

УСПЕХИ ФИЗИЧЕСКИХ НАУКСОВЕЩАНИЯ И КОНФЕРЕНЦИИ**ФИЗИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ СТРОЕНИЯ МОЛЕКУЛ**

(расширенное заседание Ученого совета по проблеме «Теория химического строения, кинетики и реакционной способности при Отделении химических наук АН СССР)

14 и 15 мая 1958 г. в Институте химической физики АН СССР состоялось расширенное заседание Ученого совета по проблеме «Теория химического строения, кинетики и реакционной способности» при ОХН АН СССР, посвященное состоянию физических экспериментальных методов исследования строения молекул. Заседание вызвало большой интерес и собрало более 300 участников.

В своем вступительном слове акад. В. Н. Кондратьев кратко сформулировал задачу расширенного заседания Ученого совета: составить ясную картину состояния различных физических методов исследования строения молекул в научных учреждениях Советского Союза; наметить конкретные меры по дальнейшему расширению масштабов применения этих методов; выявить области, в которых заметно отставание от передового уровня науки.

Состоянию дифракционных методов исследования строения молекул (рентгенография, электронография, нейтронография) был посвящен доклад проф. А. И. Кийт айгородского. Докладчик разделил задачи дифракционных методов исследования на три большие группы.

Первая группа — это стереохимические проблемы в которых выясняется пространственное расположение атомов в молекуле, причем межатомные расстояния могут измеряться с точностью до $0,1 \text{ \AA}$, а валентные углы — до нескольких градусов. Детальные исследования по стереохимии в последние годы открыли подступы к пониманию реакционной способности молекул. Дифракционные методы могут принести здесь большую пользу.

Вторая группа — изучение взаимного расположения молекул в кристаллах. Это — основной метод изучения межмолекулярного взаимодействия. Здесь также не требуется очень большой точности; рентгенография и нейтронография решают такие задачи с достаточно хорошими результатами.

Третья группа задач — определение межатомных расстояний и валентных углов в молекулах с настолько большой точностью, чтобы их можно было сравнить с результатами теоретических расчетов. Существует распространенное мнение, что эта проблема является основной для дифракционных методов и ей надо уделять главное внимание. Однако при решении этих задач метод работает на пределе своих возможностей. Надо учесть грубость теории, трудность внесения поправок на поглощение в образце и то, что дифракционные методы дают структуру, усредненную по всем элементарным ячейкам — правильным и искаженным. В органической химии объект, содержащий $0,1\%$ примесей, считается весьма чистым. Но в таком кристалле вдоль любого направления на каждые девять молекул будет встречаться одна молекула примеси, которая исказит решетку в объеме, значительно превышающем объем, приходящийся на одну молекулу. Поэтому прецизионное определение строения молекулы можно рекомендовать лишь на объектах, исключительных по чистоте образца и качеству кристалла, т. е. эту задачу нельзя считать главной для дифракционных методов.

Оценивая сравнительные возможности электронографии, рентгенографии и нейтронографии, следует указать, что экспозиции в них относятся, грубо, как 10^{-6} : 1 : 10^6 . Чрезвычайно большие экспозиции препятствуют широкому распространению нейтронографии. Но этот метод может дать важные результаты, так как позволяет определять координаты атомов легких элементов вплоть до водорода. Электронография также имеет некоторые преимущества перед рентгенографией в определении координат атомов водорода, но существенно уступает последней в точности. Точность дифракционных методов

пропорциональна числу рефлексов. Хорошей структурной работой считается такая, в которой использовано от 1000 до 2000 дифракционных пятен; на электронограмме редко бывает больше 200 пятен. Имеется ряд дополнительных усложнений. Тем не менее метод электронографии может являться ценным дополнением к рентгеноструктурным исследованиям веществ в твердом состоянии. Структурное исследование жидкостей не обещает никаких интересных результатов. Очень заманчивым направлением является электронография газов в тех случаях, когда из эксперимента надо найти 2—3 параметра, а остальные можно считать точно известными. Число задач, в которых исследователя интересует лишь молекула, довольно значительно. Поэтому электронография газов заслуживает серьезного внимания.

Развитие дифракционных методов у нас сильно страдает из-за недостатка лабораторных центров. Имеются трудности в снабжении некоторыми видами оборудования. В заключение А. И. Китайгородский внес ряд предложений, направленных на дальнейшее развитие дифракционных методов изучения строения молекул.

Б. С. Непорент свой доклад об электронной спектроскопии молекул начал с разделения задач этой области на две большие группы: электронную спектроскопию простых молекул и изучение сложных молекул, обладающих сплошными спектрами.

Это деление связано с существенным различием методов исследования. Исследование развитого колебательного спектра молекулы, состоящего из хорошо разрешенных линий, — задача чисто спектроскопическая. Малоизбирательные спектры сложных молекул — объект более трудный, здесь нельзя ограничиться получением спектральных характеристик. На помощь привлекаются люминесцентные исследования, исследование состояния поляризации, свечения молекул, действие растворителя, влияние комплексообразования и т. д. Эти исследования проводятся в СССР достаточно широко и занимают серьезное место в мировой науке. Для многих систем уже получены обстоятельные сведения о различных характеристиках молекул, интересующих химиков: о подвижности электронной оболочки, вероятности термической активности с изменением электронного состояния, о получении бирадикального состояния и т. д. Исследовалась такая проблема, как подавление фотохимических процессов во многих синтетических материалах на базе органических соединений, что очень важно для продления срока их службы.

В Институте химической физики АН СССР изучаются спектры радикалов с точки зрения выявления роли радикалов в химических реакциях, но в этой очень перспективной области мы по масштабам исследований отстаем от зарубежной науки.

На высоком уровне проводятся исследования спектров органических веществ в кристаллическом состоянии под руководством А. Ф. Приходько. Удастся получить интересные данные о реакционной способности молекул.

Исследования сложных молекул в газовой фазе ведутся в малом объеме (МГУ и ЛГУ). Здесь изучаются спектры адсорбированных молекул; изменение спектров позволяет судить об энергетике явлений адсорбции.

Наиболее многочисленны у нас работы по полилюминесценции — оптическим исследованиям с участием люминесценции сложных молекул, при которых получаются спектры, лишенные колебательной структуры. Эти работы ведутся в основном советскими исследователями оригинальными методами, которые позволяют изучить процесс передачи энергии возбуждения от одной молекулы к другой и измерять концентрацию исследуемых молекул в твердом, жидком и газообразном состоянии.

В заключение Б. С. Непорент отметил, что положение со спектроскопической аппаратурой с точки зрения номенклатуры и качества выпускаемых приборов является удовлетворительным, но объем производства часто совершенно недостаточен.

Э. В. Шпольский посвятил свой доклад спектроскопии многоатомных органических молекул. Докладчик отметил, что под словом «спектроскопия» он понимает получение и измерение резких спектров, позволяющих определить длины волн с точностью, не менее чем до $0,1 \text{ \AA}$. Если такой спектр получен, то из него можно определить уровни энергии, а также выявить симметрию различных состояний, определить вероятности переходов и т. п.

До последнего времени больше внимания уделялось спектрам поглощения, чем эмиссионным. Но эмиссионные спектры, получаемые путем оптического возбуждения, т. е. как спектры люминесценции, позволяют решать весьма важные задачи. Такие спектры органических молекул позволяют наблюдать не только разрешенные переходы, но и запрещенные и изучать вероятности целого ряда энергетических процессов в молекулах. Принято считать, что для получения резких спектров надо исследовать вещество в газообразном состоянии. В случае многоатомных органических молекул положение как раз обратное: спектры газа из этих молекул получаются сильно размытыми, что вызвано обилием собственных колебаний и наличием квазиконтинуума вращательных состояний в многоатомных молекулах. Следовательно, надо понижать температуру, по возможности стремясь к абсолютному нулю, т. е. переходить к наблюдению спектров кристаллов. За рубежом такие исследования ведутся при водородной и гелиевой температурах, у нас изучение спектров при гелиевых температурах предполагается

начать в близком будущем. При использовании монокристаллов эта методика позволяет применять поляризованный свет, что сильно облегчает интерпретацию результатов.

Однако этот метод спектроскопии молекулярных кристаллов имеет два очень серьезных недостатка: во-первых, взаимодействие молекул в решетке кристалла вызывает появление так называемых решеточных линий; во-вторых, у сложных молекул, например, у многоядерных конденсированных ароматических углеводородов (пирен, коронен и т. п.) даже при гелиевых температурах спектры получаются размытыми за счет сильных резонансных эффектов (обобществление электронов). Калифорнийская группа исследователей нашла выход в приготовлении растворов замещения изучаемого вещества в изоморфном кристалле-растворителе, что позволяет фиксировать изучаемые молекулы на достаточных расстояниях друг от друга. При этом требуется, чтобы кристалл-растворитель был прозрачен в области, где расположен спектр растворенного вещества. Это выполняется очень редко. (Мак-Клюр нашел всего три пары веществ, дающих твердые растворы и удовлетворяющих указанному требованию.)

Э. В. Шпольский применил замораживание слабых растворов исследуемых углеводородов в нормальных парафинах (пентан, гексан и более высокие). При этом спектры люминесценции (сингулярные и триплетные) многоядерных атомических углеводородов, в чистых веществах в кристаллическом (поли- и монокристаллическом) состоянии даже при низких температурах представляющие собой один широкий континуум, простирающийся на несколько тысяч обратных сантиметров, уже при азотной температуре (77° K) расщепляются на множество узких линий. При водородной температуре (20° K) происходит дальнейшее сужение линий и появляются новые тонкие детали. Резкость линий такова, что можно было предпринять вибрационный анализ спектров (коронен, пирен, 3,4-бензпирен) и в ряде случаев осуществить качественный анализ природных смесей и искусственных продуктов. В тех случаях, когда удавалось получить и спектры поглощения, они оказывались в первой области поглощения, как и спектры люминесценции.

М. М. Сушинский сделал доклад «Методы колебательной спектроскопии». Со дня открытия комбинационного рассеяния прошло 30 лет, инфракрасные спектры изучаются 50 лет. Получены инфракрасные спектры около 20 000 веществ и спектры комбинационного рассеяния более 2000 веществ.

Круг объектов непрерывно расширяется: органика и неорганика, различные технические продукты, природные вещества и разнообразные биологические объекты. Поддаются изучению газы, жидкости и твердые тела, стекла и полимеры. Докладчик отметил недостаточно высокий уровень большинства исследований: исследователи ограничиваются снятием спектра, не подвергая его обработке и не пытаясь получить из своих кривых физические характеристики молекул. Отчасти это объясняется тем, что серийные приборы ИСП-51 и ИКС-11 не обеспечивают детального изучения колебательных спектров.

М. М. Сушинский кратко охарактеризовал давно выявившиеся возможности методов колебательной спектроскопии (определение числа определенных структурных групп в молекуле, определение межатомных сил, выяснение электрооптических свойств молекулы), а затем перечислил складывающиеся в последнее время новые направления исследований:

- 1) установление наличия поворотных изомеров, что помогает при исследовании высокополимерных соединений;
- 2) спектроскопия сжатых газов;
- 3) изучение инфракрасных спектров в поляризованном свете, что иногда позволяет определить расположение связей в полимерах и биологических объектах;
- 4) исследование вращательной структуры инфракрасных колебательных спектров и чисто вращательных спектров комбинационного рассеяния, что позволяет определять моменты инерции молекул, а отсюда — межатомные расстояния и валевные углы;
- 5) спектры комбинационного рассеяния вблизи области собственного электронного поглощения молекулы дают сведения об электростатических свойствах молекул (П. П. Шорыгин);
- 6) инфракрасные спектры молекул, адсорбированных на поверхности (А. Н. Теренин) позволяют выяснить природу адсорбирующих центров;
- 7) в связи с огромным объемом экспериментального материала важное значение приобретает документация колебательных спектров.

Сравнение советских и зарубежных работ показывает, что по идеям и квалификации руководящих исследователей мы не отстаем, но условия работы у нас хуже, чем, например, в США. Мешает нехватка кадров, недостаточность технического оснащения и резкое снижение интереса физиков-теоретиков к молекулярной спектроскопии.

Доклад В. И. Дьянова-Клокова был посвящен инфракрасной спектроскопии сжатых газов. При наложении давления на чистый газ или смесь газов взаимодействие данной молекулы с соседями может привести к изменению симметрии, что вызовет снятие запрета с некоторых переходов (вынужденное поглощение). Было установлено, что интенсивность поглощения, соответствующего колебательным частотам

водорода, азота, кислорода, растет пропорционально квадрату давления, что указывало на взаимодействие двух молекул.

В 1955 г. Киттелар обнаружил в смесях газов частоты поглощения, отвечающие разностям и суммам всех частот колебаний соответствующих молекул. Это трактуется как одновременный колебательный переход в двух молекулах. Методически удобнее оказалось проводить эти опыты в жидких смесях. Затем были подтверждены на опыте давние предположения о возможности одновременных электронных переходов в двух соударяющихся молекулах кислорода.

Докладчик отметил, что за 10 лет, прошедших с начала этих исследований, накоплен не очень богатый материал. Это объясняется большими аппаратными трудностями, так как наблюдение оказывается возможным в самом благоприятном случае (смесь полярного газа с неполярным) лишь при давлении порядка 20 атмосфер. Для обнаружения эффекта в смеси неполярных газов нужны сотни атмосфер, а в случае электронных переходов в кислороде необходимое давление измеряется тысячами атмосфер.

Спектроскопия сжатых газов может дать сведения о межмолекулярных взаимодействиях, в частности об образовании нестабильных комплексов. В теории вынужденного поглощения достигнуты заметные успехи; теория одновременных переходов пока не создана. В Советском Союзе эксперимент в этой области освоен лишь в ИИЭОС АН СССР (И. В. Обреимов).

Дальнейшее развитие работ сильно тормозится отсутствием аппаратуры, позволяющей снять спектрограмму за 1—2 минуты, трудностями в создании достаточно низких температур и отсутствием кювет высокого давления (до 3500 атмосфер).

По первым пяти докладам развернулись оживленные прения.

М. А. Е л ь ш е в и ч поддержал предложение А. И. Китайгородского об организации исследований определенных групп веществ различными методами. Такие работы часто затруднены из-за невозможности получения нужных чистых веществ. Назрела необходимость радикального решения вопроса об исследованиях при водородных и гелиевых температурах. Нужны новые электронно-вычислительные машины для обеспечения теоретических работ в области строения молекул.

Тов. М а к а р о в в своем выступлении остановился на применении электронных пучков к изучению уровней возбуждения молекул. Такие работы требуют исключительно высокого класса механической обработки аппаратуры. Нужно наладить заводское изготовление соответствующего оборудования.

Тов. З а м к о в предложил развивать исследования по применению эффекта Керра. Эта методика позволяет быстро получать достаточно точные данные для определения структуры молекул и аналитических целей. Соответствующая аппаратура пока нигде не выпускается, надо наладить ее производство.

Тов. Л е в и н говорил о неблагополучии с производством отвечающих современным требованиям инфракрасных спектрометров. Создается впечатление, что завод боится сложных электронных схем. Предложение о создании картотеки молекулярных спектров надо быстро осуществить.

Э. В. Ш п о л ь с к и й отметил явное неблагополучие с теоретическими работами в области электронных и электронно-колебательных спектров. Внимание, уделяемое теоретиками ядерной физике, понятно и оправдано, но это не значит, что следует отказаться от работ по физике твердого тела. Пока нет таких центров, где проводилась бы систематическая подготовка молодых теоретиков, интересы которых склонялись бы к этим трудным вопросам. Для экспериментаторов очень важны полукачественные модельные соображения, они сильно помогают в работе. Нужно развивать и классические расчетные методы с использованием новейшей вычислительной техники. Важнейшей проблемой является ликвидация нашего отставания от США по количеству криогенных установок. Надо издать атлас спектров поглощения.

Н. Д. С о к о л о в также отметил, что из 70—80 теоретиков, ежегодно оканчивающих физический факультет МГУ, в области молекулярной физики остается работать 1—2 человека. Нужны некоторые изменения в системе подготовки физиков-теоретиков, с тем чтобы у студентов не складывалось представление о молекулярной физике как о «неинтересной» области. Н. Д. Соколов поддержал предложение А. И. Китайгородского о создании журнала «Строение вещества».

Б. С. Н е п о р е н т ознакомил участников заседания с работой, проводимой Комиссией по спектроскопии по документации молекулярных спектров. Нужно в кратчайший срок купить зарубежные каталоги, чтобы ускорить эту работу. При общем высоком уровне советских спектроскопических исследований у нас редко появляются работы, в которых экспериментальное мастерство сочеталось бы со столь же высоким теоретическим уровнем. Надо организовать теоретические группы в лабораториях. Для серьезного улучшения положения с аппаратурой необходимо расширить базу приборостроения.

Я. Л. Г о л ь д ф а р б напомнил, что в течение 5—10 лет главное внимание в химии было сосредоточено на вопросе о природе связи. Теперь же основным является вопрос о зависимости реакционной способности от стереохимии молекул в основном и переходном состояниях. Поэтому при разработке физических методов, которые

должны помогать химикам, нужно в первую очередь помнить о стереохимических проблемах. Необходимо организовать обмен опытом, чтобы сотрудники любых институтов могли обратиться туда, где разрабатывается тот или иной новый метод, за советом или деловой помощью. Следует приветствовать проявленную Ученым советом инициативу показа широкому кругу лиц того арсенала средств, который физика ставит на службу химии.

Г. Л. С л о н и м с к и й подчеркнул, что все современные методы приобретают особое значение при исследовании строения полимеров. Здесь проводится наибольшее количество физических измерений при наименьшем их обобщении. Целесообразно посвятить специальное заседание Ученого совета результатам исследования строения высокомолекулярных веществ различными физическими методами.

А. А. Б р а н д т выступил с докладом об электрических методах исследования структуры, свойств и взаимодействия молекул. Измерение диэлектрической постоянной позволяет определить величину дипольного момента, период колебаний диполей, время релаксации и т. п. Измерение диэлектрических потерь позволяет измерять малые концентрации полярных групп, недоступные для инфракрасной спектроскопии; потери в кристаллах определяются плотностью упаковки, т. е. эксперименты в этой области дают сведения о взаимодействии и структуре молекул. Это открывает путь решению такой важной для радиотехники проблемы, как получение новых материалов с малыми потерями. К сожалению, существующие методы измерения потерь пока недостаточно точны. Для повышения значения электрических методов исследования строения молекул нужен тесный контакт физиков и химиков. Надо организовать подготовку радиофизиков по измерениям различных свойств вещества. Необходимо создание стандартной аппаратуры для измерения диэлектрической проницаемости, издание сборника материалов по диэлектрическим свойствам вещества, организация лаборатории, которая обобщала бы опыт исследования электрических свойств вещества.

Гов. П в а н о в поддержал предложение о разработке аппаратуры для измерения электрических характеристик вещества в широком диапазоне частот и температур.

Заседание 15 мая открылось докладом А. М. П р о х о р о в а, посвященным газовой радиоспектроскопии и электронному парамагнитному резонансу. Преимуществом газовой радиоспектроскопии является возможность работы с малыми количествами веществ: надо наполнить газом при давлении 10^{-2} мм рт. ст. небольшой резонатор. Поглощение происходит в диапазоне сантиметровых радиоволн. Объектом изучения служат простые молекулы с электрическим и магнитным дипольными моментами. Сложные молекулы дают большое число перекрывающихся слабых линий. Изотопные замещения сдвигают линии. По интенсивности линий удается оценить величину потенциального барьера крутильных колебаний вокруг одинарной связи. В последнее время развита теория определения этих барьеров из частотных измерений. Если в молекулу входят ядра с отличным от нуля электрическим квадрупольным моментом, то по расщеплению линий вращательного спектра удается определить константу квадрупольной связи свободной молекулы. Эти данные могут быть сопоставлены с измерениями квадрупольной связи в твердом состоянии, выполняемыми методом ядерного квадрупольного резонанса. Докладчик отметил, что круг задач, решаемых газовой радиоспектроскопией, не очень обширен; поэтому налаживать этот метод имеет смысл лишь тогда, когда намечен конкретный план исследований. Затем были охарактеризованы возможности электронного парамагнитного резонанса в изучении строения молекул и кинетики химических реакций. Удается выяснить валентное состояние парамагнитных ионов и наблюдать переходы от одного валентного состояния к другому. В жидкостях можно изучать сольватные оболочки и процессы комплексообразования. Легко обнаруживается малое число свободных радикалов, возникающих в химических реакциях. Значение исследований свободных радикалов для химии невозможно переоценить, здесь буквально непочатый край работы. Поэтому электронный парамагнитный резонанс завоевывает все большее признание. Центральной проблемой здесь является получение современной аппаратуры и хороших магнитов.

Л. А. Б л ю м е н ф е л д посвятил свой доклад применениям электронного парамагнитного резонанса в биологии и при изучении металлоорганических соединений. В лаборатории В. В. Воеводского (ИХФ АН СССР) из исследований органических соединений, содержащих стронций и хром, удалось сделать далеко идущие выводы об электронной структуре этих соединений. Недавно обнаружено интересное явление: сверхтонкая структура линий парамагнитного резонанса зависит от природы растворителя и малых добавок различных веществ в растворитель. Теория этого явления еще не создана, но оно, по-видимому, окажется полезным для исследования возможности образования сольватных комплексов и т. д.

Другим интересным направлением работ той же лаборатории являются радиационные химические исследования — изучение свободных радикалов, образующихся при γ -облучении углеводородов и полимерных высокомолекулярных веществ.

При облучении замороженных углеводородов с очень большим выходом образуются адильные свободные радикалы, строение которых однозначно определяется по сверхтонкой структуре линий поглощения. В этих опытах удалось также обнаружить

сигналы свободного атомарного водорода. И свободные радикалы, и атомарный водород удается хранить в замороженном состоянии в течение многих дней. При повышении температуры можно наблюдать за кинетикой рекомбинации.

В лаборатории Л. А. Блюменфельда с помощью электронного парамагнитного резонанса ведутся работы по изучению механизма ферментативного катализа. Были сделаны определенные заключения о структуре белковых ферментов: выяснено, что полученный каким-либо образом лишний электрон в значительной мере делокализуется по белковой молекуле. Это позволяет подойти к вопросу об изменении белков при мышечных сокращениях и т. п. В заключение Л. А. Блюменфельд отметил необходимость серийного выпуска спектрометров для изучения электронного парамагнитного резонанса.

Сообщение Б. М. Козрева о работе лаборатории электронного парамагнитного резонанса в Казани было зачитано Н. Д. Соколовым. Там получены сведения о симметрии локальных электрических полей, действующих со стороны сольватной оболочки на ион; о нижней границе времени жизни сольватов; о частично-ковалентном характере связей центрального иона с молекулами сольватной оболочки. Характер химических связей парамагнитных ионов с их окружением удается изучать также в стеклообразных системах. Исследуется влияние адсорбции парамагнитных газов (O_2 и NO) на ширину линии поглощения в дифенилпикрилгидразиле при различных температурах. Выше $0^\circ C$ адсорбированный кислород образует на поверхности свободного радикала как бы двумерную жидкость; при понижении температуры движение адсорбированных молекул O_2 «замораживается». Кроме того, проводятся работы по протонному резонансу в углях и других углеродсодержащих веществах, пущена установка для наблюдения квадрупольного резонанса, в Казанском Государственном университете и Казанском филиале АН СССР проводятся широкие теоретические и экспериментальные исследования по спин-решеточной релаксации в кристаллах солей и в растворах электролитов.

Н. Д. Соколов отметил высокий уровень работы Казанской группы. Там налажено подлинное содружество теоретиков и экспериментаторов. В теории радиоспектроскопии есть еще много нерешенных вопросов; одним из важнейших является вопрос о квадрупольных взаимодействиях. Эта задача очень трудна для теоретического решения, но она позволила бы получать важные данные о характере связей, о распределении электронной плотности и т. д.

Затем Н. Д. Соколов получает слово для доклада о применении ядерного магнитного резонанса в химических исследованиях. При наложении постоянного внешнего магнитного поля H_0 на образец, содержащий ядра с не равным нулю магнитным моментом μ , этот магнитный момент может ориентироваться относительно внешнего поля различным образом. Каждой ориентации соответствует определенный уровень

энергии; расстояния между соседними уровнями равны $\frac{\mu}{I} H_0$, где I — спин ядра.

Если постоянное магнитное поле модулируется слабым радиочастотным полем с частотой, соответствующей условию $h\nu = \mu \frac{\mu}{I} H_0$, то происходит изменение ориентации,

т. е. резонансное поглощение энергии радиочастотного поля. Поле, в котором находится ядро, строго говоря, не равно H_0 ; оно меньше H_0 на величину δH_0 , обусловленную влиянием электронной оболочки. Константа магнитного экранирования δ чувствительна к изменениям электронного окружения данного ядра. Например, протоны, имеющие различное электронное окружение, дадут несколько различные резонансные частоты, что проявится как тонкое расщепление линий ядерного магнитного резонанса. Кроме этого тонкого расщепления (химических сдвигов), в магнитных спектрах можно наблюдать сверхтонкую мультиплетную структуру, обусловленную взаимодействием парамагнитных ядер различных атомов друг с другом через посредство электронных спинов. Характерной величиной является также время спин-решеточной релаксации, измеряемое по скорости изменения сигналов в определенных условиях, а также спин-спиновой релаксации, измеряемой по ширине сигналов.

Измерение химических сдвигов позволяет определять структуру молекул. Так, молекула этилового спирта содержит три разных протона: протон группы CH_3 , протон группы CH_2 и протон группы OH . Поэтому спектр ядерного магнитного резонанса этилового спирта при соответствующем разрешении состоит из трех линий, интенсивности которых относятся, как 3 : 2 : 1. Анализ сверхтонкой мультиплетной структуры позволяет определить не только наличие подобных групп, но и их расположение. Такая работа ведется у нас сейчас в Ленинградском университете под руководством Ф. И. Скрипова и в Московском университете Ю. С. Константиновым на фторсодержащих соединениях. Исследование химических сдвигов в протонном резонансе широко проводится за рубежом.

Более глубокое изучение структуры молекулы этим методом требует теоретического анализа связи величины химических сдвигов со структурной молекулы. Здесь сделаны пока самые первые шаги.

Интересные результаты получены при изучении водородной связи посредством протонного магнитного резонанса. По форме сигнала удается судить о скорости реакции. А. И. Ривкинд использует чувствительность времени спин-решеточной релаксации к наличию парамагнитных примесей для определения характера взаимодействия сольватной оболочки с центральным ионом.

Надо отметить, что уровень советских исследований в области ядерного магнитного резонанса очень сильно отстает от соответствующих работ за рубежом. Это объясняется отсутствием аппаратуры.

Характер требований, предъявляемых к ядерным магнитным спектрометрам, пригодным для изучения структуры молекул, был выяснен в докладе Н. М. Иевской. Следует различать широкие линии и узкие линии ядерного магнитного резонанса. Широкие линии имеют ширину от 0,1 до 10 гаусс. Чтобы записать такие линии, аппаратура должна различать от 0,01 $\mu\text{с}$ до 1 $\mu\text{с}$. Так как эксперимент ведется в полях порядка 10 $\mu\text{с}$, то разрешение аппаратуры должно быть в этом случае от 10^{-4} до 10^{-6} . Это — требование, предъявляемое к однородности поля, его стабильности и стабильности частоты радиочастотного поля. Сигналы при работе с широкими линиями получаются слабыми, поэтому приходится брать большие количества вещества, порядка 10 см^3 . При этом в 1 см^3 должно содержаться от 10^{16} до 10^{18} ядер исследуемого элемента. При изучении химических сдвигов приходится иметь дело с линиями шириной от 0,1 миллигаусса до 100 миллигаусс. Здесь требуемое разрешение находится в пределах от 10^{-6} до 10^{-9} . Столь высокую однородность поля не удается получить в больших объемах; образцы приходится брать порядка 0,1 см^3 . В этих работах 1 см^3 образца должен содержать 10^{17} — 10^{18} ядер изучаемого элемента. Химические сдвиги растут с увеличением атомного номера. Химические сдвиги для ядер водорода не превышают 10 миллигаусс, т. е. спектрометр должен иметь разрешение, лучшее чем 10^{-7} . Для наблюдения химических сдвигов фтора достаточно разрешения 10^{-5} — 10^{-6} . Именно такое разрешение и имеют лучшие наши приборы, изготовленные «домашним способом» самими исследователями в Ленинграде, Москве и Казани. Между тем в США налажен серийный выпуск ядерных магнитных спектрометров «Вариан», обладающих отличными характеристиками. Наше отставание в этой области не удастся преодолеть до тех пор, пока не будет обеспечено снабжение лабораторий современным оборудованием. В заключение доклада Н. М. Иевская внесла ряд конкретных предложений по интенсификации работ в области ядерного магнитного резонанса.

В. Л. Тальрозе высказал соображения об организации серийного производства высококачественной радиоспектроскопической аппаратуры.

Э. И. Федин отметил, что новый метод исследования молекулярной и кристаллической структуры твердых тел — ядерный квадрупольный резонанс — занимает у нас пока положение, совершенно не соответствующее значению и возможностям метода. По чувствительности к химическим эффектам ядерный квадрупольный резонанс является уникальным. Если химические сдвиги в ядерном магнитном резонансе дают тонкую структуру линии, требующую разрешения до 10^{-8} , то подобные эффекты сдвигают частоту квадрупольного резонанса на несколько мегагерц при значении самой частоты порядка 30 мггц . Кристаллические эффекты вызывают расщепление линии поглощения на десятки и сотни килогерц при ширине линии порядка 1—3 кгц . В лаборатории А. И. Китайгородского (ИНЭОС АН СССР) в прошлом году куплен квадрупольный радиоспектрометр и разработаны планы работ в этой области. Недавно первые благоприятные результаты получены в Ленинграде и Казани. В ядерном квадрупольном резонансе отпадают трудности, связанные со стабилизацией магнитного поля, но эффект слаб; требуется перекрытие широкого диапазона частот (от 1 мггц до 1000 мггц) и точное измерение частоты резонанса. Быстрое развертывание исследований тормозится отсутствием многих приборов, снабжение которыми необходимо наладить.

К. В. Влadyшевский рассказал о своих работах, открывающих возможность исследований химических сдвигов не только на водороде и фторе, но и на всех ядрах, имеющих магнитный момент. Обычно опыты по изучению химических сдвигов ведутся в условиях, близких к стационарным. При этом не удается обеспечить чувствительность, необходимую для наблюдений на любых ядрах. В специально подобранном нестационарном режиме (глубокая модуляция магнитного поля сравнительно высокой частоты) удалось получить спектры, которые так же легко читаются, как спектры, снятые при медленном прохождении области резонанса. Оказалось, что при этом требования к аппаратуре понижаются. Появляется возможность измерения химических сдвигов, например, на кремнии-29 и т. п., что очень важно для химии.

М. А. Ельяшевский высказал несколько соображений по развитию радиоспектроскопических методов. Нужно срочно решить вопрос о снабжении соответствующей аппаратурой, объединить усилия заинтересованных работников, покончить с кустарщиной. Для теории здесь наиболее важной является проблема квадрупольных взаимодействий, решение которой связано со сложным математическим расчетом многоэлектронных систем.

Э. В. Шпольский указал, что ряд тонких эффектов, исследуемых методами магнитного резонанса, можно достаточно уверенно изучить по тонкой струк-

туре электронных спектров, снимаемых при низких температурах. Установлено, что возникновение внутримолекулярных водородных связей снимает тонкую структуру; тот же эффект дает образование стеклообразного состояния. Конечно, при этом требуются дифракционные решетки с высоким разрешением, но их изготовление проще, чем разработка радиоспектрометров.

Л. Л. Д е к а б р у н говорил о ряде преимуществ импульсной методики наблюдения ядерного резонанса («спин-эхо»). При наложении на образец двух последовательных радиочастотных импульсов с правильно подобранными частотой и интервалом в приемном устройстве возникает «спиновое эхо» — импульсный сигнал ядерного резонанса. При этом существенно понижаются требования к однородности магнитного поля, аппаратура получается простой и надежной. Она незаменима в тех вопросах, где главную роль играют времена релаксации, а также при работах разведочного характера. Необходимо принять меры к развитию импульсных методов в ядерном резонансе.

Я. Г. Д о р ф м а н выступил с докладом о магнетохимии. К магнитным методам изучения молекул надо, строго говоря, отнести не только измерение восприимчивости, но и все разновидности магнитного резонанса. К сожалению, радиоспектроскопические исследования обычно оторваны от чисто магнитных.

Статические методы измерения восприимчивости применены к жидкостям и твердым телам. Измерения восприимчивостей газов и паров находятся в зачаточном состоянии. Для такого простого объекта, как метан, экспериментальные значения восприимчивости у разных авторов различаются более чем в три раза. В последнее время разработаны радиотехнические методы измерения восприимчивости, которые резко повышают скорость эксперимента. Это обеспечит, по-видимому, возможность измерения восприимчивости не только конечных продуктов реакции, то и продуктов во время реакции.

Магнитная восприимчивость обычно может быть представлена в виде $\chi = \chi_{\text{ро}} + \chi_d + \chi_p$, где $\chi_{\text{ро}}$ — ориентационная парамагнитная восприимчивость, χ_d — диамагнитная восприимчивость (Ланжевеновская прецессия), χ_p — парамагнитный член, связанный с деформацией электронных оболочек. $\chi_{\text{ро}}$ непосредственно связана с измерением числа непарных спинов; для ее определения надо учесть χ_d . Диамагнитная поправка для легких молекул мала, но во многих случаях ею пренебрегать нельзя. Выход может быть найден на пути сочетания измерения χ с применением парамагнитного резонанса. При достаточной интенсивности радиочастотного поля можно «выключить» ориентационный член и измерить только χ_d , что позволяет оценить габариты орбиты. Более того, при исследовании смеси веществ можно «выключить» отдельные компоненты смеси. Такие работы нигде не ведутся. Докладчик сообщает о результатах своих последних исследований: оказалось, что χ_d находится в четкой зависимости от электрической поляризуемости, т. е. χ_d можно вычислять для большого числа молекул с большой точностью. Это позволяет выявить χ_p , которой до сих пор не занимались. Знание χ_p позволяет оценить асимметрию электронного облака. Внешне все это напоминает схему Паскаля, но инкременты Паскаля не имели физического смысла, тогда как предлагаемая аддитивная схема построена на основе современных представлений о механизме явления. Магнетохимия может существенно углубить результаты исследований электронной структуры свободных радикалов, полученные при помощи парамагнитного резонанса. Весьма перспективно изучение магнитных свойств молекул в процессе химических реакций. В заключение Я. Г. Дорфман отметил полную неудовлетворительность положения с магнетохимическими исследованиями в Советском Союзе и предложил некоторые меры, осуществление которых позволило бы улучшить положение.

Н. Д. С о к о л о в согласился с плохой оценкой состояния нашей магнетохимии. Он поддержал предложения Я. Г. Дорфмана. Н. Д. Соколов высоко оценил установление линейной связи между магнитной восприимчивостью и электрической поляризуемостью.

М. А. Е л ь я ш е в и ч вновь призвал к тесному контакту между различными областями исследований и быстрой ликвидации отставания оголенных участков нашей науки, к числу которых принадлежит и магнетохимия. Таким же оголенным участком является радиоспектроскопия в молекулярных пучках.

Доклад о масс-спектрометрических методах изучения строения молекул сделал В. Л. Т а л ь р о з е. Хотя масс-спектрометрия дает меньше сведений о строении молекул, чем оптика или радиоспектроскопия, но эти сведения иногда бывают уникальными. Основные результаты, которые можно получить, это потенциал ионизации молекулы и энергия связи молекулы. Ионизация производится путем электронного удара в глубоком вакууме; затем следует масс-спектроскопический анализ полученных ионов. Потенциалы ионизации можно при этом точно оценить лишь в случае достаточной монохроматизации электронного пучка. Эта задача полностью не решена, но удается получить удовлетворительную точность. Повышение точности недавно достигнуто путем применения фотоионизации. Энергию связи определить труднее из-за неопределенности состояний продуктов электронного удара. Приходится существенно усложнять исследования, проводя серии измерений и опираясь на термодинамические данные. Кроме энергии связи и потенциала ионизации, удастся получить качественные сведе-

ния о строении молекул путем их расщепления пучком электронов с энергией в несколько тысяч электрон-вольт и последующего анализа осколков. Здесь может идти речь лишь о положении двойных связей, о положении крупных групп атомов, связанных с углеродом или другими тяжелыми атомами. Положение водорода и некоторых других атомов установить не удастся, так как при такой ионизации внутри возбужденного иона происходят сильные перегруппировки. Исследования подобного типа на масс-спектроскопах, выпускаемых нашей промышленностью, проводить нельзя. Следовало бы наладить производство дополнительных блоков к серийным приборам, которые позволили бы быстро переоборудовать масс-спектроскоп для измерения потенциалов ионизации и энергии связи. Что касается аналитических приложений масс-спектрокопии, то в этой области положение с точки зрения качества удовлетворительное. Мы отстаем от США и Англии по количеству работ и по внедрению масс-спектрокопии в производственные условия.

В своем заключительном слове акад. В. Н. Кондратьев отметил, что несколько лет назад исследование строения молекул у нас отставало от передового уровня науки в этой области гораздо больше, чем сейчас. Теперь положение существенно улучшилось. Можно заметить, что методика обязывает: многие исследователи, чьи интересы вначале ограничивались аппаратурой, начинают интересоваться строением молекул, когда пускают эту аппаратуру в ход. Когда мы получим больше оборудования, то можно не сомневаться, что имеющееся в некоторых областях отставание будет быстро преодолено.

22 мая Ученый совет принял развернутое постановление по материалам своего расширенного заседания 14—15 мая.

Э. И. Федин