

Магнитная сила

Летом прошлого года академик А.Л.Бучаченко опубликовал в издательстве «Нобелистика» книгу «Химия как музыка», в которой рассказал читателям об интересных направлениях химии. Одну из глав, посвященную главному детищу автора — спиновой химии, мы решили опубликовать в нашем журнале. Однако ввиду того, что эта наука родилась на стыке химии и физики, имеет смысл напомнить читателям некоторые физические термины, связанные с магнетизмом.

Если открыть классический курс физики твердого тела под редакцией Н.Ашкрофта и Н.Мермина, то в главе о природе магнетизма можно встретить следующий фрагмент: «Теория, описывающая природу магнитного взаимодействия, представляет собой одну из наименее разработанных фундаментальных областей физики твердого тела. Наилучшее понимание проблемы достигнуто в случае диэлектриков, где магнитные ионы расположены достаточно далеко друг от друга, хотя даже в этом случае теория весьма сложна. Чтобы предельно упростить рассмотрение, мы проиллюстрируем основные физические особенности магнитного взаимодействия на примере отдельной молекулы водорода, обратившись к снисходительному читателю с просьбой считать ее твердым телом.

Читатели, которые хотели бы пропустить это оставляющее чувство неудовлетворенности компромиссное описание, навязываемое нам сложностью и неразработанностью проблемы, могут отметить для себя два основных пункта.

1. Казалось бы, наиболее естественно предположить, что взаимодействие между отдельными магнитными моментами связано с их магнитными полями. Однако чаще всего основными оказываются отнюдь не они. Наиважнейший источник магнитного взаимодействия — обычное электростатическое электрон-электронное взаимодействие. И действительно, во многих теориях магнетизма в первом приближении совершенно не учитывается ни диполь-дипольное, ни спин-орбитальное взаимодействие, а только кулоновское.

2. По сути дела, построение достаточно простой модели, которая могла бы описывать как характерную корреляцию электронных спинов, так и электронные кинетические свойства, остается одной из главных нерешенных задач современной теории твердого тела».



Спиновая химия

А.Л.Бучаченко

Новая земля химической науки

Химическими реакциями управляют — разрешают или запрещают — два «тирана»: энергия и угловой момент (спин) реагентов. Запрет по энергии не категоричен: если энергии не хватает, всегда есть «обходной путь» — туннелирование под энерги-

Художник Н. Кравцов



ческим барьером реакции; запрет по спину — абсолютно строгий, химически непреодолимый. Поведением спина в химических реакциях и его следствиями занимается новая область химической науки — спиновая химия. Она основана на универсальном и фундаментальном принципе: хими-

ческие реакции разрешены только для таких спиновых состояний реагентов, в которых полный спин совпадает со спином продуктов. Если спин реагентов не равен спину продуктов, реакция невозможна.

Спиновая химия уникальна — она вводит в химию магнитные взаимо-

Итак, единственное подспорье, которое оказывается в наших руках, — это молекула водорода, состоящая из двух протонов и двух электронов. Вообще-то это не так уж и мало — именно два свободных электрона определяют поведение химических радикалов, главных персонажей спиновой химии. У каждого электрона есть спин — магнитный момент, который может быть направлен либо вверх, либо вниз. В соответствии с принципом запрета Паули в одном и том же месте в одно и то же время не может быть двух совершенно одинаковых электронов. Однако разное направление спина позволяет двум электронам существовать на одном и том же энергетическом уровне. В квантовомеханической системе из двух электронов возможны четыре варианта взаимной ориентации спинов, причем в одном случае суммарный спин такой системы оказывается равным 0 (это синглетное состояние, когда спины электронов направлены в противоположенные стороны), а в трех — 1 (это триплетное состояние). Именно синглетное состояние служит основным, то есть обладающим наименьшей энергией, состоянием системы из двух электронов. Если каким-либо образом возбудить молекулу и перевести ее в триплетное состояние, то она не сможет долго в нем оставаться и либо испустит излишнюю энергию в виде кванта излучения, либо вынуждена будет распасться на фрагменты. Самое интересное, что причиной поведения, казалось бы связанного с магнитным свойством (направлением спина), служит электрическое взаимодействие.

Впрочем, магнитное взаимодействие тоже играет свою роль в работе со спинами. Например, если в ядре атома число нейтронов нечетно (а именно числом нейтронов различаются изотопы элементов), то у ядра возникает свой магнитный момент, который неизбежно взаимодействует со спином неспаренного электрона и может влиять на его направление. Магнитные ядра, в свою очередь, способны взаимодействовать с внешним магнитным полем. В результате они приобретают дополнительную энергию, которая отличает их от немагнитных собратьев, и это проявляется в виде эффекта Зеемана — расщеплении спектральных линий элементов в магнитном поле. Благодаря эффекту Зеемана астрономы измеряют мощность магнитных полей Солнца и других звезд. Ну а химики, как будет рассказано далее, воспользовались тем же эффектом для создания молекулярных радиостанций.

С.М.Комаров

действия. Будучи пренебрежимо малыми по величине, магнитные взаимодействия выполняют ключевую управляющую функцию: они изменяют спины реагентов в предреакционном состоянии и переключают реакции между спин-запрещенными и спин-разрешенными каналами. В конечном счете они контролируют реакцию и пишут новый, магнитный ее сценарий.

Допустим, имеется пара радикалов, которая возникает вследствие фотолиза, радиолиза или просто в результате встречи. А рекомбинация этих радикалов запрещена по спину. Магнитные взаимодействия — зеемановское, электронно-ядерное ферми-взаимодействие и микроволновое облучение — изменяют спин пары, и реакция становится возможной. Ясно, что ее вероятность есть функция всех параметров, характеризующих магнитные взаимодействия, а сама радикальная пара функционирует как спин-селективный нанореактор. В нем вероятность реакции зависит от магнитного поля, от магнитного момента и спина реагентов, от проекции ядерного спина и энергии электронно-ядерного взаимодействия (в спектроскопии ЭПР ее называют константой сверхтонкого взаимодействия), от амплитуды и частоты микроволнового облучения (которое стимулирует спиновую конверсию пары), а также от энергии обменного взаимодействия электронов в паре. Все эти параметры служат актерами «магнитной» пьесы.

Как спин-селективный нанореактор, радикальная пара не уникальна. Пара любых спиновых носителей — радикалов, парамагнитных ионов, карбенов, триплетных и высокоспиновых молекул (кислорода, в частности), сольватированных или захваченных электронах, парамагнитных дырок, вакансий и дислокаций в твердых телах — представляет собой многоспиновую систему с набором спиновых состояний. Химическая реакция отбирает те спиновые состояния, которые разрешены; остальные либо диссоциируют без реакции, либо успевают произвести спиновую конверсию (то есть преобразовать спин-запрещенные состояния в спин-разрешенные) и лишь после этого реагируют. Следовательно, любая многоспиновая пара служит спин-селективным нанореактором и потенциальным источником магнитно-спиновых эффектов. Наиболее яркие и химически значимые эффекты: магнитный изотопный эффект, спиновый катализ и спиновые эффекты, индуцированные микроволновым облучением спин-селективного нанореактора.

При фотохимическом распаде дибензилкетона магнитные ядра ^{13}C возвращаются в исходные молекулы, а немагнитные — уходят в продукт реакции, окись углерода

Магнитный изотопный эффект

Открытие магнитного изотопного эффекта (МИЭ) — настоящее событие в современной химии, крупный прорыв, сравнимый по своей значимости с открытием классического изотопного эффекта (КИЭ). МИЭ — это зависимость скорости спин-селективной реакции от магнитного момента ядер реагентов и электронно-ядерного, сверхтонкого взаимодействия. В отличие от классического, масс-зависимого изотопного эффекта, который фракционирует легкие и тяжелые ядра, МИЭ сортирует магнитные и немагнитные ядра. Принцип ядерно-спиновой сортировки легко видеть из схемы фотохимического распада дибензилкетона; в 1976 году именно в этой реакции был впервые открыт МИЭ.

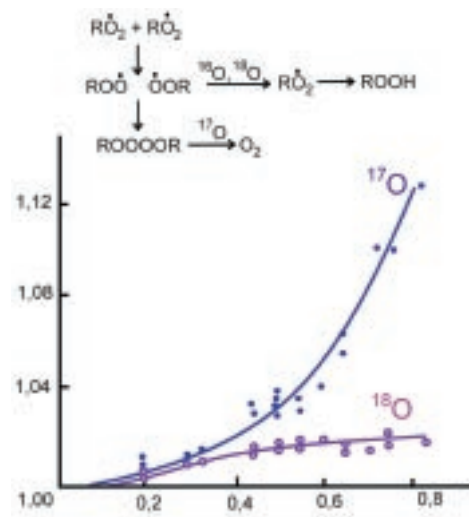
При облучении ультрафиолетом молекула дибензилкетона переходит в триплетное состояние и распадается на фрагменты. В результате получается пара радикалов — бензильный и ацильный, тоже в триплетном состоянии. Ядро изотопа ^{13}C , в отличие от ^{12}C , обладает магнитным моментом. Из-за сверхтонкого взаимодействия с таким ядром неспаренный электрон быстро переходит в синглетное состояние. А пары в таком состоянии могут реагировать, что они и делают, регенерируя исходную молекулу и принося в нее изотопные ядра ^{13}C . Триплет-синглетная спиновая конверсия пар с немагнитными ядрами, ^{12}C , сильно запаздывает (в них нет движущей силы — сверхтонкого взаимодействия), и эти пары преимущественно диссоциируют. Такие радикалы превращаются в продукты (дибензил и монооксид углерода); вместе с ними в монооксид углерода уходят ядра ^{12}C .

Таким образом, радикальная пара, как диспетчер, сортирует ядра по их магнитным моментам, направляя магнитные и немагнитные ядра в разные продукты. Реакция организована так удачно, что магнитный (наиболее ценный) изотоп ^{13}C накапливается в исходном, регенерированном кетоне;

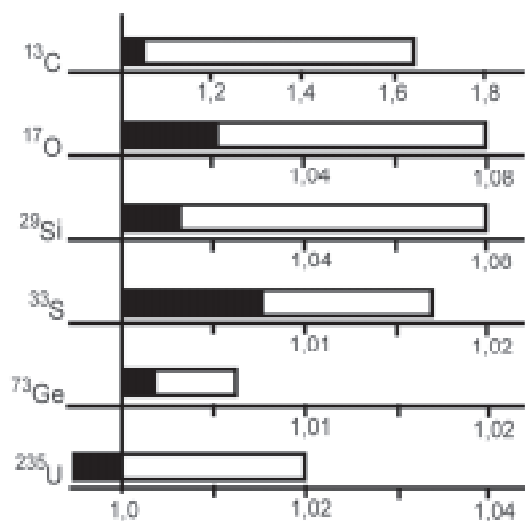


причем чем глубже химическая конверсия кетона, тем выше содержание ^{13}C в его остатке.

Можно ли достичь предельной сортировки, когда только магнитные пары регенерируют исходную молекулу? Это стратегически важный вопрос, за которым стоят новые перспективы изотопной технологии. Есть два пути увеличения эффективности изотопного фракционирования в радикальной паре; мы их коротко обсудим. Первый путь к достижению изотопного предела — организовать спин-селективный каскадный процесс в микрореакторах замкнутого объема, в которых реагент (например, дибензилкетон) и его радикальная пара оказываются плененными. Такой способ включает возбуждение молекулы в триплетное состояние, диссоциацию в триплетную радикальную пару, спин-селективную триплет-синглетную конверсию и регенерацию (ренессанс) исходной молекулы. Пути изотопных ядер расходятся на третьем этапе кас-



При изотопной сортировке кислорода доля ^{18}O быстро растет по мере увеличения степени химической конверсии исходных соединений



Сравнение масштабов магнитного (белые поля) и классического изотопного эффекта (черные поля). По оси абсцисс отложен коэффициент одностадийного изотопного разделения — универсальная мера изотопного эффекта

када: ядра ^{12}C уходят в продукты диссоциации, а ядра ^{13}C возвращаются в исходную молекулу. Такую каскадную стратегию удалось успешно осуществить для реакций в мицеллах, в пустотах цеолитов и других микрореакторах с пленеными молекулами и принудительной рекомбинацией. Аналогично происходит изотопное отделение магнитных ядер ^{29}Si и ^{33}S в реакциях фотолиза сили- и серосодержащих кетонов.

Иную схему можно реализовать для изотопного разделения кислорода. Для этого элемента МИЭ был открыт в реакции цепного окисления полимеров и углеводов, где микрореактором служит пара пероксирадикалов, возникающая из-за обрыва цепи, то есть встречи двух молекул ROO^\cdot . Пероксирадикалы с ядром ^{17}O быстро рекомбинируют в тетраоксид RO_4R . Он не стабилен и распадается с образованием молекулярного кислорода ^{17}O . А радикалы с немагнитными ядрами ^{16}O и ^{18}O соединиться не могут, они реагируют с подходящим по спину протоном и уходят в гидроксипероксид. Чем меньше остается кислорода, тем выше в нем содержание ^{17}O , причем оно гораздо выше обогащения его ^{18}O — здесь срабатывает классический изотопный эффект, когда вероятность реакции зависит от массы атома.

МИЭ оказывается мощной силой разделения изотопов — коэффициенты разделения для всех элементов, включая самый интересный, уран, на порядок больше, чем при КИЭ. Как мощный механизм изотопного фракционирования в геохимических, космохимических и биологических процессах, МИЭ нужно учитывать при анализе происхождения и химической эволюции минералов, нефтей, руд, газовых месторождений, межзвездного вещества, метеоритов и многого

другого. Любые изотопные аномалии и отклонения от стандартного изотопного состава — это следы химической истории природы, эхо ее химической судьбы. В этом смысле значимость магнитного изотопного эффекта выходит далеко за рамки химии.

Микроволновая спиновая химия

Это новая глава спиновой химии, в которой микроволновое облучение радикальных пар (или, как говорят радиофизики, микроволновая накачка пар) индуцирует электронно-спиновые переходы. Когда микроволновая частота совпадает с частотами магнитно-резонансных переходов (то есть с частотами ЭПР) в радикалах, тогда спиновая конверсия пары ускоряется, вероятность рекомбинации пары возрастает и выход продуктов увеличивается. Это явление называется парамагнитным резонансом, детектируемым по увеличению выхода продуктов реакции (химически детектируемый парамагнитный резонанс).

Заметим, что микроволновая накачка стимулирует реакцию в триплетных радикальных парах. Напротив, если спиновое состояние пары синглетное, то микроволновая накачка индуцирует спиновую конверсию пары в триплет, и тогда реакция подавляется микроволновой накачкой. Все эти режимы наблюдались экспериментально.

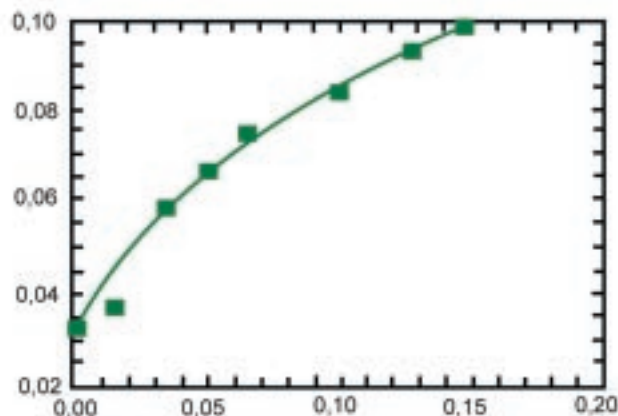
Если осуществляется селективная накачка только радикальных пар с оп-

ределенной, избранной ориентацией ядер (накачка на частоте одной из компонент сверхтонкой структуры спектра ЭПР), то микроволновое облучение стимулирует образование молекул с избранной ориентацией спинов.

Наконец, если в системе присутствуют радикальные пары с ядрами ^{12}C и ^{13}C (как при фотолизе дибензилкетона), то можно воздействовать микроволнами только на «магнитные» пары (с ядрами ^{13}C); тогда накачка увеличивает вероятность регенерации молекул с ядрами ^{13}C и стимулирует изотопное разделение. Это и есть замечательное явление — микроволновой магнитный изотопный эффект, предсказанный еще в 1981 году.

Микроволновой МИЭ — новое явление с огромными ресурсами увеличения изотопной селективности реакции. Помимо накачки «магнитных» пар, еще более перспективна накачка «немагнитных» пар микроволнами большой амплитуды. При этих условиях микроволны заставляют оба электронных спина в радикальной паре прецессировать синхронно; тогда они, в отличие от содержащих «магнитные» ядра ^{13}C , не способны регенерировать. Это дает огромный эффект в изотопном фракционировании. Микроволновой МИЭ — красивый способ контролировать химическую реакционную способность, манипулируя электронным спином реагентов с помощью селективной микроволновой накачки.

Вероятность рекомбинации триплетной радикальной пары как функция концентрации спинового катализатора — нитрокислого радикала



Спиновый катализ

Это новый, чисто физический катализ реакции парамагнетиками (радикалами, ионами, парамагнитными молекулами и другими). Он происходит в триадах парамагнитных частиц, где третья частица (третий электронный спин) индуцирует спиновую конверсию в паре других частиц. Впервые это явление было продемонстрировано в фотолизе дифенилпентанона.

Неожиданно оказалось, что вероятность рекомбинации триплетной радикальной пары, генерированной фотолизом, увеличивается в присутствии нитроксильных радикалов — сильных акцепторов алкильных радикалов. Чем выше концентрация нитроксидов, тем выше вероятность рекомбинации. Это означает, что третий спин нитроксидов стимулирует триплет-синглетную конверсию радикальной пары. Более того, скорость каталитической рекомбинации радикалов в триаде на порядок превосходит скорость рекомбинации тех же радикалов в изолированной радикальной паре. Другой яркий пример спинового катализа — рекомбинация триплетной пары бензильных радикалов; такая вторичная пара возникает при фотолизе дибензилкетона после декарбонилирования первичной пары. Реакция сильно ускоряется парамагнитными ионами лантанидов, причем скорость каталитической рекомбинации пропорциональна спину иона и не зависит от его магнитного момента. Это прямое доказательство того, что именно обменное взаимодействие ответственно за спиновый катализ.

Широкие возможности спинового катализа еще не полностью осознаны; он стимулирует радикальную рекомбинацию (обрыв кинетических цепей в цепных процессах), циклизацию би-радикалов, цис-транс изомеризацию молекул с двойной связью, Бозе-конденсацию ориентированных атомов водорода, спиновую конверсию позитрония (то есть искусственного атома, состоящего из позитрона и электрона), первичные процессы в фотосинтетических центрах, парамагнитное тушение возбужденных молекул и многие другие процессы. Возможно, это явление гораздо шире, чем представляется на уровне сегодняшних знаний. Любые процессы генерации радикальных или ион-радикальных пар при каталитических превращениях могут сопровождаться спиновым катализом, так что ионы металлов или металлокомплексы, будучи химическими катализаторами, могут также функционировать и как

спиновые катализаторы. Это замечание относится и к ферментативным процессам, которые идут в живых существах, а также к катализу на металлах, парамагнитных оксидах или цеолитах.

Химическая радиофизика

Радиофизика — наука о генерации, распространении и приеме радиоволн. Это чисто физическая наука, и поэтому сочетание слов «химическая радиофизика» кажется странным и невообразимым. Однако наука и жизнь богаче всякого воображения. Химическая радиофизика — это наука о генерации и приеме радиоволн на химическом уровне, когда химически реагирующие системы становятся и источником, и приемником радиоволн.

В начале статьи мы заметили, что вероятность реакции радикалов зависит от проекции их ядерного спина, то есть от ориентации ядер во внешнем магнитном поле. Реакция отправляет ядра с разной ориентацией в разные продукты. Другими словами, реакция рождает молекулы с ориентированными (поляризованными) ядрами; это и есть знаменитая химическая поляризация ядер.

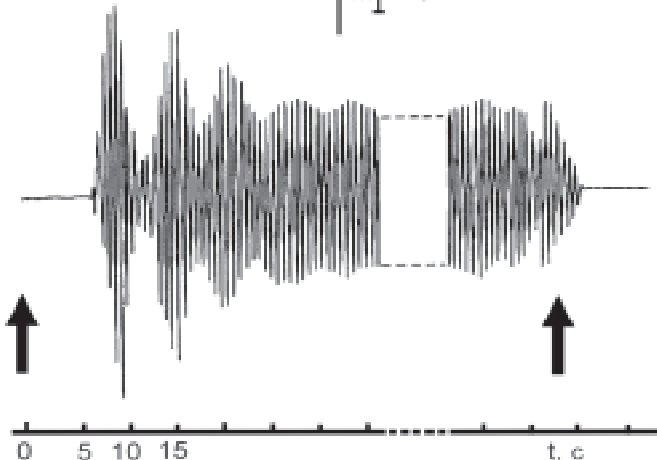
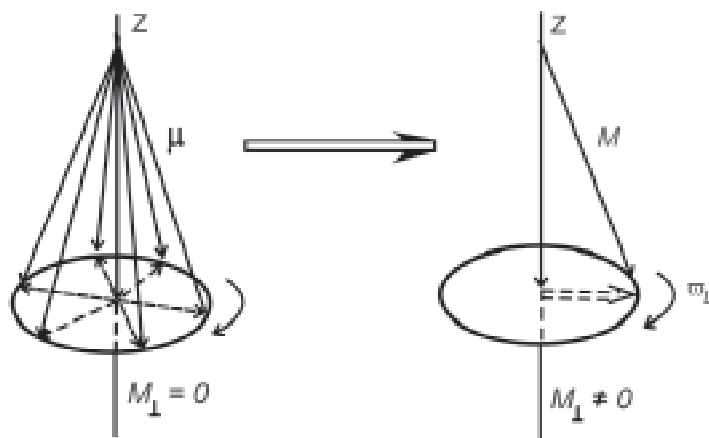
Особо привлекателен случай, когда реакция производит молекулы с отрицательной ядерной поляризацией. В них ядра ориентированы про-

тив внешнего магнитного поля, то есть в этих молекулах заселен верхний зеемановский ядерный уровень. Нормальное состояние молекулы — такое, в котором сильнее заселен нижний зеемановский уровень (ядра ориентированы по направлению магнитного поля). Поэтому говорят, что в молекулах с отрицательной поляризацией ядер создается обратная населенность ядерных зеемановских уровней. Вот почему на этих уровнях (в зеемановском резервуаре) запасается энергия.

Ансамбль молекул-продуктов с запасенной в зеемановском резервуаре энергией может растратить эту энергию в тепло (через спин-решеточную магнитную релаксацию), но может превратить ее в стимулированное излучение на зеемановской ядерной частоте. Излучение возникает, когда энергия зеемановского резервуара превосходит порог генерации; тогда движение ядерных спинов спонтанно становится когерентным. Так когерентная система ядер превращается в квантовый генератор с химической накачкой. Это новое явление — микроволновое излучение химической реакции было обнаружено экспериментально в 1983 году.

Поясним, как это происходит. Отрицательно поляризованное ядро, будучи миниатюрным магнитиком, направляет свой магнитный момент против магнитного поля. Магнитные

Схема произвольной прецессии ядерных магнитных моментов (слева) и объединение их в суммарный, когерентно прецессирующий магнитный момент (справа)



Генерация микроволнового излучения поляризованных протонов хинона в реакции порфирина с хиноном. Стрелками показаны моменты включения фотохимической реакции и выключения ее

моменты всех поляризованных ядер складываются в суммарный магнитный момент — вектор ядерной намагниченности; он тоже направлен против поля, и его магнитная энергия — это и есть запасенная энергия зеемановского резервуара.

Магнитный момент каждого ядра прецессирует вокруг направления поля; это означает, что поперечная компонента каждого ядерного магнетика осциллирует в плоскости $xу$, перпендикулярной направлению поля (оси z). Фаза этих осцилляций совершенно произвольна, каждое ядро прецессирует независимо, так что суммарная поперечная ядерная намагниченность равна нулю.

Далее начинается самое интересное. Благодаря случайным флуктуациям локальных магнитных полей (флуктуации «магнитного шума») суммарный магнитный момент нескольких ядер может слегка отклоняться от оси z , создавая небольшую поперечную компоненту магнитного момента. Осциллируя в плоскости $xу$, она порождает переменную электродвижущую силу (ЭДС)! Все происходит точно так же, когда вращающийся магнит в электромагнитном генераторе создает в обмотке переменное напряжение; в квантовом генераторе роль магнита выполняет суммарный ядерный магнитный момент ядер. Переменная ЭДС, созданная прецессирующим ядерным магнитным моментом, рождает переменное магнитное поле, которое воздействует на магнитные моменты ядер и заставляет их прецессировать согласованно, синхронно, когерентно, так что их фазы прецессии начинают совпадать, а поперечные компоненты собираются в суммарный вектор поперечной намагниченности. Другими словами, собственное электромагнитное поле реакции синхронизирует прецессию всех ядерных моментов и индуцирует лавинообразное нарастание ЭДС в колебательном контуре. Если величина отрицательной намагниченности настолько велика, что энергия, поступающая от ядерно-спиновой системы в образовавшийся колебательный контур, превосходит электрические потери в контуре, такая система становится радиочастотным генератором.

Итак, для самовозбуждения генерации электромагнитного излучения в химической реакции необходимы два условия: отрицательная поляризация ядер, обеспечивающая запас энергии в зеемановском резервуаре, и когерентность в ядерно-спиновой системе, «спасающая» зеемановскую энер-

гию от тепловой гибели и превращающая ее в радиоизлучение. Оба эти условия тесно связаны: если зеемановская энергия мала, электромагнитное поле и когерентизация будут слабыми и не смогут конкурировать с процессами поперечной ядерной релаксации, разрушающими когерентность. Поэтому для возбуждения генерации необходимо достижение критического значения ядерной поляризации и запаса зеемановской энергии.

Химическая генерация микроволнового излучения и микроволновой прием на химическом уровне составляют новую науку — химическую радиофизику, значение которой выходит за рамки химии. Спиновая химия и химическая радиофизика — новые, далеко не завершённые части химии; они таят в себе богатые возможности — как уже предсказанные и обнаруженные, так и непредсказуемые. Основаны они на манипулировании спинами электронов и ядер. Когда такие манипуляции производит сама химическая реакция, появляются необыкновенно красивые магнитно-спиновые эффекты, и в их числе — генерация микроволн; тогда реакция становится молекулярной радиостанцией. Если манипуляции со спинами осуществляются над реакцией путем микроволновой накачки, рождаются еще более красивые эффекты приема микроволн.

Простейшая физика химического радиочастотного (микроволнового) генератора воплощена уже в строгую теорию и доказана экспериментально. Например, в фотохимической реакции порфирина с хиноном (именно в ней впервые была открыта радиочастотная генерация) происходит отрицательная поляризация протонов хинона; этот протонный зеемановский резервуар служит излучателем. Генерация начинается через 5–10 секунд после включения света, то есть когда запасется зеемановская энергия, превосходящая порог генерации. После короткого переходного процесса устанавливается стационарный режим, который поддерживается сколь угодно долго, так как реакция почти иде-

ально обратима и обеспечивает постоянную накачку зеемановского резервуара. После выключения света генерация прекращается. Этот процесс можно многократно повторять, включая и выключая фотохимическую накачку. Сама реакция работает как управляемый радиочастотный мазер.

Другая сторона химической радиофизики — способность химической реакции быть микроволновым приемником. Микроволновой прием на химическом, молекулярном уровне следует из принципов спиновой химии: резонансное микроволновое излучение стимулирует триплет-синглетную конверсию радикальных пар (или пар других спиновых носителей) и изменяет выход химических продуктов, детектируемый хроматографически, по люминесценции, электропроводности и другими методами. Очевидно, что микроволновая спиновая химия, о которой шла речь выше, демонстрирует блестящие способности химически реагирующих систем осуществлять микроволновой прием, причем селективный и по ядерному спину, и по его проекции.

И в классической, и в квантовой радиофизике, на старте и на финише, то есть и в генерации, и в приеме радиоволн, главная роль принадлежит электрической компоненте электромагнитного поля. В химической радиофизике генерация и прием происходят на магнитной компоненте. Это ключевое свойство химической радиофизики, которое дает этой науке право самостоятельности в иерархии физических и химических наук.

Спиновая химия и химическая радиофизика тесно связаны, но у каждой из них есть самостоятельные задачи. Первая разрабатывает новые принципы управления химическими реакциями (в том числе и с помощью микроволн), вторая имеет еще и крупный прикладной, биомедицинский аспект. Это тоже прямая задача химии как фундаментальной науки — понять, каким образом микроволновое излучение воздействует на живые организмы.



ПРОБЛЕМЫ И МЕТОДЫ НАУКИ

