л. Бучаченко, Г. А. Никифоров, Э. М. Галимов, А. Д. Першин, В. В. Ершов, Докл. АН СССР, в печати.
28. Р. З. Сагдеев, Т. В. Лешина, М. А. Камха, Ю. Н. Молин, С. М. Шейн, Там же, 1972, 2128.
29. Р. З. Сагдеев, К. М. Салихов, Ю. Н. Молин, Т. В. Лешина, М. А. Камха, С. М. Шейн, Письма в ЖЭТФ, 16, 599 (1972).
30. R. Sagdeev, Yu. Molin, K. Salikhov, T. Leshina, M. Kamha, S. Shein, Org. Magn. Res., 5, 603 (1973).
31. S. Hirochika, S. Masako, M. Tamako, W. Shoji, H. Masaki, T. Katsumi, Chem. Letters, 1975, 231.
32. A. Buchachenko, Sh. Markarian, Reaction kinetics and Catalysis Letters, 1, 157 (1974).
33. Biological effects of magnetic fields, ed. by M. Barnothy, N. Y., Plenum Press, 1964.
34. Ю. А. Холодов, Магнетизм в биологии, М., «Наука», 1970.
35. Влияние магнитных полей на биологические объекты, под ред. Ю. А. Холодова, М., «Наука», 1971.
36. А. П. Дубров, Геомагнитное поле и жизнь, Гидрометеиздат, Л., 1974.

Ин-т химической физики АН СССР,
Москва