

УДК 538.541.51

ХИМИЧЕСКИ ИНДУЦИРОВАННОЕ РАДИОИЗЛУЧЕНИЕ  
И ХИМИЧЕСКАЯ РАДИОФИЗИКА*Буаченко А. Л., Бердинский В. Л.*

В радикальных химических реакциях образуются молекулы с инверсной населенностью ядерных зеемановских уровней, обладающие запасом энергии в ядерном зеемановском резервуаре. Такие молекулы генерируют радиочастотное электромагнитное поле, индуцирующее излучательные переходы между зеемановскими уровнями, благодаря которым энергия резервуара преобразуется в энергию радиоизлучения молекул. Зависимость вероятности рекомбинации радикалов от их спинового состояния позволяет управлять элементарными актами радикальных реакций с помощью радиочастотных электромагнитных полей, т. е. осуществлять «химический» радиоприем. Генерация и прием радиоизлучения в химических реакциях составляют предмет исследования новой области — химической радиофизики.

Библиография — 29 ссылок.

## ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	3
II. Химическая накачка	4
III. Самовозбуждение химически индуцированных радиочастотных полей	7
IV. Экспериментальные наблюдения радиочастотной генерации	9
V. Теория химического разера	13
VI. Химический «радиоприем»	15
VII. Химическая радиофизика	18

## I. ВВЕДЕНИЕ

Химические реакции используются человечеством для получения либо новых веществ и материалов, либо энергии. Химическая энергия, высвобождающаяся в реакциях, «нагревает» поступательное движение молекул, их колебания и вращение, возбуждает электронные оболочки. Результатом энергетической «накачки» молекул являются тепло и свет, которые мы получаем от химических реакций. В последнее время были найдены более «организованные» способы преобразования химической энергии в энергию излучения (химические лазеры) и установлены механизмы химического действия лазерного излучения [1]. Во всех этих случаях излучение энергии химических реакций происходит в оптическом или инфракрасном диапазонах длин волн.

Недавно было обнаружено излучение продуктов химических реакций в радиодиапазоне [2], причиной которого является энергетическая накачка ядерных зеемановских уровней, составляющих ядерно-зеемановский энергетический резервуар молекулы. Это новое явление химически индуцированного радиоизлучения перебрасывает мосты между ранее такими далекими друг от друга науками, как химия и радиофизика.

В данном обзоре рассмотрены физико-химические основы этого нового явления и его теория, описано современное состояние исследований влияния радиочастотных полей на элементарные акты химических реакций в твердой, жидкой и газовой фазах, обсуждены химические следствия и перспективы развития новой области физической химии. Фундаментальное значение для химической радиофизики имеют несколько вопросов: во-первых, какую роль играют спиновые степени свободы молекул и радикалов в химических реакциях и как происходит химическая накачка ядерных зеемановских уровней; во-вторых, каким образом и при каких условиях энергия, запасенная в зеемановском резервуаре, преобразуется в энергию радиоизлучения; в-третьих, при каких условиях и

каким образом радиочастотное поле, действуя на спины электронов или ядер, будет влиять на химическое поведение атомов, молекул и радикалов.

## II. ХИМИЧЕСКАЯ НАКАЧКА

Переходы между ядерными зеемановскими уровнями сопровождаются переориентацией ядерных спинов и магнитных моментов, взаимодействующих с внешним магнитным полем. Поэтому накачать зеемановский резервуар, т. е. создать избыточную или даже инверсную населенность верхних зеемановских уровней — это значит создать отрицательную поляризацию ядер. Механизмы химически индуцированной ядерной поляризации в настоящее время хорошо известны [3—5], а само явление химической поляризации ядер (ХПЯ) было открыто еще в 1967 г. [6, 7].

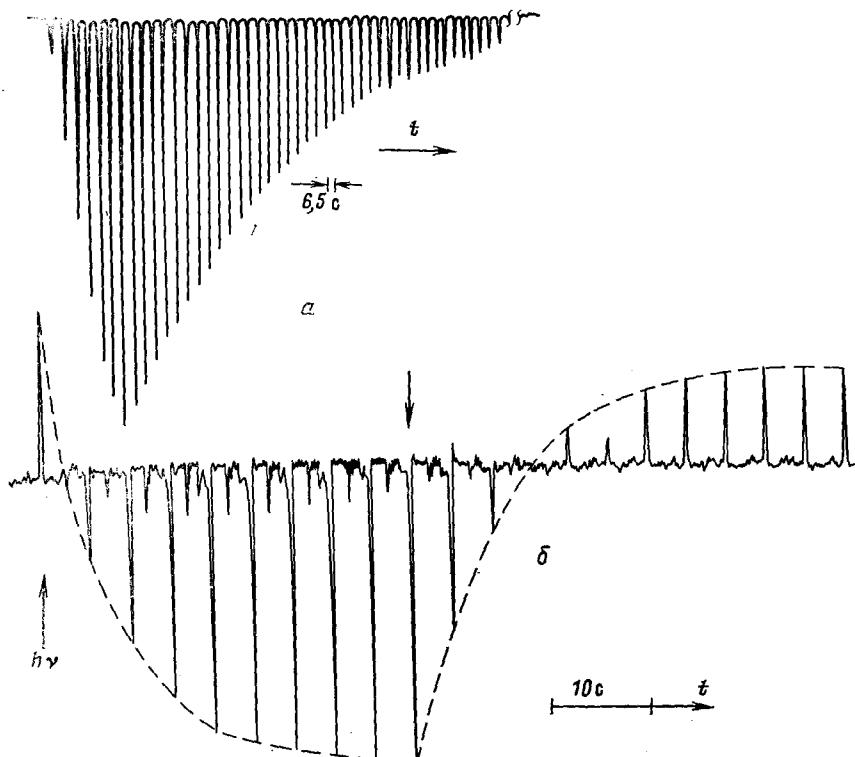


Рис. 1. Химическая поляризация ядер  $^{31}\text{P}$  trimетилфосфата в реакции trimетилфосфита с циклогексилпероксидикарбонатом (а) и протонов групп  $\text{CH}_2$  дифенилкетона при его фотолизе (б). Стрелками указаны моменты включения и выключения света

Было обнаружено, что в химических реакциях, протекающих с участием парамагнитных частиц — свободных радикалов, — создается неравновесная населенность ядерных зеемановских уровней в молекулах-продуктах и возникает ядерная поляризация — положительная, если избыточно населен нижний зеемановский уровень, и отрицательная, если избыточно (или даже инверсно) заселен верхний уровень. Неравновесная населенность проявляется в спектрах ядерного магнитного резонанса молекул-продуктов в виде аномально сильного поглощения (при положительной ХПЯ) или индуцированного испускания (при отрицательной ХПЯ). Некоторые примеры ХПЯ приведены на рис. 1.

Химическая поляризация ядер создается в элементарных актах взаимодействия радикалов — при их рекомбинации или диспропорционировании; она является следствием действия спиновых запретов в химических реакциях. Простейшая физика этого явления состоит в следующем.

Спин, т. е. момент количества движения электронов и ядер, в химических реакциях сохраняется, поэтому химические реакции, требующие изменения спина, строго запрещены. Так, при встрече двух радикалов их электронные спины либо складываются (суммарный спин пары  $S=1$ , триплетное состояние), либо вычитаются ( $S=0$ , синглетное состояние). Продукты рекомбинации радикалов, как правило, диамагнитны, т. е. их спин равен нулю; поэтому они могут образоваться только из синглетных радикальных пар, а триплетные пары не рекомбинируют. Однако за время жизни триплетной пары под влиянием внешнего магнитного поля и внутреннего электрон-ядерного (сверхтонкого, или фермиевского) взаимодействия происходит триплет-синглетная конверсия пары. Скорость конверсии зависит от ориентации спинов и магнитных моментов ядер: для некоторых ориентаций она велика, и радикальные пары с такими ориентациями быстрее переходят в синглетное состояние и рекомбинируют, превращаясь в продукты реакции. В радикальных парах с противоположной ориентацией ядер триплет-синглетная эволюция запаздывает и, радикалы из таких пар расходятся, превращаясь в другие продукты. Таким образом, химическая реакция «сортирует» радикалы по ориентации ядерных спинов, отправляя радикалы с одной ориентацией ядер в одни продукты, а с противоположной ориентацией — в другие. Поэтому одни продукты реакции приобретают положительную поляризацию ядер, другие — отрицательную. Как правило, из-за различия в химических сдвигах ядра, оказавшиеся в разных продуктах, характеризуются разной частотой ЯМР, поэтому ХПЯ легко обнаруживается в спектрах ЯМР.

Знаки ХПЯ зависят от начального спинового состояния радикальной пары, от разности  $g$ -факторов радикалов и от знаков констант сверхтонкого электрон-ядерного взаимодействия, но они всегда противоположны в продуктах рекомбинации радикалов и в продуктах превращений радикалов, избежавших рекомбинации. Очевидно, что знаки ХПЯ определяются химической природой радикалов и типом химических реакций, рождающих радикальные пары.

Сортировка ядер по их ориентациям как механизм ХПЯ характерна для реакций, протекающих в сильных магнитных полях (порядка  $10^3$  Гц и выше) [3]. В слабых магнитных полях (в том числе в земном поле) реакция не только сортирует ядра по их ориентациям, но и сама ориентирует их. Электрон-ядерное магнитное взаимодействие объединяет электроны и ядра в единую систему с сохраняющимся суммарным угловым моментом (спином), так что изменение спина одной частицы (электрона) компенсируется изменением спина другой (ядра). Поэтому триплет-синглетная конверсия радикальной пары сопровождается ядерной поляризацией: ядра перебрасываются с нижнего зеемановского уровня на верхний и ориентируются против поля, обеспечивая избыточную населенность верхнего уровня и отрицательную поляризацию. И при этом механизме ХПЯ знак поляризации ядер зависит от начального спинового состояния радикальной пары.

Таким образом, химическое взаимодействие радикалов, будучи селективным по электронному спину радикальной пары, оказывается селективным и по ядерным спинам, так как обе спиновые системы — электронная и ядерная — связаны между собой магнитным сверхтонким взаимодействием.

В принципе, во время реакции могут поляризоваться любые ядра с неравным нулю магнитным моментом, но чаще всего наблюдается ХПЯ таких широко распространенных изотопов с ядерным спином  $I=1/2$ , как  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{19}\text{F}$ ,  $^{31}\text{P}$ ,  $^{119}\text{Sn}$  и т. д.

Так как рекомбинация радикалов неизбежно сопровождает все радикальные реакции, то ХПЯ создается почти во всех реакциях, протекающих через радикальные стадии, и ее наблюдение является однозначным доказательством существования этих стадий. Поэтому ХПЯ стала важным методом установления механизмов химических реакций и широко используется в химии для этих целей.

Величину ХПЯ характеризуют коэффициентом поляризации  $P$ . В условиях большинства равновесия населенности верхнего и нижнего зеемановского уровня обозначим  $n_+$  и  $n_-$  соответственно; тогда в неравновесных условиях, т. е. при наличии поляризации, величина  $P$  определяется выражением:

$$P = \frac{n_+ - n_-}{n_+^0 - n_-^0} \quad (1)$$

где  $n_+$  и  $n_-$  — неравновесные населенности нижнего и верхнего уровней. Коэффициент поляризации показывает, во сколько раз неравновесная разность населенностей, созданная в молекулах в момент их рождения из радикальных пар, превышает равновесную величину. При положительной поляризации  $n_+ > n_-$  и  $P > 0$ , при отрицательной поляризации создается инверсная населенность зеемановских уровней и  $P < 0$ .

Величина  $P$  зависит от спина и магнитного момента ядра, от энергии электрон-ядерного взаимодействия, от разности  $g$ -факторов радикалов в паре и от напряженности магнитного поля, т. е. от всех магнитных параметров, которые определяют скорость триплет-синглетных переходов в радикальных парах (спиновую динамику). Кроме того,  $P$  зависит также от диффузионной подвижности радикалов (молекулярная динамика пары) и от времени жизни радикалов (химическая динамика), которые обеспечивают время существования пары, достаточное для того, чтобы успела произойти триплет-синглетная конверсия. Зная количественные параметры спиновой, молекулярной и химической динамики радикальной пары, можно вычислить значение  $P$ ; подробно об этом см. [3, 4].

Нетрудно вычислить запас энергии, создаваемой в зеемановском резервуаре за счет ядерной поляризации. Отношение равновесных населенностей описывается выражением

$$n_+^0/n_-^0 = \exp(\hbar\gamma_n H_0/2kT) \approx 1 + \hbar\gamma_n H_0/2kT \quad (2)$$

где  $\hbar\gamma_n H_0$  — энергия радиочастотного кванта, т. е. избыточная энергия ядра на верхнем зеемановском уровне ( $\gamma_n$  — гиromагнитное отношение ядра,  $H_0$  — напряженность магнитного поля),  $kT$  — тепловая энергия. Отсюда получаем величину зеемановской энергии  $N$  поляризованных ядер в магнитном поле  $H_0$ :

$$E_z = -\frac{1}{2}PN(\hbar\gamma_n H_0)(\hbar\gamma_n H_0/2kT) \quad (3)$$

Например, в поле 15 000 Э зеемановская энергия 1 моля протонов с коэффициентом поляризации  $P = -10^3$  при  $30^\circ\text{C}$  составляет  $\sim 10^{-4}$  Дж. Энергия зеемановского резервуара пропорциональна коэффициенту ядерной поляризации, поэтому химически индуцированное радиоизлучение следует искать в реакциях с сильной поляризацией ядер.

Большие абсолютные значения коэффициента поляризации  $|P|$  являются замечательным свойством ХПЯ; они составляют, как правило,  $10^2$ — $10^4$ . Однако известны реакции, в которых  $|P|$  имеет рекордную величину и приближается к предельному значению  $P_{\text{пп}}$ :

$$|P_{\text{пп}}| = (2kT/\hbar\gamma_n H_0) \quad (4)$$

Так, при фотолизе циклодеканона в жидкой фазе при  $20^\circ\text{C}$  в поле 125 Э для протонов этой молекулы  $|P| > 3,6 \cdot 10^6$ , а вероятность «забрасывания» протона на верхний зеемановский уровень при поглощении одного фотохимически активного кванта света превышает 0,3 [8], т. е. квантовый «выход» ядерной поляризации составляет  $\geq 0,3$ .

При фотосенсибилизированном распаде дипероксида циклогексанона в растворе при  $20^\circ\text{C}$  в поле  $\sim 200$  Э в образующемся циклодекане  $|P| > 4 \cdot 10^5$ , а квантовый «выход» ядерной поляризации составляет  $\sim 0,036$  [9]. Хотя эта величина на порядок меньше, чем в предыдущем случае, она по-прежнему остается значительной и не достижима извест-

ными методами ориентации ядер в конденсированной фазе (например, с помощью эффекта Оверхаузера).

Таким образом, химические реакции обладают способностью создавать значительную ядерную поляризацию и обеспечивать запасание энергии в зеемановском резервуаре продуктов реакции.

### III. САМОВОЗБУЖДЕНИЕ ХИМИЧЕСКИ ИНДУЦИРОВАННЫХ РАДИОЧАСТОТНЫХ ПОЛЕЙ

Инверсная населенность зеемановских уровней — необходимое, но совершенно недостаточное условие для того, чтобы продукты реакции отдали свой запас зеемановской энергии путем излучения. Частоты переходов между ядерными зеемановскими уровнями зависят от напряженности внешнего магнитного поля и соответствуют радиодиапазону — от сверхдлинных до ультракоротких волн. В радиодиапазоне вероятности спонтанных излучательных переходов между уровнями очень малы. Так, для протона в магнитном поле 7500 Э эта вероятность составляет  $10^{-25} \text{ с}^{-1}$ , что соответствует времени излучения  $10^{17}$  лет [10]. Оно намного больше, чем время спин-решеточной ядерной релаксации (1—100 с), за которое населенности зеемановских уровней приходят к тепловому (больцмановскому) равновесному распределению, причем энергия зеемановского резервуара необратимо переходит в тепловую энергию решетки. Поэтому принципиально важен вопрос, при каких условиях зеемановская энергия продуктов реакции выделяется в виде радиоизлучения, не рассеявшись в тепло за счет спин-решеточной релаксации.

Магнитные моменты отрицательно поляризованных ядер  $\mu_n$  складываются в суммарный вектор намагниченности  $\mathbf{M}$ , ориентированный против внешнего магнитного поля. Чтобы продукты реакции генерировали радиоизлучение, т. е. создавали электромагнитное поле, необходимо, чтобы произошло самовозбуждение лармировской прецессии вектора ядерной намагниченности  $\mathbf{M}$  вокруг направления внешнего поля  $\mathbf{H}_0$  (рис. 2). Положение вектора  $\mathbf{M}$ , ориентированного против поля  $\mathbf{H}_0$ , неустойчиво; за счет случайных флуктуаций вектор  $\mathbf{M}$  отклоняется от этого положения и начинает поворачиваться вокруг направления поля  $\mathbf{H}_0$ , т. е. прецессировать. Начав прецессировать, вектор  $\mathbf{M}$  индуцирует электромагнитное поле и поэтому вынужден далее отклоняться от направления  $\mathbf{H}_0$  под действием этого же собственного поля (рис. 2).

Самовозбуждение прецессии вектора  $\mathbf{M}$  приводит к тому, что у ансамбля молекул — продуктов реакции — появляются поперечные переменные компоненты суммарной намагниченности  $M_x(t)$  и  $M_y(t)$ , осциллирующие с частотой лармировской прецессии  $\omega_L = \gamma_n H_0$  в плоскости, перпендикулярной к направлению  $\mathbf{H}_0$ . Продольная компонента  $M_z$  в химических реакциях изменяется достаточно медленно. Поэтому радиочастотное электромагнитное поле в пространстве вокруг образца создает только поперечная компонента намагниченности  $M_{\perp} = (M_x^2 + M_y^2)^{1/2}$ . Если образец с химически поляризованными продуктами реакции окружен катушкой индуктивности, то прецессирующий вектор  $\mathbf{M}$  индуцирует в ней высокочастотную ЭДС. Фактически этот процесс аналогичен возбуждению ЭДС в обмотке любого электрогенератора, разница лишь в том, что здесь вращается магнит, а не ротор; роль вращающегося магнита выполняет поперечная составляющая ядерного магнитного момента. Такова простейшая, классическая картина происхождения химически индуцированного радиочастотного поля.

Самовозбуждение прецессии суммарного вектора  $\mathbf{M}$  означает спонтанное появление синхронности (когерентности) в движении ядерных магнитных моментов молекул-продуктов (рис. 3). Пока нет когерентности, магнитные моменты отдельных ядер, ориентированные против поля  $\mathbf{H}_0$ , прецессируют независимо друг от друга, их фазы прецессии произвольны и поперечные компоненты намагниченности хаотически «рассыпаны» в плоскости прецессии. В результате суммарная поперечная намагниченность отсутствует ( $M_{\perp} = 0$ ). Генерируемое реакцией радиочастотное электромагнитное поле воздействует на магнитные моменты

ядер и заставляет их прецессировать согласованно, синхронно, когерентно, так что их фазы прецессии совпадают, а поперечные компоненты «собираются» в суммарный вектор  $M_{\perp} \neq 0$ . Другими словами, возникшее когерентное электромагнитное поле вызывает дальнейшую лавинообразно нарастающую синхронизацию прецессии магнитных моментов ядер. Усиленное таким образом электромагнитное поле вынуждает прецессию  $\mathbf{M}$ , в результате которой первоначально отрицательно ориентированный вектор намагниченности стремится ориентироваться по полю (рис. 2). Это собственное когерентное электромагнитное поле индуцирует вынужденные излучательные переходы между зеемановскими уровнями

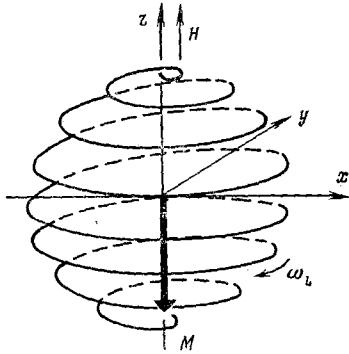


Рис. 2

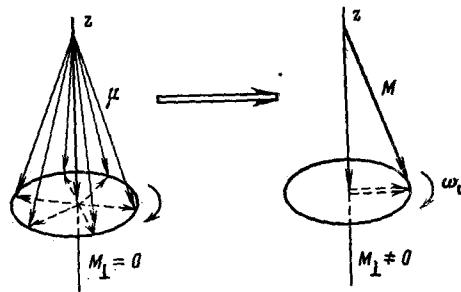


Рис. 3

Рис. 2. Схема прецессии вектора намагниченности отрицательно поляризованных ядер. Поперечные компоненты  $M_x$ ,  $M_y$  осциллируют с частотой прецессии  $\omega_L$  в плоскости  $xy$

Рис. 3. Схематическое изображение перехода от некогерентного движения к когерентной прецессии отрицательно поляризованных магнитных моментов ядер с частотой  $\omega_L$

иями. Вероятность вынужденных переходов намного превышает вероятность спонтанного излучения, и благодаря этому энергия зеемановского резервуара излучается, не рассеявшись в тепло.

Таким образом, здесь в принципе реализуется такая же ситуация, как и в лазерах, где излучение энергии является вынужденным, стимулированным процессом. По этой причине химическую реакцию можно условно рассматривать как химический квантовый генератор радиочастотного диапазона — разер (raser, по аналогии с laser).

Когерентность нарушается процессами поперечной магнитной релаксации за счет случайных локальных полей  $H_{\text{лок}}$ , которые вызывают разброс частот и фаз прецессии магнитных моментов индивидуальных ядер, т. е. «рассыпание» поперечных компонент вектора намагниченности (процесс, обратный когерентизации, рис. 3). Для обеспечения когерентности необходимо, чтобы когерентизирующее поле  $H^*$ , создаваемое продуктами химической реакции и «собирающее» поперечную компоненту намагниченности, было больше  $H_{\text{лок}}$ , т. е.  $H^* > H_{\text{лок}}$ . Другими словами, необходимо, чтобы время когерентизации  $T_2^*$  было меньше времени поперечной релаксации ядер  $T_2$ , т. е. чтобы скорость создания когерентности превосходила скорость ее разрушения.

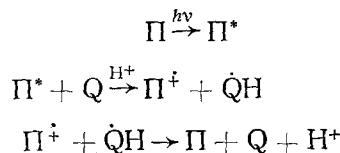
Итак, для самовозбуждения электромагнитного излучения в химической реакции необходимо выполнение двух условий: должна быть создана отрицательная поляризация ядер, обеспечивающая запас энергии в зеемановском резервуаре, и обеспечена когерентность в ядерно-спиновой системе, «спасающая» зеемановскую энергию от тепловой релаксации и индуцирующая ее излучение. Оба эти условия тесно связаны: если зеемановская энергия мала, т. е. мал вектор намагниченности  $\mathbf{M}$ , то индуцированное прецессией  $\mathbf{M}$  электромагнитное поле и когерентность движения  $\mathbf{M}$  будут слабыми и не смогут конкурировать с процессами поперечной ядерной релаксации, разрушающими когерентность. Поэтому

для возбуждения генерации разера необходимо достижение определенного критического значения химической ядерной поляризации (вектора  $M_z$ ), которому соответствует запас зеемановской энергии, называемый порогом генерации. Теоретический анализ условий самовозбуждения и порога генерации дан ниже (гл. V).

#### IV. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ НАБЛЮДЕНИЯ РАДИОЧАСТОТНОЙ ГЕНЕРАЦИИ

Химически индуцированное радиоизлучение впервые обнаружено в фотохимической реакции порфирина с хиноном [2, 11], а затем в реакции термического разложения перекиси бензоила [12].

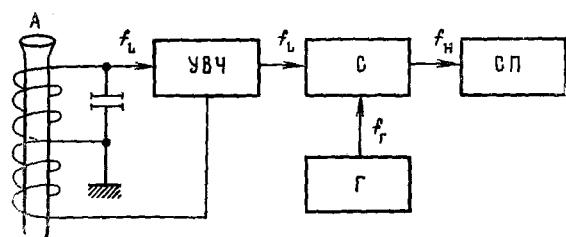
Реакция порфирина с *n*-бензохиноном происходит по схеме



где  $\Pi$  — молекула порфирина (октаметилтетрафенилпорфирин),  $Q$  — хинон,  $\dot{Q}H$  — радикал семихинона,  $\Pi^+$  — катион-радикал порфирина. Перенос электрона в прямой реакции генерирует ион-радикалы, а их последующее диспропорционирование приводит к образованию молекул хинона с отрицательно поляризованными протонами. В результате этой реакции непрерывно накачивается зеемановский резервуар энергии протонов хинона, при этом вектор намагниченности ориентируется против поля  $H_0$ .

Реакция проводилась в ампуле, помещенной в катушку колебательного контура, и инициировалась светом в полосе поглощения порфирина ( $\lambda=546$  нм). Контур был настроен на частоту ларморовской прецессии вектора ядерной намагниченности молекул хинона  $f_L=100$  МГц (в поле  $H_0 \approx 24000$  Э), соответствующую длине волн излучения 3 м. Блок-схема детектирования излучения показана на рис. 4. Для сниже-

Рис. 4. Блок-схема радиотехнической части установки для детектирования химически индуцированного радиочастотного поля: А — ампула с поляризованными продуктами реакции, УВЧ — усилитель высокой частоты, С — смеситель, Г — опорный генератор, СП — самописец. Магнитное поле  $H_0$  направлено перпендикулярно оси катушки [2]



ния порога генерации эффективная добротность колебательного контура была увеличена с помощью положительной обратной связи от УВЧ. После усиления сигнала химически индуцированного радиочастотного поля в смесителе выделяется низкочастотный сигнал на разностной частоте  $f_v = f_L - f_r$  (где  $f_r$  — частота опорного генератора), который усиливался усилителем низкой частоты и регистрировался на самописце и осциллографе. Кроме этого, процесс самовозбуждения прецессии контролировался и на высокой частоте  $f_L$  с помощью высокочастотного осциллографа, подключенного к выходу УВЧ. На рис. 5 приведены записи химически индуцированного сигнала. Генерация начинается через 5—10 с после включения света и начала реакции, т. е. после достижения порога генерации. По окончании кратковременного переходного процесса устанавливается стационарный режим, который может продолжаться достаточно долго, так как реакция почти полностью обратима. После выключения света и остановки реакции радиочастотная генерация прекращается. Процесс генерации можно многократно повторять на одном и том же образце, включая и выключая фотохимическую накачку.

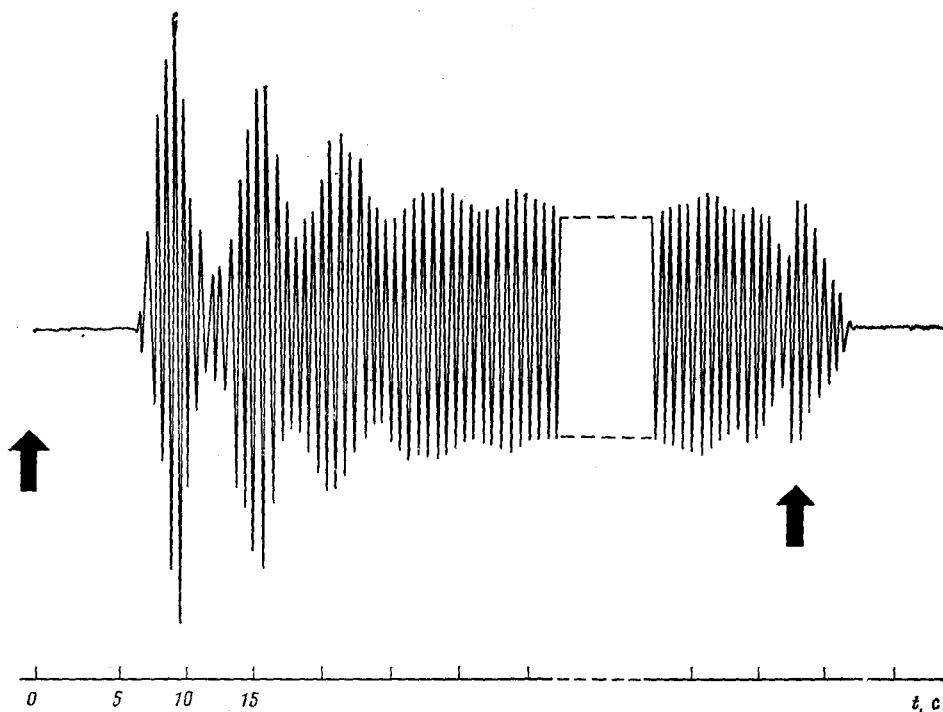


Рис. 5. Химически индуцированное радиоизлучение поляризованных молекул хиона (сигнал записан на низкой частоте  $f_n$ ;  $H_0 = \text{const}$ ); стрелками показаны моменты включения и выключения света [2]

На рис. 6 приведены сигналы радиочастотной генерации, записанные при медленном изменении поля  $H_0$  в пределах  $10^{-3}$  Э, причем движение рамки самописца было связано с разверткой поля. Изменение напряженности поля приводит к изменению частоты генерации  $f_L$  и, следовательно, разностной детектируемой частоты  $f_n$ . Поэтому  $f_n = 0$  в центре каждого пучка сигналов, где частота ларморовской прецессии  $f_L$  совпадает с частотой независимого генератора  $f_r$ , а к краям пучка  $f_n$  возрастает. Такое поведение  $f_n$  однозначно доказывает, что наблюдаемый сигнал является результатом химически индуцированного радиоизлучения.

В другой серии экспериментов [11] детектирование радиочастотного поля осуществлялось в системе скрещенных катушек (блок-схема показана на рис. 7). Вспомогательные катушки подключены к выходу УВЧ, на вход которого поступает сигнал генерации. Как и в предыдущем случае,  $H_0 \approx 24\,000$  Э, частота прецессии 100 МГц.

На рис. 8 приведены сигналы генерации, детектируемые по этой схеме в фотохимической реакции порфирина с хиноном. Сигналы записаны с помощью амплитудного детектирования при постоянном поле  $H_0$ . Особенно интересным здесь является то, что после включения света и окончания переходного процесса стационарная генерация не устанавливается и радиоизлучение имеет вид периодически повторяющихся коротких импульсов. В этом режиме реакционная система ведет себя как радиочастотный «химический пульсар».

Напряженности радиочастотных полей, генерируемых продуктами реакций, оценены в опытах по самовозбуждению прецессии суммарного вектора ядерной намагниченности  $\mathbf{M}$  во вращающейся системе координат [12], которая задавалась нерезонансным магнитным полем  $H_1$ , вращающимся в плоскости, перпендикулярной постоянному полю  $H_0$ . Источник радиочастотного поля — молекулы бензола с отрицательной поляризацией протонов, которые создавались в реакции термического разложения перекиси бензоила в циклогексаноне ( $120^\circ\text{C}$ , концентрация перекиси  $0,5\text{ M}$ ). Реакция идет через радикальные стадии и сопровождается силь-

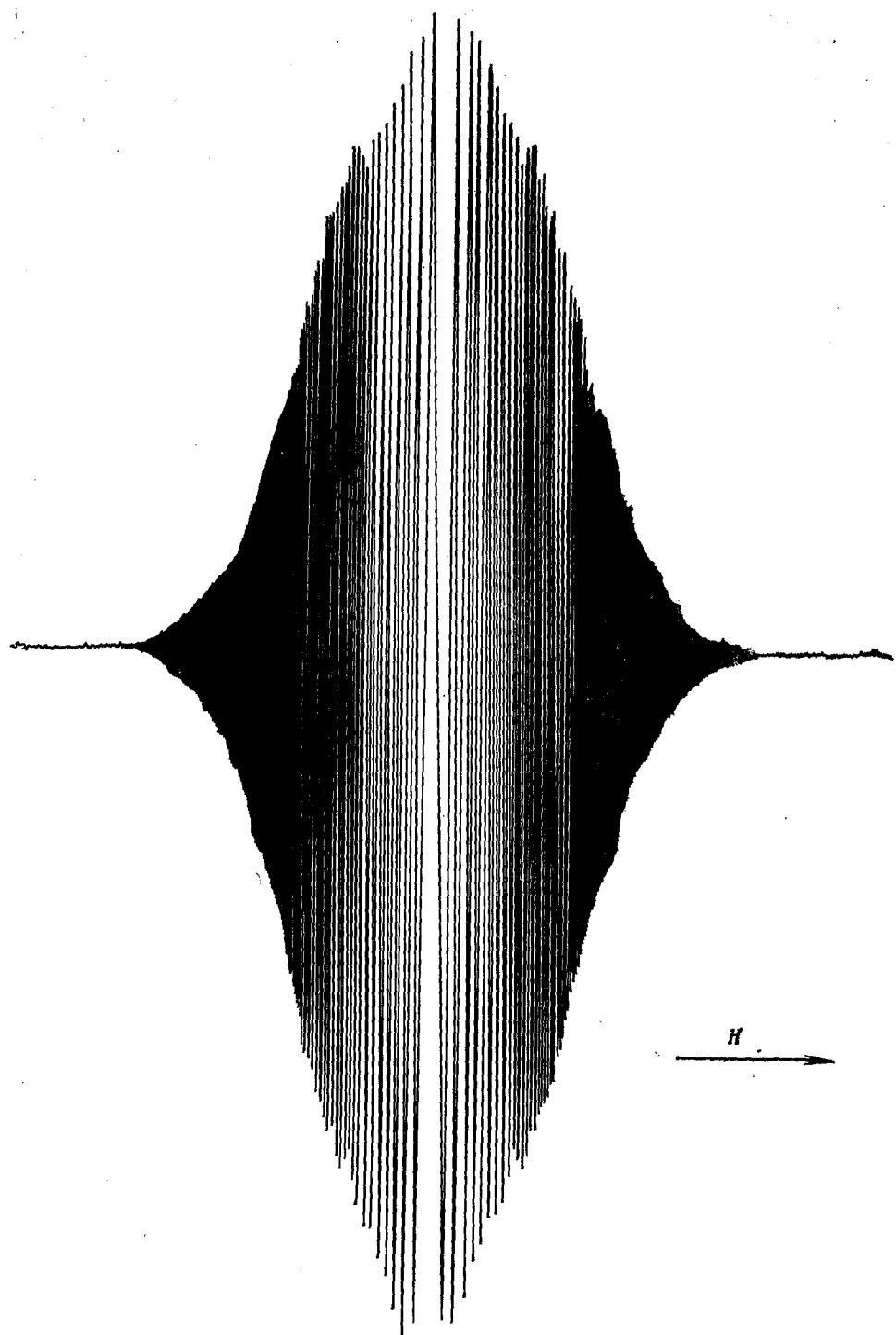
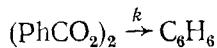


Рис. 6. Химически индуцированное радионизлучение поляризованных молекул хинона.  
Сигналы записаны при периодическом изменении поля  $H_0$  [12]

ной отрицательной поляризацией протонов бензола. По кинетике ХПЯ определены эффективная константа скорости реакции



( $k = 2 \cdot 10^{-2} \text{ с}^{-1}$ ) и коэффициент поляризации  $P \approx -400$ . При таких условиях отрицательная поляризация протонов сохраняется в течение 3—4 мин после начала реакции. В этих экспериментах измерена амплитуда ЭДС в катушке; она составляет  $\approx 2 \text{ мкВ}$ , что соответствует напряжен-

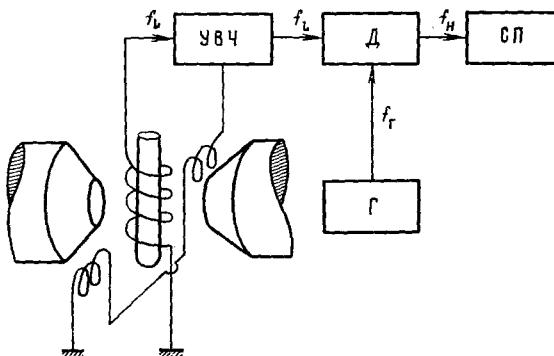


Рис. 7. Блок-схема установки для наблюдения химически индуцированного радиочастотного поля в скрещенных катушках: УВЧ — усилитель высокой частоты, С — смеситель, Г — опорный генератор, СП — самоди- сец [12]

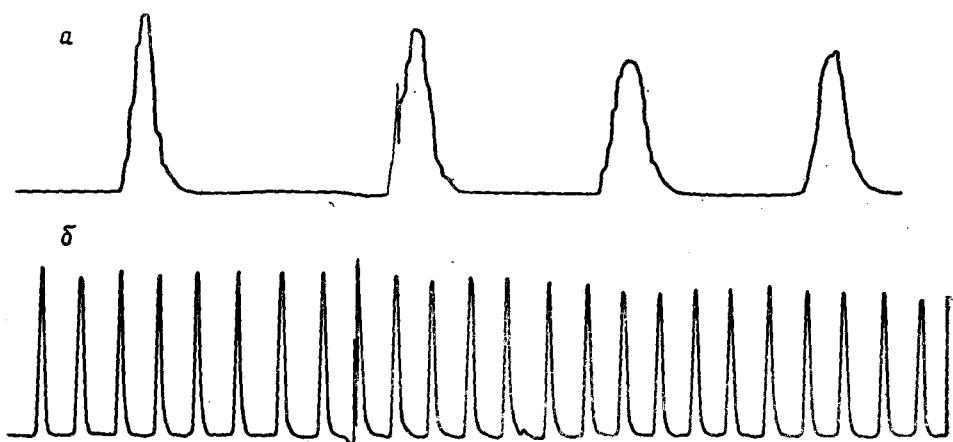


Рис. 8. Химически индуцированное радиоизлучение молекул хинона в постоянном поле  $H_0$  (режим «химического пульсара»): а — время записи 50 с; б — время записи 250 с [12]

ности магнитной составляющей генерируемого реакцией электромагнитного поля  $\approx 1,6 \cdot 10^{-7}$  Э. Это позволяет оценить температуру излучения:  $T_{\text{изл}} \approx 10^{28}—10^{29}$  К, т. е. энергия неравновесного излучения реакции на 25—27 порядков превышает энергию равновесного, Больцмановского радиочастотного излучения. Для сравнения отметим, что энергия радиочастотного излучения одного из наиболее известных космических излучателей — мазера на гидроксильных радикалах — составляет лишь  $\approx 10^{13}$  К, т. е. химические радиочастотные генераторы являются более «яркими» по сравнению с космическими. Однако абсолютный КПД химического генератора ничтожно мал, так как теплоемкость спиновых систем мала и лишь ничтожная часть энергии химической реакции поступает в зеемановский резервуар.

## V. ТЕОРИЯ ХИМИЧЕСКОГО РАЗЕРА

Теоретический анализ химического радиочастотного генератора дан в работе [13] на основе известных уравнений Блоха, описывающих поведение вектора ядерной намагниченности [14]:

$$\begin{aligned} \frac{dM_x}{dt} &= \omega M_y - \gamma_n M_z H_y - 2\pi\Delta f M_x \\ \frac{dM_y}{dt} &= -\omega M_x + \gamma_n M_z H_x - 2\pi\Delta f M_y \\ \frac{dM_z}{dt} &= \gamma_n (M_x H_y - M_y H_x) - \frac{M_z - M_0}{T_1} + P \frac{dM_0}{dt} \end{aligned} \quad (5)$$

где  $M_x, M_y, M_z$  — компоненты вектора намагниченности,  $M_0$  — равновесная намагниченность,  $H_x$  и  $H_y$  — компоненты переменного магнитного поля, генерируемого в катушке продуктами химической реакции,  $T_1$  — время спин-решеточной релаксации ядер,  $\Delta f$  — полуширина линии ЯМР на половине высоты,  $\gamma_n$  — гиромагнитное отношение для излучающих ядер. Уравнения (5) отличаются от обычных уравнений Блоха лишь членом  $P(dM_0/dt)$ , который характеризует скорость создания ядерной намагниченности в реакции, т. е. скорость химической накачки.

Порог самовозбуждения прецессии вектора химически индуцированной ядерной намагниченности соответствует условию

$$|M_z| > \Delta f / \gamma_n \eta q, \quad (6)$$

где  $\eta$  — коэффициент заполнения катушки,  $q$  — добротность контура. Конечно, величина  $M_z$  должна быть отрицательной; при выполнении условия (6) происходит самовозбуждение прецессии вектора  $\mathbf{M}$  (рис. 3). При этом появляется поперечная компонента намагниченности  $M_{\perp} = (M_x^2 + M_y^2)^{1/2}$ , величина которой экспоненциально нарастает, и в катушке индуцируется высокочастотная ЭДС; амплитуда напряжения описывается выражением

$$u = (4\pi/c) q \omega s \eta \omega_{\perp} M_{\perp}$$

где  $\omega$  — число витков катушки,  $s$  — площадь ее поперечного сечения,  $c$  — скорость света.

Для мономолекулярных реакций типа  $A \rightarrow B$  с константой скорости  $k$  и коэффициентом поляризации  $P$  условие самовозбуждения имеет вид

$$\frac{(1 - PkT_1)^{1/(1-kT_1)}}{(1 - P)^{kT_1/(1-kT_1)}} > 1 + \frac{\Delta f}{\gamma_n \eta q M_0} \quad (7)$$

где одни величины ( $P, k, M_0$ ) являются «химическими» параметрами, а другие ( $\Delta f, \eta, T_1, q$ ) — радиофизическими.

Динамика генерации показана на рис. 9; она получена решением системы (5) на аналоговой вычислительной машине. При импульсной химической накачке генерация имеет вид одиночного сигнала (рис. 9a). При этом значение  $M_z$  быстро достигает порога генерации, после чего появляется перпендикулярная составляющая  $M_{\perp}$ . Связь между величинами  $M_z$  и  $M_{\perp}$  — фазовый портрет поведения ядерной намагниченности — показан на рис. 9a сбоку; этот портрет имеет вид одной петли. В этом случае импульс химической накачки сопровождается одним импульсом генерации.

При сильной постоянной химической накачке радиоизлучение имеет вид периодически повторяющихся импульсов (рис. 9б); в промежутках между импульсами за счет протекания химической реакции в системе снова создается намагниченность, которая достигает через некоторое время порога генерации. Фазовый портрет имеет вид многократно повторяющихся петель. Такой режим генерации продемонстрирован на рис. 8 (химический «пульсар»). При уменьшении скорости химической накачки импульсный режим может превратиться в непрерывную стационарную генерацию (эксперимент на рис. 5).

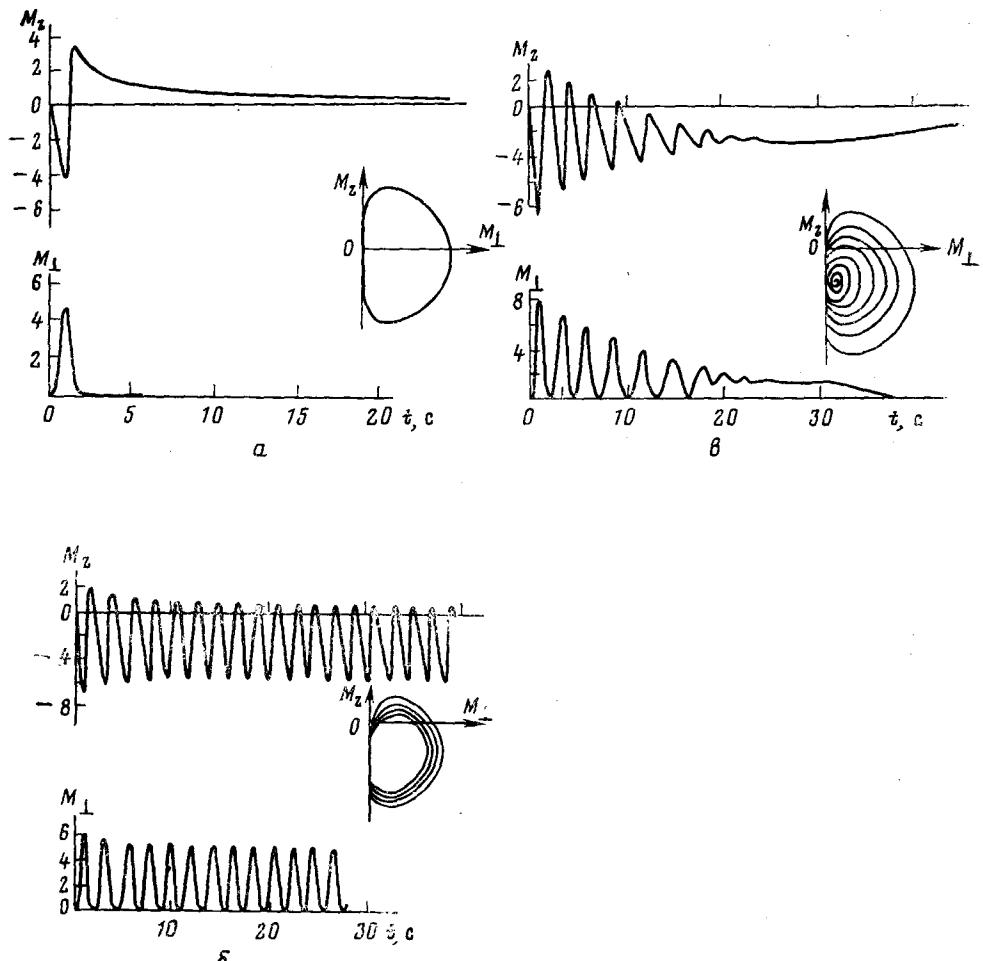


Рис. 9. Динамика радиочастотной генерации химического разера: *а* — для быстрой реакции; *б* — для обратимой фотохимической реакции; *в* — для медленной мономолекулярной реакции. Для каждого случая показан «фазовый портрет» ядерной намагниченности в координатах  $M_{\perp}$ ,  $M_z$ . Интенсивность радиоизлучения пропорциональна  $M_{\perp}^2$  [13].

В замедляющихся реакциях, т. е. при затухающей химической накачке, происходит плавный переход от одного режима генерации к другому (рис. 9*в*): импульсный режим генерации сменяется непрерывным, который в свою очередь затухает к концу химической реакции. В зависимости от кинетики химической реакции, т. е. от кинетики химической накачки зеемановского резервуара, можно реализовать различные режимы генерации; многие из них осуществлены экспериментально (см. гл. IV).

До сих пор в данном разделе речь шла о генерации излучения в реагирующей системе, помещенной в катушку резонансного колебательного контура. Однако возбуждение химически индуцированных радиочастотных полей, в принципе, может происходить и без специальных резонансных элементов, т. е. в «свободном» пространстве. Условия такого возбуждения исследованы в работе [15], где показано, что порог генерации определяется условием

$$|M_z|v = \frac{3c^3}{2\gamma_n T_2 \omega_L^3} \quad (8)$$

где  $v$  — объем образца с поляризованными продуктами реакции,  $T_2$  — характеристическое время «распада» когерентности. По формуле (8) можно оценить минимальный объем  $v_{\min}$ , который должны занимать продукты реакции с максимальным коэффициентом ядерной поляриза-

ции, чтобы произошло самовозбуждение прецессии в «свободном» пространстве. При концентрации поляризованных протонов  $N = 10^{-2}$  моль/л,  $T_2 = 10$  с,  $f_L = \omega/2\pi = 100$  МГц получаем, что  $v_{min} \approx 10$  л. С увеличением частоты значение  $v_{min}$  убывает пропорционально  $\omega^{-3}$ .

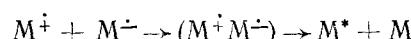
Здесь всюду речь идет о радиоизлучении, которое создает прецессирующий суммарный магнитный диполь химически поляризованных ядер. Электромагнитное поле такого диполя условно делят на три составляющие [16]: поле ближней зоны, убывающее пропорционально  $R^{-3}$  ( $R$  — расстояние от источника); после промежуточной зоны, убывающее как  $R^{-2}$ ; и поле дальней зоны, пропорциональное  $R^{-1}$ . Во всех рассмотренных выше экспериментах детектировалось поле ближней зоны. Электромагнитное поле дальней зоны (именно это поле имеют ввиду, когда говорят о радиоизлучении) пока экспериментально не регистрировалось, поскольку напряженность его очень слаба. Однако в принципе его можно регистрировать, используя высокочувствительную аппаратуру (например, подобную той, которая используется в радиоастрономии).

## VI. ХИМИЧЕСКИЙ «РАДИОПРИЕМ»

Итак, химическая реакция может быть генератором радиоизлучения. Возникает вопрос, может ли радиоизлучение в свою очередь влиять на химические реакции или, другими словами, может ли химическая реакция выступать в качестве приемника и детектора радиоизлучения. Основанием для положительного ответа является воздействие радиочастотного поля на спиновые системы реагирующих частиц, которое снимает спиновые запреты и изменяет скорость химических реакций или выходы продуктов. Имеется ряд экспериментальных доказательств такого «химического» радиоприема.

Ярким примером является эффект воздействия электромагнитного поля на протекание реакций с участием парамагнитных частиц (радикалов и триплетных экситонов) в твердых телах [17—20]. На основе этого явления, т. е. чувствительности элементарных актов химических реакций к внешнему электромагнитному полю, авторы работ [17—20] разработали новый радиоспектроскопический метод детектирования промежуточных парамагнитных частиц, участвующих в реакции. Они называли его магнитным резонансом, детектируемым по выходу продуктов реакции — РИДМР (от английского RYDMR — Reaction Yield Detected Magnetic Resonance).

Идея этого метода видна из рис. 10. Пусть взаимодействие двух радикалов — катиона  $M^+$  и аниона  $M^-$  происходит путем переноса электрона:



причем одна из молекул  $M^*$  образуется в возбужденном состоянии. Если перенос электрона происходит в синглетной ион-радикальной паре, то возбужденная молекула  $M^*$  находится в синглетном состоянии  $S$  и флуоресцирует. В ион-радикальной паре ( $M^+ M^-$ ) сверхтонкое электрон-ядерное взаимодействие (СТВ) индуцирует синглет-триплетную конверсию пары в состояние  $T_0$  (см. рис. 10), из которого создается триплетная (не флуоресцирующая) молекула  $M^*$ . Переходы  $S \rightarrow T_0$  обратимы и происходят с характеристическими временами  $10^{-8} \rightarrow 10^{-10}$  с. Если на ион-радикальную пару воздействовать переменным полем, индуцирующим резонансные переходы из  $T_0$  в  $T_+$ - и  $T_-$ -состояния, то в результате уменьшения числа пар в  $T_0$ -состоянии происходит дополнительная «утечка» синглетных пар. При этом выход синглетных молекул  $M^*$  падает, а триплетных — растет. Частота переменного поля, изменяющего относительный выход синглетных и триплетных молекул продуктов, соответствует ЭПР-переходам в радикальной паре, поэтому по изменению интенсивности флуоресценции в зависимости от магнитного поля  $H_0$  можно детектировать спектр ЭПР ион-радикальной пары (оптическое детектирование ЭПР). Уменьшение флуоресценции за счет уменьшения числа синглет-

ных пар происходит при резонансных значениях постоянного магнитного поля, при которых величина расщепления  $T_0 - T_{\pm}$  уровней соответствует частоте переменного поля.

Таким способом были впервые получены спектры РИДМР возбужденных комплексов с переносом заряда в молекулярных кристаллах [17]. В этом случае внешнее электромагнитное поле изменяет вероятности переходов между спиновыми состояниями в паре двух триплетов и изменяет скорость аннигиляции триплетов, приводящей к образованию синглетно-возбужденной флуоресцирующей молекулы. Были зарегистрированы также спектры РИДМР пар радикал+триплетный экситон [21].

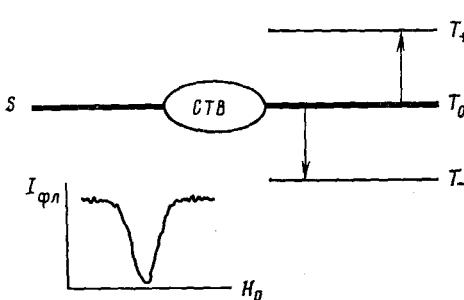


Рис. 10. Принцип детектирования и вид спектра РИДМР, зарегистрированного по флуоресценции молекул, образующихся в реакции рекомбинации ион-радикалов. Сверхтонкое взаимодействие (СТВ) индуцирует синглет-триплетные переходы, внешнее электромагнитное поле на частоте ЭПР индуцирует «утечку» радикальных пар в состояния  $T_+$  и  $T_-$ . В результате увеличивается выход триплетных молекул, уменьшается выход синглетных флуоресцирующих молекул и падает интенсивность флуоресценции. Вертикальными стрелками показаны переходы между  $T_0$  и  $T_{\pm}$  уровнями на частоте ЭПР

Недавно была разработана техника получения спектров РИДМР ион-радикальных пар в жидкости [22—23] и получены спектры ЭПР для ряда ион-радикалов. Техника РИДМР была использована также для исследования природы ион-радикальных пар, образующихся в первичном акте фотосинтеза [25].

С помощью техники РИДМР удается детектировать магнитно-резонансные спектры короткоживущих пар парамагнитных частиц и оценивать их времена жизни ( $10^{-8}$ — $10^{-10}$  с). Этот метод обладает высокой чувствительностью, часто на много порядков превышающей чувствительность традиционных методов магнитного резонанса. Так, при детектировании РИДМР ион-радикальных пар в жидкости по их флуоресценции достигнута чувствительность 20—100 пар в образце [22]. Некоторые оценки чувствительности приведены в работе [20]; в частности, для процесса аннигиляции двух триплетов в паре в молекулярных кристаллах переменное поле с амплитудой магнитной компоненты  $H_1 = 1$  Э вызывает изменение скорости процесса на  $10^{-5}$ . В общем случае, для того чтобы электромагнитное поле с амплитудой  $H_1$  изменило спиновое состояние пары парамагнитных частиц за время жизни этой пары  $\tau$ , необходимо выполнить условие

$$\gamma_e H_1 \tau \approx \pi \quad (9)$$

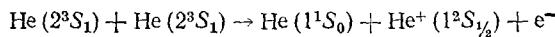
где  $\gamma_e$  — гиромагнитное отношение электрона. Так, для пар с  $\tau \approx 10^{-8}$  с должно быть  $H_1 \approx 20$  Э. Эффект РИДМР является следствием влияния внешнего электромагнитного поля на протекание химических реакций в конденсированной фазе; он может детектироваться не только по изменению выхода синглетных и триплетных молекул под влиянием переменного поля, но и по соотношению выходов продуктов рекомбинации и диссоциации пар, по фототоку и т. д.

В ряде работ [26—28] показано, что резонансное радиочастотное поле способно влиять на элементарные акты химических реакций в газовой фазе, например, на столкновительную ионизацию атомов гелия и щелочных металлов. Так же как и в предыдущих случаях, такое действие радиочастотного поля объясняется существованием спиновых запретов на определенные физико-химические процессы, которыми можно управлять, изменяя спиновое состояние взаимодействующих частиц.

Рассмотрим, например, ионизацию атомов гелия. В основном состоянии  $1^1S_0$  атом гелия диамагнитен, так как спины двух электронов ском-

пенсированы, а их орбитальный момент равен нулю. При возбуждении, например, с помощью высокочастотного газового разряда, атомы гелия переходят в метастабильное триплетное состояние  $2^3S_1$ , которое характеризуется суммарным электронным спином  $S=1$  и временем жизни порядка нескольких микросекунд. Энергия метастабильного состояния равна 19,77 эВ, а его потенциал ионизации составляет 4,7 эВ. В обычных условиях в результате неупругих столкновений двух триплетно возбужденных атомов гелия один из них переходит в основное состояние, а другой ионизируется. При этом образуется электрон-ионная плазма, что легко регистрируется по изменению свечения и электропроводности образца. Облучение образца циркулярно поляризованным светом в магнитном поле  $H_0$  приводит к оптической ориентации метастабильных атомов гелия, т. е. к преимущественному заселению одного из трех зеемановских подуровней триплетного состояния. Достигаемая таким способом степень поляризации очень высока, и подавляющее большинство возбужденных атомов гелия имеет одну и ту же ориентацию магнитного момента относительно поля  $H_0$ .

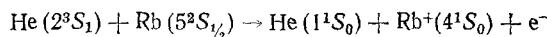
Оказывается, что оптическая ориентация существенным образом влияет на реакцию столкновительной ионизации атомов, описываемую схемой



где  $e^-$  — свободный электрон. Суммарный спин частиц, образующихся в результате реакции, равен 1. Поэтому закон сохранения спина (т. е. закон сохранения момента импульса) запрещает эту реакцию, если сталкиваются два атома гелия с одинаковыми направлениями электронных спинов, поскольку их суммарный спин равен 2. Из-за спинового запрета поляризованные атомы гелия испытывают только упругие столкновения, которые не приводят к ионизации, несмотря на энергетическую выгодность этого процесса. В результате поляризация атомов гелия приводит к уменьшению плотности свободных электронов и ионов гелия. Экспериментально это явление проявлялось как уменьшение электропроводности и интенсивности свечения электронно-гелиевой плазмы при оптической ориентации атомов.

Радиочастотное поле влияет на столкновительную ионизацию атомов гелия следующим образом. Оно вызывает резонансные переходы между зеемановскими подуровнями триплетного состояния и тем самым разрушает поляризацию атомов. В результате увеличивается число столкновений метастабильных атомов гелия, которые имеют различную ориентацию электронных спинов и для которых «разрешены» неупругие процессы, приводящие к ионизации одного из атомов. Поэтому радиочастотное поле увеличивало экспериментально наблюдаемую электропроводность электронно-гелиевой плазмы. Формально это явление можно описать как участие в реакции еще одной частицы, добавление которой приводит к равенству суммарных спинов реагирующих и образующихся частиц. Роль этой дополнительной частицы со спином  $S=1$  играет квант радиочастотного поля, поглощение которого вызывает переориентацию электронных спинов метастабильных атомов гелия.

В работе [28] описаны очень интересные эксперименты по изучению влияния радиочастотных полей на реакцию столкновительной ионизации оптически ориентированных атомов щелочных металлов, например рубидия или цезия, и возбужденных атомов гелия. Поскольку потенциалы ионизации атомов щелочных металлов гораздо меньше энергии возбуждения атома гелия, то обычно при неупругих столкновениях в газовой фазе происходит ионизация атомов этих металлов и дезактивация атомов гелия:



Суммарный спин образующихся иона  $\text{Rb}^+$ , атома гелия в основном состоянии и свободного электрона равен 1/2. Но при одинаковой ориентации магнитных моментов сталкивающихся атомов гелия и рубидия их суммарный спин равен 3/2. Поэтому если спины сталкивающихся

атомов гелия и рубидия направлены в одну сторону, то из-за действия спиновых запретов происходят только неупругие столкновения, не сопровождающиеся ионизацией. Реакция столкновительной ионизации возможна только в том случае, если спины сталкивающихся атомов направлены в противоположные стороны. Действительно, экспериментально наблюдалось уменьшение концентрации свободных электронов и ионов при одинаковой ориентации атомов гелия и щелочного металла. При разрушении поляризации этих атомов резонансными радиочастотными полями увеличивалось число неупругих столкновений и концентрация электронов и ионов возрастала, что и регистрировалось по изменению электропроводности плазмы.

Но действие радиочастотных полей на спиновые системы сталкивающихся и взаимодействующих атомов не сводится только к выравниванию населенности зеемановских и сверхтонких уровней; эти поля создают когерентность в спиновых системах. В главе II было показано, что макроскопически когерентность проявляется как существование поперечных компонент вектора суммарной намагниченности, прецессирующего с ларморовской частотой вокруг направления внешнего постоянного поля  $H_0$ . Оказывается, эта радиочастотная когерентность оказывает такое же влияние на столкновительную ионизацию, как и ориентация, т. е. поляризация атомов. Поскольку поперечные компоненты электронных спинов атомов гелия и рубидия прецессируют с различными ларморовскими частотами, то они периодически оказываются направленными в одну сторону; при этом их столкновительная ионизация невозможна из-за действия спинового запрета, поэтому происходит только упругие столкновения и электропроводность плазмы уменьшается. Спустя некоторое время из-за разности частот прецессии спины атомов гелия и рубидия оказываются направленными в противоположные стороны, закон сохранения спина (его поперечных компонент) уже не запрещает реакцию столкновительной ионизации и электропроводность плазмы возрастает. Оба процесса (упругие и неупругие столкновения) периодически повторяются с частотой, равной разности частот прецессии магнитных моментов возбужденных атомов гелия и рубидия. В результате электропроводность образующейся плазмы оказывается модулированной этой разностной частотой. Эти эксперименты [28] — первые примеры влияния электромагнитных полей и радиочастотной спиновой когерентности на элементарные акты химических реакций.

Выше были рассмотрены примеры влияния переменных электромагнитных полей на скорости и направления химических реакций. Во всех случаях химическая реакция является «приемником» электромагнитного излучения. Физической причиной изменения реакционной способности атомов, триплетных молекул и радикалов является частичное снятие спиновых запретов внешним радиочастотным полем. Такие же эффекты должны наблюдаться при воздействии переменных электромагнитных полей не только на электронные, но и на ядерные спиновые системы. Изменяя ядерно-спиновые состояния радикала или радикальной пары радиочастотным полем, можно частично изменить скорость или направление химической реакции.

## VII. ХИМИЧЕСКАЯ РАДИОФИЗИКА

Химически индуцированное радиоизлучение — новое явление, в котором обнаруживаются радиофизические свойства радикальных реакций. Эти свойства открывают новые возможности для исследования самих реакций и новые, радиофизические способы детектирования радикальных стадий. Открываются также новые пути создания радиотехнических устройств типа магнитометров и мазеров, в которых рабочим веществом являются продукты химических реакций с инверсной населенностью зеемановских уровней.

Радиоизлучение может в принципе создаваться и системой отрицательно поляризованных электронов в радикалах. Особенности и свой-

ства такого химически индуцированного излучения энергии электронного зеемановского резервуара рассмотрены в работе [16].

Самовозбуждение прецессии вектора ядерной намагниченности и появление когерентности в ядерно-спиновой системе продуктов реакции есть переход от неупорядоченного к упорядоченному состоянию, т. е. неравновесный фазовый переход, подобный фазовому переходу II рода. При таком переходе параметром упорядоченности является значение модуля поперечных компонент прецессирующего вектора ядерной намагниченности продуктов реакции. Описанные в работах [2, 11, 12] явления — первые примеры магнитных фазовых переходов, вызываемых химическими реакциями.

Открытие химически индуцированного радиоизлучения и влияния радиочастотных электромагнитных полей на элементарные акты химических реакций заложило основу новой области — химической радиофизики, предметом которой являются генерация и прием радиоизлучения на химическом, молекулярном уровне, исследование радиофизических свойств химических реакций, анализ химических и радиофизических следствий эффектов когерентности спиновых систем [29]. Не исключено, что радиофизическими свойствами могут обладать также биохимические реакции и процессы.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Тальрозе В. В., Барышев П. П. ЖВХО им. Д. И. Менделеева, 1973, т. 18, с. 15.
2. Журавлев А. Г., Бердинский В. Л., Бучаченко А. Л. Письма в ЖЭТФ, 1978, т. 28, № 3, с. 150.
3. Бучаченко А. Л. Химическая поляризация электронов и ядер. М.: Наука, 1974, 246 с.
4. Бучаченко А. Л., Саидеев Р. З., Салихов К. М. Магнитные и спиновые эффекты в химических реакциях. Новосибирск: Наука, 1978, с. 296.
5. Бучаченко А. Л. В кн.: Физическая химия. Современные проблемы. Ред. Колотыркин Я. М. М.: Химия, 1980, с. 3.
6. Bargon J., Fischer H., Johnsen U. Z. Naturforsch., 1967, B. 22a, S. 1551.
7. Ward H. R., Lawler R. G. J. Am. Chem. Soc., 1967, v. 89, p. 5518.
8. Гришин Ю. А., Душкин А. В., Саидеев Р. З. Химия выс. энергий, 1978, т. 12, с. 278.
9. Гришин Ю. А., Душкин А. В., Саидеев Р. З. Ж. физ. химии, 1979, т. 53, с. 278.
10. Абрагам А. Ядерный магнетизм. М.: ИЛ, 1963, с. 551.
11. Бердинский В. Л., Журавлев А. Г. Хим. физика, в печати.
12. Бердинский В. Л., Бучаченко А. Л. Ж. физ. химии, 1981, т. 55, с. 1827.
13. Бердинский В. Л., Бучаченко А. Л., Першин А. Д. Теор. эксперим. химия, 1976, т. 12, с. 666.
14. Померанцев Н. М., Рыжков В. М., Скроцкий Г. В. Физические основы квантовой магнитометрии. М.: Наука, 1972, с. 448 С.
15. Бердинский В. Л., Бучаченко А. Л. Ж. физ. химии, 1980, т. 54, с. 676.
16. Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М. Теория поля. М.: ГИФМЛ, 1962, с. 442.
17. Франкевич Е. Л., Приступа А. И. Письма в ЖЭТФ, 1976, т. 24, с. 397.
18. Frankевич E. L., Pristupa A. I., Lesin V. I. Chem. Phys. Letters, 1978, v. 54, p. 99.
19. Frankевич Е. Л. Ж. эксп. теор. физики, 1978, т. 75, с. 397.
20. Франкевич Е. Л. Вестник АН СССР, 1978, № 1, с. 80.
21. Франкевич Е. Л. Химия выс. энергий, 1980, т. 14, с. 195.
22. Анисимов О. А., Григорянц В. М., Молин Ю. Н. Письма в ЖЭТФ, 1979, т. 30, с. 589.
23. Anisimov O. A., Grigoryants V. M., Molchanov V. K., Molin Yu. N. Chem. Phys. Letters, 1979, v. 66, p. 265.
24. Molin Yu. N., Anisimov O. A., Grigoryants V. M., Molchanov V. K. J. Phys. Chem., 1980, v. 84, p. 1853.
25. Bowman M. K., Budde D. E., Closs G. H., Kostka A. C., Wraight C. A., Narris J. R. Proc. Natl. Acad. Sci. USA, 1981, v. 78, p. 3305.
26. Житников Р. А., Севастянов Б. Н. Ж. эксп. теор. физики, 1969, т. 56, № 5, с. 1508.
27. Дмитриев С. П., Житников Р. А., Окунев А. И. Там же, 1976, т. 70, с. 69.
28. Житников Р. А. Вестник АН СССР, 1978, № 5, с. 3.
29. Бучаченко А. Л., Бердинский В. Л. Там же, 1981, № 1, с. 91.

Институт химической физики  
АН СССР, Москва