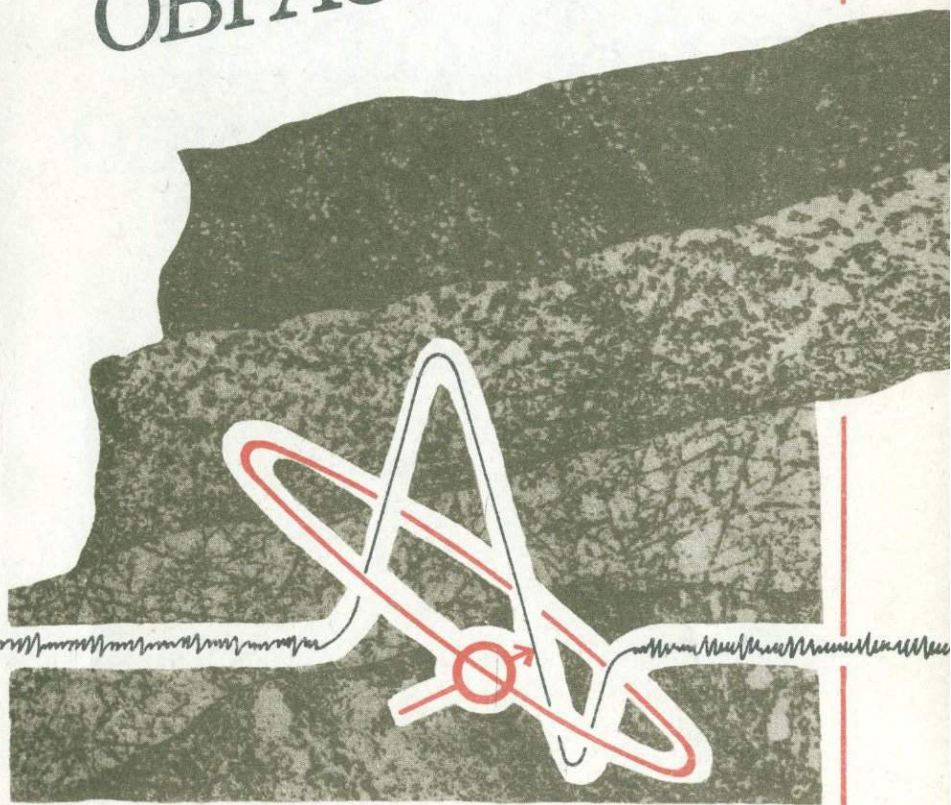


МАГНИТНЫЙ  
РЕЗОНАНС  
ПРИ ИЗУЧЕНИИ  
ПРИРОДНЫХ  
ОБРАЗОВАНИЙ



УДК 547.62

4896  
9684

# МАГНИТНЫЙ РЕЗОНАНС ПРИ ИЗУЧЕНИИ ПРИРОДНЫХ ОБРАЗОВАНИЙ



Ленинград «Недра» Ленинградское отделение 1987



УДК 537.635:55

**Магнитный резонанс при изучении природных образований** / Б. Ф. Алексеев, А. М. Белоногов, Ю. В. Богачев и др. Л.: Недра, 1987, — 192 с.

Описаны физические основы явления магнитного резонанса и аппаратурно-методические вопросы детектирования и обработки спектров. Рассмотрены возможности использования магнитного резонанса для изучения природных образований; систематизированы результаты применения методов ядерного магнитного, электронного парамагнитного и комбинированных резонансов в исследовании горных пород, горючих ископаемых, природных вод и других объектов; обсуждены приложения методов магнитного резонанса к задачам геофизики, геохимии, охраны окружающей среды.

Для научных работников и специалистов, использующих радиоспектроскопические методы в геологических и геофизических исследованиях, а также занимающихся охраной окружающей среды.

Табл. 6, ил. 52, список лит. 103 назв.

Авторы: Б. Ф. Алексеев, **А. М. Белоногов**, Ю. В. Богачев, А. Г. Граммаков, А. С. Сердюк, Б. Е. Сobotковский, Н. Б. Страхов, С. Г. Федин.

Рецензент — д-р геол.-минерал. наук проф. В. А. Мейер (ЛГУ).

НАУЧНОЕ ИЗДАНИЕ

**Борис Федорович Алексеев, Александр Михайлович Белоногов, Юрий Викторович Богачев, Александр Гаврилович Граммаков, Анатолий Степанович Сердюк, Борис Евгеньевич Сobotковский, Николай Борисович Страхов, Сергей Геннадиевич Федин**

## МАГНИТНЫЙ РЕЗОНАНС ПРИ ИЗУЧЕНИИ ПРИРОДНЫХ ОБРАЗОВАНИЙ

Редактор издательства Л. Г. Ермолаева. Обложка художника В. М. Иванова. Технический редактор А. Б. Ящуржинская. Корректор Е. А. Стерлина.

ИБ № 5361

Сдано в набор 29.07.86 г. Подписано в печать 23.03.87 г. М-20999. Формат 60×90<sup>1/16</sup>. Бумага офс. № 1. Гарнитура литературная. Печать офсетная. Усл. печ. л. 12. Усл. кр. отт. 12,38. Уч.-изд. л. 12,95. Тираж 1250 экз. Заказ 1131/763. Цена 2 руб.

Орден «Знак Почета» издательство «Недра», Ленинградское отделение. 193171. Ленинград. С-171, ул. Фарфоровская, 18.

Ленинградская картографическая фабрика ВСЕГЕИ.

М  $\frac{1904050000 - 329}{043(01) - 87}$  97-87

© Издательство «Недра», 1987

## ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие . . . . .	5
Сокращения, используемые в тексте . . . . .	7
<b>Глава 1. Физические основы методов магнитного резонанса . . . . .</b>	<b>8</b>
1.1. Явление магнитного резонанса . . . . .	8
1.2. Уравнение Блоха . . . . .	15
1.3. Ядерный магнитный резонанс (ЯМР) . . . . .	19
1.4. Ядерный квадрупольный резонанс (ЯКР) . . . . .	27
1.5. Электронный парамагнитный резонанс (ЭПР) . . . . .	30
1.6. Электронно-ядерные взаимодействия. Комбинированные резонансы . . . . .	35
1.7. Экспериментальные методы в магнитном резонансе . . . . .	42
<b>Глава 2. Детектирование спектров магнитного резонанса . . . . .</b>	<b>49</b>
2.1. Стационарные спектрометры ЯМР . . . . .	49
2.2. Импульсные спектрометры ЯМР . . . . .	53
2.3. Малогабаритные спектрометры ЯМР . . . . .	54
2.4. Стационарные спектрометры ЭПР . . . . .	55
2.5. Малогабаритные спектрометры ЭПР с твердотельными генераторами СВЧ-мощности . . . . .	58
2.6. Импульсные релаксометры ЭПР . . . . .	61
2.7. Особенности детектирования магнитного резонанса в слабых полях . . . . .	63
2.8. Нетрадиционные методы детектирования магнитного резонанса . . . . .	65
2.9. Применение ЭВМ в радиоспектроскопии . . . . .	66
<b>Глава 3. Общие вопросы изучения природных объектов методами магнитного резонанса . . . . .</b>	<b>70</b>
<b>I. Ядерный магнитный резонанс . . . . .</b>	<b>70</b>
3.1. Количественные измерения содержания изотопов методом ЯМР . . . . .	70
3.2. Структурные исследования природных объектов методом ЯМР . . . . .	73
3.3. Обнаружение теплового микродвижения и самодиффузии ядер в минералах . . . . .	77
3.4. Обнаружение парамагнитных и ферромагнитных примесей по спектрам ЯМР . . . . .	80
3.5. Исследование мелкопористых образований. Обнаружение связанной воды . . . . .	81
3.6. Об оценке физических параметров природных объектов по спектрам ЯМР . . . . .	82
<b>II. Электронный парамагнитный резонанс . . . . .</b>	<b>83</b>
3.7. Исследование изоморфизма микропримесей . . . . .	84
3.8. Генетическая информативность электронно-дырочных центров . . . . .	88
3.9. Палеодозиметрические и геохронологические измерения . . . . .	94
3.10. Анизотропия резонансного поглощения и ее использование для анализа фазового состава . . . . .	99
3.11. Анализ изотопного состава . . . . .	102

Глава 4. Ядерный магнитный резонанс в минералах . . . . .	106
4.1. Слюды . . . . .	106
4.2. Флюорит и другие неорганические фториды . . . . .	110
4.3. Глинистые минералы . . . . .	112
4.4. Алюминийсодержащие породы . . . . .	115
4.5. Янтари . . . . .	117
4.6. Другие минералы . . . . .	121
Глава 5. Электронный парамагнитный резонанс в минералах . . . . .	125
I. Минералы—силикаты . . . . .	125
5.1. ЭПР силикатов. Общие вопросы . . . . .	125
5.2. Силикаты с кремнийкислородными радикалами конечных размеров . . . . .	127
5.3. Силикаты с бесконечными мотивами кремнийкислородных тетраэдров . . . . .	132
II. Минералы—несиликаты . . . . .	137
5.4. Сульфиды . . . . .	137
5.5. Галогениды . . . . .	139
5.6. Сульфаты . . . . .	141
5.7. Другие минералы . . . . .	144
Глава 6. Магнитный резонанс в органическом веществе осадочных пород . . . . .	147
6.1. ЭПР и ДЭЯР в нефтях и продуктах нефтепереработки . . . . .	147
6.2. ЯМР и ДПЯ в нефтях и нефтепродуктах . . . . .	153
6.3. Определение нефте- и битумонасыщенности пород — коллекторов нефти и газа . . . . .	155
6.4. ЭПР и ДЭЯР в ископаемых углях . . . . .	158
6.5. ЯМР в углях и угольных фракциях . . . . .	164
Глава 7. Магнитный резонанс в природных водах, технологических растворах и пульпах . . . . .	170
7.1. ЭПР парамагнитных ионов в воде . . . . .	170
7.2. Экстракционно-радиоспектроскопический метод анализа . . . . .	172
7.3. Контроль элементного состава в рудных пульпах, растворах и концентратах . . . . .	174
7.4. Изучение и контроль физико-химических процессов при флотации руд . . . . .	176
7.5. ЭПР парамагнитных ионов в низкотемпературных воднокислотных матрицах . . . . .	179
7.6. Обнаружение фотоокисляющихся примесей в воде с использованием реакции фотопереноса электрона . . . . .	182
7.7. Определение концентрации дейтерия в воде . . . . .	186
Список литературы . . . . .	189

## ПРЕДИСЛОВИЕ

Открытый в 1944 г. советским ученым Е. К. Завойским парамагнитный резонанс развился в крупную отрасль физики — магниторезонансную радиоспектроскопию, исследующую свойства вещества на атомном и молекулярном уровнях. Объектами многочисленных исследований магниторезонансными методами являются природные образования. Вряд ли существуют сейчас радиоспектроскопические лаборатории, в которых не изучались бы в какой-либо мере природные объекты. Из множества полученных в этом направлении результатов только отдельные обобщены в книгах и обзорах, например в [53, 55, 65, 67, 86, 97—99].

На кафедре физики ЛЭТИ им. В. И. Ульянова (Ленина), сотрудниками которой написана эта небольшая книга, работы по магнитному резонансу начались в 60-х годах под руководством заслуженного деятеля науки и техники РСФСР профессора А. Г. Граммакова. Основными явились три направления исследований. Первое из них связано с экспериментальным изучением методами ядерного магнитного (ЯМР) и электронного парамагнитного (ЭПР) резонансов многих природных объектов, в частности слюд, янтарей, полудрагоценных камней, горючих минералов и др. Значительное внимание уделялось также разработке ряда прикладных вопросов, например радиоспектроскопического определения влажности горных пород, изотопного состава образований, детектирования следов редких примесей в природных водах, ядерного магнитного каротажа.

Второе направление работ представлено радиоспектроскопическим приборостроением. Создано несколько разновидностей радиоспектрометров широкого и узкоспециализированного назначения, в том числе и малогабаритных, пригодных для эксплуатации в полевых условиях. Отдельные спектрометры экспонировались на представительных выставках и отмечены дипломами и медалями.

Наконец, третье направление работ связано с теоретическим и экспериментальным изучением общих вопросов магнитного резонанса, в частности комбинированных (сложных) резонансов. Результаты радиоспектроскопических исследований сотрудников кафедр опубликованы в свыше 300 научных работах, представленных в 20 кандидатских диссертациях. Некоторые из полученных результатов отображены, конечно, и в этой книге.

Структура книги достаточно ясна из оглавления. Все же следует кратко оправдать ее построение.

Гл. 1 является вводной. В ней описаны только принципы магнитного резонанса и разъяснены основные понятия, встречающиеся в последующем тексте. Большинство примеров, иллюстрирующих возможности метода, соотнесены с природными образованиями. По физическим аспектам магнитного резонанса имеется много прекрасных книг (только часть из них [1—3, 14, 16, 24, 27, 32—34, 41, 46, 49, 72, 74, 81, 82, 88, 89] указана в списке литературы), и для детального изучения физики эффекта следует обращаться к ним.

В гл. 2 излагаются принципы работы и построения радиоспектроскопической аппаратуры. Радиоспектрометры быстро «впитывают» в себя достижения радиоэлектроники и постоянно совершенствуются по принципиальному исполнению узлов, хотя функциональные схемы долгое время остаются почти неизменными. В связи с этим здесь не рассматриваются принципиальные схемы, быстро устаревающие, а приводятся только структурные схемы нескольких спектрометров. Определенный акцент сделан на малогабаритные спектрометры, пригодные для работы в полевых условиях, и на вопросы применения ЭВМ в радиоспектроскопии.

Гл. 3 посвящена общим вопросам использования ЯМР и ЭПР при изучении природных объектов. Число таких вопросов велико; только некоторые из них, наиболее представительные, оказались возможным подробно обсудить.

В гл. 4 и 5 представлены результаты изучения соответственно методами ЯМР и ЭПР некоторых минералов. Почти все доступные природные образования, включая и лунные породы, исследовались в какой-либо мере радиоспектроскопическими методами, поэтому обзор всех полученных результатов оказался бы неоправданно большим. В этих главах ставилась задача описать лишь примеры применения ЯМР и ЭПР при исследовании конкретных объектов. Объяснимо поэтому, что многие из представленных здесь результатов принадлежат авторам.

В гл. 6 обобщены кратко основные результаты изучения горючих минералов — нефтей, углей и др. Наконец, в гл. 7 описаны возможности радиоспектроскопических методов и некоторые результаты при анализе природных вод, технологических растворов, пульп. Относящиеся к названиям этих глав вопросы о ядерном магнитном каротаже скважин и ЯМР-релаксометрии природных вод, интенсивно разрабатываемые в последние годы, сюда не включены; они сравнительно подробно обсуждаются в работах [80, 89] и [68].

Ограниченный объем книги обусловил краткость, сходную иногда с тезисностью, изложения ряда вопросов. По этой же причине не все вопросы, относящиеся к названию книги (например, применение магниторезонансных методов для идентификации водных масс или магнитный резонанс в рассеянном органическом веществе осадочных пород), нашли в ней отражение.

Изложение материала дано в СИ. Лишь несколько формул в гл. 2, не слишком принципиальных для последующего рассмотрения, приведены (в соответствии с традицией) в системе СГСМ. Некоторые величины (их немного) из работ других авторов даны, как и в оригиналах, в смешанных системах единиц.

Число опубликованных работ по исследованию природных образований радиоспектроскопическими методами составляет в настоящее время несколько тысяч (только в обзоре Пула и Фараха [98, 99], посвященном частному вопросу — ЭПР в минералах, указано свыше 900 работ!). Безнадежной (да и вряд ли оправданной) была бы попытка систематизирования и упоминания всех таких работ. В спи-

сок литературы включены поэтому только отдельные книги и обзорные статьи, в основном на русском языке. Неудивительно также, что из немногих оригинальных цитированных работ значительная их часть встречается с фамилиями авторов этой книги.

При работе над рукописью возникали трудности, неизбежные для большого авторского коллектива. Научные редакторы книги — доцент Б. Ф. Алексеев и профессор А. Г. Граммаков — стремились «сгладить неровности» стиля, исключить повторы, выдержать единообразие терминологии и обозначений. Ясно, что работу такого рода вряд ли можно выполнить без изъянов. Сознвая, что книга не свободна от недостатков, авторы все же надеются, что ее опубликование будет способствовать ознакомлению более широкого круга исследователей с возможностями методов магниторезонансной спектроскопии при изучении природных образований и, следовательно, более широкому внедрению этих методов при геофизических поисках, разведке полезных ископаемых, решении задач охраны окружающей среды.

#### СОКРАЩЕНИЯ, ИСПОЛЬЗУЕМЫЕ В ТЕКСТЕ

- АПС — автоматическая подстройка связи
- АПФ — автоматическая подстройка фазы
- АПЧ — автоматическая подстройка частоты
- ВСК — вращающаяся система координат
- ВЧ — высокая частота
- ГЭП — градиент электрического поля
- ДПЯ — динамическая поляризация ядер
- ДР ВСК — двойной резонанс во вращающейся системе координат
- ДЭЯР — двойной электронно-ядерный резонанс
- ЗП — запрещенные переходы
- ИК — инфракрасное (облучение)
- МР — магнитный резонанс
- ПМР — протонный магнитный резонанс
- ПЦ — парамагнитный центр
- РС — разрешающая способность (сила)
- СВЧ — сверхвысокая частота
- ССИ — сигнал свободной индукции
- ССТС — суперсверхтонкая структура
- СТВ — сверхтонкое взаимодействие
- СТС — сверхтонкая структура
- УФ — ультрафиолетовое (облучение)
- ФП — Фурье-преобразование
- ХС — химический сдвиг
- ЭКМ — электрический квадрупольный момент
- ЭПР — электронный парамагнитный резонанс
- ЭСЭ — электронное спиновое эхо
- ЯКР — ядерный квадрупольный резонанс
- ЯМР — ядерный магнитный резонанс
- ЯМР ВР — ядерный магнитный резонанс высокого разрешения

# Глава 1. ФИЗИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ МЕТОДОВ МАГНИТНОГО РЕЗОНАНСА

## 1.1. Явление магнитного резонанса

К магнитному резонансу (МР) относят совокупность явлений, которые наблюдаются в системах частиц (ядра, электроны, атомы, молекулы, комплексы и др.), обладающих моментом импульса и магнитным дипольным моментом. Наиболее представительным, хотя и частным проявлением МР служит избирательное поглощение системой магнитных диполей энергии внешнего электромагнитного поля определенной (резонансной) частоты. Разнообразные стороны МР можно надежно интерпретировать только в рамках квантовомеханической теории, однако принципы МР и наиболее существенные его особенности допустимо рассматривать и на основе классических представлений.

Для ядер и сферически-симметричных свободных атомов, ионов момент импульса  $\mathbf{L}$  и магнитный момент  $\mu$  коллинеарны:

$$\mu = \gamma \mathbf{L}. \quad (1.1)$$

Соотношение (1.1) справедливо и для системы невзаимодействующих частиц. Магнитомеханическое отношение  $\gamma$  (иногда его называют гиромагнитным) может быть и положительным и отрицательным. Так, для протонов  $\gamma_N = 2,675 \cdot 10^8 \text{ А} \cdot \text{с} \cdot \text{кг}^{-1} (\equiv \text{с}^{-1} \cdot \text{Тл}^{-1})$ , для свободных электронов  $\gamma_s = -1,761 \cdot 10^{11} \text{ с}^{-1} \cdot \text{Тл}^{-1}$ .

На магнитный момент (диполь)  $\mu$  в магнитном поле с индукцией  $\mathbf{B}_0$  действует момент силы  $\mathbf{T} = [\mu \times \mathbf{B}_0]$ . В соответствии с уравнением динамики вращательного движения имеем  $d\mathbf{L}/dt = \mathbf{T} = [\mu \times \mathbf{B}_0]$ . Умножая это равенство на  $\gamma$  и учитывая (1.1), получаем

$$d\mu/dt = \gamma [\mu \times \mathbf{B}_0]. \quad (1.2)$$

Свяжем с направлением поля  $\mathbf{B}_0$  ось  $z$  лабораторной системы координат  $x, y, z$  так, что  $B_x = B_y = 0$ ;  $B_z = B_0$ . Для коэффициентов разложения момента  $\mu$  на оси  $x, y, z$  имеем тогда из (1.2) уравнения движения

$$d\mu_x/dt = \gamma B_0 \mu_y; \quad d\mu_y/dt = -\gamma B_0 \mu_x; \quad (1.3a)$$

$$d\mu_z/dt = 0. \quad (1.3b)$$

Из (1.3a) непосредственно следует уравнение

$$d^2\mu_x/dt^2 + \gamma^2 B_0^2 \mu_x = 0,$$

решение которого

$$\mu_x(t) = A \cos(\omega_0 t + \alpha) \quad (1.4)$$

описывает гармонические колебания  $\mu_x(t)$  с ларморовой частотой

$$\omega_0 = \gamma B_0. \quad (1.5)$$

Постоянные интегрирования  $A$  и  $\alpha$  в (1.4) находятся из начальных условий. Подобным образом для  $\mu_y(t)$  получаем

$$\mu_y(t) = -A \sin(\omega_0 t + \alpha). \quad (1.6)$$

Из (1.4) и (1.6) видно, что перпендикулярная к оси  $z$  составляющая вектора  $\mu$ , постоянная по модулю  $[(\mu_x^2 + \mu_y^2)^{1/2} = A]$ , вращается в плоскости  $xy$  с частотой  $\omega_0$  (в векторной форме  $\omega_0 = -\gamma \mathbf{B}_0$ ). С учетом (1.36) полный вектор  $\mu$  прецессирует по образующей конуса с неизменным углом его раствора с той же частотой  $\omega_0$ .

У любого реального осциллятора имеются каналы диссипации энергии, поэтому его колебания являются затухающими. Частота  $\omega$  затухающего осциллятора всегда меньше собственной частоты  $\omega_0$  на величину  $\Delta\omega = \omega_0 - \omega \approx (2\omega_0\tau^2)^{-1}$ , где  $\tau$  — время затухания (релаксации) осциллятора. Диссипационный сдвиг частоты  $\Delta\omega$  в магнитном резонансе мал (особенно на больших частотах  $\omega_0$ ), и им часто пренебрегают\*.

Для поддержания незатухающих колебаний осциллятора на него необходимо воздействовать внешней «возмущающей силой». При частоте воздействия, близкой к  $\omega$ , обнаруживается резонансное увеличение амплитуды колебаний осциллятора, здесь — увеличение амплитуд поперечных осциллирующих компонент  $\mu_x(t)$ ,  $\mu_y(t)$ . В этом суть одной из классических моделей эффекта МР.

Периодическое внешнее воздействие на диполи в МР связывается с переменным магнитным полем в плоскости  $xy$ . Резонансные частоты  $\gamma B_0 / (2\pi)$  в поле 1 Тл, достаточно сильном в МР, составляют для протонов и свободных электронов соответственно 42,57 МГц и 27,99 ГГц. Эти частоты принадлежат радиодиапазону, поэтому методы МР относят к радиоспектроскопическим. Энергии квантов радиочастотного поля малы по сравнению с энергией теплового движения частиц при нормальных температурах и энергией химических связей в веществах, поэтому радиоспектроскопические методы являются методами неразрушающего воздействия на объекты.

В квантовой теории моменту импульса  $\mathbf{L}$  сопоставляют векторный оператор  $\hat{\mathbf{L}}$ , который вводят обычно через безразмерный

\* Заметную роль этот сдвиг играет в резонансной магнитометрии слабых полей (например, в геомагнитометрии), обуславливая систематическую погрешность измерения [89].

оператор  $\hat{\mathbf{J}}$  так, что  $\hat{\mathbf{L}} = \hbar \hat{\mathbf{J}}$ , где  $\hbar = 1,05 \cdot 10^{-34}$  Дж  $\cdot$  с — постоянная Планка. Собственными значениями оператора  $\hat{\mathbf{J}}^2$  являются  $J(J+1)$ , где  $J$  — квантовое число, всегда целое либо полуцелое. Между собой коммутируют только оператор  $\hat{\mathbf{J}}^2$  и оператор одного из коэффициентов разложения  $\hat{\mathbf{J}}$  (например,  $\hat{J}_z$ ); собственные значения этих операторов могут быть одновременно измерены. Оператор  $\hat{J}_z$  имеет собственные числа  $m_j = -J; -J+1; \dots; +J$ ; всего  $(2J+1)$  значений. Число  $J$  есть, следовательно, выраженное в единицах  $\hbar$  значение наибольшей проекции момента импульса частицы на направление квантования.

Взаимосвязь между операторами  $\hat{\mu}$  и  $\hat{\mathbf{L}}$  дается соотношением, идентичным (1.1), поэтому собственными значениями операторов  $\hat{\mu}^2$  и, например,  $\hat{\mu}_z$  будут

$$\begin{aligned} \mu^2 &= \gamma^2 \hbar^2 J(J+1); \quad \mu_z = \gamma \hbar m_j; \\ m_j &= -J; -J+1; \dots; +J. \end{aligned} \quad (1.7)$$

В магнитном поле  $\mathbf{B}_0$  магнитный диполь  $\mu$  обладает потенциальной энергией  $E = -\mu \mathbf{B}_0 = -\mu_z B_0$ . Сопоставляя этой энергии оператор  $\hat{E} = -\hat{\mu}_z B_0$ , для собственных значений последнего в соответствии с (1.7) имеем

$$E_m = -\gamma \hbar B_0 m_j. \quad (1.8)$$

Следовательно, для «магнитной» частицы, характеризуемой числом  $J$ , в магнитном поле возникает  $(2J+1)$  энергетических уровней (зеemanовских), как изображено на рис. 1.1 для  $J=3/2$  и  $\gamma > 0$ .

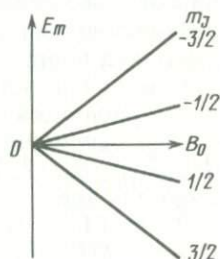


Рис. 1.1. Зеemanовские уровни энергии магнитной частицы с  $J=3/2$ ;  $\gamma > 0$ .

Между зеemanовскими уровнями возможны самопроизвольные (спонтанные) и вынужденные (индуцированные) переходы. Самопроизвольные переходы разрешены только в одном направлении — с верхних уровней на нижние; вероятностью этих переходов, пропорциональной  $\omega^3$ , в радиоспектроскопии пренебрегают. Вынужденные переходы происходят с правилом отбора  $\Delta m_j = \pm 1$ , они возбуждаются только внешним источником энергии, например, источником электромагнитного поля. Энергия квантов поля должна

совпадать с энергетическим зазором между соседними зеемановскими уровнями:

$$\hbar\omega_0 = -\gamma\hbar B_0 [m_J - (m_J + 1)] = \gamma\hbar B_0 \quad (1.9)$$

[частота поля  $\omega_0$ , индуцирующего переходы, совпадает, конечно, с ларморовой частотой (1.5) в классической модели].

Вероятности вынужденных переходов одинаковы в обоих направлениях:  $\omega_{m \rightarrow m+1} = \omega_{m+1 \rightarrow m} = \omega$ . При переходе на более высокий уровень частица поглощает из поля квант энергии  $\hbar\omega_0$ . Наоборот, при переходе с высокого уровня на низший частица излучает фотон. Поскольку в системе (частица + фотон) должен сохраняться и момент импульса, вынужденные переходы возможны лишь под действием поляризованного по кругу поля  $\mathbf{B}_1(t)$  в плоскости  $xy$ , так что результирующее при МР поле  $\mathbf{B}(t)$  в общем случае должно иметь вид

$$\mathbf{B}(t) = B_1 (\text{icos}\omega t + \text{jsin}\omega t) + kB_0, \quad (1.10)$$

где  $\mathbf{i}, \mathbf{j}, \mathbf{k}$  — орты по осям  $x, y, z$ .

Заметим, что частота  $\omega$  в (1.10) — алгебраическая величина, имеющая знак, противоположный знаку магнитомеханического отношения  $\gamma$ .

В экспериментальных ситуациях наиболее часто сталкиваются с ансамблями частиц (ядра, электроны), для которых  $J=1/2$ . Зеемановский дублет частицы с  $J=1/2$  изображен на рис. 1.2,а;

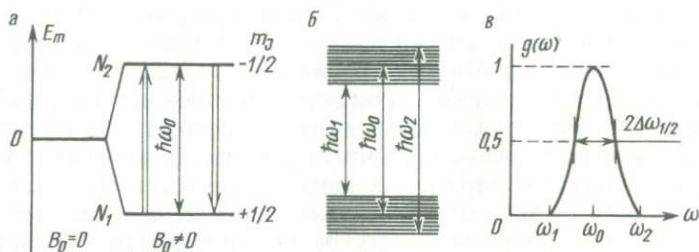


Рис. 1.2. Зеемановский дублет уединенной частицы с  $J=1/2$  (а), энергетические зеемановские зоны в реальных образцах (б) и функция формы детектируемого сигнала МР (в).

переходы с поглощением и излучением фотона показаны стрелками вверх и вниз. Вероятность индуцированных переходов для  $J=1/2$  определяется выражением

$$\omega = (\pi/2) (\gamma B_1)^2 \delta(\omega_0 - \omega); \quad (1.11)$$

эта вероятность пропорциональна плотности энергии электромагнитного поля.

В большом ансамбле частиц число их на нижнем уровне  $N_1$  и на

верхнем  $N_2$  неодинаково, обычно всегда (за исключением инверсии заселенностей)  $N_1 > N_2$ . Термодинамически равновесное отношение заселенностей определяется коэффициентом Больцмана

$$N_1^0/N_2^0 = \exp[\gamma \hbar B_0 / (kT)], \quad (1.12)$$

где  $k$  — постоянная Больцмана;  $T$  — абсолютная температура.

Вследствие  $N_1 > N_2$  число индуцированных переходов с поглощением фотонов больше, нежели с их излучением. Следовательно, при выполнении резонансного условия (1.9) из электромагнитного поля поглощается энергия — наблюдается эффект МР.

Динамика заселенностей двухуровневой системы за счет только индуцированных переходов описывается очевидным уравнением

$$dN_1/dt = -dN_2/dt = \omega(N_2 - N_1). \quad (1.13)$$

Обозначим  $n = N_1 - N_2$  — разность заселенностей уровней, тогда вместо (1.13) получаем компактное уравнение

$$dn/dt = -2\omega n, \quad (1.14)$$

решение которого

$$n(t) = n(0) \exp(-2\omega t). \quad (1.15)$$

В соответствии с (1.15) разность заселенностей  $n(t)$  с течением времени экспоненциально уменьшается до нуля\*, и по истечении большого промежутка времени, когда  $N_1 \approx N_2$ , резонансное поглощение энергии ансамблем частиц должно прекратиться [в терминах распределения Больцмана (1.12) выравниванию заселенностей  $N_1 = N_2$  отвечает бесконечно большая температура  $T$ ]. В реальных ансамблях процессы, однако, сложнее. С неизбежностью существуют релаксационные — безызлучательные — переходы, при которых поглощенная диполями из электромагнитного поля энергия трансформируется в энергию теплового движения частиц системы (передается «решетке», т. е. «немагнитным степеням свободы» образца). Релаксационные процессы ответственны за переход системы диполей, выведенных из теплового равновесия и предоставленных самим себе, к термодинамически равновесному состоянию (1.12).

Вероятности релаксационных переходов снизу вверх  $W_{\uparrow}$  и сверху вниз  $W_{\downarrow}$  различны. Это следует хотя бы из принципа детального равновесия, примененного к термодинамически равновесному двухуровневому ансамблю частиц:

$$dN_1^0/dt = -dN_2^0/dt = W_{\downarrow}N_2^0 - W_{\uparrow}N_1^0 = 0,$$

\* Строго говоря, выражением (1.15) описывается кинетика  $n(t)$  только на начальном этапе индуцирования переходов, когда за счет этих переходов не успевают заметным образом измениться волновые функции верхнего и нижнего состояний.

откуда

$$W_{\downarrow}/W_{\uparrow} = N_1^0/N_2^0 = \exp[\gamma\hbar B_0/(kT)]. \quad (1.16)$$

При нормальной температуре  $T \approx 300$  К в поле 1 Тл даже для электронов  $\gamma\hbar B_0/(kT) \approx 0,05 \ll 1$  (для ядер при тех же условиях это отношение в тысячи раз меньше), поэтому с хорошим приближением  $W_{\downarrow}/W_{\uparrow} \approx 1 + \gamma\hbar B_0/(kT)$ . Обозначим  $W = (W_{\downarrow} + W_{\uparrow})/2$ , тогда  $W_{\downarrow} = W[1 + \gamma\hbar B_0/(2kT)]$ ;  $W_{\uparrow} = W[1 - \gamma\hbar B_0/(2kT)]$ . Уравнение движения разности заселенностей только за счет релаксационных переходов имеет вид

$$dn/dt = -2(W_{\uparrow}N_1 - W_{\downarrow}N_2) = -2W(n - n_0) = (n_0 - n)/T_1, \quad (1.17)$$

где  $n_0 = N_1^0 - N_2^0 = [\gamma\hbar B_0/(2kT)](N_1 + N_2)$  — равновесная разность заселенностей;  $T_1 = 1/(2W) = 1/(W_{\downarrow} + W_{\uparrow})$ .

Из решения уравнения (1.17)

$$n(t) = n_0 + Ae^{-t/T_1} \quad (1.18)$$

(постоянная  $A$  определяется из начальных условий) видно, что предоставленная самой себе система релаксирует к термодинамически равновесному состоянию по экспоненциальному закону с характеристическим временем  $T_1 = 1/(2W)$  — временем продольной (спин-решеточной) релаксации. Если, например, при  $t=0$  разность  $n(0) = 0$ , т. е.  $A = -n_0$ , то

$$n(t) = n_0(1 - e^{-t/T_1}). \quad (1.19)$$

Заметим еще раз, что продольная релаксация связана с изменением энергии диполей в магнитном поле. Очевидно поэтому, что время  $T_1$  зависит не только от природы магнитных диполей, но и от микроскопических деталей решетки и физических механизмов взаимодействия магнитных диполей с «немагнитными степенями свободы» образца. Для ряда моделей время  $T_1$  удается достаточно надежно рассчитывать; существуют также разнообразные способы экспериментальной  $T_1$ -релаксометрии [46, 82, 88].

Релаксационные и индуцированные переходы предписывают системе диполей разные направления эволюции: за счет первых  $n(t) \rightarrow n_0$ , за счет вторых  $n(t) \rightarrow 0$ . Уравнение для  $dn/dt$  с учетом переходов обоих типов получается объединением выражений (1.14) и (1.17):

$$dn/dt = -2\omega n + (n_0 - n)/T_1. \quad (1.20)$$

В состоянии квазиравновесия, когда  $dn/dt \approx 0$ , из (1.20) получаем

$$n = n_0/(1 + 2\omega T_1) = n_0/z, \quad (1.21)$$

где отношение

$$z = n_0/n = 1 + s^2 = 1 + 2\omega T_1 \quad (1.22)$$

называют коэффициентом (фактором) насыщения. Видно, что индуцирование переходов почти не меняет термодинамического равновесия в системе диполей, если параметр насыщения  $s^2 = 2\omega T_1 \ll 1$ .

Поглощение энергии при МР не носит характера узкого  $\delta$ -образного резонанса. Вследствие взаимодействия близких магнитных диполей, неизбежной неоднородности внешнего поля, других факторов каждая частица (или их ассоциации) находится во внутреннем локальном поле  $B_i$ . Для реального образца зеemanовские уровни уединенной частицы (как на рис. 1.2,а) трансформируются в квазинепрерывные зоны (рис. 1.2,б) и ансамбль частиц поглощает энергию в интервале частот  $\delta\omega \approx \omega_2 - \omega_1$ . Резонансная линия имеет, следовательно, колоколообразную форму  $g(\omega)$ , как на рис. 1.2,в, с полушириной, оцениваемой интервалом частот  $\Delta\omega_{1/2} = \delta\omega/2$ . Сопоставляя интервалу частот  $\Delta\omega_{1/2}$  неопределенность энергии частицы  $\Delta E = \hbar\Delta\omega_{1/2}$ , можно по соотношению Гейзенберга — Бора

$$\Delta E T_2 \geq \hbar \quad (1.23)$$

оценить время жизни  $T_2$  частицы в возбужденном состоянии. Время  $T_2$  (время поперечной релаксации) определено в (1.23) как обратная полуширина на полувысоте линии резонансного поглощения;  $T_2 = 1/\Delta\omega_{1/2}$ .

В связи с «размытостью» уровней  $\delta$ -функцию в выражении (1.11) для вероятности индуцированных переходов в двухуровневой системе надо заменить на функцию формы  $g(\omega)$  резонансной линии, т. е. на спектральную плотность энергетических состояний диполей. По смыслу функция  $g(\omega)$  должна быть нормированной:

$$\int_{-\infty}^{\infty} g(\omega) d\omega = 1.$$

Корректный расчет функции формы для реальных объектов не всегда возможен, поэтому часто используют модельные функции. Многим экспериментальным ситуациям хорошо отвечают лоренцева

$$g_L(\Delta\omega) = T_2 / \{\pi [1 + (\Delta\omega T_2)^2]\} \quad (1.24)$$

и гауссова

$$g_G(\Delta\omega) = T_2 [(\ln 2) / \pi]^{1/2} \exp [-(\ln 2) (\Delta\omega T_2)^2] \quad (1.25)$$

функции формы. В выражениях (1.24), (1.25)  $\Delta\omega = \omega_0 - \omega$  (для симметричных линий, как здесь,  $\omega_0 = \gamma B_0$ ). Наибольшей плотности состояний  $g_L(0) \approx g_G(0) = T_2/\pi$  соответствуют также наибольшие вероятность индуцированных переходов и параметр насыщения:

$$w \approx (\gamma B_1)^2 T_2 / 2; \quad s^2 \approx (\gamma B_1)^2 T_1 T_2. \quad (1.26)$$

Мощность  $P$ , поглощаемая при МР ансамблем частиц, пропорциональна вероятности переходов, разности заселенностей и энергии кванта;  $P = \omega n \hbar \omega$ . Используя выражения (1.21) и (1.26), получаем

$$P = \frac{(\gamma B_1)^2 T_2}{2} \cdot \frac{n_0 \hbar \omega}{1 + (\gamma B_1)^2 T_1 T_2} = \frac{(\gamma B_1 \hbar \omega)^2 T_2 N}{4kT(1 + \gamma^2 B_1^2 T_1 T_2)}. \quad (1.27)$$

Хотя это выражение приближенное, оно все же правильно отображает основные факторы, от которых зависит поглощаемая мощность. Эта мощность пропорциональна квадрату частоты  $\omega$  (или индукции поля  $B$ ), числу частиц  $N$  в образце, обратно пропорциональна температуре  $T$ . При малом насыщении, когда  $s^2 \ll 1$ , мощность  $P \propto B_1^2$ , т. е. плотности энергии электромагнитного поля. Если насыщение велико, то в соответствии с (1.27) мощность  $P \approx (\hbar \omega)^2 N / (4kTT_1)$  не зависит от амплитуды поля  $B_1$ .

## 1.2. Уравнение Блоха

Простое уравнение, описывающее динамику намагниченности  $M$  образца, было введено феноменологически в теорию магнитного резонанса Блохом в 1946 г. [91]. Вид уравнения оправдывают следующие предположения. Продольная (т. е.  $z$ -составляющая) намагниченности пропорциональна разности заселенностей уровней, поэтому релаксация этой компоненты к равновесному значению  $M_0$  описывается уравнением, идентичным (1.17):

$$dM_z/dt = -(M_z - M_0)/T_1; \quad (1.28)$$

здесь  $M_0 = \chi_0 H_0 = \chi_{0B} B_0$ ;  $H_0 = B_0/\mu_0$ ;  $\mu_0 = 4\pi \cdot 10^{-7}$  Гн/м ( $\equiv$  Н/А<sup>2</sup>) — магнитная постоянная;  $\chi_0$  — статическая магнитная восприимчивость, для которой в высокотемпературном приближении ( $\gamma \hbar B_0 \ll kT$ ) применимо соотношение Кюри—Ланжевена ( $\chi_{0B} = A^2/H$ )

$$\chi_{0B} = \chi_0/\mu_0 = \gamma^2 \hbar^2 J(J+1) N_0 / (3kT). \quad (1.29)$$

В отсутствие переменного поля  $B_1$  поперечные компоненты намагниченности релаксируют к нулевым значениям. В классической модели МР это вполне очевидно хотя бы из того, что отдельные магнитные диполи образца прецессируют с различными частотами и по истечении определенного времени проекции моментов диполей на плоскость  $xy$  образуют равномерно заполненный веер, для которого  $M_{xy} = 0$ . Характеристическое время распада поперечной намагниченности следует отождествить с временем  $T_2$ . Блохом предположены экспоненциальные законы релаксации поперечных намагниченностей\*:

$$dM_x/dt = -M_x/T_2; \quad dM_y/dt = -M_y/T_2. \quad (1.30)$$

\* В твердых телах это предположение оправдывается не всегда. Например, в кристаллическом флюорите распад поперечной намагниченности ядер  $^{19}\text{F}$  лучше описывается выражением [1]

$$M_{xy}(t) \propto \exp(-a^2 T^2/2) \cdot \sin bt/(bt),$$

где  $a$  и  $b$  — параметры, зависящие от ориентации кристалла в магнитном поле.

К выражениям (1.28) и (1.30) следует присоединить также уравнение прецессии (1.2), тогда получим закон движения намагниченности в поле  $B_0$  после выключения возмущения  $B_1$ . Однако соотношение (1.2) справедливо и для переменных полей, если  $B_1 \ll B_0$ . В этом приближении при объединении выражений (1.2), (1.28) и (1.30) получаем уравнение Блоха

$$\frac{d\mathbf{M}}{dt} = \gamma[\mathbf{M} \times \mathbf{B}] - \frac{iM_x + jM_y}{T_2} - k \frac{M_z - M_0}{T_1} \quad (1.31)$$

Микроскопическое (квантовомеханическое) обоснование этого уравнения дано Вангснесом и Блохом [103]. Оказалось, что оно пригодно для систем с эквидистантными уровнями энергии, при высоких температурах, отсутствии квадрупольных взаимодействий и при условии, что времена корреляции теплового движения носителей диполей малы ( $\tau^{-1} \gg \omega_0$ ). Этим условиям хорошо удовлетворяют в большинстве случаев жидкости и газы. Впоследствии было оправдано применение уравнения Блоха для решения ряда задач твердого тела [Александров И. В., 1965; Бильданов М. М., Корчменкин М. А., Зарипов М. Р., 1969] и даже некоторых вопросов квадрупольного резонанса [Кессель А. Р., 1969].

Следствия, к которым приводит уравнение Блоха, удобно рассматривать с использованием системы координат  $x', y', z'$ , вращающейся с частотой  $\omega$  внешнего поля  $B_1$  в направлении прецессии диполей (ВСК)\*. Ось  $x'$  ВСК совмещают с направлением поля  $\mathbf{B}_1$ . Представляя поперечную в ВСК намагниченность  $\mathbf{M}_{x'y'} = \mathbf{u} + \mathbf{v}$ , где  $\mathbf{u} \equiv \mathbf{M}_x$ ;  $\mathbf{v} \equiv \mathbf{M}_y$  ( $u$  и  $v$  называют соответственно компонентами дисперсии и поглощения), уравнение (1.31) преобразуют в ВСК к виду

$$\begin{aligned} du/dt + u/T_2 + \Delta\omega v &= 0; \\ dv/dt + v/T_2 - \Delta\omega u &= -\gamma B_1 M_z; \\ dM_z/dt + M_z/T_1 - \gamma B_1 v &= M_0/T_1, \end{aligned} \quad (1.32)$$

где  $\Delta\omega = \gamma B_0 - \omega$  и  $M_z' = M_z$ . Вводя комплексную функцию  $F = v + ju$ , так что  $v = \text{Re}F$ ;  $u = \text{Im}F$ , вместо (1.32) получаем систему из двух уравнений:

$$dF/dt + (1/T_2 + j\Delta\omega)F = -\gamma B_1 M_z; \quad (1.33a)$$

$$dM_z/dt + M_z/T_1 - \gamma B_1 v = M_0/T_1. \quad (1.33b)$$

Если при совместном решении уравнений системы (1.32) [или (1.33)] удастся найти функции  $v(t)$ ,  $u(t)$ ,  $M_z(t)$ , то коэффициенты намагниченности в лабораторной системе координат (ЛСК) определяются как

$$M_z = u \cos \omega t - v \sin \omega t;$$

\* Таким приемом не только исключаются быстроосциллирующие множители в решениях, но и достигаются результаты, наиболее близко отвечающие экспериментальным ситуациям.

$$M_y = u \sin \omega t + v \cos \omega t; \quad (1.34)$$

$$M_z = M_z'.$$

В общем случае величины  $\Delta\omega$ ,  $B_1$  и  $M_0$  в уравнениях (1.32), (1.33) зависят от времени, так что это есть уравнения с переменными коэффициентами. Общие решения таких уравнений могут быть получены лишь в виде плохо сходящихся рядов [46, 88]. Для некоторых практических приложений решения этих уравнений удастся найти более простыми способами. Так, при снятии частотной характеристики резонансной линии применяется метод медленного (адиабатического) прохождения линии, при котором компоненты намагниченности можно считать квазиравновесными. В уравнениях (1.32), (1.33) следует тогда принять  $du/dt=0$ ;  $dv/dt=0$ ;  $dM_z/dt=0$ ;  $d\Delta\omega/dt=0$ . Система дифференциальных уравнений трансформируется в этом приближении в алгебраическую систему, решение которой находится просто:

$$u = \frac{\gamma B_1 M_0 T_2^2 \Delta\omega}{1 + s^2 + (\Delta\omega T_2)^2}; \quad v = -\frac{\gamma B_1 M_0 T_2}{1 + s^2 + (\Delta\omega T_2)^2}; \quad (1.35a)$$

$$M_z = M_0 \frac{1 + (\Delta\omega T_2)^2}{1 + s^2 + (\Delta\omega T_2)^2}; \quad (1.35b)$$

где  $s^2 = (\gamma B_1)^2 T_1 T_2$  — параметр насыщения, как в (1.26).

Вид дисперсионной и абсорбционной кривых при  $s^2 \ll 1$  в зависимости от безразмерной расстройки  $\Delta\omega T_2$  представлен сплошными линиями на рис. 1.3. Сигнал абсорбции блоховской системы диполей описывается в соответствии с (1.35a) лоренцевой функцией. Экстремальное значение сигнала

$$v_{\max} = \gamma B_1 M_0 T_2 / (1 + s^2). \quad (1.36)$$

Полуширина  $\Delta\omega_{1/2}$  сигнала поглощения, определяемая как расстройка, при которой  $v(\Delta\omega_{1/2}) = v_{\max}/2$ , составляет

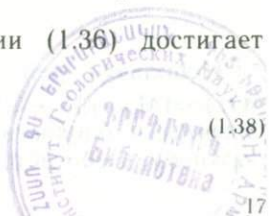
$$\Delta\omega_{1/2} = (1 + s^2)^{1/2} / T_2. \quad (1.37)$$

Только при малом насыщении, когда  $s^2 \ll 1$ , полуширина  $\Delta\omega_{1/2} \approx 1/T_2$  определяется естественными релаксационными процессами в системе диполей. Физическая причина уширения спектральной линии в присутствии поля  $B_1$  достаточно очевидна: под действием этого поля между уровнями энергии индуцируются переходы, следовательно, уменьшается время жизни диполя в определенном энергетическом состоянии.

Экстремальное значение сигнала абсорбции (1.36) достигает максимального значения

$$v_{\max \max} = (1/2) \sqrt{T_2/T_1} M_0 \quad (1.38)$$

при «оптимальной» амплитуде поля  $B_1$



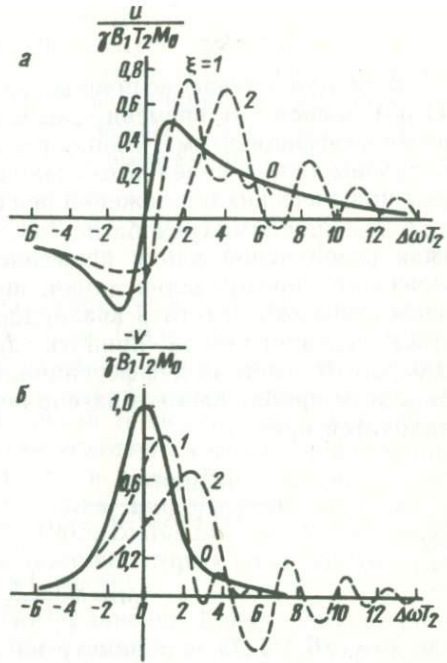


Рис. 1.3. Зависимость блоховского сигнала дисперсии (а) и абсорбции (б) от расстройки.

Цифры у кривых относятся к значениям параметра  $\xi = (d\Delta\omega/dt)T_2^2$  (см. раздел 1.7).

$$B_1^0 = 1/(\gamma\sqrt{T_1 T_2}), \quad (1.39)$$

при этом полуширина сигнала  $\Delta\omega_{1/2}^0 = \sqrt{2}/T_2$ .

Экстремумы у блоховского сигнала дисперсии (1.35) наблюдаются при расстройках  $\pm\Delta\omega$ , определяемых формулой (1.37):

$$u_{\max} = \pm\gamma B_1 M_0 T_2 / [2(1+s^2)^{1/2}]. \quad (1.40)$$

При увеличении поля  $B_1$  значения  $u_{\max}$  монотонно увеличиваются и достигают величины (1.38) при  $s^2 \rightarrow \infty$ , т. е. при  $B_1 \rightarrow \infty$ . Ясно, что в экспериментах достигнуть предельно большого сигнала дисперсии (1.38) невозможно, поскольку нельзя создать поле  $B_1 \rightarrow \infty$ .

Из-за того что между полем  $\mathbf{V}(t)$  и намагниченностью  $\mathbf{M}(t)$  существует угол, система магнитных диполей поглощает энергию. Мощность, поглощаемая при такого рода магнитном гистерезисе, оценивается классическим соотношением

$$P = \frac{\omega}{2\pi} \int_0^{2\pi/\omega} (\mathbf{V}(t) \cdot d\mathbf{M}/dt) dt. \quad (1.41)$$

Используя для поля  $\mathbf{V}(t)$  выражение (1.10) и представляя  $\mathbf{M}(t) = iM_x + jM_y + kM_z$ , где коэффициенты намагниченности  $M_{xuz}$  связаны с блоховскими сигналами (1.35) соотношениями (1.34), получаем в соответствии с (1.41)

$$P = -vB_{1\omega} = \gamma B_0^2 M_0 T_2 \omega / [1 + s^2 + (\Delta\omega T_2)^2]. \quad (1.42)$$

Если представить намагниченность  $M_0$  формулой Кюри — Ланжевена (1.29), то при точном резонансе ( $\Delta\omega=0$ ) и  $J=1/2$  получается из (1.42) результат, идентичный с квантовомеханическим соотношением (1.27).

### 1.3. Ядерный магнитный резонанс (ЯМР)

Ядра обладают только собственным (спиновым) моментом импульса, квадрат которого  $L^2 = \hbar I(I+1)$  определяется ядерным спиновым числом  $I$  (ниже — просто спином). Спины многих ядер надежно предсказываются в рамках оболочечной ядерной модели. У четно-четных ядер [числа протонов  $Z$  и нейтронов ( $A-Z$ ) четные] спин равен нулю. Нечетно-четные ядра имеют полуцелый спин. Наконец, у нечетно-нечетных ядер спин целочисленный либо нуль.

Естественной единицей магнитного момента ядер является ядерный магнетон

$$\mu_N = \hbar / (2m_p); \quad \mu_N = 5,05 \cdot 10^{-27} \text{ А} \cdot \text{м}^2,$$

где  $m_p = 1,673 \cdot 10^{-27}$  кг — масса протона.

Магнитные моменты ядер, в том числе и протона (также и нейтрона), не равны целому кратному ядерного магнетона. Между ядерным магнитным моментом и спиновым моментом импульса существуют соотношения вида (1.7):

$$\begin{aligned} \mu^2 &= \gamma_N^2 \hbar^2 I(I+1) = g_N^2 \mu_N^2 I(I+1); \\ \mu_z &= \gamma_N \hbar m = g_N \mu_N m; \quad m = -I; -I+1; \dots; +I; \end{aligned} \quad (1.43)$$

здесь  $\gamma_N = g_N \mu_N / \hbar$  — ядерное магнитомеханическое отношение;  $g_N$  — ядерный  $g$ -фактор. Поскольку под магнитным моментом частицы понимается наибольшее значение проекции момента на направление квантования (здесь  $\mu_{z \text{ max}} = g_N \mu_N I$ ), то  $g_N = \mu_{z \text{ max}} / (\mu_N I)$ . В табл. 1.1 приведены значения  $I$ ,  $\gamma_N$ ,  $g_N$ ,  $\mu_{z \text{ max}}$  и других характеристик наиболее пригодных для изучения методом ЯМР ядер.

В конденсированных веществах ядра расположены близко друг от друга. Магнитный диполь создает в месте расположения соседа локальное магнитное поле. Статическая (за время жизни диполя в данном энергетическом состоянии) компонента поля обусловлена  $z$ -составляющей магнитного момента:

$$B_L = [\mu_0 \mu_z / (4\pi r^3)] (3 \cos^2 \Theta - 1), \quad (1.44)$$

где  $r$  — расстояние между ядрами;  $\Theta$  — угол между радиусом-вектором  $\mathbf{r}$  и осью  $z$  (полем  $\mathbf{B}_0$ ).

Для ядер с  $I=1/2$  (например, протонов)  $\mu_z = \pm g_N \mu_N / 2 = \pm \gamma_N \hbar / 2$ , причем состояния по полю и против него (знаки  $\pm$ ) практически равновероятны [за исключением случаев сверхнизких температур и сильных полей, когда  $\gamma_N \hbar B_0 / (kT) \approx 1$ ]. На соседнее ядро действует,

Характеристики некоторых ядер\*

Изотоп $A_X$	Естественная распространен- ность, %	Спин $I$	Магнитный момент $\mu_{\text{Я}}$ в единицах $\mu_N$	Ядерный $g$ -фактор	Магнитомехани- ческое отноше- ние $\gamma_N$ , $10^4$ Гц/Тл	Квадрупольный момент $Q$ , $10^{-28}$ м <sup>2</sup>	Относительная интенсивность сигналов ЯМР при равных для всех изотопов полях
<sup>1</sup> H	99,985	1/2	2,7927	5,5854	4257	—	1
<sup>2</sup> H	0,015	1	0,8574	0,8574	653,5	+0,00274	$9,6 \cdot 10^{-3}$
<sup>7</sup> Li	92,7	3/2	3,2563	2,1709	1655	-0,012	0,29
<sup>9</sup> Be	100	3/2	-1,1774	-0,7849	598,7	+0,02	$1,4 \cdot 10^{-2}$
<sup>13</sup> C	1,1	1/2	0,7023	1,4046	1071	—	$1,6 \cdot 10^{-2}$
<sup>14</sup> N	99,62	1	0,4036	0,4036	307,7	+0,02	$1,0 \cdot 10^{-3}$
<sup>17</sup> O	0,04	5/2	-1,8937	-0,7575	577,2	-0,04	$2,9 \cdot 10^{-3}$
<sup>19</sup> F	100	1/2	2,6286	5,2572	4007	—	0,83
<sup>23</sup> Na	100	3/2	2,2175	1,4783	1127	+0,11	$9,3 \cdot 10^{-2}$
<sup>27</sup> Al	100	5/2	3,6413	1,4566	1110	+0,156	0,21
<sup>29</sup> Si	4,67	1/2	-0,5552	-1,1105	846	—	$7,8 \cdot 10^{-2}$
<sup>31</sup> P	100	1/2	1,1316	2,2632	1724	—	$6,6 \cdot 10^{-2}$
<sup>51</sup> V	100	7/2	5,1480	1,4708	1121	Не известен	0,38
<sup>55</sup> Mn	100	5/2	3,4677	1,3871	1056	+0,5	0,18
<sup>63</sup> Cu	68,9	3/2	2,2962	1,4841	1131	-0,16	$9,4 \cdot 10^{-2}$
<sup>65</sup> Cu	31,1	3/2	2,3855	1,5903	1213	-0,15	0,12

\* Данные о других ядрах имеются в работах [46, 88], таблицах фирмы „Bruker“ и в других источниках.

следовательно, магнитное поле, индукция которого в направлении оси  $z$  равна  $B=B_0\pm B_L$ . В спектре пары взаимодействующих ядер появятся две резонансные линии (дублет) с расщеплением частот  $\Delta\omega=2\gamma_N B_L$  (для неодинаковых ядер). Взаимодействие с другими ядрами, убывающее быстро по мере увеличения расстояния до них пропорционально  $r^{-3}$ , приводит к расщеплению каждой линии дублета на ряд компонент, т. е. к появлению тонкой структуры в спектре ЯМР. Если тонкая структура не разрешена, то наблюдается уширенная таким диполь-дипольным взаимодействием ядер линия ЯМР.

В жидкостях за счет различных форм теплового движения молекул (трансляция, вращение и др.) локальные поля в значительной мере усредняются. Спектр ЯМР простых невязких жидкостей (с одним сортом эквивалентных в химическом отношении ядер) состоит из одной узкой линии лоренцевой формы, хорошо описываемой уравнением Блоха. Например, линия протонного магнитного резонанса (ПМР) в воде имеет ширину  $2\Delta\nu_{1/2}=1/(\pi T_2)\approx 0,1$  Гц ( $T_2\approx 3$  с).

В твердых телах дипольное взаимодействие ядер ответственно во многих случаях за ширину и форму резонансной линии. Оценкой дипольной ширины линии ЯМР может служить значение  $B_L=\mu_0\mu_N/(4\pi r^3)$ . Для  $r=0,15$  нм получаем  $B_L\approx 0,15$  мТл. У льда, например, полуширина линии ПМР  $\Delta B_{1/2}\approx 0,9$  мТл.

Для описания формы резонансной линии в твердых телах даже в приближении «жесткой» решетки необходимо знание о вкладе в локальное поле на данном ядре всех других ядер образца и о вероятности того, что то или иное значение поля реализуется. В задаче такого рода должна быть известна кристаллическая структура вещества, т. е. все  $r_{ik}$ ,  $\Theta_{ik}$ ,  $g_{Nk}$ ,  $I_k$  (индекс  $i$  относится к данному ядру,  $k$  — ко всем остальным ядрам). Ясно, что такие расчеты связаны с огромными вычислительными трудностями. Известны успешные попытки моделирования формы линии для ряда кристаллических структур с использованием ЭВМ. Например, Паркер [1970] рассчитал дипольную форму линии ЯМР  $^{19}\text{F}$  в кристаллическом флюорите  $\text{CaF}_2$  с учетом 124 ближних ядер  $^{19}\text{F}$  и нашел, что форма является промежуточной между гауссовой и прямоугольной, ближе к гауссовой, в хорошем соответствии с экспериментальными результатами. Для анализа формы линии и извлечения из нее структурной информации об образце сейчас широко применяется метод моментов [1, 22, 46, 47] (см. раздел 3.2).

Часто встречаются объекты, у которых имеются пары (тройки, четверки и т. д.) близко расположенных ядер. Примером могут служить кристаллогидраты, у которых два протона в молекуле воды сильно взаимодействуют между собой. Если учесть осциллирующую на ларморовой частоте компоненту локального магнитного поля, обуславливающую спин-обменные переходы между одинаковыми ядрами, то в спектре такой двухпротонной системы возникают две резонансные линии (пейковский дублет) в полях

$$B_{1,2}^0 = B_0 \pm (3/2) [\mu_0 \gamma_N \hbar / (8\pi r^3)] (3 \cos^2 \Theta - 1). \quad (1.45)$$

Для пары неодинаковых ядер множитель  $3/2$  в выражении (1.45) отсутствует. Из (1.45) видно, что по величине дублетного расщепления при известном угле  $\Theta$ , т. е. при известной ориентации кристалла относительно направления поля  $B_0$ , можно определить расстояние  $r$  между ядрами. Фиксируя положение кристалла, при котором пейковское расщепление максимально ( $\Theta=0$ ), можно определить ориентацию межъядерного вектора в кристалле.

Первое исследование такого рода было проведено на монокристаллах гипса [Pake G. E., 1948]. Основные изотопы кальция, серы и кислорода имеют спин  $I=0$ . Элементарная ячейка гипса содержит два типа молекул воды с непараллельными протон-протонными векторами, поэтому в общем случае наблюдаются два дублета (рис. 1.4,а). Наибольшее расщепление линий дублета составляет 2,16 мТл. В соответствии с выражением (1.45) расстояние между протонами в молекуле кристаллизационной воды равно тогда

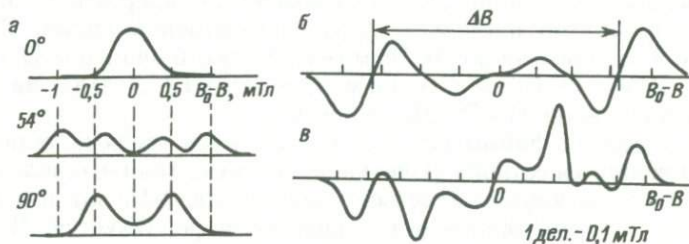


Рис. 1.4. Тонкая структура в спектрах ЯМР.

а — сигнал поглощения ПМР кристаллизационной воды в монокристаллическом гипсе (слева у спектров указан угол между направлением оси [100] и полем  $B_0$  в плоскости (100)); б и в — первые производные сигнала поглощения ПМР (б) и ЯМР (в)  $^{19}\text{F}$  в природном фторапатите с частичным замещением F на OH и  $B_0 \parallel b_3$ .

0,158 нм. Педерсен [1964] учел эффект частичного усреднения локального поля тепловым движением атомов. Уточненное межпротонное расстояние в кристаллизационной воде при комнатной температуре отличается от приближенного для «жесткой» решетки на  $\sim 6\%$ .

На рис. 1.4,б приведен спектр ПМР природных монокристаллических апатитов  $\text{Ca}_5(\text{F},\text{OH})(\text{PO}_4)_3$  [23, 42] (месторождения Хибины, Слюдянка, Вишневые горы, Альпы), внешне сильно различающихся цветом и степенью совершенства, но идентичных по спектрам ЯМР. В таких монокристаллах около 10—15% атомов фтора замещены на гидроксильные группы OH, в результате чего образуются водородные связи  $\text{O}-\text{H}\dots\text{F}$ . Атомы H, F и O лежат на гексагональной оси кристалла ( $b_3$ ). Расстояние H—F в  $\sim 2$  раза меньше расстояния от протона до других ближайших ядер  $^{19}\text{F}$ . В кристаллах имеются почти уединенные фторпротонные пары, обуславливающие в спектре ПМР дублет. Из максимального расщепления линий

дублета (при  $\mathbf{B}_0 \parallel b_3$ )  $\Delta B = B_1^0 - B_2^0 \approx 0,63$  мТл оценено  $r_{F-H} \approx 0,204$  нм ( $T = 293$  К). При уменьшении температуры дублетное расщепление линий ПМР увеличивается до  $\sim 0,65$  мТл при  $T = 143$  К, что связывается с подавлением роли либрационных колебаний ОН-групп при усреднении локального поля [23, 42].

Многими авторами изучался ЯМР  $^{19}\text{F}$  в природных апатитах [23, 42; Hayashi S., 1960; Van der Lugt W., Caspers W. J., 1964, 1971]. Характерный спектр  $^{19}\text{F}$  фторапатита с частичным замещением F на ОН при  $\mathbf{B}_0 \parallel b_3$  состоит из трех пар линий (рис. 1.4, в) с расщеплениями между сателлитами  $\Delta B_1 = 0,340$ ,  $\Delta B_2 = 0,775$  и  $\Delta B_3 = 0,565$  мТл [23, 42]. Внутренний дублет с  $\Delta B_1$  приписывается взаимодействию ядер  $^{19}\text{F}$  в их регулярной цепочке на оси  $b_3$  с  $r_{F-F} = 0,344$  нм. Два внешних дублета с  $\Delta B_2$  и  $\Delta B_3$  объясняются одновременным взаимодействием ядра  $^{19}\text{F}$  (2) с протоном при  $r_{F-H} = 0,204$  нм и с концевым ядром  $^{19}\text{F}$  (1) при расстоянии  $r_{F-F} = 0,370$  нм. Существуют, следовательно, два магнитонезквивалентных сорта ядер фтора в структуре апатита при частичном замещении F на ОН. Наиболее вероятное окружение фтора и характерные межъядерные расстояния, следующие из анализа спектров ЯМР, при-

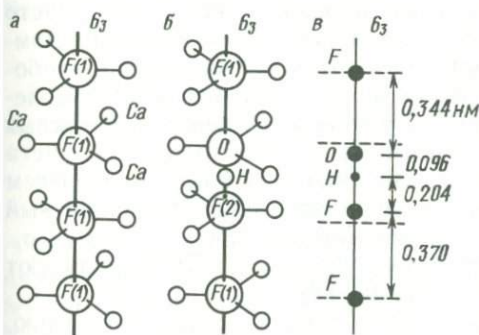


Рис. 1.5. Расположение ионов  $\text{F}^-$  и  $\text{OH}^-$  на оси  $b_3$  у фторапатита (а), у фторапатита с частичным замещением  $\text{F}^-$  на  $\text{OH}^-$  (б); наиболее вероятные межъядерные расстояния, определенные по спектрам ЯМР (в).

ведены на рис. 1.5 [23, 42] (межъядерные расстояния по сравнению с данными работ [23, 42] здесь округлены).

Приведенные примеры иллюстрируют возможности метода ЯМР при изучении структуры природных образований; этим методом хорошо дополняется рентгеноструктурный анализ, практически непригодный в определении координат легких атомов, в частности водорода.

Одна из существенных особенностей ЯМР состоит во взаимосвязи резонансной частоты ядра со структурой его электронного окружения. Очевидной причиной такой взаимосвязи является хотя бы электронный диамагнитный эффект: за счет индуцированных магнитным полем электронных токов на ядро действует добавочное поле, противоположное по направлению внешнему, так что

$$B_{\text{эф}} = B_0(1 - \sigma), \quad (1.46)$$

где  $\sigma = (B_0 - B_{\text{эф}}) / B_0$  — постоянная магнитного экранирования.

Значение  $\sigma$  определяется «устройством» электронных орбиталей, следовательно, и характером химических связей. Для ядер одного сорта, но в химически неэквивалентных положениях  $i$  и  $j$ , существует в соответствии с (1.46) относительная разность эффективных полей

$$\delta_{ij} = (B_{\text{эф } i} - B_{\text{эф } j}) / B_0 = \sigma_j - \sigma_i, \quad (1.47)$$

называемая химическим сдвигом (ХС)\*; величины  $\sigma$  и  $\delta$  измеряют в единицах  $10^{-6}$  — миллионных долях (м. д.).

В экспериментах определяют обычно ХС ядер  $i$  относительно ядер  $j$ , принадлежащих стандартному соединению, дающему узкую и интенсивную линию ЯМР. Общепринятым стандартом для ХС протонов избран тетраметилсилан (ТМС)  $(\text{CH}_3)_4\text{Si}$ , для которого считается  $\sigma_j = 10$  м. д. При работе с водными образцами или при высоких температурах используют другие стандарты. Многие сведения практического характера по методикам измерения ХС содержатся в книгах Байбла [17] и Гюнтера [33]. Для протонов в различных соединениях ХС меняется в интервале около 30 м. д.; для других ядер ( $^{13}\text{C}$ ,  $^{14}\text{N}$ ,  $^{19}\text{F}$ ,  $^{31}\text{P}$ ) диапазон изменения ХС составляет  $\sim 10^3$  м. д.

Теоретический расчет констант экранирования ненадежен, часто практически невозможен. Простое выражение для  $\sigma$  получено Лэмбом [1941] только для изолированного атома с заполненной оболочкой в  $^1\text{S}$ -состоянии. Общая формула для  $\sigma$  произвольной молекулы дана Рамзеем [1950], однако расчеты по ней для сложных молекул практически неосуществимы из-за необходимости учета всех возбужденных состояний молекулы. Важно, однако, что Рамзеем выделено два вклада в постоянную экранирования: диамагнитный (родственный лэмбовскому) и парамагнитный, так что  $\sigma = \sigma_d + \sigma_p$ . При интерпретации экспериментальных данных по ХС используют различные приближенные методы [1, 46, 88].

Химические связи характеризуются строгой направленностью, поэтому постоянная экранирования является в общем случае тензором  $\tilde{\sigma}$ . В системе молекулярных осей  $X, Y, Z$  главные значения тензора пусть  $\sigma_{11}, \sigma_{22}, \sigma_{33}$  ( $1, 2, 3 \equiv X, Y, Z$ ). В лабораторной системе координат  $x, y, z$ , в которой поле  $\mathbf{B}_0$  направлено вдоль оси  $z$ , наблюдаемым ХС является

$$\sigma = \sigma_{zz} = \lambda_1^2 \sigma_{11} + \lambda_2^2 \sigma_{22} + \lambda_3^2 \sigma_{33}, \quad (1.48)$$

где  $\lambda_p$  — направляющие косинусы поля  $\mathbf{B}_0$  относительно главных осей тензора  $\tilde{\sigma}$ .

При изотропном быстром хаотическом вращении молекул среднее значение любого  $\lambda_p^2$  равно  $1/3$ , поэтому

\* Химическим сдвигом называют также разницу частот двух резонансных линий, а иногда и сам эффект смещения частоты (поля) резонанса. Эта терминологическая неопределенность не вызывает обычно недоразумений.

$$\sigma = \sigma_{zz} = (1/3) (\sigma_{11} + \sigma_{22} + \sigma_{33}) = (1/3) \text{Sp}\sigma. \quad (1.49)$$

Скалярным значением сдвига (1.49) определяется смещение отдельных линий спектра ЯМР в маловязких жидкостях.

В неупорядоченных системах (поликристаллы, стекла и др.) углы в (1.48) распределены хаотически, изотропно. В соответствии с таким распределением углов разные группы ядер имеют разные  $\sigma_{zz}$ . Неоднородностью  $\sigma_{zz}$  обусловлена форма линии ЯМР, которая для  $\sigma_{11} \leq \sigma_{22} \leq \sigma_{33}$  описывается функцией [Bloembergen N., Rowland T. J., 1953]

$$g_{\sigma}(\sigma) \infty \begin{cases} [(\sigma_{33} - \sigma_{11}) / (\sigma - \sigma_{11})]^{1/2} K[\sin\alpha]; & \sigma_{22} < \sigma < \sigma_{33}; \\ \left[ \frac{(\sigma_{33}\sigma_{11})(\sigma_{33} - \sigma_{22})}{(\sigma_{33} - \sigma)(\sigma_{22} - \sigma_{11})} \right]^{1/2} K[(\sin\alpha)^{-1}]; & \sigma_{11} < \sigma < \sigma_{22}; \\ 0; & \sigma_{33} \leq \sigma \leq \sigma_{11}, \end{cases} \quad (1.50)$$

где  $\sin^2\alpha = (\sigma_{22} - \sigma_{11})(\sigma_{33} - \sigma) / [(\sigma_{33} - \sigma_{22})(\sigma - \sigma_{11})]$ ;  $K(k)$  — полный эллиптический интеграл 1-го рода:

$$K(k) = \int_0^{\pi/2} (1 - k^2 \sin^2\beta)^{-1/2} d\beta.$$

Если тензор экранирования аксиально-симметричен, так что  $\sigma_{11} = \sigma_{22} = \sigma_{\perp}$ ;  $\sigma_{33} = \sigma_{\parallel}$ , то функция формы  $g_{\sigma}(\sigma)$  упрощается:

$$g_{\sigma}(\sigma) \infty \begin{cases} (\sigma - \sigma_{\perp})^{-1/2}; & \sigma_{\perp} < \sigma < \sigma_{\parallel}; \\ 0; & \sigma_{\parallel} \leq \sigma \leq \sigma_{\perp}. \end{cases} \quad (1.51)$$

График функций (1.50) и (1.51) изображены штриховыми линиями на рис. 1.6; сплошными линиями показаны формы наблюдаемых сигналов поглощения. Таким образом, по форме спектра ЯМР (если она обусловлена анизотропией экранирования) можно судить о симметрии экранирования и определить главные значения тензора экранирования, т. е. в конечном итоге установить характер связи атома с ближайшим окружением.

В твердых телах эффекты магнитного экранирования часто маскируются дипольным уширением спектра и в «чистом виде» становятся ненаблюдаемыми. Существуют, однако, методы эффективного подавления дипольного уширения линий с сохранением всех проявлений в спектре ЯМР магнитного экранирования. На рис. 1.7 в качестве примера приведен спектр  $g(\sigma)$  ПМР относительно ТМС естественного поликристаллического льда при  $T = 77$  К, полученный с использованием многоимпульсной протонной дипольной развязки [Burgum D. P., Rhim W. K., 1979]. Спектр имеет все характерные особенности кривой на рис. 1.6, б; из него непосредственно следует для льда  $\sigma_{\parallel} = 11,2$  и  $\sigma_{\perp} = -17,5$  м. д. Диапазон изменения  $\sigma$  ( $\sim 30$  м. д.) свидетельствует о существовании у льда сильных

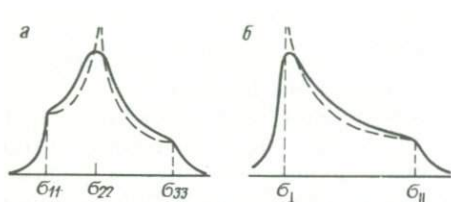


Рис. 1.6. Форма линии ЯМР в неупорядоченных системах, обусловленная трехосной (а) и аксиально-симметричной (б) анизотропией магнитного экранирования.

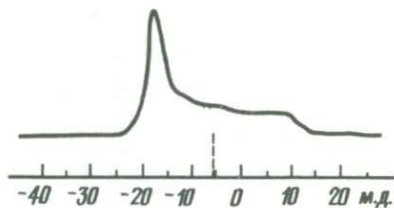


Рис. 1.7. Форма линии ПМР в поликристаллическом льду с естественным содержанием протонов при 77 К (получена с использованием протонной дипольной развязки). Штриховая линия указывает положение сигнала ПМР в жидкой воде.

водородных связей. Пайнс и др. [1976] получили сходные результаты для поликристаллического дейтерированного льда; они изучили также температурную зависимость функции  $g(\sigma)$  и связали ее температурное трансформирование с процессами движения атомов в решетке льда.

Добавочное поле на ядре от магнитного экранирования  $B_{\text{доб}} = -\sigma_{zz} B_0$  пропорционально индукции  $B_0$ , а дипольная ширина спектра согласно (1.44) от  $B_0$  не зависит (за исключением случаев низких температур или очень сильных полей, когда становится существенной корреляция в ориентации ядерных моментов). Смещение линии за счет эффекта ХС можно надежно обнаружить непосредственно, без подавления дипольного уширения спектра, если смещение не менее  $\sim 0,1$  ширины линии.

Появление нового поколения спектрометров ЯМР со «сверхпроводящими» магнитами (поля  $B_0$  до 10—15 Тл) делает методику «прямого» измерения параметров ХС в твердых телах все более распространенной. Таким путем получены, например, надежные данные по компонентам тензора ХС для ядер  $^{13}\text{C}$  в  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{CS}_2$ ,  $\text{Fe}(\text{CO})_5$ , во многих органических соединениях, для  $^{31}\text{P}$  в  $\text{Zn}_3\text{P}_2$ ,  $\text{Mg}_3\text{P}_2$ ,  $\text{P}_4\text{S}_3$ ,  $\text{P}_4\text{S}_{10}$ ,  $\text{P}_4$  и др. Иногда удовлетворительных результатов удается достигнуть и с использованием поля  $B_0 \approx (2 \div 3)$  Тл. Так, в работах [23, 42] в поле 2,4 Тл измерены компоненты тензора ХС для ядер  $^{19}\text{F}(1)$  и  $^{19}\text{F}(2)$  в монокристаллах природных апатитов. Тензор ХС оказался, конечно, аксиально-симметричным (см. рис. 1.5) с компонентами (относительно  $F_2$ ) [23]

$$\begin{aligned} F(1): \quad \delta_{\parallel} &= 476 \pm 5; \quad \delta_{\perp} = 561 \pm 5 \text{ м. д.}; \\ F(2): \quad &495 \pm 5; \quad 551 \pm 5 \text{ м. д.} \end{aligned}$$

Интерпретация этих результатов с использованием теории Рамзея позволила оценить величины вкладов  $\sigma$ - и  $\pi$ -связей в константы экранирования фтора. Уменьшение анизотропии экранирования для ядер  $^{19}\text{F}(2)$  (в апатитах с частичным замещением F на  $\text{OH}^-$ ) объяснено донорно-акцепторным характером водородной связи.

## 1.4. Ядерный квадрупольный резонанс (ЯКР)

Ядра с  $I \geq 1$  имеют нешарообразную форму. В основном состоянии для плотности ядерного электрического заряда характерно наличие центра инверсии, поэтому ядра не обладают электрическим дипольным моментом. Однако нешарообразность ядер обуславливает существование у них электрического квадрупольного момента (ЭКМ), как это иллюстрируется рис. 1.8. Электрическое поле вытянутого

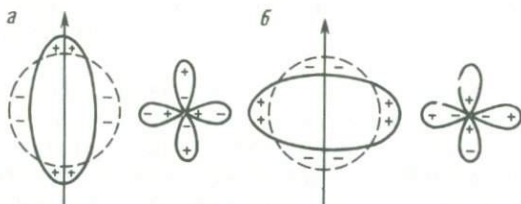


Рис. 1.8. Представление вытянутого (а) и сплюснутого (б) ядра системой из однородно заряженного шара и квадруполь.

или сплюснутого ядра можно представить суперпозицией поля однородно заряженного шара и поля положительных и отрицательных зарядов, расположенных на поверхности шара, приближенно представляемого как поле квадруполь. Для тела, имеющего форму эллипсоида вращения, однородно заряженного по объему зарядом  $q_s$ ,

$$\text{ЭКМ} = (2/5) q_s (a^2 - b^2),$$

где  $a$  и  $b$  — оси эллипсоида.

ЭКМ ядер представляют как  $eQ$ , где  $e = 1,6 \cdot 10^{-19}$  Кл — элементарный заряд, а величина  $Q$ , которую обычно и называют квадрупольным моментом ядра, — множитель, имеющий размерность площади. По порядку значения величина  $Q$  сопоставима с площадью поперечного сечения ядра; она измеряется обычно в единицах  $10^{-28}$  м<sup>2</sup> — барнах. ЭКМ ядер, вытянутых в направлении момента импульса, положителен, сплюснутых — отрицателен. Для некоторых ядер ЭКМ даны в табл. 1.1.

ЭКМ ядер взаимодействует с неоднородным электрическим полем, создаваемым электронами собственных оболочек атома и зарядами ближних ионов. Неоднородность поля характеризуется симметричным тензором градиента электрического поля (ГЭП) с компонентами  $q_{\alpha\beta} = (\partial^2 \varphi) / (\partial \alpha \partial \beta)$ , где  $\varphi$  — электрический потенциал;  $\alpha, \beta \equiv x, y, z$ . Можно указать такую систему координат  $X, Y, Z$ , в которой тензор ГЭП сводится к диагональному виду с тремя компонентами  $q_{XX}$ ,  $q_{YY}$  и  $q_{ZZ}$ . В действительности число независимых главных компонент тензора ГЭП равно двум, поскольку в месте локализации

ядра выполняется уравнение Лапласа ( $q_{xx} + q_{yy} + q_{zz} = 0$ ). Если главные оси тензора ГЭП выбраны так, что

$$|q_{zz}| > |q_{xx}| > |q_{yy}|,$$

то в качестве независимых величин для описания ГЭП целесообразно использовать  $q_{zz}$  и

$$\eta = |q_{xx} - q_{yy}| / q_{zz}$$

— параметр асимметрии ГЭП. Очевидно, что  $0 \leq \eta \leq 1$ . Если поле в месте расположения ядра имеет осевую симметрию, то  $\eta = 0$ ;  $q_{xx} = q_{yy} = -(1/2)q_{zz}$ .

Задача об энергетических уровнях ядра, взаимодействующего с ГЭП произвольной симметрии и с магнитным полем, направленным произвольно относительно осей ГЭП, точного аналитического решения не имеет. Во многих случаях результаты, пригодные для практического применения, удается получить с использованием метода последовательных приближений. Так, в случае аксиально-симметричного ГЭП ( $\eta = 0$ ) и магнитного поля  $\mathbf{B}_0$ , образующего угол  $\Theta$  с осью  $Z$ , энергетические уровни ядра ( $I > 1/2$ ) описываются в первом приближении метода возмущений выражением

$$E_m = -\gamma_N \hbar B_0 m + \frac{eQq_{zz}}{8I(2I-1)} (3\cos^2\Theta - 1) [3m^2 - I(I+1)]. \quad (1.52)$$

Если магнитное поле  $B_0$  направлено вдоль оси  $Z$  тензора ГЭП, т. е.  $\Theta = 0$ , то вместо (1.52) имеем

$$E_m = -\gamma_N \hbar B_0 m + \frac{eQq_{zz}}{4I(2I-1)} [3m^2 - I(I+1)] \quad (1.53)$$

(это частное выражение является точным).

На рис. 1.9 представлена система энергетических уровней, согласующаяся с выражением (1.53), для  $\gamma_N > 0$  и  $I = 5/2$  (например, ядер  $^{27}\text{Al}$ ,  $^{55}\text{Mn}$ ,  $^{185, 187}\text{Re}$  и др.), для четырех случаев: а) чистого зеема-

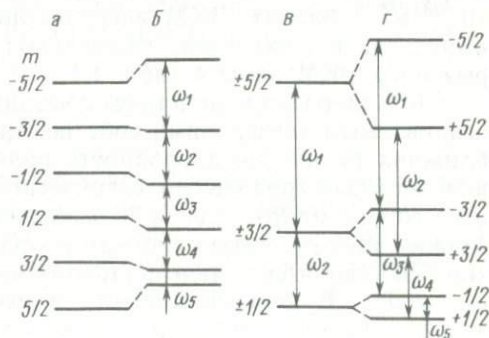


Рис. 1.9. Энергетические уровни ядра с  $I = 5/2$  при разных соотношениях между энергиями зеемановского и квадрупольного взаимодействий (а—г — см. в тексте).

новского взаимодействия; б) зеемановского и квадрупольного взаимодействия, меньшего зеемановского; в) чистого квадрупольного взаимодействия; г) квадрупольного и зеемановского взаимодействия, меньшего квадрупольного. Между энергетическими уровнями возможны индуцированные переходы с обычным правилом отбора  $\Delta m = \pm 1$ , показанные на рис. 1.9 стрелками. Частоты переходов в соответствии с (1.53) определяются выражением (для любых  $l$  и  $m$ )

$$\omega_{m+1, m} = |(E_{m+1} - E_m) / \hbar| = |\gamma_N B_0 - [3eQq_{ZZ}(2m+1)] / [4l(2l-1)\hbar]|. \quad (1.54)$$

Разность частот соседних переходов

$$\Delta\omega = |3eQq_{ZZ} / [2l(2l-1)\hbar]| \quad (1.55)$$

одинакова и определяется энергией квадрупольного взаимодействия  $\sim eQq_{ZZ}$ .

Таким образом, за счет квадрупольного взаимодействия в спектре ЯМР ядер с  $l=5/2$  появляются 5 равноотстоящих линий (в общем случае  $2l$ ), как показано на рис. 1.9, б, г. При  $\eta=0$ ;  $\Theta=0$  лишь зеемановская частота  $\gamma_N B_0$  перехода  $(1/2) \leftrightarrow (-1/2)$  квадрупольными эффектами не возмущается.

Если  $\Theta \neq 0$ , то в выражении для разности частот (1.55) появляется, как видно из соотношений (1.52), (1.53), множитель  $(3\cos^2\Theta - 1)/2$ . В границах применимости выражения (1.52) частота перехода  $(1/2) \leftrightarrow (-1/2)$  остается неизменной, но частоты других переходов зависят от угла  $\Theta$  между полем  $B_0$  и осью  $Z$  тензора ГЭП, хотя при этом и остаются эквидистантными.

Если энергия квадрупольного взаимодействия велика по сравнению с зеемановской, то линии спектра ЯМР становятся неэквидистантными и частота перехода  $(1/2) \leftrightarrow (-1/2)$  изменяется при изменении ориентации кристалла в магнитном поле. Описание этих эффектов возможно с учетом высших приближений метода возмущений [32, 72].

В случае «чистого» ЯКР, как на рис. 1.9, в, в спектре резонансного поглощения наблюдаются 2 линии с частотами  $\omega_1 = (3/10)eQq_{ZZ}/\hbar$  и  $\omega_2 = (3/20)eQq_{ZZ}/\hbar$  и соотношением интенсивностей 2:1. Частоты «чистого» ЯКР для разных ядер и в разных соединениях меняются от десятков килогерц до тысяч мегагерц.

В экспериментах определяются частоты резонансных переходов, следовательно, параметры ядерного квадрупольного взаимодействия  $eQq_{ZZ}$  и  $\eta$ . Поскольку для большинства ядер ЭКМ  $eQ$  известен (хотя и не всегда с большой точностью), можно из этих данных найти компоненты ГЭП на ядре, которые, как уже отмечалось, определяются распределением электрических зарядов в кристалле. Таким образом, изучение квадрупольных взаимодействий дает информацию об электронной и кристаллической структурах твердого тела.

Особенностью «чистого» ЯКР данного ядра в разных соединениях является своеобразие, неповторимость спектра, поскольку спектр определяется параметрами ГЭП на ядре или на кристаллогра-

фически неэквивалентных ядрах. Спектр «чистого» ЯКР (частоты переходов, ширины и интенсивности линий и др.) является, таким образом, «паспортом» соединения. По спектрам ЯКР возможна надежная идентификация соединений. Спектры многих классов соединений систематизированы и опубликованы. В Японии, например, создан «банк спектральных данных» по ЯКР [Chihara H., 1982] и начата регулярная публикация поступления в этот банк.

Существует принципиальная возможность детектирования спектров «чистого» ЯКР от внешнего образца, расположенного вне чувствительного элемента спектрометра. При разрешении ряда вопросов детектирования такого дистанционного ЯКР (в основном технических) стала бы возможной идентификация природных образований, например полезных ископаемых, с подвижных платформ. Описана уже успешная попытка обнаружения по спектру дистанционного ЯКР  $^{14}\text{N}$  ( $I=1$ ) азотсодержащих соединений на расстоянии до 0,8 м от спектрометра [Hirschfeld T., Klainer S. M., 1980] и предложено использовать этот метод для обнаружения взрывчатых веществ в закрытых объемах.

ЯКР представляет в настоящее время достаточно самостоятельную область радиоспектроскопии. Физические особенности явления, методы исследования и аппаратура, возможные его применения подробно описаны в работах [32, 72].

### 1.5. Электронный парамагнитный резонанс (ЭПР)

Электроны обладают собственным (спиновым) моментом импульса

$$L_s = \hbar \sqrt{s(s+1)}$$

и собственным магнитным моментом

$$\mu_s = -(|e|\hbar/m_e)\sqrt{s(s+1)} = -2\mu_B\sqrt{s(s+1)},$$

где  $s=1/2$  — спиновое квантовое число электрона (спин);  $\mu_B = |e|\hbar/2m_e = 9,27 \cdot 10^{-24} \text{ А} \cdot \text{м}^2$  — магнетон Бора.

Спиновое магнитомеханическое отношение

$$\gamma_s = \mu_s/L_s = \mu_{sz}/L_{sz} = -(|e|/m_e).$$

В атоме электрон может обладать также орбитальными механическим  $L_l$  и магнитным  $\mu_l$  моментами:

$$L_l = \hbar \sqrt{l(l+1)}; \mu_l = -\mu_B \sqrt{l(l+1)},$$

характеризуемыми орбитальным квантовым числом  $l$ .

Орбитальное магнитомеханическое отношение

$$\gamma_l = \mu_l/L_l = \mu_{lz}/L_{lz} = -[|e|/(2m_e)] = \gamma_s/2$$

в 2 раза меньше соответствующего спинового отношения.

В многоэлектронных атомах механические и магнитные моменты (спиновые и орбитальные) складываются, так что атом приобретает результирующий момент импульса и магнитный момент. В случае рессель-саундерской связи (спин-орбитальной,  $LS$ -связи), наиболее распространенной, орбитальные моменты импульсов  $L_i$  складываются в результирующий момент  $L_L$ ; спиновые моменты электронов  $L_s$  — в результирующий момент  $L_S$ , а затем уже  $L_L$  и  $L_S$  обуславливают результирующий момент импульса  $L_J$  атома\*.

Квантовое число  $L$  результирующего орбитального момента импульса  $L_L$  всегда целое или нуль\*\*, а результирующее спиновое число  $S$  — целое или полуцелое, в зависимости от того, четное или нечетное число электронов на незаполненной оболочке атома. Для данных чисел  $L$  и  $S$  квантовое число  $J$  атома принимает одно из значений

$$J = L + S; L + S - 1; \dots; |L - S|,$$

в соответствии с которыми полный момент импульса атома равен

$$L_J = \hbar \sqrt{J(J+1)}.$$

Правила сложения магнитных моментов электронов в атоме сложнее, чем механических, поскольку магнитомеханические спиновые и орбитальные отношения различаются в 2 раза. Квантово-механический анализ приводит к результату

$$\mu_J = -g \mu_B \sqrt{J(J+1)}; \quad \mu_{j_z} = -g \mu_B m_j. \quad (1.56)$$

где  $g$  — электронный  $g$ -фактор (фактор Ланде);

$$g = 1 + [J(J+1) + S(S+1) - L(L+1)] / [2J(J+1)]. \quad (1.57)$$

Если магнетизм атомов обусловлен только орбитальным движением электронов, т. е.  $S=0$ ;  $J \equiv L$ , имеем  $g=1$ . Для неспаренных  $s$ -электронов (как в атомах водорода или натрия)  $L=0$ ;  $J \equiv S$ ;  $g=2$ .

Выражение (1.57) пригодно, строго говоря, только для уединенных атомов. В молекулярных комплексах или в кристаллической решетке на парамагнитный ион действуют сильные внутренние электрические поля, которые возмущают орбитальное движение электронов и существенно изменяют энергию иона. Рассмотренный ранее механизм  $LS$ -связи в таких случаях становится неприемлемым, однако понятие  $g$ -фактора сохраняют. Как правило, он становится

\* Для полностью заполненных оболочек в атомах характерно равенство нулю суммарного орбитального и спинового моментов, поэтому вклад в результирующий момент атома обуславливают только электроны незаполненных оболочек.

\*\* Не вызывает, по-видимому, недоразумений, что здесь  $L$  обозначает момент импульса и результирующее орбитальное квантовое число, так же как  $S$  — суммарное спиновое число и символ терма (см. ниже).

тензором и отображает не только особенности иона, но и структуру (симметрию) внутрикристаллического поля. Теория  $g$ -фактора многих парамагнитных ионов в разных условиях подробно изложена в работах [2, 14, 24, 41, 74].

Объектом многочисленных исследований методом ЭПР являются ионы элементов переходных групп ( $3d$ -,  $4d$ -,  $5d$ -,  $4f$ - и  $5f$ -групп) в различных соединениях. Эти группы находятся в той части периодической системы элементов, в которой происходит застройка электронами внутренних оболочек. Среди таких групп есть элементы с нечетным числом электронов на заполняемой оболочке; для них парамагнетизм несомненен. Возможны, однако, конфигурации с четным числом электронов на оболочке, для которых в соответствии с правилами Хунда магнитный момент атома также отличен от нуля.

В группе редких земель застраивается, например,  $4f$ -оболочка; парамагнитными являются конфигурации от  $4f^1$  до  $4f^{13}$ . Атомы редких земель при химических связях отдают три электрона и превращаются в трехвалентные ионы с внешней электронной структурой  $5s^2 5p^6$ . Основным термом ( $^{2S+1}L_J$ ) иона, например  $Gd^{3+}$  с конфигурацией  $4f^7$ , найденным в соответствии с правилами Хунда, является  $^8S_{7/2}$  (т. е.  $L=0$ ;  $J=S=7/2$ ). Экспериментальное значение магнитного момента этого иона равно 8,0 (в единицах  $\mu_B$ ), а теоретическое  $g[J(J+1)]^{1/2}$  [см. выражение (1.56)] с  $g$ -фактором, определяемым формулой Ланде (1.57), составляет 7,94. Также и для других ионов этой группы, за исключением лишь  $Sm^{3+}(4f^5)$  и  $Eu^{3+}(4f^6)$ , обнаруживается хорошее согласие экспериментальных данных с результатами модели  $LS$ -связи. Этот факт достаточно очевиден, поскольку электроны  $4f$ -оболочки редкоземельных ионов хорошо экранированы от окружения электронами заполненных  $5s$ - и  $5p$ -оболочек и поэтому слабо взаимодействуют с кристаллическим полем.

Более сложно влияние кристаллического поля на спектры ЭПР ионов группы железа, в которых застраивается  $3d$ -оболочка (от  $3d^1$  до  $3d^9$ ), слабо экранированная от окружения. К ионам этой группы относятся  $Ti^{3+}$ ,  $V^{4+}$ ,  $Cr^{3+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Mn^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$  и др., следы которых обнаруживаются почти во всех природных образованиях. Обсудим подробнее спектр  $Mn^{2+}$  (конфигурация  $3d^5$ ). В соединениях с чисто ионной (но не ковалентной!) связью орбитальное движение  $3d^5$  электронов «заморожено» и спиновые моменты импульсов всех пяти электронов «ориентированы» в одном направлении, так что  $S=5/2$ , основной терм иона  $Mn^{2+}$  есть  $^6S_{5/2}$ ;  $g=2$ .

Изолированный парамагнитный центр (ПЦ) с  $S=5/2$  имел бы в магнитном поле 6 эквидистантных энергетических уровней. Следует, однако, учесть, что ПЦ с  $S \geq 1$  взаимодействует с неоднородным электрическим полем. Это взаимодействие описывается формально так же, как и взаимодействие ЭКМ ядер с ГЭП (см. раздел 1.4). Если симметрия кристаллического поля аксиальная (тетрагональная, тригональная или гексагональная) и поле  $B_0$  направлено вдоль оси симметрии кристаллического поля, то к оператору энергии зеема-

новского взаимодействия ПЦ следует добавить слагаемое вида\*  $D[S_z^2 - (1/3)S(S+1)]$ , где  $D$  — постоянная. Уровни энергии будут тогда определяться выражением, сходным с (1.53):

$$E_M = \gamma_S \hbar B_0 M + D[M^2 - (1/3)S(S+1)], \quad (1.58)$$

где  $M$  — магнитное квантовое число ПЦ. В (1.58) учтено также, что  $\gamma_S < 0$ .

Для иона  $Mn^{2+}$  при  $B_0 = 0$  возникают 3 двукратно вырожденных уровня, отвечающие числам  $M = \pm 5/2; \pm 3/2; \pm 1/2$ , как показано на рис. 1.10,а. При наложении поля  $B_0$  вырождение снимается

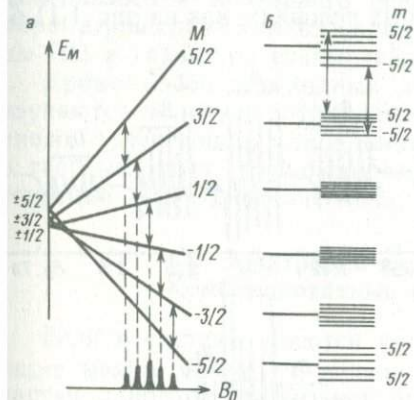


Рис. 1.10. Формирование тонкой (а) и сверхтонкой (б) структуры в спектре ЭПР иона с  $S = 5/2$  (например,  $Mn^{2+}$ ) в аксиально-симметричном кристаллическом поле.

и по мере увеличения поля расщепление между уровнями увеличивается. Если, как обычно при ЭПР-экспериментах, частота  $\omega_0$  неизменна, то при увеличении поля  $B_0$  обеспечиваются последовательно резонансные условия для 5 разрешенных переходов (рис. 1.10,а). Эти переходы (их в общем случае  $2S$ ) обуславливают тонкую структуру спектра ЭПР. Разность частот переходов тонкой структуры непосредственно отражает величину расщепления уровней при  $B_0 = 0$  под влиянием внутренних электростатических полей и служит мерой константы  $D$ .

Если поле  $B_0$  образует угол  $\Theta$  с осью кристаллического поля, то в первом приближении [по отношению  $D/(\gamma_S \hbar B_0)$ ] второе слагаемое в (1.58) следует умножить, как и в (1.52), на  $(3\cos^2\Theta - 1)/2$ . За счет этого множителя частоты переходов тонкой структуры, за исключением перехода  $(1/2) \leftrightarrow (-1/2)$ , будут меняться в зависимости от ориентации кристалла в магнитном поле. Для неупорядоченных образований с ионами  $Mn^{2+}$  (поликристаллических, стеклообразных и др.) в спектре ЭПР наблюдается поэтому только центральная компонента тонкой структуры (см. раздел 7.5).

В спектре ЭПР  $Mn^{2+}$ , как и во многих других случаях, проявляется также эффект сверхтонкого взаимодействия (СТВ) магнитных

\* В очевидных ситуациях (здесь и ниже) символы операторов опущены.

моментов ПЦ и ядра. В сильном магнитном поле  $B_0$   $z$ -составляющая магнитного момента ядра принимает  $(2I+1)$  возможных значений, следовательно, на ПЦ действуют  $(2I+1)$  локальных магнитных полей. Для ядра  $^{55}\text{Mn}$  спин  $I=5/2$ , поэтому каждый уровень иона  $\text{Mn}^{2+}$  на рис. 1.10,а расщепляется на 6 подуровней, как на рис. 1.10,б. Поскольку разрешенные ЭПР переходы происходят с правилом отбора  $\Delta M=\pm 1$ ;  $\Delta m=0$ , в каждой линии тонкой структуры иона  $\text{Mn}^{2+}$  обнаруживаются 6 компонент сверхтонкой структуры (СТС). Всего, следовательно, в спектре ЭПР  $\text{Mn}^{2+}$  могут наблюдаться  $2S(2I+1)=30$  линий. Такой хорошо разрешенный спектр обнаруживается для ионов  $\text{Mn}^{2+}$  в положении Са I в природных апатитах [28] (рис. 1.11,а). При некоторых условиях, как на рис. 1.11,б,

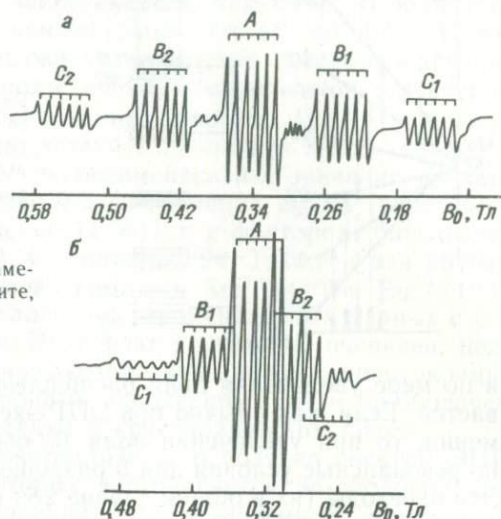


Рис. 1.11. Спектр ЭПР  $\text{Mn}^{2+}$ , замещающего Са I в природном апатите, при  $B_0 \parallel c$  (а) и  $B_0 \perp c$  (б).

отдельные линии СТС накладываются друг на друга, общее число детектируемых линий уменьшается.

В общем случае энергии уровней и частоты возможных ЭПР-переходов находятся из решения стационарного уравнения Шредингера с эффективным спиновым гамильтонианом, включающем в себя слагаемые, описывающие взаимодействие ПЦ с магнитным полем, с электростатическим полем окружения, сверхтонкое взаимодействие и ряд других более тонких эффектов. Общее решение такой задачи, конечно, отсутствует. Если, однако, учесть, что отмеченные взаимодействия носят тензорный характер, и принять, что главные оси этих тензоров совпадают, а сами тензоры аксиально-симметричны, то для многих ПЦ (особенно группы железа) удовлетворительные результаты достигаются при использовании упрощенного гамильтониана вида

$$\hat{H} = \mu_B [g_{\parallel} B_Z S_Z + g_{\perp} (B_X S_X + B_Y S_Y)] + D [S_Z^2 - (1/3) S(S+1)] + A_{\parallel} I_Z S_Z + A_{\perp} (I_X S_X + I_Y S_Y), \quad (1.59)$$

где

$$g_{\parallel} = g_{ZZ}; \quad g_{\perp} = g_{XX} = g_{YY}; \quad A_{\parallel} = A_{ZZ}; \quad A_{\perp} = A_{XX} = A_{YY}$$

— главные значения соответственно  $g$ -тензора и тензора СТВ.

Собственные значения даже упрощенного гамильтониана (1.59) находятся только методом последовательных приближений. Многие из полученных результатов систематизированы в работах [2, 14, 24, 41, 74]. Отметим здесь лишь, что из сопоставления экспериментального и модельного спектров ЭПР возможно определение параметров спин-гамильтониана, следовательно, определение природы ПЦ и характера взаимодействия его с окружением.

Кроме ионов переходных элементов методом ЭПР успешно изучаются молекулы в триплетном состоянии, молекулы с нечетным числом электронов, стабильные свободные радикалы, радикалы в твердых телах, возникающие при их облучении, парамагнитные точечные дефекты в кристаллах и др.

### 1.6. Электронно-ядерные взаимодействия. Комбинированные резонансы

Если в системе имеются частицы двух сортов, взаимодействующие между собой, то всякое воздействие, меняющее состояние частиц одного сорта, может проявляться в изменении состояния частиц другого сорта. Это изменение состояния, детектируемое методами магнитного резонанса, составляет физическую основу комбинированных (сложных) резонансов.

Уже отмечалось, что взаимодействие магнитных моментов ядер и электронов обуславливает особенности по отдельности как эффекта ЯМР (ХС, сдвиг Найта в металлах, ядерная релаксация и др.), так и ЭПР (например, СТС спектров). Существуют два основных механизма электронно-ядерного сверхтонкого взаимодействия (СТВ).

*Контактное (фермиевское) СТВ* возникает в тех случаях, когда отлична от нуля вероятность обнаружения электрона в месте локализации ядра. Для неспаренного электрона, взаимодействующего со «своим» ядром, оператор энергии такого СТВ дается формулой

$$\hat{H}_k = a(I_Z S_Z + I_X S_X + I_Y S_Y). \quad (1.60)$$

Здесь

$$a = -(2/3) \mu_0 \gamma \gamma_N \hbar^2 |\psi(0)|^2 \quad (1.61)$$

— постоянная контактного СТВ;  $|\psi(0)|^2$  — плотность вероятности обнаружения электрона на ядре.

При взаимодействии со «своим» ядром контактное СТВ возможно только для электронов  $s$ -оболочек. Отметим также, что это взаимодействие изотропное.

С использованием «лестничных» спиновых операторов  $I_{\pm}$ ,  $S_{\pm}$  гамильтониан (1.60) имеет вид

$$\hat{H}_k = aI_z S_z + (1/2) a(I_+ S_- + I_- S_+). \quad (1.62)$$

Дипольное взаимодействие между электроном и ядром, принадлежащими одному атому, возникает всегда, за исключением  $s$ -состояния электрона, при котором оно усредняется до нуля. Для электрона и ядра, принадлежащих разным атомам, дипольное взаимодействие отлично от нуля и для  $s$ -электронов. Наиболее распространенная форма представления гамильтониана этого взаимодействия имеет вид (в сферической системе координат)

$$\hat{H}_d = b(\hat{A} + \hat{B} + \hat{C} + \hat{D} + \hat{E} + \hat{F}), \quad (1.63)$$

где

$$\begin{aligned} b &= \mu_0 \gamma \gamma_N \hbar^2 / (4\pi r^3); \\ \hat{A} &= I_z S_z (1 - 3\cos^2\theta); \\ \hat{B} &= -(1/4)(I_+ S_- + I_- S_+) (1 - 3\cos^2\theta); \\ \hat{C} &= -(3/2)(I_z S_+ + I_+ S_z) \sin\theta \cos\theta \exp(-j\varphi); \\ \hat{D} &= -(3/2)(I_z S_- + I_- S_z) \sin\theta \cos\theta \exp(-j\varphi); \\ \hat{E} &= -(3/4)I_+ S_+ \sin^2\theta \exp(-j2\varphi); \\ \hat{F} &= -(3/4)I_- S_- \sin^2\theta \exp(-j2\varphi). \end{aligned}$$

В этих формулах  $\mathbf{r}$  — радиус-вектор, проведенный от электрона к ядру;  $\theta$  и  $\varphi$  — полярный и азимутальный углы этого вектора.

Присутствие в гамильтониане (1.63) слагаемых, пропорциональных  $I_z S_{\pm}$ ,  $I_{\pm} S_z$ ,  $I_{\pm} S_{\pm}$  и др., является следствием анизотропности дипольного взаимодействия. Можно видеть [24, 41], что тензор дипольного СТВ является аксиально-симметричным с главной осью  $Z$ , совпадающей с радиусом-вектором  $\mathbf{r}$ .

Если СТС спектра ЭПР обусловлена дипольным СТВ, эта структура в силу свойств гамильтониана (1.63) должна быть анизотропной. В связи с важной ролью ионов  $Mn^{2+}$  при изучении природных образований методом ЭПР отметим, что СТС  $Mn^{2+}$  является изотропной. Этот экспериментальный факт не согласуется с представлениями о том, что парамагнетизм иона  $Mn^{2+}$  обусловлен  $3d^5$ -электронами. Абрагам [1950] предположил, что аномальное СТВ у иона  $Mn^{2+}$  возникает вследствие конфигурационного взаимодействия, за счет которого к состоянию  $3s^2 3d^5$  примешивается состояние  $3s 3d^5 4s$ . Однако и в этой модели возникают серьезные трудности, связанные с интерпретацией сравнительно большой константы контактного СТВ  $a/h \approx 270$  МГц [Лоу В., 1962], обнаруживаемой у  $Mn^{2+}$ .

Из-за присутствия в гамильтонианах (1.62), (1.63) слагаемых, включающих операторы  $I_{\pm} S_{\mp}$ ,  $I_{\pm} S_{\pm}$ ,  $I_{\pm} S_z$  и др., волновые функции

соседних энергетических состояний перемешиваются уже в первом приближении метода возмущений. За счет перемешивания волновых функций возможны под действием поля  $B_1$  вынужденные не только чисто электронные ( $\Delta M = \pm 1$ ;  $\Delta m = 0$ ) и ядерные ( $\Delta M = 0$ ;  $\Delta m = \pm 1$ ) переходы, но и так называемые «запрещенные» переходы (ЗП), происходящие с правилами отбора  $\Delta M = -\Delta m = \pm 1$  (флип-флоп ЗП) и  $\Delta M = \Delta m = \pm 1$  (флип-флип ЗП). ЗП проявляются в спектрах ЭПР как дополнительные линии (например, на рис. 3.9 в спектре ЭПР атомарного водорода ЗП обнаруживаются как пары сателлитов в окрестности каждой линии [9, 12]).

Расположение линий ЗП и их интенсивность отображают детали электронно-ядерного взаимодействия и используются для извлечения данных о нем. Различные механизмы возникновения ЗП и основные соотношения, относящиеся к ним, обсуждаются в обзоре [6]. За счет электронно-ядерного взаимодействия разрешены и «запрещенные» релаксационные переходы, связанные с одновременной «переориентацией» моментов импульса электрона и ядра.

В системе взаимодействующих ядер и электронов возможны, очевидно, комбинированные магнитные резонансы (электронно-ядерные и ядерно-электронные). На рис. 1.12,а представлена система

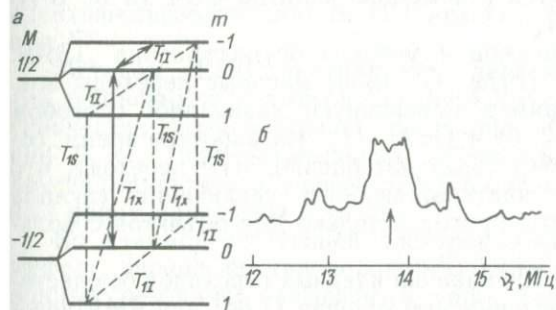


Рис. 1.12. Энергетические уровни взаимодействующих ПЦ с  $S=1/2$  и ядра с  $I=1$  (а); спектр стационарно-протонного ДЭЯР в апофиллите (б) (стрелкой показана резонансная частота «свободных» протонов).

энергетических уровней ПЦ с  $S=1/2$ , взаимодействующего с ядром с  $I=1$ . Штриховыми линиями показаны возможные в такой электронно-ядерной системе продольные релаксационные переходы: чисто электронные и ядерные с временами соответственно  $T_{1s}$  и  $T_{1j}$  и «запрещенные» флип-флоп с временем  $T_{1x}$ . Обычно всегда  $T_{1s} \ll T_{1x} \ll T_{1j}$ . Пусть интенсивным СВЧ-полем  $B_{1s}$  насыщен, например, электронный переход  $(M, m) = (1/2; 0) \leftrightarrow (-1/2; 0)$  (сплошная стрелка на рис. 1.12,а). При большом  $T_{1s}$  ЭПР поглощение на этом переходе мало. Включение ВЧ-поля  $B_{1j}$ , индуцирующего ядерные переходы  $(1/2; 0) \leftrightarrow (1/2; -1)$ , может уменьшить насыщение перехода  $(1/2; 0) \leftrightarrow (-1/2; 0)$  и, следовательно, увеличить сигнал ЭПР. Таким образом, ЯМР-переходы возможно детектировать косвенно — по их влиянию на сигналы ЭПР; в этом сущность двойного электронно-ядерного резонанса (ДЭЯР).

Частоты ядерных переходов, приводящие к сигналам ДЭЯР, в пер-

вом приближении метода возмущений и для аксиально-симметричного тензора ГЭП определяются выражением

$$\omega_M = |\gamma_N B_0 - (M/\hbar) [a - b(3\cos^2\theta - 1)] - \frac{3e\theta q_{zz}(2m+1)}{8I(2I-1)\hbar} (3\cos^2\theta - 1)|; \quad (1.64)$$

здесь  $a$  и  $b$  — константы в гамильтонианах (1.60) и (1.63).

Принято также, что оси тензоров дипольного СТВ и ГЭП совпадают. Для ядер с  $I=1/2$  последнее слагаемое в (1.64), конечно, исчезает. Видно также, что для каждого ядра в спектре ДЭЯР возникают две линии, отвечающие значениям  $M=\pm 1/2$ .

Частоты  $\omega_M$  в ДЭЯР могут быть определены с малой погрешностью (доли ширины линий ЯМР), поэтому с использованием выражения (1.64) возможно точно измерять параметры СТВ и ГЭП. Главное достоинство метода состоит в том, что измерения возможны и в случае малых энергий СТВ, когда спектры ЭПР имеют плохоразрешенную СТС (или ССТС). Метод ДЭЯР обеспечивает также высокую чувствительность детектирования ЯМР-переходов, ибо наблюдение эффекта осуществляется с помощью квантов СВЧ (а не ВЧ)-поля.

Известно много механизмов и методов осуществления ДЭЯР. В нестационарном ДЭЯР [Feher G., 1956] ядерные переходы возбуждают импульсно, например, инвертируют каким-либо способом населенности уровней  $(1/2; 0)$  и  $(1/2; -1)$ . На короткое время, сопоставимое с  $T_{1S}$ , снимается тогда насыщение ЭПР перехода, что обнаруживается в виде кратковременного увеличения сигнала ЭПР. Ясно, что такой метод пригоден только для объектов с большими временами  $T_{1S}$ .

В стационарном ДЭЯР ВЧ-накачка ядерных переходов осуществляется непрерывно. Если резонансные условия (1.64) для ЯМР-переходов выполнены, то интенсивное ВЧ-поле как бы «закорачивает» соответствующие уровни [например,  $(1/2; 0)$  и  $(1/2; -1)$  на рис. 1.12,а], и для ПЦ открывается дополнительный «канал» продольной релаксации [например,  $(1/2; 0) \rightarrow (1/2; -1) \rightarrow (-1/2; 0)$ ]. Эффективное время электронной релаксации

$$1/T_{1S \text{ эф}} = 1/T_{1S} + 1/T_{1x} > 1/T_{1S} \quad (1.65)$$

уменьшается, следовательно, уменьшается и степень насыщения ЭПР-переходов.

В границах применимости уравнения Блоха несложно установить условия оптимизации такого ДЭЯР-эксперимента. Изменение резонансного сигнала абсорбции ЭПР в соответствии с (1.35)

$$\delta_v = \gamma B_{1S} M_0 T_{2S} \frac{\gamma^2 B_{1S}^2 T_{2S} T_{1S}}{(1 + \gamma^2 B_{1S}^2 T_{2S} T_{1S})^2} \cdot \frac{\delta T_{1S}}{T_{1S}} \quad (1.66)$$

достигает экстремума при  $\gamma^2 B_{1S}^2 T_{2S} T_{1S} = 3$ . Поскольку, как следует из (1.65),  $\delta T_{1S}/T_{1S} \approx -T_{1S}/T_{1x}$  при  $T_{1x} \gg T_{1S}$ , то в соответствии с (1.66)

$$(\delta v/v)_{\text{онт}} = (3/4) (\delta T_{1S}/T_{1S}) \approx - (3/4) (T_{1S}/T_{1x}).$$

Относительное изменение сигнала ЭПР при стационарном ДЭЯР составляет доли или единицы процентов, что вполне достаточно для уверенной регистрации эффекта.

В электронно-ядерных системах могут реализовываться и другие механизмы ДЭЯР (например, ДЭЯР на запрещенных переходах, отрицательный, на удаленных ядрах, матричный и др.); рассмотрение возможных механизмов ДЭЯР содержится в работах [31, 85].

Метод ДЭЯР широко используется при решении разнообразных задач минералогии и геохимии, в частности при установлении моделей ПЦ в минералах, уяснении структуры минералов. Некоторые из полученных в этом направлении результатов представлены в обзоре Л. В. Бершова, А. Б. Брика и И. Д. Рябова [20]. В качестве примера на рис. 1.12,б приведен спектр стационарного ДЭЯР от протонов, окружающих ПЦ  $O^-$  в апофиллите, при  $T = 4,2$  К и  $B_0 \parallel [001]$ . В спектре отчетливо проявляется взаимодействие ПЦ с протонами нескольких координационных сфер. Результаты ДЭЯР позволили идентифицировать данный ПЦ как  $O^-$ , располагающийся в позиции  $F^-$ .

Методом ДЭЯР установлено впервые присутствие в битумах (из девонских известняков Среднего Урала) природных кремнийорганических полисилановых радикалов [Бершов Л. В., Марфунин А. С., 1980], стабильных до температуры 800 К. Некоторые другие результаты изучения ДЭЯР в органическом веществе осадочных пород приведены в гл. 6.

Во взаимодействующей электронно-ядерной системе возможен эффект, внешне противоположный ДЭЯР, — двойной ядерно-электронный резонанс, называемый чаще динамической поляризацией ядер (ДПЯ) [16, 34]. При сильном насыщении ЭПР изменяется ядерная поляризация, что обуславливает увеличение (положительное или отрицательное) интенсивности сигналов ЯМР. Предельный коэффициент увеличения оценивается отношением  $|\gamma/\gamma_N|$ ; для протонов и свободных электронов  $|\gamma/\gamma_N| \approx 660$ . В реальных ситуациях достигаемый коэффициент усиления сигналов ЯМР определяется многими факторами: механизмами электронно-ядерного взаимодействия, характером теплового движения частиц, видом насыщаемого перехода ЭПР и т. д.

Известно около 25 схем ДПЯ [Barker W. A., 1962]; во всех схемах принципиальную роль играют запрещенные переходы. Так, при эффекте Оверхаузера (и эффекте Андерхаузера) насыщают разре-

\* В системах с сильным (по сравнению с зеемановским) СТВ (как, например, для нитроксильных радикалов в слабом магнитном поле) под  $\gamma$  следует понимать эффективное магнитомеханическое отношение  $\omega_0/B_0$ , которое может заметно отличаться от значения  $\gamma$  «свободного» ПЦ.

шенные электронные переходы, а за установление сильной ядерной поляризации ответственны запрещенные релаксационные переходы. Напротив, в эффектах Джеффриса и Абрагама—Проктора (солид-эффектах) насыщают ЗП, а установление ядерной поляризации достигается с участием односпиновых переходов. Разнообразные аспекты ДПЯ подробно описаны в работах [1, 16, 34]. При изучении природных образований этот эффект использовался нечасто. Некоторые результаты по ДПЯ при исследовании нефтей представлены в разделе 6.2.

Если в образце содержатся взаимодействующие ядра двух сортов (различающиеся значениями  $\gamma_N$ , как, например, в молекуле HF), то возможны разнообразные двойные ядерные резонансы: ядерный эффект Оверхаузера, спиновый тиклинг, спиновая развязка и др. Обсудим подробнее последний эффект в связи с экспериментами [48] по фторпротонной развязке в кристаллическом фторапатите  $\text{Ca}_5(\text{F}, \text{OH})(\text{PO}_4)_3$ . В таких кристаллах существуют, как уже отмечалось в разделе 1.3, почти уединенные фторпротонные пары. «Нормальный» спектр ПМР представляет поэтому дублет, как показано на рис. 1.4,б и 1.13. Небольшой сигнал в центре спектра обусловлен,

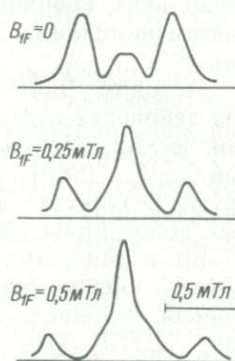


Рис. 1.13. Фторпротонная спиновая развязка в монокристаллическом апатите.

по-видимому, протонами ( $\sim 20\%$  от их общего числа), не лежащими на водородных связях  $\text{O}-\text{H}\dots\text{F}$  (см. рис. 1.5).

При воздействии на ядра  $^{19}\text{F}$  интенсивным резонансным полем  $2B_{1F}\cos\omega_{0F}t$ ;  $\omega_{0F} = \gamma_F B_0$  спектр ПМР видоизменяется: линии дублета расходятся и их интенсивность уменьшается, а в центре появляется новая линия. При  $\gamma_F \hbar B_{1F} \gg A$  ( $A = \mu_0 \gamma_H \gamma_F \hbar^2 [(1 - 3\cos^2\theta) / (4\pi r^3)]$ ) линии дублета почти исчезают и спектр ядер  $^1\text{H}$  превращается в синглет с резонансной частотой  $\gamma_H B_0$ . Достигается, таким образом, подавление действия ядер  $^{19}\text{F}$  на спектр ядер  $^1\text{H}$ . Эволюция спектра ПМР при увеличении поля  $B_{1F}$  представлена на рис. 1.13 [48].

Спиновой развязке в условиях сильного поля  $B_{1F}$  можно дать следующую полуклассическую трактовку. В системе координат, вращающейся с частотой  $\omega_{0F}$ , эффективным полем для ядер  $^{19}\text{F}$  яв-

ляется поле  $B_{1F}$ . Магнитные моменты ядер фтора прецессируют в этой ВСК вокруг поля  $B_{1F}$  с частотой  $(-\gamma_F B_{1F})$ . Осциллирующая  $z'$ -составляющая намагниченности ядер  $^{19}\text{F}$  модулирует на частоте  $\gamma_F B_{1F}$  поле  $B_0$ , вследствие чего ларморова прецессия ядер  $^1\text{H}$  становится частотно-модулированной. Из теории модуляционных эффектов известно, что в спектре ядер  $^1\text{H}$  появятся в этом случае побочные резонансы, отстоящие от центрального на интервалы  $\pm n\gamma_F B_{1F}$ ;  $n=1, 2, 3, \dots$ . Интенсивности побочных линий уменьшаются быстро с увеличением частоты  $\gamma_F B_{1F}$ .

Рассматриваемая простая модель позволяет сформулировать условия осуществимости спиновой развязки в твердых телах. Необходимо, во-первых, чтобы все ядра  $^{19}\text{F}$  (в данном примере) прецессировали когерентно вокруг поля  $B_{1F}$ , т. е.

$$B_{1F} \gg (\Delta B_{1/2})_F, \quad (1.67)$$

где  $(\Delta B_{1/2})_F$  — полуширина линии ЯМР  $^{19}\text{F}$ .

Во-вторых, необходимо, чтобы модуляционные сателлиты располагались вне контура линии ПМР, следовательно,

$$B_{1F} \gg (\Delta B_{1/2})_H. \quad (1.68)$$

При выполнении условий (1.67) и (1.68) (на практике надо удовлетворить лишь одному из них, более жесткому) вклад ядер  $^{19}\text{F}$  в ширину линии ПМР исключается и линия  $^1\text{H}$  сужается. Представляется возможным, следовательно, более точно измерять ее центральную частоту, выявлять тонкую структуру ее формы, повышать чувствительность детектирования ПМР. Методика сужения линий в условиях спиновой развязки используется часто при изучении протонсодержащих жидкостей, в особенности дейтерированных: линии протонов в них сильно уширены за счет  $^1\text{H}$ — $^2\text{H}$ -взаимодействия и быстрой квадрупольной релаксации дейтерия. При возбуждении дейтерия интенсивным ВЧ-полем протонные сигналы сужаются.

Вследствие трудностей генерирования интенсивного стационарного поля  $B_{1F}$  и сложностей обеспечения надежной развязки между этим полем и детектирующим устройством разработаны и чаще используются в последние годы импульсные методы спиновой развязки [Jesson J. P., Meakin P., Kneissel G., 1973; Pines A., Ellett J. D., 1973].

При наличии в образце взаимодействующих ПЦ двух сортов (различающихся значениями  $g$ -факторов) возможны разнообразные двойные электрон-электронные резонансы.

В некоторых объектах возможно использование оптического детектирования магнитного резонанса (ЯМР и ЭПР). Такие оптико-магнитные резонансы отличаются не только физическое изящество, но и чрезвычайно высокая чувствительность, ибо детектирование

магниторезонансных переходов осуществляется на частотах оптического диапазона.

«Номенклатура» комбинированных резонансов (мультирезонансов) постоянно пополняется. Несомненно, что в будущем такие резонансы все шире будут использоваться при изучении природных образований.

### 1.7. Экспериментальные методы в магнитном резонансе

Из многообразия методов детектирования магнитного резонанса выделяются две большие группы — стационарных и импульсных методов.

В стационарных методах изучаемый объект подвергается непрерывно воздействию переменного поля, индуцирующего магниторезонансные переходы. В первых экспериментах по МР контур резонансной линии снимался статически, по точкам. В современной радиоспектроскопии используется только динамический метод — многократное сканирование частоты ВЧ-поля или магнитного поля  $B$  (что технически проще осуществимо) вблизи резонансных значений. На рис. 1.14 показано формирование сигналов МР для моду-

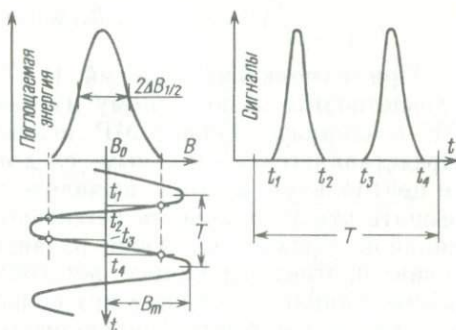


Рис. 1.14. Модуляционный метод в стационарной спектроскопии МР.

лирующего магнитного поля вида  $b(t) = B_m \cos \Omega t$ . Если  $B_m \gg \Delta B_{1/2}$ , то неискаженный модуляцией контур резонансного поглощения наблюдается лишь при условии  $\xi = [db(t)/dt] \gamma T_2^2 \ll 1$ . При  $\xi \gg 1$  форму ожидаемых сигналов следует находить из решения уравнений движения намагниченностей. Для блоховских систем, удовлетворяющих уравнению (1.31), вид сигналов дисперсии и абсорбции изображен штриховыми линиями на рис. 1.3 для  $\xi = 1$  и 2. При  $\xi \gg 1$  на крыльях кривых возникают характерные осцилляции (называемые вигглями), являющиеся «указателем» нестационарности прохождения спектра.

В современной стационарной радиоспектроскопии используется в основном модуляционный метод регистрации сигналов МР. Модуляцией статического магнитного поля  $B$  (реже частоты  $\omega$  ВЧ-поля) расширяют спектр сигнала МР, далее избирательно усиливают и синхронно детектируют первую (иногда вторую или высшие)

гармонику сигнала при медленном (адиабатическом) прохождении всего спектра. Таким путем эффективно сужают полосу пропускания радиоспектрометра, избавляются от дрейфа его «нуля», уменьшают вклад в отношение сигнал/шум низкочастотных шумов, пропорциональных  $1/f$ .

Пусть магнитное поле модулировано по закону  $B(t) - B_0 = b + B_m \cos \Omega t$ ;  $b$  — адиабатическая расстройка ( $\xi \ll 1$ ). При анализе формы детектируемых линий МР выделяют тогда три предельных случая.

1. При  $B_m \ll \Delta B_{1/2}^*$  [здесь  $\Delta B_{1/2}^* = \Delta B_{1/2} (1 + s^2)^{1/2}$  — полуширина линии с учетом насыщения] и  $\Omega \ll T_2^{-1}$ ,  $T_1^{-1}$  функцию формы радиоспектроскопического сигнала можно разложить в окрестности расстройки  $b$  в ряд Тейлора:

$$g(B - B_0) = g(b) + g'(b) B_m \cos \Omega t + (1/2!) g''(b) B_m^2 \cos^2 \Omega t + \dots \quad (1.69)$$

При синхронном детектировании первой гармоники и  $B_m \ll \Delta B_{1/2}^*$  регистрируется, как видно из (1.69), первая производная сигнала МР, пропорциональная  $g'(b) B_m$ .

2. Пусть амплитуда модуляции  $B_m$  произвольна, но условие  $\Omega \ll T_2^{-1}$ ,  $T_1^{-1}$  выполнено. В этом случае динамическими эффектами в системе магнитных диполей можно еще пренебречь; в спектре сигнала МР возникают только косинусные гармоники, амплитуды которых определяются Фурье-разложением функции формы сигнала:

$$A_k(b) = \frac{1}{\pi} \int_{-\pi}^{\pi} g(b + B_m \cos \theta) \cos k \theta d\theta; \quad k = 1, 2, 3, \dots$$

Расчеты коэффициентов  $A_k(b)$ , выполненные разными методами и для разных функций  $g(b)$ , представлены во многих работах. Обзор основных таких работ дан в статье [10]. Там же для Фурье-коэффициентов лоренцевой функции

$$A_k(\varepsilon) \propto a_k(\varepsilon) = \frac{1}{\pi} \int_{-\pi}^{\pi} \frac{\cos k \theta d\theta}{1 + (\varepsilon + b_m \cos \theta)^2},$$

где  $\varepsilon = b / \Delta B_{1/2}^*$ ;  $b_m = B_m / \Delta B_{1/2}^*$ , получены в области  $\varepsilon > 0$  сравнительно простые и удобные для применения выражения:

$$a_k(\varepsilon) = (-1)^{k+1} \frac{2(d-1)^k}{b_m^k} \operatorname{Im} \frac{(c-j)^k}{c+jd};$$

$$c = \frac{1}{\sqrt{2}} \sqrt{\varepsilon^2 - b_m^2 - 1 + \sqrt{(\varepsilon^2 - b_m^2 - 1)^2 + 4\varepsilon^2}}; \quad (1.70)$$

$$d = \frac{1}{\sqrt{2}} \sqrt{-(\varepsilon^2 - b_m^2 - 1) + \sqrt{(\varepsilon^2 - b_m^2 - 1)^2 + 4\varepsilon^2}},$$

В частности, амплитуда первой гармоники описывается выражением

$$a_1 = -2c(d^2 - 1) / [b_m(c^2 + d^2)]. \quad (1.71)$$

Из (1.70), (1.71) можно видеть, что в условиях модуляции поля с амплитудой  $B_m \geq \Delta B_{1/2}$  линии уширяются и искажаются.

3. Для произвольных параметров модуляции  $B_m$  и  $\Omega$  задача о спектральном составе сигналов МР должна решаться на основе уравнений движения намагниченностей. Для блоховских спиновых систем при малом параметре насыщения ( $s^2 \ll 1$ ) и в приближении  $M_z \approx M_0 = \text{const}$  из уравнения (1.33а) возможно получить [Karplus R., 1948; Smaller B., 1951; Burgess J. H., Brown R. M., 1953]

$$F = -\gamma B_1 M_0 T_2 \sum_k \sum_{n=-\infty}^{\infty} J_k(\beta) J_n(\beta) \times \\ \times \frac{1 - j(\gamma b + n\Omega) T_2}{1 + (\gamma b + n\Omega)^2 T_2^2} \exp[j(n-k)\Omega t], \quad (1.72)$$

где  $J_k(\beta)$  — целочисленные функции Бесселя;  $\beta = \gamma B_m / \Omega$ .

Более полное выражение для  $F$ , отображающее изменение намагниченности  $M_z$  при модуляции поля  $B$ , приведено в работе [10].

Выражение (1.72) в границах его применимости и при  $\Omega \ll T_2^{-1}$ ,  $T_1^{-1}$  содержит в себе результаты, обсуждавшиеся выше в пунктах 1, 2 [Жидков О. П., Провоторов Б. Н., 1965]. Если, однако,  $\Omega > T_2^{-1}$ , то выражение (1.72) указывает на существование широкого дискретного спектра сигнала МР: в окрестности основной линии на частоте  $\gamma B_0$  возникают дополнительные модуляционные линии, отстоящие от основного сигнала на  $\pm k\Omega$ ,  $k$  — целое число. Эквидистантность модуляционных сателлитов широко используется для калибровки магнитного поля и измерения расщеплений между линиями в спектрах МР.

Форму и ширину детектируемого спектра МР определяют не только параметры модуляции и прохождения резонансных условий, но и неоднородность магнитных полей, действующих на систему диполей. На функцию формы сигнала особенно сильное влияние оказывает неоднородность  $z$ -составляющей статического магнитного поля; первые расчеты таких эффектов для ряда частных случаев принадлежат Долега [1954, 1955] и Примасу [1957]. На рис. 1.15 показана форма первой производной сигнала МР с собственной лоренцевой формой линии от тонкого цилиндрического образца высотой  $h$ , расположенного перпендикулярно к оси симметрии в аксиально-симметричном поле  $B_0$  с неоднородностью второго порядка, т. е. при  $B_z = B_0' [1 - \alpha(x^2 + y^2)]$  \* [Алексеев Б. Ф., Мамыкин А. И., Смирнов П. П., 1978], для трех значений параметра  $\eta = T_2 \omega_0 \alpha$ ;  $\varepsilon = \gamma T_2 (B_0' - \omega_0 / \gamma)$ ;  $B_0'$  — поле в геометрическом центре зазора магнита.

\* Такое поле имеет место вблизи центра зазора магнита с плоскопараллельными круглыми концевиками.

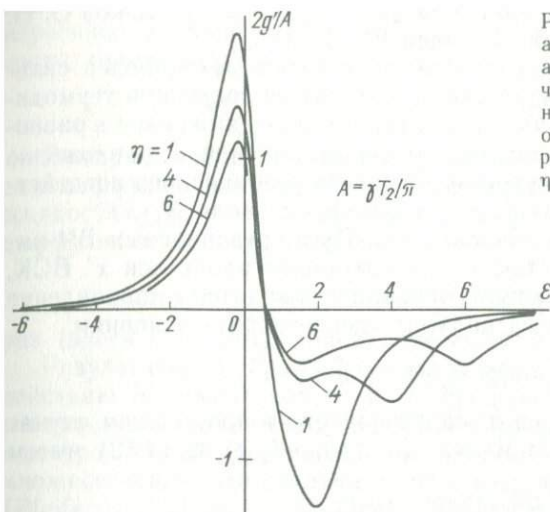


Рис. 1.15. Первая производная абсорбционного сигнала МР в аксиально-симметричном статическом магнитном поле с неоднородностью второго порядка от тонкого цилиндрического образца высотой  $h=2$  см при  $\eta=1; 4; 6$ .

Рассматриваемая довольно характерная неоднородность поля  $B_0$  приводит к сильному возмущению формы сигнала МР, в частности, к сдвигу нуля производной в сторону  $\epsilon > 0$ ; к нарушению симметрии линии; к возникновению при определенных условиях на высоко-полевом крыле производной двух экстремумов. Заметим также, что форма линии на рис. 1.15 сходна внешне с функцией формы  $g'_0$  поликристаллических проб, в которых ответственным за формирование контура линии является аксиально-симметричный химический сдвиг (см. рис. 1.6,б). Очевидно поэтому, что эффектами неоднородности поля маскируются другие, более существенные эффекты, в частности химический сдвиг.

Неоднородность поля  $B_0$  обуславливает так называемое неоднородное уширение спектральных линий. Объем образца можно разбить на элементарные объемы, в каждом из которых магнитное поле достаточно однородно. Магнитные диполи в таком  $i$ -м элементарном объеме образуют изогруппу (изохромату, спиновый пакет) с резонансной частотой  $\Omega_{0i}$  и весовым коэффициентом  $g_{\text{изо}}(\omega_{0i})$ . Результирующий сигнал МР в квазистатическом приближении получается как свертка функции  $g_{\text{изо}}(\omega_{0i})$  и функции формы линии МР изогруппы.

Существуют другие причины неоднородного уширения спектральных линий, в частности гетероядерное взаимодействие в ЯМР; электронно-ядерное взаимодействие, обуславливающее неразрешенную СТС или ССТС в ЭПР; неоднородность параметров ГЭП в ЯКР и др. Полное описание модуляционных эффектов в системах с неоднородным уширением линий громоздко; один из подходов к такой задаче изложен в работе [58]. Отметим лишь, что из особенностей модуляционных эффектов в системах с неоднородным уширением возможно

определение времен релаксации  $T_1$  и  $T_2$  в изогруппах [Жидков О. П. и др., 1967; Алексеев Б. Ф., Богачев Ю. В., 1982].

В импульсных методах систему магнитных диполей сильным кратковременным воздействием выводят из состояния термодинамического равновесия и затем наблюдают за ее движением к равновесному состоянию. Возвращение системы диполей к равновесию может происходить в присутствии внешнего резонансного воздействия либо быть свободным (т. е., например, без поля  $B_1$ ).

*Свободная индукция и спиновое эхо.* Пусть резонансным ВЧ-импульсом  $\pi/2$  с длительностью  $t_{1\omega}$ , действующим вдоль оси  $x'$  ВСК, равновесная намагниченность  $M_0$  образца переводится в направление оси  $y'$ . Параметры импульса должны удовлетворять условиям

$$\Theta_1 = \gamma B_1 t_{1\omega} = \pi/2; \quad t_{1\omega} \ll T_2, T_1; \quad B_1 \gg 2\Delta B_{1/2}.$$

Последующую эволюцию намагниченности в простейшем случае можно описать уравнением Блоха. Так, для  $M_{y'}(t)$  из (1.32) имеем

$$dM_{y'}/dt + M_{y'}/T_2 = 0,$$

откуда с начальным условием  $M_{y'}(0) = M_0$  получаем

$$M_{y'}(t) = M_0 \exp(-t/T_2) \quad (1.73)$$

или в лабораторной системе координат, учитывая (1.34) и  $u \equiv M_x = 0$ ,

$$M_y(t) = M_0 \exp(-t/T_2) \cos \omega t. \quad (1.74)$$

Осциллирующая намагниченность (1.74) наводит в приемной катушке детектора сигнал свободной индукции (ССИ), затухающий, в хорошем приближении, по закону (1.73). Затухание ССИ обусловлено расфазировкой, потерей когерентности в прецессионном движении магнитных диполей  $\mu_i$ . Существуют два основных механизма расфазировки диполей. Один из них связан с естественным, необратимым процессом в системе диполей (родственным, в какой-то мере, диффузии); его скорость характеризуется временем необратимой (однородной) спин-спиновой релаксации  $T_{20}$ . Второй механизм обусловлен разбросом ларморовых частот  $\omega_{0i}$  для отдельных диполей вследствие разнообразных неоднородностей в образце (поля  $B_0$ , ХС, ГЭП и др.). Составляющую скорости такой расфазировки характеризуют временем обратимой (неоднородной) поперечной релаксации  $T_3$ . Результирующее время  $T_2$  затухания ССИ равно, таким образом,

$$T_2^{-1} = T_{20}^{-1} + T_3^{-1}.$$

Через время  $t \geq (3 \div 5) T_2$  ССИ затухает практически до нуля. Если, однако,  $T_3 \leq T_{20}$ , то действием второго ВЧ-импульса в момент времени  $t_1$  с нутационным углом  $\Theta_2 = \gamma B_1 t_{2\omega}$  (обычно  $\Theta_2 = \pi$ ) можно частично восстановить когерентность в движении диполей, не утраченную вследствие необратимой релаксации. В момент вре-

мени  $2\tau_1$  возникает тогда спиновое эхо (первичное, зеркальное), изученное впервые Ханом в 1950 г. Составляющая намагниченности, ответственная за интенсивность такого эхо, равна

$$M_y(2\tau_1) = M_0 \sin\theta_1 \sin(\theta_2/2) \exp(-2\tau_1/T_{20}). \quad (1.75)$$

Вклад в необратимую поперечную релаксацию вносит также самодиффузия носителей диполей, существенная в маловязких жидкостях. За счет необратимой расфазировки диполей при их диффузии в неоднородном поле  $B_0$  эхо-отклик (1.75) уменьшается в

$$\exp[-2\gamma^2(\partial B_z/\partial z)^2(D\tau_1^3/3)] \quad (1.76)$$

раз (здесь  $D$  — коэффициент самодиффузии диполей).

Результаты (1.75), (1.76) справедливы только при условии, что действию ВЧ-импульсов  $\theta_1$  и  $\theta_2$  предшествует термодинамическое равновесие в системе диполей. При нарушении этого условия даже для простейшей импульсной программы  $\pi/2 - \tau_1 - \pi$  наблюдаются множественные эхо-отклики в моменты времени  $2\tau_1$ ;  $3\tau_1$ ;  $4\tau_1$ ; ... [Pfeifer H., Dolega U., Winkler H., 1955; Алексеев Б. Ф., Гадаев В. Д., 1975].

Эхо-отклики возникают и при действии на систему диполей более сложных импульсных последовательностей. На рис. 1.16 показана,

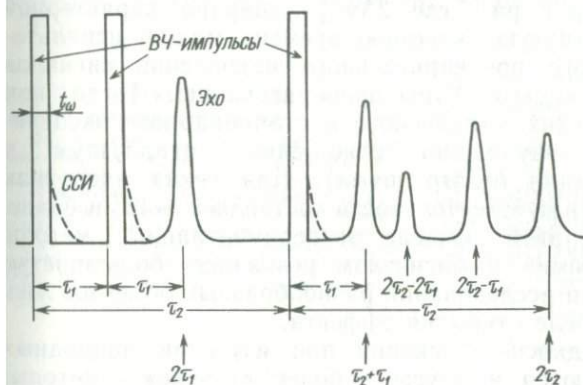


Рис. 1.16. Трехимпульсная программа и эхо-отклики в равновесной спиновой системе.

например, картина эха для трехимпульсной программы [Hahn E., 1950]. После третьего импульса возникают 4 эхо-сигнала в моменты времени  $\tau_2 + \tau_1$ ;  $2\tau_2 - 2\tau_1$ ;  $2\tau_2 - \tau_1$ ;  $2\tau_2$ . Интенсивность наиболее важного в практическом отношении эха при  $\tau_2 + \tau_1$  (стимулированного) определяется намагниченностью (без учета эффекта диффузии)

$$M_y(\tau_1, \tau_2) = M_0 \sin\theta_1 \sin\theta_2 \sin\theta_3 \exp[-2\tau_1/T_{20} - (\tau_2 - \tau_1)/T_1].$$

Закономерности затухания ССИ и интенсивностей эха составляют физическую основу разнообразных методов импульсной  $T_1$ ,  $T_2$ -релаксометрии и измерения коэффициента самодиффузии  $D$ . Описание таких методов и их сравнительный анализ даны, например, в книге [82].

**Фурье-спектроскопия МР.** Установлено, что при выполнении ряда не слишком жестких условий [Ernst R. R., Anderson W. A., 1966] существует эквивалентность временного (импульсного) и спектрального подходов к изучению спиновых систем. Функция  $G(t)$ , описывающая затухание ССИ, и функция формы сигнала МР  $g(\Delta\omega)$  связаны между собой Фурье-преобразованием

$$G(t) = \int_{-\infty}^{\infty} g(\Delta\omega) e^{i\Delta\omega t} d(\Delta\omega); \quad g(\Delta\omega) = \frac{1}{2\pi_0} \int_0^{\infty} G(t) e^{-i\Delta\omega t} dt. \quad (1.77)$$

Соотношения (1.77) (преимущественно второе из них) являются основными в Фурье-спектроскопии МР. На практике интерферограмму  $G(t)$  квантуют в определенных точках и интегрирование в (1.77) заменяют суммированием. Вычислительные операции выполняют с использованием ЭВМ, сопряженной с импульсным спектрометром.

Метод Фурье-спектроскопии поставляет ту же спектральную информацию, что и стационарный метод, однако по сравнению с последним обладает рядом преимуществ. Главное из них — экономия времени. Эрнст и Андерсон [1966] показали, что, например, при исследовании мультиплетного спектра, занимающего область частот  $\Delta\nu$ , метод Фурье-спектроскопии по сравнению с методами медленного прохождения при одинаковом отношении сигнал/шум дает экономию времени в  $\sim \Delta\nu / (2\Delta\nu_{1/2})$  раз, где  $2\Delta\nu_{1/2}$  — ширина характерной линии спектра. Достигнутую экономию времени можно использовать для многократного предварительного накопления сигналов индукции, предшествующего Фурье-преобразованию. Тогда при одинаковых длительностях импульсного и стационарного экспериментов добиваются улучшения отношения сигнал/шум в  $\sim \Delta\nu / (2\Delta\nu_{1/2})^{1/2}$  раз (для белого шума). Для таких ядер, как  $^{13}\text{C}$ ,  $^{14}\text{N}$ ,  $^{31}\text{P}$ , выигрыш в чувствительности составляет  $\sim 10^2$  и более.

Обсуждавшиеся в этом разделе экспериментальные методы являются «классическими» в магнитном резонансе; большинство из них применялись при исследовании разнообразных объектов уже через несколько лет после открытия эффекта.

В современной радиоспектроскопии при изучении природных образований используются и другие — более «тонкие» — методы; их описание вряд ли здесь оправданно. Отметим поэтому только некоторые из методов: эхо и индукция в ВСК; нутационная спектроскопия МР; многомерная, в частности двумерная, Фурье-спектроскопия; двойные резонансы во вращающихся системах координат (ДР ВСК) [8], в частности кросс-поляризация (КП) редких ядер; подавление дипольного взаимодействия ядер быстрым вращением пробы под магическим углом (ВМУ); методы импульсного сужения линий в твердых телах (ЯМР ВР в твердых телах), а также разнообразные комбинированные методы, например КП/ВМУ, магнито-резонансная интроскопия. Описание этих методов можно найти в литературе по современному магнитному резонансу, например в книге [49].

## Глава 2. ДЕТЕКТИРОВАНИЕ СПЕКТРОВ МАГНИТНОГО РЕЗОНАНСА

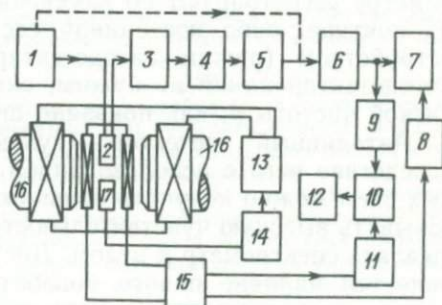
### 2.1. Стационарные спектрометры ЯМР

Стационарная методика детектирования спектров ЯМР используется с успехом на частотах до 500—600 МГц. Магнитные поля с индукцией до 2 Тл получают в зазорах электромагнитов с ферромагнитными сердечниками. Даже для одной из «стандартных» в ПМР частоты 100 МГц поле  $\sim 2,4$  Тл создают еще с помощью электромагнитов. Поля с большей индукцией (до 11—15 Тл) получают при использовании магнитных систем со сверхпроводящими обмотками.

Схема традиционного стационарного спектрометра ЯМР представлена на рис. 2.1. Назначение узлов спектрометра и функцио-

Рис. 2.1. Структурная схема стационарного спектрометра ЯМР.

1 — генератор ВЧ; 2 — детектор ЯМР; 3 — предусилитель ВЧ; 4 — основной усилитель ВЧ; 5 — амплитудный детектор; 6 — усилитель НЧ; 7 — осциллограф; 8, 11 — фазовращатели; 9 — узкополосный усилитель НЧ; 10 — синхронный детектор; 12 — самопишущий патентиометр; 13 — источник питания магнита; 14 — система стабилизации магнитного поля; 15 — модуляционный генератор; 16 — электромагнит; 17 — детектор магнитного поля.



нальные связи между ними ясны из рисунка, поэтому здесь рассмотрим подробнее лишь основной элемент спектрометра — детектор ЯМР. Принципы построения детекторов различны. Простейшим детектором служит параллельный колебательный контур, питаемый током высокой частоты (ВЧ) от генератора 1 через большое сопротивление. Напряжение ВЧ, промодулированное сигналом ЯМР, подается на вход усилителя 3. Основной недостаток такого детектора состоит в наличии большого ВЧ-напряжения на входе усилителя 3, что ограничивает возможное усиление сигнала по ВЧ. В качестве детектора часто используют ВЧ-мост: его вход соединяют с генератором 1, а выход — с усилителем 3. Контур с образцом включают в одно из плеч моста. Схемы и конструкции мостов разнообразны

[46, 88], однако наибольшее распространение получили лишь некоторые из них.

При отсутствии сигнала ВЧ-напряжение на выходе моста можно скомпенсировать до низкого уровня и применить последующий усилитель с большим коэффициентом усиления. Другим достоинством моста является возможность путем соответствующей настройки выделять либо сигнал поглощения, либо сигнал дисперсии. Своеобразным мостом является и система скрещенных катушек, одна из которых соединяется с выходом генератора 1, а вторая — с входом усилителя 3. Оси катушек взаимно перпендикулярны, поэтому при тщательной настройке напряжение на входе усилителя 3 в отсутствие ЯМР близко к нулю. Прецессия спинов в образце при резонансе обуславливает связь между катушками, и на входе усилителя 3 появляется сигнал. Достоинством скрещенных катушек, как и других мостовых схем, является возможность использования мощного передатчика при чувствительном приемнике.

Автодинный детектор совмещает в себе функции генератора, усилителя, а иногда и демодулятора (собственно детектора). Автодин представляет собой ВЧ-генератор, в катушку контура которого помещают образец. При ЯМР добротность и частота контура изменяются, что обуславливает изменение режима генератора, т. е. изменение переменных и постоянных токов и напряжений в ветвях схемы и частоты автоколебаний. Обычно сигнал в автодинном спектрометре регистрируют по изменениям либо амплитуды напряжения на контуре, либо постоянной составляющей тока, потребляемого устройством (режим автодетектирования). Узлы 3—5 в режиме автодетектирования не нужны, сигнал сразу подают на усилитель низкой частоты 6, как показано штриховой линией на рис. 2.1.

Автодинный детектор — существенно нелинейная система, вследствие чего с использованием сравнительно простых электронных схем можно получать большое усиление сигнала ЯМР и реализовывать высокую чувствительность. Это позволяет упростить и удешевлять спектрометр в целом. Достоинством автодинного детектора является наличие одного колебательного контура, что позволяет в режиме автодетектирования легко перестраивать частоту в широких пределах. Однако в автодинном детекторе существуют нелинейные эффекты, в частности изменение частоты генерации при связи со спин-системой, искажения сигнала. Теоретический анализ автодинного детектора сложен [75, 96], поэтому подбор оптимального режима осуществляют обычно по наилучшему отношению сигнал/шум  $S/N$ .

Основными характеристиками спектрометра являются чувствительность и разрешающая способность. Чувствительность определяется наименьшим числом ядер, регистрируемых спектрометром при оговоренных условиях, с отношением  $S/N=1$ . В условиях детектирования спектра указывают сорт ядер и задают либо постоянную времени НЧ-фильтра на выходе синхронного детектора, либо полосу пропускания тракта регистрации. Чувствительность зависит

от ширины линии ЯМР, и часто для удобства сравнения спектрометров производят пересчет реальной чувствительности к гипотетической, соответствующей линии со стандартной шириной. На практике сравнение спектрометров по чувствительности проводят обычно по отношениям  $S/N$ , получаемым от стандартных образцов.

Вторая из характеристик — разрешающая способность — определяется наименьшим интервалом (в единицах индукции поля или частоты) между двумя резонансными линиями в спектре, которые регистрируются как отдельные, не сливающиеся в одну. Разрешающие способности (РС) спектрометров сравнивают по определенным линиям спектров стандартных образцов. РС определяет погрешность детектирования центров линий в спектре и расщеплений между линиями. РС увеличивается с увеличением чувствительности.

Основным параметром, определяющим чувствительность и РС, является отношение  $S/N$  — отношение максимальной амплитуды сигнала к корню квадратному из среднего квадрата напряжения шума на выходе спектрометра. Отношение  $S/N$  зависит от многих факторов [94, 95].

*Неоднородность магнитного поля  $B_0$*  в объеме образца обуславливает уширение линии и уменьшение ее интенсивности. Допустимая относительная неоднородность поля в современных спектрометрах зависит от ширины линии ЯМР и составляет  $10^{-8}$ — $10^{-6}$ . Хорошо выполненный электромагнит позволяет получать в объеме  $\sim 1$  см<sup>3</sup> неоднородность  $\sim 10^{-5}$ . Дальнейшее уменьшение неоднородности достигается корректирующими катушками — шиммами, расположенными вблизи образца. Эффект от неоднородности поля подавляется также вращением образца и другими способами. Существенную роль играет и пространственная неоднородность переменного поля, для уменьшения которой принимаются специальные меры.

*Нестабильность резонансного условия* (отношения  $\nu_0/B_0$ ) приводит к размытию и уширению резонансного сигнала. Уменьшение нестабильности достигается как использованием высококачественного генератора (или синтезатора частот) для получения поля  $B_1$  и совершенной системы стабилизации тока электромагнита, так и применением систем стабилизации резонансных условий на основе ЯМР.

*Собственный шум спектрометра* определяется в основном шумами ВЧ-источника и усилителя. Для уменьшения шумов ВЧ-источника применяют совершенные генераторы и синтезаторы частоты. Шумы усилительного тракта определяются в основном предварительным усилителем, который должен быть выполнен на низкошумящих усилительных элементах, согласован с детектором и хорошо экранирован от наводок. Конструкция детектора должна предусматривать минимальное влияние вибраций, изменений температуры окружения и других факторов. При использовании автодина именно он является основным источником шума радиоспектрометра. Снижение шума автодина достигается использованием низкошумящих компонентов в его схеме и подбором режима.

Собственный шум тракта регистрации сигнала зависит от частоты модуляции поля  $B_0$  и увеличивается с уменьшением этой частоты. Верхняя граница частот модуляции ограничивается временами релаксации образца. Предельное наименьшее значение собственного шума спектрометра определяется тепловым шумом колебательного контура, содержащего пробу.

*Добротность  $Q$  колебательного контура*, содержащего образец, определяет во многом качество работы спектрометра. Увеличения добротности достигают снижением потерь в контуре и детекторе, для чего оптимизируют параметры и форму катушки, содержащей образец, используют изолирующие детали из диэлектриков с малыми потерями, производят тщательную обработку всех деталей, находящихся в ВЧ-поле. Значение  $Q$  зависит от частоты и составляет 200—400.

*Коэффициент заполнения  $\eta$  катушки контура образцом*, определяемый отноше-

нием энергии магнитного ВЧ-поля в объеме образца ко всей энергии ВЧ-поля катушки, сильно влияет на интенсивность детектируемого сигнала. С увеличением  $\eta$  сигнал увеличивается, однако при этом уменьшается однородность поля в объеме образца, что уменьшает РС.

*Общая конструкция спектрометра* — расположение катушки с образцом, экранов, цепей согласования, органов управления и др. — также в значительной мере определяет отношение  $S/N$  спектрометра ЯМР.

Вопрос о величине  $S/N$  при детектировании ЯМР исследовался во многих работах; в них получены выражения для отношения  $S/N$ , часто различающиеся по форме, но сходные по физической интерпретации. Одно из таких выражений имеет вид [95]:

$$\frac{S}{N} \approx \frac{A \eta N_0 \gamma^2 \hbar^2 I(I+1) B_0}{6kT_s} \times \left( \frac{\mu_0 Q \omega_0 V_c}{kT_c F \Delta\nu} \right)^{1/2} \quad (2.1)$$

где  $A$  — коэффициент (порядка единицы);  $N_0$  — число детектируемых ядер в единице объема;  $T_s$  — температура образца;  $V_c$  и  $T_c$  — объем и температура катушки соответственно;  $F$  и  $\Delta\nu$  — коэффициент шума и ширина полосы пропускания регистрирующего тракта.

Выражение (2.1) получено для LC-контура как детектора ЯМР, для равных времен релаксации  $T_1 \approx T_2^*$  и «оптимального» поля  $B_0^0 = 1/(\gamma T_1)$ . Из формулы (2.1) можно получить выражение для наименьшего числа  $N_{\min} \approx N_0 V_c \eta$  ядер, обнаруживаемых таким детектором при стандартном условии  $S/N=1$ :

$$N_{\min} \approx \left( \frac{kT_c F \Delta\nu V_c}{\mu_0 Q \omega_0} \right)^{1/2} \frac{6kT_s}{A \gamma^2 \hbar^2 I(I+1) B_0} \quad (2.2)$$

Так, для протонов при  $T_c = T_s = 300$  К, поле  $B_0 = 1$  Тл ( $\omega_0 \approx 2,7 \cdot 10^8$  с<sup>-1</sup>),  $Q \approx 10^2$ ,  $V_c \approx 1$  см<sup>3</sup>,  $\Delta\nu = 1$  Гц,  $F = 10$  получаем в соответствии с (2.2)  $N_{\min} \approx 10^{17}$ . К этому результату не следует, однако, относиться слишком серьезно, поскольку выражения (2.1), (2.2) допускают только оценочные расчеты. Реальные значения  $S/N$  или  $N_{\min}$  определяются многими, часто трудно контролируемыми факторами: оптимальными настройками спектрометра и условиями детектирования спектра, сортом исследуемых ядер, агрегатным и физическим состоянием образца и др. Отметим также сильную зависимость чувствительности от частоты  $\omega_0$  (поля  $B_0$ ). Этим фактом, а также потребностью в некоторых случаях улучшать РС спектрометров объясняется тенденция внедрения в ЯМР-спектроскопию техники сильных магнитных полей.

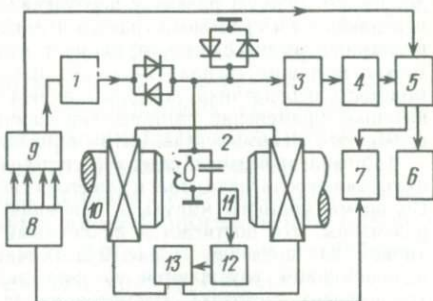
Существуют эффективные методы улучшения чувствительности при детектировании спектров ЯМР. В ряде методов используются физические эффекты, например динамическая поляризация ядер [Overhauser A. W., 1953], двойной резонанс во вращающихся системах координат [8, 15; Hartmann S. R., Hahn E. L., 1962], двойной электронно-ядерный резонанс [Feher G., 1957]. Часто используются технические приемы улучшения отношения  $S/N$ , например длительное накопление [92] слабых сигналов. Некоторые из методов проще осуществляются в импульсном варианте ЯМР. Возможно комплексование физических и технических приемов улучшения чувствительности. При тщательной подготовке эксперимента удастся в настоящее время обнаруживать до  $10^{15} \dots 10^{14}$  ядер в образце.

## 2.2. Импульсные спектрометры ЯМР

Функциональная схема простого импульсного спектрометра ЯМР представлена на рис. 2.2. В контур с исследуемой пробой подаются

Рис. 2.2. Функциональная схема импульсного спектрометра ЯМР.

1 — мощный импульсный передатчик; 2 — контур с образцом; 3 — предусилитель; 4 — основной усилитель; 5 — синхронный детектор; 6 — самопишущий потенциометр; 7 — регистрирующее устройство; 8 — программатор; 9 — модулятор с задающим (опорным) генератором; 10 — электромагнит; 11, 12 — детектор и система стабилизации магнитного поля; 13 — источник питания электромагнита.



мощные импульсы ВЧ-напряжения от передатчика. В паузах между импульсами напряжение сигналов ядерной индукции (или эха) усиливается предварительным и основным усилителями (в качестве последнего часто используется супергетеродинный приемник), затем детектируется синхронным детектором. При Фурье-преобразовании сигналов индукции используются два синхронных детектора, сигналы для которых сдвигаются по фазе на  $90^\circ$ ; в более простых устройствах используется один детектор. Детектирование может осуществляться и амплитудным детектором, однако отношение  $S/N$  в этом случае меньше, а полоса пропускания тракта регистрации шире. Нечувствительность к фазе сигнала не позволяет использовать амплитудный детектор в ряде импульсных экспериментов [82]

С выхода синхронного детектора сигнал подается на самопишущий потенциометр и (или) устройство регистрации (накопитель, осциллограф или то и другое одновременно). Работой спектрометра управляет программатор, вырабатывающий необходимые импульсы и обеспечивающий нужные временные и фазовые соотношения между ними. Обычно программатор имеет 4 выходных канала, по которым происходит управление работой модулятора. Последний вырабатывает 4 ВЧ-напряжения, отличающиеся по фазе от напряжения опорного генератора на  $0, 90, 180$  и  $270^\circ$ , а также соответствующие опорные сигналы для синхронных детекторов. ВЧ-напряжения с модулятора через 4 ключевые схемы подаются на передатчик. Ключевые схемы открываются только на время действия импульсов программатора и обеспечивают на контуре с образцом радиоимпульсы с нужной фазой ВЧ-заполнения.

В импульсных экспериментах ЯМР в режиме детектирования сигналов ядерной индукции необходимо достаточно однородное магнитное поле  $B_0$ , которое достигается такими же средствами, как и в стационарных спектрометрах. Требуемая амплитуда переменного поля  $B_1$  составляет  $10^{-3} \dots 5 \cdot 10^{-2}$  Тл (мощность ВЧ-импульсов — от 10 Вт до 10 кВт). Напряжение на контуре достигает 10 кВ. Длительности им-

пульсов определяются индукцией поля  $B_1$ , требуемым углом нутации и составляют десятки микросекунд. Фронты импульсов должны быть достаточно крутыми (0,1...1 мкс). Высокие требования предъявляются и к однородности поля  $B_1$  в объеме пробы.

В качестве детектора в импульсных спектрометрах ЯМР используются либо скрещенные катушки, либо простой колебательный контур, как на рис. 2.2. Катушки допускают лучшую развязку передатчика и приемника и возможность оптимизации передающего и приемного трактов в отдельности. В отличие от стационарного спектрометра, в импульсном коэффициент заполнения катушки образцом определяет не только величину сигнала на входе приемника, но и эффективность использования мощности передатчика, которая ограничена. Вследствие малости  $\eta$  для передающей катушки применение системы скрещенных катушек в импульсных спектрометрах становится малоэффективным, и чаще используется простой колебательный контур.

Сигнал, наводимый ядерной системой в приемной катушке в паузах между импульсами передатчика, мал, и для его регистрации требуется чувствительный приемник. Во время мощного импульса приемник и передатчик должны быть максимально развязаны, что достигается различными методами, например включением цепочек диодов, как показано на рис. 2.2. Условия согласования детектора с передатчиком и приемником улучшаются за счет включения в цепи четвертьволновых линий (на высоких частотах). Несмотря на разнообразные меры, сигнал от передатчика все же с неизбежностью проникает в приемник, обуславливая его запыление. Для восстановления чувствительности приемника после импульса передатчика требуется время, называемое «мертвым» (или временем восстановления), составляющее 2—3 мкс. Уменьшение этого времени достигается разнообразными радиотехническими средствами.

В отличие от стационарных методов (особенно метода медленного прохождения), вид импульсного сигнала ЯМР, в частности скорость его затухания, ограничивает снизу полосу пропускания  $\Delta\nu$  приемного тракта, которую нельзя выбрать очень узкой. Отношение  $S/N$  в импульсном спектрометре определяется многими параметрами:

$$S/N = A N_0 \eta^2 \hbar^2 I(I+1) \Phi(x) / (k T_s),$$

где  $x = [QV_c \omega_0 T_2 / (\Delta\nu T_1)]^{1/2}$ ;  $\Phi(x)$  — функция этого параметра, для которой отсутствует еще надежное выражение.

Серьезные трудности в импульсных экспериментах ЯМР возникают в связи с прямыми наводками от передатчика на приемник в промежутках между импульсами. Наводки имеют часто неконтролируемую фазу и могут быть соизмеримыми с полезным сигналом. Их присутствие приводит к дрейфу нулевой линии и появлению ложных сигналов. Для уменьшения наводок большое внимание уделяют экранированию модулятора и передатчика, а также качеству ключевых схем. Причиной нежелательных искажений сигналов могут быть также нестабильности длительностей импульсов, интервалов между ними и фазовых соотношений между напряжениями.

### 2.3. Малогабаритные спектрометры ЯМР

В некоторых случаях существенным показателем спектрометра становятся масса, габариты, потребляемая мощность, устойчивость против внешних воздействий. Это важно, например, при использовании спектрометра в качестве переносного прибора, при установке его на подвижном объекте, использовании в качестве датчика в труднодоступных местах. С помощью спектрометров в этих случаях

решаются обычно частные задачи, и отмеченные выше качества приобретаются за счет уменьшения точности, снижения чувствительности, ограничения набора детектируемых ядер.

Уменьшение у спектрометров ЯМР массы, габаритов, потребляемой мощности возможно за счет использования слабых и промежуточных полей (0,001...0,1 Тл), которые создаются магнитными системами без железа или малогабаритными постоянными магнитами. Достижению цели способствует и использование современных полупроводниковых приборов, микросхем и узлов, а также функциональное упрощение спектрометра. В стационарных спектрометрах существенное упрощение достигается применением автодинных датчиков-детекторов. В качестве активных элементов автодинов перспективно использование туннельных диодов или низкошумящих транзисторов. Способность туннельных диодов работать при низких температурах позволяет создавать очень миниатюрные детекторы, охлаждаемые вместе с образцом до температуры жидкого азота.

Малогабаритные спектрометры могут быть как стационарными, так и импульсными. Обычно они предназначены для регистрации одного типа ядер или для анализа веществ одного класса. Такие спектрометры, называемые иногда анализаторами, описаны в работах [4, 13, 51, 76]; они могут использоваться для регистрации как ЯМР, так и ЭПР в слабых полях.

#### 2.4. Стационарные спектрометры ЭПР

Стационарный метод является основным в спектроскопии ЭПР. В стационарных спектрометрах исследуемый образец помещается в объемный резонатор, подключенный к непрерывно работающему источнику электромагнитных колебаний. Разнообразие задач привело к созданию стационарных спектрометров ЭПР, работающих в различных диапазонах длин волн — от миллиметровых до метровых. По совокупности и результативности исследований, в частности при изучении природных образований, особое место занимают спектрометры 3-сантиметрового диапазона (X-диапазона), которые подробнее рассмотрены ниже.

Важной характеристикой спектрометра ЭПР, как и ЯМР, является пороговая чувствительность — минимальное число парамагнитных частиц (спинов) с единичной шириной линии (в СИ — 1 Тл), которые обуславливают на выходе спектрометра с заданной полосой пропускания (обычно 1 Гц) сигнал, равный эффективному значению шума. Данное определение применяется широко, но не является строгим, поскольку, например, не указывает на допустимые искажения формы линии при детектировании спектра и тем самым вносит некоторую неопределенность в значения чувствительности для линий, сильно различающихся по ширине. На практике наряду со значением чувствительности указывается также сорт парамагнитных частиц, для которых эта чувствительность определяется.

Для спектрометра с отражательным резонатором и циркулятором при регистрации сигнала поглощения пороговая чувствительность оценивается формулой [Семенов А. Г., 1971] (в системе СГСМ)

$$N_{\min} \approx \frac{kT_s}{g^2 \mu_B^2} \cdot \frac{V_{\text{эф}}}{Q_0} \sqrt{\frac{kT_c F}{2P}} \cdot \frac{2\Delta B_{1/2}}{B_0}, \quad (2.3)$$

где  $T_s$  и  $T_c$  — температура соответственно образца и волноводной части спектрометра;  $F$  — коэффициент шума спектрометра;  $2\Delta B_{1/2}/B_0$  — относительная ширина спектральной линии на полувысоте;  $P$  — мощность СВЧ-колебаний, поступающих в резонатор;  $Q_0$  и  $V_{\text{эф}}$  — ненагруженная добротность и эффективный объем резонатора.

Формула (2.3) получена в предположении, что  $S=1/2$ , накопление сигнала производится путем фильтрации с постоянной времени  $\tau=1$  с, форма спектральной линии лоренцева и насыщение образца СВЧ-полем отсутствует. Учет эффекта насыщения применительно к оценке пороговой чувствительности спектрометров осуществлен в работе А. Г. Семенова [1971].

Приводимые в литературе рекордные значения пороговой чувствительности спектрометров 3-сантиметрового диапазона  $10^{13}$ — $10^{14}$  спин/Тл получены для линий с шириной порядка десятых долей миллитесла и мощности СВЧ в резонаторе  $\sim 10$  мВт. Достигнутые в экспериментах значения пороговой чувствительности согласуются с теоретическими оценками.

Анализ основных факторов, определяющих пороговую чувствительность спектрометра [Семенов А. Г., 1971], показывает, что шум СВЧ-источника при обычно используемой системе автоматической подстройки частоты (АПЧ) с частотной модуляцией СВЧ-источника подавляется недостаточно. Шумы СВЧ-источника могут быть существенно подавлены при индукционном методе наблюдения.

При ЭПР в резонаторе с аксиально-вырожденным типом колебаний («бимодный» резонатор) возникает составляющая суммарного магнитного момента образца, вращающаяся в плоскости, перпендикулярной к полю  $B_0$ . Применяя поляризационно-чувствительные элементы связи на входе и выходе резонатора, можно обеспечить поступление на детектор мощности только из индуцированной вращающейся компоненты.

Баланс бимодного резонатора осуществляется обычно 6—8 штырями и является кропотливой операцией. А. М. Белоногов и др. [1966] предложили и реализовали электрический метод баланса, который дает возможность получать тонкие и легко выполнимые регулировки баланса посредством аттенуатора и фазовращателя. Однако широкого распространения индукционные спектрометры не получили из-за ограничений на размеры и форму образца и из-за трудностей осуществления различных воздействий на образец — нагрева, охлаждения, облучения, деформации и т. д.

Схема совершенного спектрометра 3-сантиметрового диапазона с отражательным резонатором, ферритовым циркулятором и синхронным СВЧ-детектором [Семенов А. Г., Хмелинский В. Е., 1972] изображена на рис. 2.3. В спектрометре используется более эффективная по сравнению с модуляционной схема АПЧ 18, которая совместно с автоматической подстройкой связи (АПС) резонатора с волноводом образует систему автоматического баланса волноводного моста, состоящего из отражательного резонатора 9 и циркулятора 6.

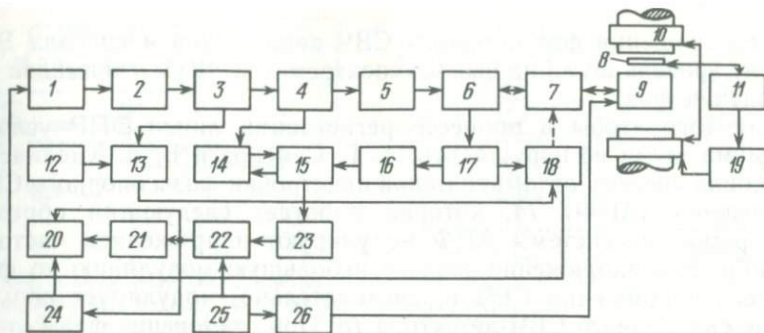


Рис. 2.3. Функциональная схема стационарного спектрометра ЭПР.

1 — клистронный генератор СВЧ; 2 — ферритовый вентиль; 3, 4 — ответвители 14 и 17 дБ; 5 — аттенуатор; 6 — ферритовый циркулятор; 7 — согласователь; 8 — детектор Холла; 9 — резонатор с образцом; 10 — электромагнит; 11 — блок управления полем магнита; 12 — блок питания фазовращателя; 13 — ферритовый фазовращатель; 14 — система автоматической подстройки фазы; 15 — синхронный СВЧ-детектор; 16 — ферритовый вентиль; 17 — ответвитель 10 дБ; 18 — система автоматической подстройки частоты и связи; 19 — блок питания магнита; 20 — приборы регистрации; 21 — RC-фильтр; 22 — синхронный детектор 20 кГц; 23 — усилитель сигнала ЭПР 20 кГц; 24 — интегратор; 25 — генератор 10 и 20 кГц; 26 — модулятор 10 и 20 кГц.

Точному балансу такого моста соответствует одновременное соблюдение двух условий: точной настройки резонатора на частоту генератора и точного равенства единице параметра связи резонатора с волноводом. При разбалансе моста на его выходе появляется СВЧ-напряжение, несущее сдвинутые на  $90^\circ$  относительно друг друга сигналы ошибки согласования и ошибки настройки.

Часть этого напряжения (основная часть поступает на СВЧ-детектор сигнала ЭПР) ответвляется направленным ответвителем 17 (10 дБ), модулируется по амплитуде с частотой 30 МГц и поступает на дискриминатор (на рис. 2.3 не показан), состоящий из двух ортогонально настроенных фазовых детекторов. Один из детекторов выделяет сигнал рассогласования, а другой — сигнал расстройки. Оба сигнала раздельно усиливаются и вторично детектируются двумя фазовыми детекторами на частоте 30 МГц. Сигнал ошибки согласования приводит в движение миниатюрный электродвигатель, связанный с согласователем 7 резонатора, а сигнал ошибки настройки через усилитель постоянного тока и RC-фильтр подается на отражатель клистрона 1. Эксперимент показал, что данная система на несколько порядков подавляет флуктуации частоты клистрона и не вносит дополнительно шума в канал регистрации сигнала ЭПР (в отличие от модуляционной схемы АПЧ).

Детектирование сигнала ЭПР осуществляется синхронным СВЧ-детектором 15, режим диодов которого определяется уровнем опорного СВЧ-напряжения и не зависит от уровня СВЧ-энергии, подаваемой в резонатор. Опорное напряжение на синхронный СВЧ-детектор поступает через ответвитель 4 (17 дБ) и ферритовый фазовращатель (на рис. 2.3 не показан), управляющая обмотка которого питается от управляемого стабилизатора тока. От взаим-

ного соотношения фаз опорного СВЧ-напряжения и сигнала ЭПР зависит уровень шума на выходе спектрометра. Шум минимален при совпадении фаз.

Для того чтобы в процессе регистрации линии ЭПР условие минимума шума не нарушалось, А. Г. Семенов и В. Е. Хмелинский применили систему автоматической подстройки фазы опорного СВЧ-напряжения (АПФ) 14, которая работает следующим образом. Фазовращатель системы АПФ модулирует напряжением частотой 2,76 кГц. Это напряжение создает небольшую модуляцию по фазе опорного напряжения СВЧ и, следовательно, модулирует шум на выходе синхронного СВЧ-детектора 15. При отклонении фазы от оптимального значения в огибающей шума появится напряжение сигнала ошибки с частотой 2,76 кГц. Фаза этого сигнала определяется знаком отклонения фазы опорного напряжения от оптимального значения. Модулированный таким образом шум усиливается, амплитудно детектируется, усиливается узкополосным услителем (2,76 кГц), детектируется фазовым детектором и через управляемый стабилизатор тока воздействует на фазу опорного СВЧ-напряжения (элементы системы АПФ на рис. 2.3 не показаны).

Модуляция магнитного поля производится с частотой 10 или 20 кГц; при такой частоте модуляционное уширение спектральных линий составляет десятые доли микротесла. При модуляции частотой 10 кГц спектрометр регистрирует вторую производную линии поглощения, что в ряде случаев позволяет существенно улучшить реальную чувствительность спектрометра, так как при этом сильно подавляются широкие линии, связанные с эффектом пустого резонатора, а также широкие линии ферромагнитных примесей в материале образца. Чувствительным элементом блока управления магнитным полем 11 является детектор Холла 8, помещенный в зазор электромагнита 10.

## 2.5. Малогабаритные спектрометры ЭПР с твердотельными генераторами СВЧ-мощности

Параметры ЭПР спектрометра существенно определяются его СВЧ-источником, поэтому почти все новые генераторы СВЧ-энергии — туннельные, инжекционно-пролетные, лавинно-пролетные диоды и диоды Ганна (ДГ) — опробовались в спектрометрах ЭПР. Особенностью большинства твердотельных генераторов СВЧ-энергии оказалась малая чувствительность к внешним магнитным полям, что позволило располагать в одном резонаторе диод — генератор и исследуемый образец. Схема такого спектрометра с ДГ [Walsh W. M., Rupp L. W., 1970], представленная на рис. 2.4, отличается исключительной простотой и возможностью миниатюризации, по крайней мере СВЧ-части спектрометра. Кроме того, она не нуждается в системе автоматической подстройки частоты, которая в традиционных схемах обеспечивает равенство частот генератора и измерительного резонатора.

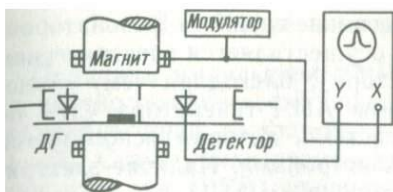


Рис. 2.4. Схема ЭПР-спектрометра, в котором образец и диод Ганна расположены в одном резонаторе.

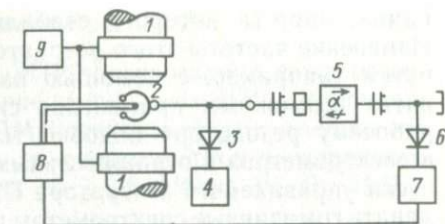


Рис. 2.5. Схема чувствительного спектрометра ЭПР с СВЧ-генератором на диоде Ганна [84].

1 — электромагнит; 2 — рабочий резонатор; 3 — диод Ганна; 4 — источник питания диода Ганна; 5 — ферритовый вентиль; 6 — СВЧ-детектор; 7 — блок регистрации; 8 — генератор ВЧ; 9 — блок питания магнита.

Однако эта простая схема имеет недостатки, главный из которых — низкая чувствительность (в  $10^2$ — $10^3$  раз хуже, чем у обычных спектрометров). Причинами низкой чувствительности служат повышенный, по сравнению с клистронным, шум СВЧ-источника и низкая добротность измерительного резонатора из-за размещенного в нем ДГ. По этим причинам указанная схема, получившая название автодинной, и ей подобные нашли применение преимущественно для демонстрации эффекта ЭПР (например, в учебных целях).

В работе [84] предложена стабилизация частоты генератора на ДГ внешним резонатором, который одновременно использовался и в качестве рабочего резонатора спектрометра ЭПР. Улучшение чувствительности такого спектрометра достигается за счет того, что по добротности рабочего резонатора он становится сопоставимым с обычным спектрометром ЭПР. Кроме того, существенно улучшаются шумовые характеристики СВЧ-генератора. В частности, в диапазоне частот, который используется в спектрометрах ЭПР для модуляции магнитного поля, частотные шумы стабилизированного внешним резонатором генератора Ганна на 30—40 дБ ниже, чем у нестабилизированного, и на 10 дБ ниже, чем у лучших отражательных клистронов [Вишневецкая Ф. Я., 1973]. Наличие отдельного измерительного резонатора позволяет также осуществлять высокочастотную модуляцию магнитного поля, вращать парамагнитный образец с целью изучения его ЭПР-анизотропии, регулировать в широких пределах температуру образца, облучать его, деформировать и т. д.

Схема спектрометра приведена на рис. 2.5. Диод Ганна 3 помещен в волновод, соединенный с рабочим резонатором 2, размещенным между полюсами электромагнита 1, и с детектором 6 через ферритовый вентиль 5. При частоте модуляции магнитного поля 150 кГц и резонаторе типа  $H_{011}$  спектрометр имеет чувствительность  $5 \cdot 10^{15}$  спин/Тл, т. е. примерно на порядок хуже по сравнению с лучшими спектрометрами на клистронах.

Спектрометры ЭПР, разрабатываемые в последние годы, содержат в качестве генератора СВЧ, как правило, генератор на диоде

Ганна, частота которого стабилизирована внешним резонатором. Изменение частоты этого резонатора осуществляется электрическим путем (например, с помощью варактора), благодаря чему становится возможным применение системы АПЧ генератора СВЧ по рабочему резонатору подобно той системе, которая используется в спектрометрах с отражательными клистродами. Наличие электрически управляемого генератора СВЧ и системы АПЧ позволяет создавать гомодинные спектрометры на диодах Ганна по тем же схемам, что и спектрометры с клистродами, т. е. применять синхронное СВЧ-детектирование, изменять в широких пределах мощность СВЧ, поступающую в резонатор, регулировать связь с резонатором и т. д. Гомодинные спектрометры на диодах Ганна по своим параметрам не уступают лучшим спектрометрам с клистродами. Расширение технических применений спектрометров ЭПР и применение в качестве СВЧ-генераторов ДГ стимулировало создание малогабаритных и специализированных спектрометров ЭПР. Основные усилия при этом, разумеется, были направлены на уменьшение массы и размеров электромагнита и его системы питания.

Известные успехи в этом направлении получены путем объединения электромагнита и резонатора ЭПР в единую жесткомеханическую конструкцию, в которой полюсные наконечники электромагнита являются стенками резонатора. Этому способствовали также применение постоянных магнитов, оптимизация конструкции электромагнита, объединение функций создания и развертки магнитного поля с помощью суммирующего усилителя. Комплекс такой малогабаритной аппаратуры ЭПР 3-сантиметрового диапазона, включающий в себя гомодинный и автодинный спектрометры ЭПР, компактное устройство термостатирования образцов в диапазоне 100—600 К, устройства для автоматизации измерений параметров ЭПР и получения информации в цифровой форме, описан в работах [90, 93]. По чувствительности и стабильности резонансных условий аппаратура практически не уступает промышленным лабораторным спектрометрам, хотя имеет существенно меньшие размеры (не более 100×50×50 см), массу (не более 100 кг) и энергопотребление (не более 150 В·А).

Созданы автоматические ЭПР-анализаторы и ЭПР-измерители для контроля и управления технологическими процессами в химической, нефтеперерабатывающей и нефтедобывающей промышленности. Применение системы измерительный резонатор—электромагнит, использование интегральных микросхем, нового технического решения тракта СВЧ и полупроводникового генератора мощности СВЧ позволили создать ряд спектрометров ЭПР с массой 20—50 кг и чувствительностью  $10^{15}$ — $10^{16}$  спин/Тл, пригодных для поиска и разведки полезных ископаемых в полевых условиях [Шушкевич С. С. и др., 1981, 1982; Вариченко В. С. и др., 1983]. Эти приборы могут использоваться также для контроля за технологическими процессами и для решения многих прикладных и исследовательских задач.

## 2.6. Импульсные релаксометры ЭПР

Принципы импульсной ЯМР- и ЭПР-спектроскопии тождественны, однако техническое осуществление импульсных ЭПР-спектрометров требует иной, по сравнению с ЯМР-спектрометрами, элементной основы. Структурная схема одного из спектрометров электронного спинового эха (ЭСЭ) приведена на рис. 2.6 [Mims W. B., 1965].

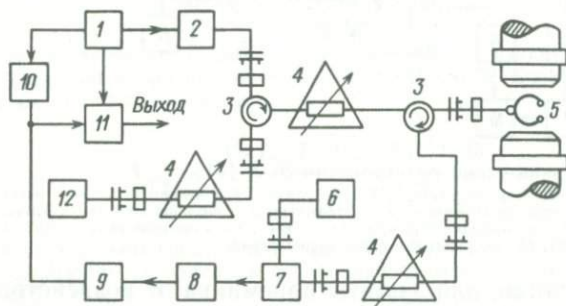


Рис. 2.6. Структурная схема спектрометра электронного спинового эха.

1 — генератор импульсов (программатор); 2 — клистронный импульсный генератор; 3 — У-циркулятор; 4 — аттенуатор; 5 — рабочий резонатор с образцом; 6 — клистронный гетеродин; 7 — балансный смеситель (1-й детектор); 8 — УПЧ; 9 — 2-й детектор; 10 — осциллограф; 11 — стробируемый интегратор; 12 — задающий клистронный генератор.

Клистронный импульсный генератор 2 вырабатывает два одинаковых СВЧ-импульса с частотой заполнения 9,4 ГГц, длительностью 0,2 мкс и импульсной мощностью 50 Вт. В резонатор мощного клистрона 2 непрерывно подается слабый сигнал от задающего генератора 12, чтобы исключить разброс моментов возникновения мощных СВЧ-импульсов, неизбежный в том случае, когда генерация инициируется тепловыми шумами.

Импульсы СВЧ-энергии через аттенуатор и У-циркулятор подаются в прямоугольный отражательный резонатор с добротностью около 1500, работающий на моде  $TE_{011}$ . Амплитуда СВЧ-поля в резонаторе составляет около 0,05 мТл при мощности 1 Вт. СВЧ-эхо-сигнал с резонатора поступает на балансный смеситель 7 и детектируется супергетеродинной схемой с промежуточной частотой 60 МГц и полосой пропускания 8 МГц. Со 2-го детектора 9 эхо-сигнал подается на осциллограф (и/или) на стробируемый интегратор («бок-скар»-интегратор), служащий для накопления сигналов. Наименьшее число детектируемых спектрометром парамагнитных частиц составляет в режиме накопления  $\sim 10^{12}$ . Специальных мер для защиты приемника от мощных СВЧ-импульсов и для уменьшения времени восстановления приемного тракта в схеме рис. 2.6 не предусмотрено, поэтому спектрометр пригоден для измерения сравнительно больших ( $\sim 10^{-6}$  с) времен релаксации.

В импульсном релаксометре ЭПР, описанном Капланом и др. [1961], пригодном для измерения более коротких ( $\sim 10^{-7}$  с)

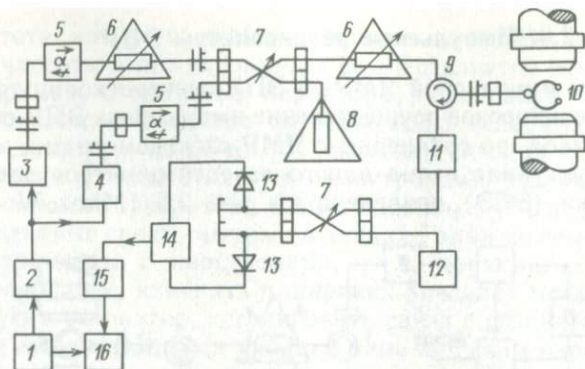


Рис. 2.7. Структурная схема релаксометра ЭСЭ [71].

1 — генератор импульсов (программатор); 2 — модулятор; 3 — магнетрон  $90^\circ$ -импульсов; 4 — магнетрон  $180^\circ$ -импульсов; 5 — ферритовый вентиль; 6 — аттенюатор; 7 — щелевой мост; 8 — согласованная нагрузка; 9 — Y-циркулятор; 10 — резонатор с образцом; 11 — УВЧ; 12 — клистронный гетеродин; 13 — 1-й детектор (смеситель); 14 — УПЧ; 15 — 2-й детектор; 16 — осциллограф.

времен релаксации, для защиты приемника от воздействия мощных СВЧ-импульсов на входе его применены ферритовые волноводные переключатели, управляемые специальными импульсами. Кроме того, во время действия СВЧ-импульсов запираются два первых каскада УПЧ. Время восстановления приемного тракта  $\sim 10^{-8}$  с. В релаксометре используются два магнетронных генератора для создания  $90^\circ$  и  $180^\circ$ -импульсов, длительность которых  $\sim 10^{-8}$  с, импульсная СВЧ-мощность около 200 Вт.

В другом импульсном релаксометре [71] (рис. 2.7) для уменьшения «мертвого» времени приемника на его входе включен УВЧ из трех последовательных каскадов на лампах бегущей волны (ЛБВ). Каскады на ЛБВ ограничивают импульсы СВЧ настолько, что они не перегружают УПЧ. Релаксометр позволяет измерять времена  $T_1$  и  $T_2$  по 2- или 3-импульсной методике.  $90^\circ$ - и  $180^\circ$ -импульсы вырабатываются двумя магнетронами. Длительность импульсов  $10^{-7}$ — $10^{-8}$  с, импульсная мощность 2—3 кВт. Диапазон измеряемых времен релаксации  $10^{-7}$ — $10^{-3}$  с, погрешность измерений около 10%. Чувствительность спектрометра  $\sim 10^{15}$  парамагнитных частиц (без накопления) при нормальной температуре.

Как и в импульсном ЯМР, в импульсном ЭПР точные формулы для расчета чувствительности спектрометров вряд ли оправданны. Одно из выражений для  $N_{\min}$ , обсуждавшееся Мимсом [1965], имеет вид (в системе СГСМ и для  $S=1/2$ )

$$N_{\min} \approx \frac{8kT_s (kT_c F V_{\text{эф}})^{1/2} \Delta B_{1/2}}{g^2 \mu_B^2 B_0^2} \quad (2.4)$$

Формула (2.4) получена для «оптимальных» условий возбуждения и детектирования эхо-сигналов двумя идентичными  $120^\circ$ -импульсами с такими длительностями  $t_n$ , чтобы  $\gamma B_0 t_n / Q \approx 4$ ,  $\gamma B_0 t_n \approx 2\pi/3$  [следовательно, для  $B_1 \approx \pi B_0 / (6Q)$  и одинаковых полос пропускания тракта регистрации и рабочего резонатора  $\gamma B_0 / Q$ ]. Принимая  $T_s \approx T_c = 300$  К;  $F=5$ ;  $V_{\text{эф}} \approx 6$  см<sup>3</sup>;  $g \approx 2$ ;  $\Delta B_{1/2} = 1$  мТл;  $B_0 \approx 0,33$  Тл, из (2.4) на-

ходим  $N_{\min} \approx 5 \cdot 10^{14}$ , что удовлетворительно согласуется с экспериментальными результатами [71].

Использование стробируемого интегратора позволяет накапливать последовательности эхо-сигналов и улучшать чувствительность спектрометра обратно пропорционально корню квадратному из числа накопленных импульсов (для белого шума). Наибольшая частота  $n$  возбуждения эха ограничивается при этом эффектом насыщения спин-системы и может быть оценена следующим образом: при одноэкспоненциальной продольной релаксации намагниченность  $M'$  в начале каждого цикла возбуждения эха связана с намагниченностью  $M_0$  соотношением

$$M'/M_0 = 1 - \exp[-1/(nT_1)].$$

Оптимальное значение  $n$  должно соответствовать максимуму произведения  $n^{1/2}M'$ , что достигается при  $nT_1 = 0,79$ ; тогда  $M'/M_0 = 0,72$ . Если время накопления равно  $t_n$ , то вместо (2.4) получаем

$$N_{\min} \approx \frac{13kT_s(kT_c F V_{\text{эф}} T_1 \Delta\nu)^{1/2} \Delta B_{1/2}}{g^2 \mu_B^2 B_0^2 t_n^{1/2}}, \quad (2.5)$$

где  $\Delta\nu$  — ширина полосы пропускания выходной цепи интегратора.

Если в дополнение к принятым ранее значениям параметров при оценке  $N_{\min}$  принять  $T_1 \approx 10^{-6}$  с;  $t_n \approx 1$  с;  $\Delta\nu = 1$  Гц, то получим  $N_{\min} \approx 8 \cdot 10^{11}$ . Примерно такое же число парамагнитных частиц может быть обнаружено в рассматриваемых условиях и с использованием стационарных спектрометров. Таким образом, предельные чувствительности импульсного и стационарного методов сопоставимы друг с другом.

Из анализа выражений (2.3)–(2.5) очевидны пути улучшения чувствительности метода ЭПР. Наиболее эффективные из них — увеличение поля  $B_0$ , охлаждение образца до низких температур  $T_s$ , уменьшение объема резонатора  $V_{\text{эф}}$  (например, заполнением его подходящим диэлектриком).

## 2.7. Особенности детектирования магнитного резонанса в слабых полях

К слабым и промежуточным относят магнитные поля с индукцией  $10^{-7}$ – $2,5 \cdot 10^{-2}$  Тл, в том числе и магнитное поле Земли. Частоты протонного резонанса в таких полях составляют 4 Гц — 1 МГц, а частоты ЭПР — от 2 кГц до 700 МГц.

Основная трудность детектирования спектров МР в слабых полях связана с малой интенсивностью сигналов. Очевидный путь преодоления трудности — увеличение объема образца — не всегда эффективен, так как требует источников достаточно однородных в большом объеме постоянного и переменного магнитных полей. На частотах менее 10–50 кГц существенно проявляется также фликкер-шум, что уменьшает отношение  $S/N$ . Вследствие этих причин спектрометры, построенные по традиционным схемам, в области слабых полей широко не применяются [89].

При детектировании ЯМР в слабых полях основным является метод свободной прецессии ядер с предполяризацией образца в сильном поле [Packard M., Varian R., 1953]. В спектрометре, реализующем такой метод (рис. 2.8), катушка 4 контура с образцом ориентирована перпендикулярно к постоянному полю  $B_0$ , создаваемому магнитной системой 3. Контур соединен с переключателем

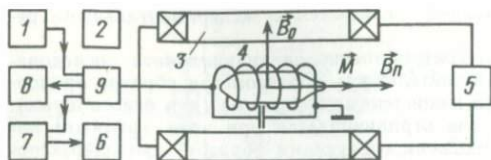


Рис. 2.8. Структурная схема спектрометра ЯМР в слабом поле с предполяризацией образца. 1 — источник поляризующего тока; 2 — программатор; 3 — магнитная система; 4 — катушка контура; 5 — источник тока магнита; 6 — устройство регистрации и обработки сигнала; 7 — приемное устройство; 8 — демпфирующее устройство; 9 — электронный ключ.

лючающим устройством 9, управляемым от программатора 2. При подключении контура к источнику поляризующего тока 1 в катушке 4 создается сильное поляризующее поле  $B_n \gg B_0$  на время  $t \geq T_1$ . После установления ядерной поляризации контур отключается от источника 1 и соединяется с демпфирующей цепью 8, которая за короткое время рассеивает энергию, накопленную контуром. После быстрого выключения поляризующего поля ядерная намагниченность прецессирует вокруг направления слабого поля  $B_0$  с ларморовой частотой  $\gamma B_0$  и индуцирует в контуре сигнал затухающей свободной прецессии. Последний воспринимается приемником 7 и подается далее на регистрирующее устройство 6, где может накапливаться и (или) подвергаться дальнейшей обработке, в частности Фурье-преобразованию\*.

Одной из ответственных характеристик работы такого нестационарного спектрометра, определяющей в значительной мере начальную интенсивность сигнала прецессии, является быстрота (неадиабатичность) выключения поляризующего поля  $B_n$ . Анализ процессов в ядерной спин-системе при выключении поля поляризации дан в работах [50, 64, 89].

В случае жидких образцов, имеющих в достаточном количестве, предполяризация может осуществляться другим способом. Жидкость циркулирует в замкнутой системе и сначала попадает в область сильного поля, где находится в течение времени, достаточного для установления ядерной поляризации. После этого жидкость проходит через катушку, ориентированную перпендикулярно к поляризующему полю. Время прохождения через эту катушку подбирается таким, чтобы вектор намагниченности успевал повернуться на  $90^\circ$  по отношению к первоначальному направлению. Далее жидкость попадает в измерительную ячейку, находящуюся в слабом поле  $B_0$ , параллельном поляризующему. Ось измерительной катушки перпендикулярна к полю  $B_0$ , и прецессия вектора намагниченности наводит в ней сигнал. Метод позволяет изучать не только явления, относящиеся к ЯМР, но и характеристики движения жидкости.

При исследовании ЭПР в слабых или промежуточных полях часто используется традиционная радиочастотная техника, применяемая в стационарной или импульсной ЯМР-спектроскопии сильных полей. Создание слабых полей осуществляется обычно с помощью более простых, легких и потребляющих меньше энергии магнитных систем, простейшей из которых являются катушки Гельмгольца диаметром 20—120 см. Для получения очень однородных полей

\* Впервые восстановление кривой поглощения Фурье-преобразованием сигнала свободной ядерной прецессии в поле Земли осуществлено Ф. И. Скриповым в 1958 г.

используются системы из трех и четырех катушек, а также соленоиды с дополнительными обмотками, частично компенсирующими краевой эффект. Модуляция магнитного поля (если она необходима) достигается либо с помощью дополнительных катушек, обеспечивающих необходимую однородность поля, либо изменением тока основной магнитной системы.

В спектрометрах слабых полей необходим учет поля Земли, которое иногда соизмеримо с полем основной магнитной системы. Простейший способ учета поля Земли состоит в ориентировании оси магнитной системы вдоль горизонтальной или вертикальной составляющей земного поля и проведении экспериментов при двух направлениях тока, питающего магнитную систему. В некоторых случаях поле Земли можно скомпенсировать с помощью дополнительных катушек. Иногда используются магнитные экраны.

Поле Земли обладает хорошей однородностью  $\sim (10^{-12} \div 10^{-11})$  Тл/м и может выполнять роль постоянного поля  $B_0$  в ряде экспериментов. Такие эксперименты, однако, могут проводиться лишь вдали от городских и промышленных объектов или объектов, содержащих железные массы. Существенной особенностью поля Земли является его непостоянство во времени. Вариации  $\sim (10^{-9} \div 10^{-8})$  Тл имеют составляющие в широком диапазоне частот и воспринимаются как магнитный шум, ограничивающий точность магниторезонансных измерений.

В спектрометрах слабых полей приемные катушки имеют большие размеры и хорошо воспринимают разнообразные наводки, поэтому при проектировании и изготовлении аппаратуры особое внимание уделяется вопросам экранирования.

## 2.8. Нетрадиционные методы детектирования магнитного резонанса

*Термометрический метод* детектирования магнитного резонанса основан на том, что энергия, передаваемая спиновой системе магнитным ВЧ-полем, в ходе релаксационных процессов в конечном итоге передается решетке, температура которой повышается. Поглощение энергии и связанное с ним повышение температуры решетки носят резонансный характер и могут быть использованы для детектирования МР. Вследствие малого изменения температуры решетки метод эффективен лишь при гелиевых температурах.

Устройство термометрического спектрометра достаточно простое [Tradohi H. J., Turrell B. G., 1973; Moore W. S., 1974]. Образец, находящийся в катушке или резонаторе, должен иметь хороший тепловой контакт с термометром и должен быть хорошо термоизолирован от всех возможных источников нагревания. В качестве термометров обычно используют термометры сопротивления, включенные в мостовые схемы постоянного тока или звуковых частот. Чувствительность метода достаточно высока. Метод удобен при ис-

пользовании сильных полей в ЯМР, а также при необходимости больших перестроек частоты ЯМР.

Удобным при проведении низкотемпературных экспериментов является и *метод, использующий сверхпроводящие квантовые интерферометры* (СКВИД) [Meredith D. J., Pickett G. R., Symko O. G., 1972; Day E. P., 1972; Jach T., 1976]. Эти устройства позволяют регистрировать изменение продольной намагниченности системы ядер или электронов. Благодаря высокой чувствительности интерферометра ( $\sim 10^{-18}$  Вб) измерения возможны при значительно меньших ВЧ-мощностях (примерно на 40 дБ), чем в обычных методах, что исключает насыщение резонанса даже при очень больших временах релаксации.

Рядом особенностей обладает *метод детектирования МР параметрическими сверхрегенераторами* (ПСР) [Дзбановский Н. Н., Константинов Ю. С., Маслов В. Ю., 1975]. Если в обычном сверхрегенеративном автодинном детекторе (автогенераторе в режиме прерывистой генерации) колебания на несущей частоте поддерживаются за счет положительной обратной связи, то в ПСР колебания существуют за счет воздействия напряжения накачки на нелинейные емкости диодов, включенных в колебательный контур. Режим прерывистой генерации достигается либо подбором параметров элементов схемы (самогашение), либо подачей в схему дополнительного «гасящего» напряжения частотой 1—70 кГц. Фаза колебаний несущей в импульсах генерации ПСР может принимать по отношению к фазе напряжения накачки лишь значения 0 или  $\pi$  с равной вероятностью. Если на выходе ПСР использовать фазовый детектор, опорный сигнал которого образован из сигнала накачки, то после детектора получается последовательность импульсов разной полярности, соответствующих вспышкам генерации в ПСР. Импульсы обеих полярностей в среднем встречаются одинаково часто.

Если в катушке контура ПСР находится образец с резонирующими спинами, то в случае времени  $T_2$ , большего интервалов между вспышками генерации, фаза колебаний несущей в импульсах будет задаваться сигналом прецессирующих спинов и будет иметь преимущественное значение 0 или  $\pi$ . Преобладающими импульсами на выходе будут положительные или отрицательные. В основу способа регистрации может быть положена фазовая информация или средний ток импульсов. Достоинствами метода являются высокая чувствительность и наличие сигнала на выходе спектрометра, преобразованного в цифровую форму.

## 2.9. Применение ЭВМ в радиоспектроскопии

Получение спектра в большинстве случаев не является конечной целью исследования. Для извлечения информации об объекте и параметрах спиновой системы спектр подвергают обработке. Суть обработки диктуется целями исследования и может состоять в определении положений и относительных интенсивностей ли-

ний. В более сложных случаях определяются ширина и форма линий, ограничиваемые ими площади. Иногда приходится определять большое число параметров, характеризующих резонансные явления в образце, для чего создается теоретическая модель спектра, включающая эти параметры. Подбором параметров добиваются наилучшего совпадения теоретического и экспериментального спектров, что требует больших затрат времени и труда. Эффективность обработки спектров значительно повышается при использовании ЭВМ.

Сигналы с выхода спектрометров трансформируются с помощью аналого-цифрового преобразователя в цифровую форму и вводятся в память ЭВМ, где может осуществляться и их накопление. Если используется отдельный накопитель, то информация, находящаяся в его памяти, уже преобразована в цифровую форму и связь с ЭВМ упрощается.

Обсудим типичные задачи обработки спектров, решаемые с помощью ЭВМ. Одна из них состоит в подборе параметров (химические сдвиги, константы связи и др.) теоретического спектра по методу наименьших квадратов. Если  $I(\omega)$  — экспериментальный спектр, а  $I_T(\omega)$  — теоретический, то степень несовпадения спектров оценивается величиной

$$\Delta = \int_{-\infty}^{\infty} [I_s(\omega) - I_T(\omega)]^2 d\omega. \quad (2.6)$$

Последовательно вычисляя  $I_T(\omega)$  при различных значениях параметров, добиваются минимума  $\Delta$ . В ЭВМ оба спектра представлены в дискретной форме и интегрирование в (2.6) заменяется суммированием. Дискретное представление является одной из причин того, что решение задачи подгонки может быть неоднозначным или сходимость процедуры — слабой. В этих условиях выбор исходных значений параметров, предполагающий наличие определенной информации о спин-системе, играет существенную роль и является важным моментом решения задачи. Построение теоретического спектра и выбор исходных параметров особенно сложны в случае многоспиновых систем, число возможных переходов в которых велико (так, в системе из 6 ядер со спином 1/2 это число 792). Второй причиной возникновения неоднозначностей является наличие шумов, искажающих экспериментальный спектр и увеличивающих погрешность определения интенсивностей и положений линий в нем. Обычно процедура подгонки заканчивается, когда величина  $\Delta$  становится сравнимой с уровнем шума.

Существует несколько модификаций описанной процедуры. Так, Редер и др. [1966] предложили использовать в качестве теоретического линейчатый спектр из бесконечно узких линий, исходное число которых больше числа линий экспериментального спектра. В процессе подгонки некоторые линии объединяются в одну, интенсивность которой берется равной сумме интенсивностей объединяющихся линий. Следует отметить, что определение положений и относительных интенсивностей линий — наиболее часто встречающаяся задача. Ее решением является линейчатый спектр  $I_b(\omega)$ , соответствующий реальному. Последний может быть представлен в виде

$$I(\omega) = \int K(\omega, \omega') I_0(\omega') d\omega',$$

где  $K(\omega, \omega')$  — функция, отражающая механизм уширения линий.

Задача определения  $I_0(\omega)$  рассмотрена, например, О. И. Картавцевым и др. [1977].

Известен более общий подход к процедуре сравнения спектров [Diehl P., Sykora S., Vogt J., 1975]. Расхождение между спектрами определяется как

$$\Delta = \sum_{k=1}^n [F_k\{I_s(\omega)\} - F_k\{I_T(\omega)\}]^2,$$

где  $F_k$  — некоторый функционал (процедура, ставящая в соответствие функции  $I(\omega)$  некоторое число). Такой процедурой может быть, например,

$$F_k\{I(\omega)\} = \int_{-\infty}^{\infty} W_k(\omega) I(\omega) d\omega,$$

где  $W_k(\omega)$  — функции, относящиеся к определенному классу.

Используемый набор  $W_k(\omega)$  называется базисом. Базисные функции могут быть любыми, однако предпочтительно использовать систему линейно независимых функций. Этот метод позволяет увеличивать или уменьшать влияние тех или иных параметров на процедуру подгонки и таким образом с наилучшим эффектом использовать имеющуюся информацию. Привлекательным является использование нелинейных функционалов, позволяющих ускорять сходимость процесса.

С помощью ЭВМ можно осуществлять фильтрацию спектра, записанного в памяти машины в цифровой форме. В этом случае можно исключить некоторые фильтрующие устройства из схемы спектрометра, а изменение характера фильтрации осуществлять изменением программы ЭВМ. Машина может выполнять и другие операции: рассчитывать моменты и площади линий, определять концентрацию того или иного вещества, осуществлять коррекцию нулевой линии спектрометра. Иногда процедуре подбора параметров предшествует сглаживание спектра при помощи полиномиальной аппроксимации его участков.

При проведении некоторых экспериментов (например, исследовании быстротекущих процессов) необходимы синхронизация ряда устройств со спектрометром, текущий контроль за магнитным полем и накоплением данных. Эти функции может выполнять ЭВМ, управляющая экспериментом [Goldberg I. V. e. a., 1975].

В импульсной спектроскопии основная задача, решаемая с использованием ЭВМ, состоит в Фурье-преобразовании сигналов свободной индукции, накопленных в памяти машины после серии импульсов. Если детектирование сигналов свободной индукции производится одним фазовым детектором, то частота передатчика  $\nu_0$  выбирается вне исследуемого участка спектра, вследствие чего мощность передатчика используется неэффективно. Система с двумя квадратурными детекторами имеет ряд преимуществ, однако сложна в настройке, которую необходимо периодически проверять и повторять. Основной причиной искажения спектра в такой системе является неортогональность сигналов фазовых детекторов, что может быть скорректировано с помощью специальной последовательности фазовых  $90^\circ$ -сдвигов. Корректировка, однако, мо-

жет быть выполнена и с помощью ЭВМ при обработке спектра [Parks S. I., Johannesen R. B., 1976].

Существуют способы квадратурного детектирования сигнала индукции с помощью одного фазового детектора. В методе Пайера и Армитаж [1976] фаза несущей передатчика попеременно изменяется на  $90^\circ$  в последовательных импульсах, причем две последовательности выборок, соответствующие разным фазам, накапливаются раздельно. Это, как и в случае двух фазовых детекторов, требует увеличения памяти накопителя или ЭВМ. Один из способов экономии памяти ЭВМ, основанный на машинном интерполировании участков спектра, разработан также Пайером и Армитажем [1976]. Фурье-преобразование с помощью ЭВМ применяется и при использовании автокорреляционных методов обработки спектров [Bieber K. D., Gough T. E., 1976].

# Глава 3. ОБЩИЕ ВОПРОСЫ ИЗУЧЕНИЯ ПРИРОДНЫХ ОБЪЕКТОВ МЕТОДАМИ МАГНИТНОГО РЕЗОНАНСА

## 1. ЯДЕРНЫЙ МАГНИТНЫЙ РЕЗОНАНС

Метод ЯМР при исследовании природных образований используется для решения большого числа задач как количественного, так и качественного характера, в частности, для количественных измерений содержания изотопов в образцах (например, измерения влажности минералов); для структурных исследований с целью установления как особенностей структуры исследуемого минерала, так и определения разнообразных кристаллических дефектов — дислокации, напряжения, вакансий, внедрения в структуру чужеродных атомов и т. п.; для исследования молекулярного движения по влиянию его на ширину и второй момент резонансной линии с целью выяснения характера физических процессов, протекающих в образце при разнообразных воздействиях на него; для оценки физических параметров природных объектов непосредственно по спектрам ЯМР и др.

Наибольший успех при использовании метода ЯМР достигается при наличии данных об объекте, полученных другими методами. Это связано с тем, что хотя извлекаемая из спектров ЯМР информация и уникальна, но она все же имеет частный характер. Сопоставление данных ЯМР с данными других методов позволяет поэтому создавать наиболее объективное представление о протекающих в веществе процессах и определять физические параметры, характеризующие эти процессы.

### 3.1. Количественные измерения содержания изотопов методом ЯМР

Метод ЯМР пригоден для количественных исследований в природных объектах любых изотопов, обладающих магнитными моментами (см. табл. 1.1). Наиболее широко, однако, он используется при изучении водородсодержащих и фторсодержащих соединений, так как чувствительность детектирования спектров ЯМР при равных концентрациях различных изотопов и равных полях  $B_0$  наибольшая именно для водорода и фтора.

Основной причиной ограниченного применения ЯМР для количественных исследований природных соединений является, таким

образом, недостаточно высокая чувствительность метода (см. гл. 2). Расширение области применения метода ЯМР для количественных исследований связано, с одной стороны, с повышением чувствительности спектрометров, с другой — с совершенствованием методики таких исследований и с уяснением влияния различных факторов на погрешность измерений в образованиях различного состава и различной структуры.

Измерения содержания изотопа обычно производят путем сравнения параметров ядерного резонансного поглощения в эталоне (с известным содержанием изотопа) и в исследуемой пробе. Интенсивность сигнала поглощения определяется, однако, не только числом ядер, но и временами релаксации; последние меняются в широких пределах в зависимости от состава породы, структуры и агрегатного состояния, температуры, характера примесей и других факторов. При обработке спектров следует учитывать возможные различие времен релаксации в исследуемой пробе и в эталоне.

При «спектроскопической идентичности» эталона и пробы определение концентрации изотопа возможно путем сравнения интенсивности резонансных сигналов эталона и исследуемого образца; в других случаях определение концентрации осуществляют методом интегрирования функций формы линий эталона и образца:

$$N = N_0 \int_{-\infty}^{\infty} g(b) db / \int_{-\infty}^{\infty} g_0(b) db. \quad (3.1)$$

Экспериментально определяются следующие параметры линии поглощения ядер данного изотопа: форма кривой поглощения  $v(b)$  в зависимости от расстройки поля  $b = B - B_0$  и площадь  $S_v$  под кривой  $v(b)$ ; ширина линии  $2\Delta B_{1/2}$  на половине высоты; максимальное поглощение  $v_m$  при  $b=0$ ; форма производной линии поглощения  $v'$  в зависимости от  $b$ ; экстремальные значения производной  $v_m$  и соответствующие им расстройки  $b_m$ .

Из этих данных, получаемых в опыте, можно «сконструировать» величины

$$A_1 = \frac{v_m \Delta B_{1/2}}{B_1}; \quad A_2 = \frac{v'_m \Delta B_{1/2}}{B_1}; \quad A_3 = \frac{v_m^2}{v'_m B_1}; \quad A_4 = \frac{S_v}{B_1}, \quad (3.2)$$

которые при соблюдении ряда условий [Житников Р. А., 1956] не зависят от времен релаксации. Эти условия суть

$$B_1^0 = \frac{1}{\gamma(T_1 T_2)^{1/2}}; \quad B_{1m} = \frac{1}{\sqrt{2} \gamma(T_1 T_2)^{1/2}}; \\ B_1 \ll \frac{1}{\gamma(T_1 T_2)^{1/2}} \quad (3.3)$$

Осуществляя детектирование спектра при соблюдении условий

(3.3), можно определить число  $N$  ядер в исследуемой пробе, если имеется эталонный образец, для которого известно содержание  $N_s$  ядер этого же изотопа:

$$N = N_s A / A_s, \quad (3.4)$$

где  $A$  и  $A_s$  — величины (3.2) для пробы и эталона соответственно.

Описанный способ дает весьма приближенные результаты, так как в эксперименте трудно удовлетворить условиям (3.3) с малой погрешностью.

Можно определить концентрацию изотопа в образце и другим способом. Для этого детектируют спектр сначала при одном ВЧ-поле  $B_1$ , а затем при другом —  $kB_1$ . Содержание изотопа определяют по формуле

$$N = N_s (S/S_s) \sqrt{[(S_s/S_{k_s})^2 - 1] / [(S/S_k)^2 - 1]}, \quad (3.5)$$

где  $S$  и  $S_s$  — площади под кривыми поглощения исследуемой пробы и эталона при ВЧ-поле  $B_1$ ;  $S_k$  и  $S_{k_s}$  — соответствующие площади при ВЧ-поле  $kB_1$ .

Для определения содержания ядер с использованием соотношений (3.1), (3.5) необходимо знание площадей под кривыми поглощения пробы и эталона, которые находят обычно численным интегрированием спектра. Погрешность определения площади сигнала в значительной степени зависит от уровня шумов, модулирующих кривую поглощения.

Во-первых, конечное отношение сигнал/шум  $S/N$  обуславливает систематическую погрешность из-за отбрасывания площади части кривой, лежащей ниже уровня шумов. Эта погрешность имеет неопре-

деленное значение  $\Delta S = \int_a^\infty g(b) db$ , заключенное между нулем и некоторым  $\Delta S_{\max}$ , соответственно тому, что значение сигнала при  $b=a$  не определено и лежит где-то между  $g(a)=0$  и  $g(a)=g_0/(S/N)$ . Для гауссовой кривой последнее равенство означает, что  $\exp[-(\ln 2)(\gamma T_2 a)^2] = 1/(S/N)$  (или  $a = [\ln(S/N)/\ln 2]^{1/2} / \gamma T_2$ ), поэтому  $\Delta S/S_{\max} = 1 - \Phi(x)$ , где  $\Phi(x) = (1/\sqrt{\pi}) \int_0^x \exp(-t^2) dt$  — интеграл вероятности;  $x \approx \gamma T_2 a$ . Верхний предел систематической погрешности составляет для  $S/N=10^2$ ; 10 и 5 соответственно 0,3; 3,3 и 7,5%.

Во-вторых, существует обусловленная шумовой модуляцией случайная погрешность  $\delta S$  определения площади. Для гауссовой кривой  $\delta S = 4g_0 \Delta B_{1/2} / (S/N)$ , что дает  $\delta S/S_{\max} = 2/(S/N)$ . При  $S/N=10$  получаем  $\delta S/S_{\max} \approx 20\%$ . Вместе с систематической погрешностью  $\Delta S/S_{\max} \approx 3,3\%$  погрешность определения площади составит около 20,3%.

Оценим погрешность определения содержания изотопов по спектрам их ЯМР с использованием формулы (3.5), которую здесь представим в виде

$$N = N_3 (S_x/S_3) \sqrt{(k_x^2 - 1)/(k_x^2 - 1)},$$

где  $k_{x,3}$  — увеличение площадей  $S_{x,3}$  для пробы ( $x$ ) и эталона ( $э$ ) при увеличении ВЧ-поля  $B_1$  в  $k$  раз. Тогда

$$\frac{\delta N}{N} = \left\{ \left( \frac{\delta S_x}{S_x} \right)^2 \left[ 1 + \left( \frac{k_x}{1+k_x} \right)^2 \right] + \left( \frac{\delta S_3}{S_3} \right)^2 \left[ 1 + \left( \frac{k_3}{1+k_3} \right)^2 \right] \right\}^{1/2} \quad (3.6)$$

(предполагается, что эталон выполнен достаточно «аккуратно», так что  $\delta N_3/N_3 \ll 1$ ).

Обычно  $k_x \approx k_3 = k$ , а  $\delta S_x/S_x$  и  $\delta S_3/S_3$  примерно равновелики и оцениваются как  $\sim 1/(S/N)$ , поэтому вместо (3.6) получаем

$$\delta N/N \approx [\sqrt{2}/(S/N)] \sqrt{1 + [k/(1+k)]^2}. \quad (3.7)$$

При изменении коэффициента  $k$  от 1 до 10 корень квадратный в (3.7) изменяется лишь от 1,12 до 1,35; если принять его равным 1,2, то  $\delta N/N \approx 1,7/(S/N)$ . Так, при  $S/N \approx 10$  погрешность  $\delta N/N \approx 17\%$ .

При использовании формулы (3.4) и соответствующей методики погрешность определения  $N$  составляет

$$\delta N/N = [(\delta N_3/N_3)^2 + (\delta A/A)^2 + (\delta A_3/A_3)^2]^{1/2}.$$

В наиболее распространенном случае, когда  $A = v_m \Delta B_{1/2}/B_1$ , имеем  $(\delta A/A)^2 = (\delta v_m/v_m)^2 + [\delta(\Delta B_{1/2})/\Delta B_{1/2}]^2$ . Здесь  $\delta v_m$  равно среднеквадратичному напряжению шума, т. е.  $\delta v_m/v_m \approx 1/(S/N)$ . Погрешность определения ширины линии  $\delta(\Delta B_{1/2})$  также обусловлена шумовой модуляцией линии и связана с неопределенностью значения «половина высоты сигнала», на уровне которой отсчитывается  $\Delta B_{1/2}$ . Эта неопределенность ординаты равна уровню шума, ему отвечает неопределенность абсциссы  $\delta(\Delta B_{1/2})/\Delta B_{1/2} \approx v_{\text{шум}}/v_m = 1/(S/N)$ . Если  $\delta N_3/N_3 \ll 1$ , то  $\delta N/N \approx 2/(S/N)$ . Эта элементарная формула не учитывает, конечно, погрешности обеспечения оптимальности условий (3.3).

### 3.2. Структурные исследования природных объектов методом ЯМР

Если в образце имеются «жесткие» изолированные группировки ядер (пары, тройки и т. д.), то их спектр ЯМР может быть достаточно надежно рассчитан теоретически (см. раздел 1.3). Более часты, однако, объекты, содержащие равномерно распределенные по объему магнитные ядра. Экспериментальные спектры ЯМР таких ядерных систем имеют плохоразрешенную структуру, теоретический расчет которой почти невозможен. Для получения структурной информации об объекте в таких случаях пользуются интегральными характеристиками спектра — моментами. Момент спектра порядка  $n$  в общем виде определяется как

$$M_n = \int_{-\infty}^{\infty} b^n g(b) db. \quad (3.8)$$

Одним из критериев формы линии является отношение четвертого момента  $M_4$  к квадрату второго момента  $M_2^2$ . Если функция формы линии имеет вид распределения Гаусса, то это отношение равно трем. Для распределения Лоренца моменты линии в соответствии с (3.8) не могут быть рассчитаны, поскольку соответствующие интегралы расходятся. В этом случае отношение  $M_4/M_2^2$  для экспериментально снятой кривой значительно больше трех.

Моменты линий для известной кристаллической структуры могут быть рассчитаны теоретически [Van Vleck J. H., 1948]. Для монокристалла, содержащего только одну разновидность магнитных ядер, выражение для  $M_2$  имеет вид [1,46] (в единицах квадрата индукции магнитного поля)

$$M_2 = [3/(64\pi^2)] I(I+1) \gamma^2 \hbar^2 \mu_0^2 \sum_{j=1}^N (3\cos^2\Theta_{ij} - 1)^2 / r_{ij}^6; \quad (3.9)$$

здесь  $N$  — число резонирующих ядер;  $\Theta_{ij}$  — угол между направлением внешнего магнитного поля  $B_0$  и радиусом-вектором  $r_{ij}$ , соединяющим ядра с номерами  $i$  и  $j$ .

Для поликристалла выражение для  $M_2$  после усреднения по углам  $\Theta_{ij}$  принимает вид

$$M_2 = [3/(80\pi^2)] I(I+1) \gamma^2 \hbar^2 \mu_0^2 \sum_{j=1}^N r_{ij}^{-6}. \quad (3.10)$$

Для ряда простых решеток  $\sum r_{ij}^{-6}$  в (3.10) легко определяется через постоянную  $d$  решетки:

$$\sum_i r_{ij}^{-6} = \begin{cases} 8,5d^{-6} & \text{— простая кубическая;} \\ 12,25d^{-6} & \text{— объемноцентрированная кубическая;} \\ 14,45d^{-6} & \text{— гранецентрированная кубическая.} \end{cases}$$

Выражения для моментов линий ЯМР более сложных ядерных систем, в частности гетероядерных, приведены в [1,46].

Расчет моментов (второго и высших) по формулам Ван-Флека для сложных кристаллографических моделей осуществляют обычно с использованием ЭВМ. Одна из программ такого расчета на языке BESM—ALGOL для БЭСМ-6 приведена в работе [22]. Программа опробована при вычислении второго момента линии ПМР колеманита  $\text{Ca}[\text{V}_3\text{O}_4(\text{OH})_3] \cdot \text{H}_2\text{O}$  — природного сегнето- и пьезоэлектрика. Вычисления проводились по координатам ядер, полученным из данных нейтронографического анализа, с учетом взаимодействия протонов исходной элементарной ячейки с магнитными ядрами этой ячейки и 26 элементарных ячеек, прилегающих к исходной, а также с учетом разнообразных форм теплового движения ядер (см. раздел 3.3).

При экспериментальном исследовании поликристаллических образцов из их спектра ЯМР можно определить в соответствии

с (3.8) лишь одно значение момента (для данной температуры). Сравнивая теоретическое значение момента с экспериментальным, можно делать выводы о кристаллографической структуре объекта. Конечно, одному значению экспериментального момента можно сопоставить множество вариантов расположения ядер, поэтому метод моментов в структурном анализе неупорядоченных систем выступает как вспомогательный, поверочный, подтверждающий правильность той или иной модели, построенной на основе дифракционных данных или даже на интуитивных представлениях.

Больше возможностей для структурного анализа предоставляет метод моментов при исследовании монокристаллов. Показано [Mc Call D. W., Hamming R. W., 1959, 1963], что из пяти угловых зависимостей второго момента спектра ЯМР кристалла низшей (триклинной) сингонии можно получить до 15 независимых уравнений, из которых находятся 15 структурных параметров. Процедура обработки экспериментальных данных весьма трудоемкая.

В дальнейшем для структурных исследований монокристаллов была привлечена теория оптимального планирования эксперимента [Фалалеев О. В., Сергеев Н. А., Лундин А. Г., 1974]. Было показано (см., например, [47]), что для определения структурных параметров решетки достаточно получить значения вторых моментов спектра монокристалла при определенных ориентациях монокристалла в магнитном поле. Представилось возможным прогнозировать оптимальные ориентации кристалла в магнитном поле и планировать оптимальное число экспериментов. По такой методике в работе [47] определены, например, координаты протонов в природном монокристалле датолита  $\text{CaBSiO}_4(\text{OH})$  из Дальнегогорска (Дальний Восток); оптимальное число ориентаций кристалла в магнитном поле оказалось равным девяти.

Для определения координат легких ядер из данных ЯМР с погрешностью, сопоставимой с нейтронографической, требуется обеспечивать погрешность измерения второго момента около 1 %, что представляется вполне достижимым [47]. Источники погрешности при определении моментов спектра достаточно хорошо изучены [Сергеев Н. А., 1976].

Таким образом, метод моментов в ЯМР может рассматриваться в настоящее время как независимый физический метод определения взаимного расположения легких ядер в кристаллах, имеющий даже в ряде случаев преимущества [47] по сравнению с традиционными дифракционными методами.

Важной, с точки зрения применения ЯМР в геологии, является возможность оценки деформации кристаллов с помощью метода моментов. В работе [29] приведены результаты таких оценок для кристаллов каменной соли  $\text{NaCl}$ . Образцы представляли собой цилиндры диаметром 9 мм и высотой 20 мм, они вырезались из монокристаллов так, что ось цилиндра была параллельна оси [001]. Образцы нагревались в течение 3 ч до 970 К, затем медленно охлаждались до комнатной температуры. Отожженные кристаллы под-

вергались линейному сжатию на рычажном прессе; выдержка под нагрузкой — 3 мин. Запись спектров ЯМР  $^{23}\text{Na}$  производилась через неделю после деформации, при этом относительная деформация  $\epsilon$  составляла от 0,1 до 11,4 %. Результаты наблюдений представлены в табл. 3.1.

Теоретическое значение  $M_2$  теор =  $0,56 \cdot 10^{-8}$  Тл<sup>2</sup> в NaCl найдено по формуле Ван-Флека. Как видно из табл. 3.1, эксперименталь-

Таблица 3.1

Изменение моментов  $M_2$  и  $M_4$  в кристаллах NaCl в зависимости от степени деформации кристаллов

Моменты и их отношение	Неотожженный кристалл	Отожженный кристалл	Относительная деформация, %						
			0,1	0,4	1,2	2,6	3,4	7,2	11,4
$M_2$ эксп, Тл <sup>2</sup> · 10 <sup>-8</sup>	1,19	1,04	0,93	0,70	0,62	0,59	0,58	0,54	0,52
$M_4$ эксп, Тл <sup>4</sup> · 10 <sup>-16</sup>	4,22	3,25	2,51	1,59	1,11	1,02	0,96	0,83	0,82
$M_4/M_2^2$	2,98	3,00	2,90	2,97	2,88	2,93	2,86	2,84	2,84

ное значение  $M_2$  для исходного образца больше теоретического. Эта разница объясняется наличием в образцах различных дефектов. Отжиг несколько уменьшает значение  $M_2$  эксп, ибо при отжиге происходит частичное снятие внутренних напряжений. Деформация кристалла обуславливает изменение симметрии внутрикристаллического поля, т. е. более сильное взаимодействие квадрупольных моментов ядер  $^{23}\text{Na}$  с градиентом электрического поля (ГЭП). Вследствие этого появляются побочные линии, которые не наблюдаются, но уменьшают значение  $M_2$  эксп. На появление спутников указывает также то обстоятельство, что интенсивность сигнала по мере увеличения деформации уменьшается. В результате  $M_2$  эксп стремится к значению второго момента несмещенного центрального перехода ядер  $^{23}\text{Na}$ .

Формулы Ван-Флека для ядер с  $I \geq 1$  не учитывают их квадрупольного взаимодействия с ГЭП. В совершенном кубическом кристалле NaCl квадрупольное взаимодействие принципиально отсутствует вследствие высокой симметрии кристалла. Если кристалл деформирован, то его симметрия понижается. Энергетические уровни, которые до деформации были эквидистантны, возмущаются за счет квадрупольных расщеплений, так что частоты переходов  $(3/2) \leftrightarrow (1/2)$  и  $(-3/2) \leftrightarrow (-1/2)$  смещаются ниже или выше частоты центрального перехода  $(1/2) \leftrightarrow (-1/2)$ .

Если, согласно Абрагаму [1], ввести в рассмотрение сферу с радиусом когерентности  $R_c$ , внутри которой ядра «одинаковые», а вне ее — «квазиодинаковые» («одинаковые» ядра имеют равные магнитомеханические отношения и находятся в узлах решетки

с одинаковым ГЭП, а «квазиодинаковые» также имеют одинаковые магнитомеханические отношения, но находятся в узлах решетки с различными ГЭП), то значение  $M_2$  центрального перехода в деформированном кристалле каменной соли составит  $0,516 \cdot 10^{-8}$  Тл<sup>2</sup>, что согласуется с экспериментальным значением  $M_2$  для кристалла NaCl с  $\varepsilon = 11,4$  %.

В общем случае при наличии квадрупольных взаимодействий такие параметры спектра, как число наблюдаемых линий, ориентация осей тензора квадрупольного взаимодействия относительно кристаллографических осей, мультиплетность спектра ЯМР при некоторых ориентациях монокристалла в магнитном поле, совпадающих с выделенными направлениями осей монокристалла, дают непосредственные сведения как о структуре самого кристалла, так и о локальной позиции, занимаемой резонансным ядром.

### 3.3. Обнаружение теплового микродвижения и самодиффузии ядер в минералах

Тепловое движение ядер обуславливает в большинстве случаев сужение линий ЯМР и уменьшение второго момента. Взаимодействие между ядрами и соответственно вклады в суммарный момент разделяются на внутримолекулярные и межмолекулярные. У многих минералов одним из видов движения молекулярных групп являются вращательные качания. Быстрые вращательные колебания с угловой амплитудой  $\beta$  вокруг оси, составляющей угол  $\gamma$  с полем  $B_0$ , уменьшают внутримолекулярную долю второго момента в  $[1 - (3/2)\beta^2 \sin^2 \gamma]$  раз. При быстром изотропном вращении молекул внутримолекулярная доля второго момента сводится почти к нулю, а межмолекулярная часть момента остается неизменной и определяется расстоянием между центрами тяжести молекул.

Трансляционная диффузия приводит к дальнейшему уменьшению второго момента, ибо при быстрых перескоках молекул сильно уменьшается и межмолекулярная доля локального поля. В конечном итоге величина момента может определяться в основном лишь инструментальными факторами. Простое тепловое движение тяжелых атомов, молекул характеризуют временем корреляции  $\tau$ , которое в зависимости от температуры  $T$  и высоты потенциального барьера  $E$  (энергии активации), разделяющего положения с минимумами потенциальной энергии, меняется по закону

$$\tau = \tau_0 \exp[E/(kT)]. \quad (3.11)$$

При тепловом движении ядер  $z$ -составляющие локальных полей становятся случайно модулированными, в силу чего энергетический спектр каждого ядра расширяется. Если  $\gamma M_{2,0}^{1/2} \tau \ll 1$ , где  $M_{2,0}$  — второй момент линии ЯМР при отсутствии движения ядер (приближение жесткой решетки), то спектральные компоненты располагаются в основном вне контура исходной линии

ЯМР. Далекие от центральной линии спектральные компоненты обуславливают основной вклад в полный второй момент, но практически они ненаблюдаемы вследствие малой интенсивности. Таким образом, в экспериментально определяемый второй момент вклад создают лишь компоненты спектра ЯМР, лежащие в малом интервале частот в окрестности центра линии. Происходит сужение линии до ширины  $2\Delta B_{1/2} \approx 2\gamma M_{2,0}\tau$ .

В рамках квантостатистической теории [Kubo R., Tomita K., 1954] форма сигнала абсорбции ЯМР, которая в приближении жесткой решетки предполагалась гауссовой, при тепловом движении ядер, характеризуемом временем корреляции  $\tau$ , описывается выражением [Andrew E. R., 1972]

$$g(b) \propto \frac{\gamma \exp(\gamma^2 M_{2,0} \tau^2)}{\pi M_{2,0}^{1/2}} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-1)^n}{n!} (\gamma^2 M_{2,0} \tau^2)^n \times \\ \times \frac{\gamma M_{2,0}^{1/2} \tau + n / (\gamma M_{2,0}^{1/2} \tau)}{[\gamma M_{2,0}^{1/2} \tau + n / (\gamma M_{2,0}^{1/2} \tau)]^2 + b^2 / M_{2,0}} \quad (3.12)$$

При  $\gamma M_{2,0}^{1/2} \tau \ll 1$  функция  $g(b)$  имеет лоренцеву форму, при  $\gamma M_{2,0}^{1/2} \tau \gg 1$  — гауссову. На рис. 3.1 представлена зависимость

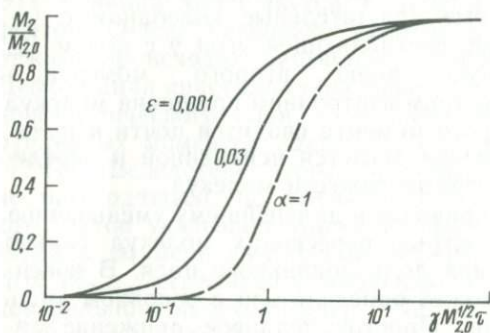


Рис. 3.1. Зависимость отношения вторых моментов линии ЯМР от времени корреляции теплового движения ядер. Кривая справа — по формуле (3.13) с  $\alpha=1$ .

отношения вторых моментов  $M_2/M_{2,0}$  функции формы (3.12) от параметра  $\gamma M_{2,0}^{1/2} \tau$  для разных условий обрезания крыльев линии [отношения  $\epsilon = g(b)/g(0)$ ]. Диапазон изменения  $\epsilon = 0,001 \dots 0,03$  включает в себя большинство экспериментальных ситуаций. При  $\epsilon \neq 0$  уменьшение  $\tau$  приводит, в согласии с качественной моделью, к уменьшению  $M_2$ . Для неизменного  $\tau$  уменьшение  $\epsilon$  обуславливает увеличение момента  $M_2$ .

На рис. 3.1 изображена также функция

$$\alpha \gamma \sqrt{M_2} \tau = \operatorname{tg} \left( \frac{\pi}{2} \cdot \frac{M_2 - M_{2,\infty}}{M_{2,0} - M_{2,\infty}} \right) \quad (3.13)$$

( $M_{2,\infty}$  — второй момент линии ЯМР при высокой температуре), применяемая часто для описания двигательного сужения. Простое соотношение (3.13) было установлено первоначально в теории БПП [1948] для жидкостей и распространено Гутовским и Пейком [1950] на твердые тела. На рис. 3.1 принято  $\alpha = 1$ ; при других значениях  $\alpha$  график функции (3.13) сдвигается вдоль оси абсцисс. В выборе коэффициента  $\alpha$  имеется некоторый произвол, однако характерным является сходство простой зависимости (3.13) с семейством кривых, полученных на основе громоздкого выражения (3.12). Таким образом, из экспериментальной зависимости второго момента спектра ЯМР от температуры можно, используя простые выражения (3.13) и (3.11), довольно надежно оценивать время корреляции  $\tau$  и энергию активации  $E$ .

Обсудим кратко процедуру обработки экспериментальных данных и расчета значений энергии активации.

Способ 1. По экспериментально определенным значениям  $M_2$  вычисляются величины  $x = (\pi/2)[(M_2 - M_{2,\infty}) / (M_{2,0} - M_{2,\infty})]$  и  $\operatorname{tg} x$ , а затем строится графическая зависимость от  $1/T$  ( $T$  — абсолютная температура) экспериментальных значений  $y = \ln \operatorname{tg} x - (1/2) \ln M_2$ ; энергия активации (точнее,  $E/k$ ) определяется как тангенс угла наклона такого графика к оси  $1/T$ .

Способ 2. Для средней области изменения второго момента из выражения (3.13) получаем

$$E = kT_{1/2}^2 \left( \frac{\pi}{M_{2,0} - M_{2,\infty}} - \frac{1}{2M_{2,1/2}} \right) \cdot \left( \frac{dM}{dT} \right)_{1/2} \quad (3.14)$$

(с нижними индексами  $1/2$  обозначены величины в середине области изменения момента). Выражение (3.14) можно представить также в более простой форме:

$$F \approx kT_{1/2}^2 m / \Delta T, \quad (3.15)$$

где учтено, что  $M_{2,1/2} \approx (M_{2,0} - M_{2,\infty})/2$  и  $(dM/dT) \approx m(M_{2,0} - M_{2,\infty})/\Delta T$ ;  $\Delta T$  — температурный интервал, на котором изменение момента составляет  $m$ -ю долю от величины скачка.

Для сравнения способов приведем данные по определению энергии активации  $E$  дегидратации слюды (мусковит) в окрестностях температуры 410 К по способам 1 и 2 соответственно:  $E_1 = 41,9$ ;  $E_2 = 33,5$  кДж/моль.

Для надежного определения параметров молекулярного движения по спектрам ЯМР весьма важно контролировать правильность численного определения моментов и величину погрешности. Поскольку при нагревании образца с датчиком неизбежно уменьшается отношение сигнал/шум ( $S/N$ ), неопределенность момента увеличивается из-за неопределенности крыльев резонансной кривой, «тонущих» в шумах. Если обрезать кривую на уровне  $S/N \approx 1$ , то из-за укорочения крыльев по мере нагревания в любом случае

получается уменьшение момента, даже когда на самом деле изменений момента нет.

Чтобы освободиться от влияния обрезания линии при анализе температурной зависимости второго момента, используют тот факт, что действительные изменения момента всегда связаны с перераспределением компонент спектра ЯМР и, следовательно, с перераспределением относительных амплитуд различных участков внутри резонансной кривой.

Если вычислить «текущий второй момент», т. е. функцию верхнего предела интегрирования

$$M_2(b) = \int_0^b g'(b) b^3 db / 3 \int_0^b g'(b) db,$$

то действительные изменения момента будут проявляться как изменения крутизны функции  $M_2(b)$ , а обрезание резонансной кривой — как усечение конца графика  $M_2(b)$ .

### 3.4. Обнаружение парамагнитных и ферромагнитных примесей по спектрам ЯМР

Если в исследуемом веществе имеются парамагнитные ионы вблизи ядра, то обусловленное ими локальное поле на этом ядре определится как

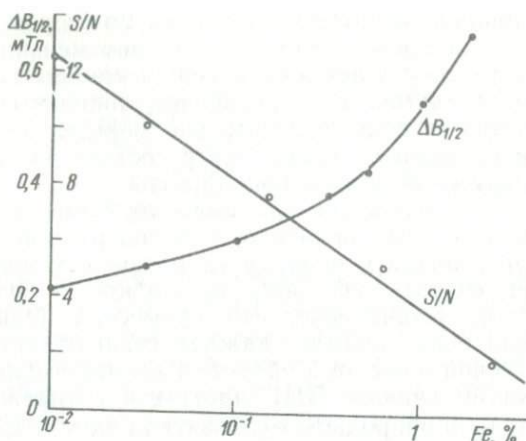
$$B_L = \frac{\mu_0}{4\pi} \sum_i \mu_i r_i^{-3} (3\cos^2\theta_i - 1),$$

где  $\mu_i$  — эффективный магнитный момент  $i$ -го иона.

Локальные магнитные поля парамагнитных ионов приводят к сдвигу линии ЯМР. Водород не участвует активно в химической связи с металлом, поэтому величина такого сдвига для протонов невелика ( $\sim 0,03$  % индукции внешнего магнитного поля). Однако для  $^{19}\text{F}$ , активно вступающего в химическую связь с металлом, сдвиг составляет, например в  $\text{NaNiF}_3$ ,  $10,3$  %.

Присутствие ферромагнитных примесей (Fe, Ni, Co и др.) в образце приводит к искажению распределения как постоянного  $B_0$ , так и радиочастотного  $B_1$  магнитного поля. Результаты модельного эксперимента [Сазонов А. М., Страхов Н. Б., 1967] по оценке зависимости ширины линии и интенсивности сигнала ПМР от концентрации ферромагнитных примесей в канифоли приведены на рис. 3.2. Видно, что при исходной полуширине линии  $\Delta B_{1/2} \approx 0,21$  мТл (в чистой канифоли) и амплитуде модуляции, равной  $(2/3)\Delta B_{1/2}$ , двукратное уширение линии ПМР из-за присутствия ферромагнитных примесей ( $\sim 1$  % порошка металлического железа от массы пробы) уже затрудняет регистрацию сигнала ЯМР. Из приведенных данных видно, что для детектирования линий ЯМР с  $\Delta B_{1/2} \approx 0,3$  мТл при отношении  $S/N \approx 8$  содержание ферромагнитных примесей в образце не должно превышать  $\sim 0,1$  % от массы пробы.

Рис. 3.2. Зависимость полуширины линии ПМР и отношения сигнал/шум ( $S/N$ ) от содержания порошка железа в ксенофоли.



### 3.5. Исследование мелкопористых образований. Обнаружение связанной воды

Для измерений пористости природных образований и анализа состояния в них воды применяют различные методы, в том числе и ЯМР. Амплитуда сигнала ЯМР пропорциональна количеству жидкости, поглощенной порами образца, а время релаксации ядерной намагниченности свидетельствует о физическом состоянии жидкости. Ширина линии ЯМР позволяет отличать связанную воду от свободной. Так, ширина линии ПМР воды, адсорбированной на угле, значительно больше ширины линии чистой воды [40]. Оценка времен корреляции, выполненная на основе теории БПП, показала, что для сорбированной воды  $\tau = 10^{-7} \div 10^{-9}$  с, в то время как для чистой воды  $\sim 10^{-11}$  с. Кроме того, обнаружено, что сорбированная вода имеет не одно, а несколько времен релаксации. Это позволяет говорить о существовании различных «фаз» сорбированной воды, причем каждая из таких фаз характеризуется «своей» подвижностью молекул воды.

Подвижность молекул связанной воды зависит от структуры сорбирующего слоя минерала. Исследовано, например, влияние размеров полостей на структуру воды в этих полостях на примере цеолитов [26]. В зависимости от размеров пор цеолиты разделены на три группы: 1) с малыми порами, в которых молекулы воды изолированы и жестко закреплены при комнатной температуре; 2) с порами диаметром 0,4—0,7 нм, в которых молекулы воды обладают только вращательными степенями свободы; 3) с порами до 1,3 нм, в которых молекулы воды обладают всеми вращательными и поступательными степенями свободы.

Спектры ЯМР воды в этих случаях также отличаются друг от друга. В первом случае спектр ЯМР представляет собой дублет, характерный для кристаллогидратов с жестко закрепленными изоли-

рованными молекулами воды. Во втором случае спектр также является дублетом, но с существенно меньшим по сравнению с первым случаем расщеплением между компонентами дублета, что объясняется частичным усреднением локальных полей за счет движения молекул воды относительно определенных направлений. Наконец, в последнем случае спектр состоит из одиночной узкой линии, характерной для свободной воды.

Исследование процессов сорбции—десорбции в природном мусковите [19] показало, что содержание связанной воды меняется от образца к образцу из различных месторождений, что позволяет считать эту воду примесной, а не конституционной. Кроме того, установлено, что примесная (связанная) и конституционная вода занимает каждая свою область в кристалле и для примесной воды этой областью является плоскость ионов калия. Оценка по данным ПМР плотности распределения молекул связанной воды в природном мусковите дала  $n^0 = 2,7 \cdot 10^{28} \text{ м}^{-3}$ , что в 2,7 раза превышает среднюю макроскопическую плотность ОН-групп, вычисленную по химической формуле и плотности мусковита. Этот результат согласуется с островной моделью локализации сорбированной фазы.

Методом ПМР подробно изучена пористость в огнеупорах [Михайлов Н. М., 1984]. Спектры ПМР водонасыщенных огнеупоров при комнатной температуре представляют собой одиночные узкие линии шириной  $\sim 0,05$  мТл, определяемой неоднородностью магнитного поля и модуляционными эффектами. Амплитуда сигнала ПМР линейно зависит от порового объема; количественной мерой линейности служит коэффициент корреляции  $R^* \approx 0,73$  при надежности  $P = 97\%$ . После прогрева при температуре 380 К в течение 30 мин сигнал ПМР полностью исчезает, что указывает на большие размеры пор в огнеупорах, в которых поглощенная жидкость находится в квазисвободном состоянии. Измерение предельного сорбционного объема методом ПМР дает результат, хорошо согласующийся с данными метода водопоглощения.

### 3.6. Об оценке физических параметров природных объектов по спектрам ЯМР

Анализ спектров ЯМР и исследование зависимостей параметров этих спектров от различных факторов (ориентация образца, нагревание и т. п.) позволяют, сопоставляя данные ЯМР с данными других методов, судить о физических и физико-химических процессах, происходящих в исследуемом веществе, и следовательно, прямо или косвенно определять физические параметры, характеризующие как исследуемый объект, так и происходящие в нем процессы. Структурные исследования позволяют определять параметры ячейки исследуемого объекта, направление кристаллографических осей в нем, судить о степени деформированности объекта. Обычное сравнение параметров спектров ЯМР позволяет зачастую (в особенности для физически однотипных объектов) оценивать различные физические параметры объектов (теплоемкость, диэлектрические характеристики и др.), если таковые известны для эталонного образца.

Иллюстрацией такого подхода может служить метод контроля вязкости жидкости [Михайлов Н. М. и др., 1984], основанный на измерении интенсивности сигнала ЯМР на стандартном спектрометре. Амплитуда детектируемого сигнала зависит от времени релаксации  $T_2$ , которое в свою очередь связано с вязкостью жидкости  $\eta$ . Осуществляя обычную регистрацию спектра ЯМР жидкости с известной вязкостью  $\eta$ , устанавливают период модулирующего поля в пределах  $(3 \div 5) T_2$ , а затем подбирают амплитуду модулирующего поля до достижения максимальной интенсивности сигнала. В дальнейшем условия регистрации не меняются и регистрируются амплитуды сигналов от измеряемых образцов. Погрешность измерения вязкости этим способом составляет  $\sim 10\%$ .

Большие информативные возможности открывает исследование с помощью ЯМР термонинцированных процессов в различных природных объектах. Исследование характера зависимости второго момента линии ЯМР от температуры позволяет по величине скачка момента в переходной области температур определять энергии активации молекул в области фазовых переходов (подробнее см. раздел 3.3), судить об «оттаивании» или «замораживании» дополнительных степеней свободы и на основании этих данных делать заключения о причинах изменения физических параметров исследуемых объектов.

Времена релаксации  $T_1$  и  $T_2$  (и другие) характеризуют в значительной мере исследуемый объект. Из релаксационных измерений можно определять коэффициент самодиффузии при исследовании адсорбированных систем, определять и контролировать скорость протекания химических реакций, химического обмена, оценивать значения электрических параметров ( $\epsilon$ ,  $\text{tg}\delta$ ) объектов и исследовать ход их изменения в зависимости от тех параметров, от которых изменяются и времена релаксации. Отметим также, что из релаксационных экспериментов можно определять степень пористости исследуемого объекта и в конечном счете параметры его пор.

В заключение раздела отметим способ оценки диэлектрической проницаемости сильнополярных диэлектриков [Михайлов Н. М., 1984], основанный на том, что введение диэлектрика в колебательный контур изменяет частоту автодинного детектора, следовательно, обуславливает «сдвиг» сигнала ЯМР. Величина «сдвига» увеличивается с увеличением  $\epsilon$ . Так, для воды ( $\epsilon=80$ ) на частоте 15 МГц сдвиг составляет  $\sim 18$  кГц, а для скипидара ( $\epsilon=1,8$ ) — 5 кГц. Для надежного измерения  $\epsilon$  таким способом необходим учет многих факторов, однако при наличии градуировочного графика возможны быстрые оценки  $\epsilon$  одновременно с детектированием спектра ЯМР.

## II. ЭЛЕКТРОННЫЙ ПАРАМАГНИТНЫЙ РЕЗОНАНС

Метод ЭПР применим к решению обширного ряда задач минералогии, геологии и геохимии, поскольку позволяет детектировать малые содержания парамагнитных примесей в диамагнитных минералах; определять точечную симметрию парамагнитного иона, в частности, различать позиции внедрения и замещения; легко различать ионы различных элементов; определять валентное состояние иона; измерять концентрацию парамагнитной примеси, а также относительное содержание различных парамагнитных примесей или

различных валентных состояний определенной примеси в данном минерале; в ряде случаев устанавливать степень упорядоченности в минералах, эффекты деформации в кристаллах и др.

Кроме парамагнитных примесей в естественном состоянии с помощью ЭПР возможно исследование и диамагнитных ионов, переводимых в парамагнитное состояние посредством облучения (гамма-, рентгеновское, ультрафиолетовое и др.).

Метод ЭПР применим примерно к 50 % всех ионов периодической таблицы, в частности к ионам переходной группы железа 3d, группы палладия 4d, платины 5d, редких земель 4f, к актинидам 5f.

### 3.7. Исследование изоморфизма микропримесей

Подавляющее число природных образований содержит микропримеси ионов, обладающих парамагнетизмом. Распространенность таких примесей убывает в соответствии с рядом [97]:  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ce}^{3+}$ ,  $\text{Mn}^{4+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Dy}^{3+}$ ,  $\text{Er}^{3+}$ ,  $\text{V}^{4+}$ ,  $\text{Mn}^{6+}$ ,  $\text{Ti}^{3+}$ . Первые три иона в этом ряду встречаются в наблюдаемых концентрациях практически во всех минералах. Несмотря на значительную (около 20 %) погрешность абсолютных измерений концентраций примесей, метод ЭПР имеет существенные преимущества перед обычно используемыми в геологической практике методами аналитической химии, поскольку в процессе исследования образцы полностью сохраняются, а парамагнитные ионы констатируются в том состоянии, в котором они находятся в структуре.

Возникает возможность идентифицировать различные валентные состояния примеси, изоморфизм включения, неэквивалентность положений. Ион парамагнитной примеси является как бы микрозондом с большой чувствительностью, реагирующим на малейшее изменение параметров структуры вмещающей матрицы. Координация, локальная симметрия, тип химической связи, параметры внутрикристаллического поля и другие величины, являющиеся функциями давления, температуры, дефектности, однородности фазового состава, проявляются в спектрах резонансного поглощения. Это позволяет на качественно новом уровне изучать явления диффузии, разрушения, перекристаллизации, окраски и радиолитизации природных образований.

Формы вхождения примеси в структуру минерала зависят от составов растворов, термодинамических условий кристаллизации, послекристаллизационных процессов. Исследование этих форм с помощью метода ЭПР используется при изучении геохимических процессов минералообразования. Кроме того, дифференциация форм вхождения дает возможность разработки принципиально новых критериев для классификации минералов различного происхождения.

На электрон кроме приложенного внешнего магнитного поля действуют внутренние локальные поля, обусловленные как собствен-

ным орбитальным магнитным моментом, так и моментами собственного и соседних ядер. В результате линия ЭПР расщепляется и спектр приобретает структуру, по которой возможна идентификация парамагнитных примесей. Взаимодействие неспаренного электрона с магнитными моментами окружающих ядер приводит к суперсверхтонкой структуре (ССТС), которая, как правило, не разрешается, а проявляется в уширении линий спектра. Если линии ССТС разрешаются, то характер спектра позволяет судить о локальном окружении ПЦ, числе ближайших соседей, магнитном моменте их ядер, расстоянии до этих ядер.

При более детальном исследовании минералов возникает необходимость определения параметров тензоров  $g$ -фактора и сверхтонкого взаимодействия. Используемый для этой цели метод последовательных приближений заключается в том, что вращением кристалла вокруг двух (или трех) осей добиваются максимального «разбегания» анизотропных линий и из этого спектра получают параметры спин-гамильтониана. Эти параметры можно получить и из анализа угловых зависимостей спектра, полученных при вращении образца в трех произвольных взаимно перпендикулярных плоскостях. В каждой плоскости достаточно произвести только три измерения. Метод последовательных приближений удобен для прикидочных измерений и для образцов с сильно анизотропными спектрами. Анализ угловых зависимостей позволяет автоматизировать эксперимент, в сложных спектрах разделить резонансные линии, принадлежащие различным ПЦ.

В некоторых случаях изоморфизм вхождения примесей удается выяснить и без анализа угловой зависимости. Например, в структуре шпинели парамагнитные ионы в октаэдрических и тетраэдрических узлах легко различимы, так как все тетраэдрические положения магнитноэквивалентны, а октаэдрические подразделяются на четыре магнитнонеэквивалентных типа. Это приводит к тому, что для произвольной ориентации кристалла спектр ЭПР в октаэдрическом узле состоит из четырех наборов линий. Исследования показали, что в тетраэдрических узлах локализуются, как правило, двухвалентные ионы, такие как марганец, а трехвалентные ионы типа хрома располагаются в более крупных полостях октаэдрических узлов [97].

Механизм эффекта ЭПР накладывает некоторые ограничения на исследуемый образец. Он должен быть диамагнитен; если все молекулы или значительная их часть парамагнитны, то локальные поля от соседних молекул оказываются сравнимыми с внешним постоянным магнитным полем и за счет неоднородного уширения спектр усредняется почти до нуля. Наблюдаемый спектр дают микропримеси, распределенные по диамагнитной матрице достаточно равномерно — с локальной концентрацией не более  $10^{20}$  см<sup>-3</sup>. Оптимальные для измерений концентрации заключены в диапазоне 0,001...0,1 % мол.

В образцах с высокой проводимостью в результате скин-эффекта

СВЧ-поле не проникает дальше поверхностного слоя, что заметно уменьшает чувствительность метода и исключает возможность исследования парамагнитных ионов в глубине образца. К уменьшению чувствительности приводят и диэлектрические потери, снижающие добротность рабочего резонатора, что, в частности, не позволяет эффективно применять метод для исследования водосодержащих объектов (подробнее см. гл. 7).

Плодотворным оказалось применение метода ЭПР для исследования изоморфизма в минералах группы апатита [28, 86]. Спектры резонансного поглощения этих минералов позволили идентифицировать замещение кальция ионами марганца и железа; фосфора — ионами углерода, серы, кремния; фтора — как ионами хлора и кислорода, так и группой  $\text{OH}^-$ . Наблюдались и другие изо- и гетеровалентные замещения как в анионной, так и в катионной частях. В акцессорных апатитах из рудных формаций молибденовых месторождений резонансное поглощение в основном определялось двухвалентными ионами марганца, локализованными в положении  $\text{Ca}^{2+}$ . Однако если в медно-молибденовой формации замещения в анионной части отсутствовали, в молибдено-редкоземельно-вольфрамовой формации наблюдалось замещение фтора одновалентным ионом кислорода. Полученные результаты свидетельствуют об интенсивных окислительных процессах и низких температурах при образовании апатитов второй формации.

Исследования ЭПР гидроксил-оксифторапатита Галмского и Меймаканского месторождений Джугджурского массива продемонстрировали корреляцию между спектрами резонансного поглощения и стадиями минералообразования. Для позднемагматической и пневматолитовой стадий образования апатита характерно изовалентное замещение кальция двухвалентным марганцем, а для гидротермально-метасоматической стадии — гетеровалентное замещение трехвалентным ионом железа. Минералы первой и третьей стадий обладают меньшим структурным порядком, чем второй стадии. В них наблюдается замещение фтора одновалентным ионом кислорода. В апатитах второй стадии замещения в анионной части по спектрам ЭПР не наблюдаются. В анионной части апатитов позднемагматической стадии наблюдаются вакансии фтора, частично заполненные одно- и двухвалентными ионами кислорода и группами  $\text{OH}^-$ .

Проведенные исследования позволили не только получить информацию об особенностях генезиса апатитов, например, выявить дефицит воды и фтора на ранних стадиях минералообразования, но и выработать новые критерии классификации этих минералов на основе различия структурных замещений микропримесями. Возможности анализа методом ЭПР изоморфизма вхождения микропримесей широко применяются для классификации и других минералов, что позволило выделить структурное изучение изоморфизма с целью выработки критериев для классификации минералов различного происхождения как одно из основных применений метода в минералогии и геохимии [86]. Например, спектр ЭПР сланцев пред-

ставляет собой суперпозицию спектров двухвалентного марганца и трехвалентного железа — микропримесей кальцитовой и доломитовой фракций, на которую накладываются четыре линии с  $g$ -фактором, близким к двум, от ПЦ фракции глинозема. Разработанные программы анализа спектров ЭПР на ЭВМ позволяют разделять все сланцы на 4 типа, которые соответствуют классификации с помощью рентгеноструктурного анализа.

Спектр ЭПР  $Mn^{2+}$  особенно информативен для решения задач классификации. Он позволяет практически полностью охарактеризовать кристаллическое поле, в котором находится этот ион. Анализ симметрии спектра ЭПР позволяет установить изоморфизм его включения в кристалл: находится ли этот ион в междоузлии или в позиции замещения. Соотношение между концентрациями парамагнитных примесей в изоморфном и неизоморфном положениях связано с различными температурами и давлениями, существовавшими при образовании и хранении минерала. В частности, форма вхождения примесей определяется тем, образовался ли кристалл гидротермальным или иным путем и насколько он был близок к термическим равновесным условиям. Продемонстрирована большая чувствительность выделения индивидуальных фаз в многокомпонентных минералах: метод ЭПР позволяет установить, например, присутствие 1% кальцита, фиксировать начало процесса доломитизации карбонатных и других пород [Бершов Л. В., Марфунин А. С., Минеева Р. М., Сперанский А. В., 1981].

Проведенные исследования позволили применять ЭПР-спектроскопию на ионах  $Mn^{2+}$  в археологии для решения вопроса об источниках мрамора произведений искусства древности. Анализ образцов мрамора из различных месторождений Средиземноморья показал, что ширина линий  $Mn^{2+}$  в кальцитовой и доломитовой составляющих мрамора индивидуальна для каждого месторождения. Классификация проб оказалась возможной даже в случае сильных доломитизации и ожелезнения. Наложение широких линий, связанных с примесями  $Fe_2O_3$ , не искажает результатов измерений линий марганца.

Метод ЭПР позволяет обнаруживать наличие скрытых двойников или иных сростков кристаллов. Двойникование проявляется в спектрах ЭПР в виде удвоения числа линий, так как электрическое поле, действующее на примесный парамагнитный ион в двойниках, направлено под разными углами к внешнему магнитному полю. Анализ двойникования и степени уравниваемости двойников возможен и в случае многокомпонентных минералов. Например, из спектра микроклин-пертита выделялись линии несдвоенного высокотемпературного микроклина и двойникового низкотемпературного альбита, а в некоторых случаях двойникование наблюдалось для обоих компонентов или вообще отсутствовало [Матяш И. В., Багмут Н. Н., Литовченко А. С., Прошко В. Я., 1981].

Метод ЭПР позволяет решать и принципиальные вопросы характера химической связи в минералах (магнитостатические измере-

ния допускают лишь приблизительную оценку ионности—ковалентности связи согласно введенному Полингом «магнитному критерию») — однозначно определять различие между целочисленной валентностью и непрерывно меняющейся зарядностью. Делокализация неспаренного электрона в комплексе проявляется в изменении параметров сверхтонкой и суперсверхтонкой структур, что позволяет устанавливать распределение электронной плотности, *sp*-гибридизацию [53]. Эти параметры характеризуют связь неспаренного электрона с магнитными моментами собственного и соседних ядер: СТС и ССТС очень чувствительны к симметрии ближайшего окружения ПЦ и к изменению лигандного состава. Ионность связи увеличивается с увеличением расстояния от иона до лиганд, что связано с уменьшением перекрывания электронного облака парамагнитного иона облаком ближайших анионов.

Возможность широкого внедрения метода ЭПР в практику обеспечивается тем, что в настоящее время известны спектры многих парамагнитных примесей, проанализированы возможные формы включения этих ионов в важнейшие порообразующие структуры. Проведены детальные измерения ЭПР многих минералов почти всех минералогических классов и их синтезированных аналогов.

### 3.8. Генетическая информативность электронно-дырочных центров

Систематические радиоспектроскопические исследования природных образований, начавшиеся в 60-х годах и получившие развитие в работах Л. В. Бершова, В. М. Винокурова, А. С. Марфунина, М. И. Самойловича, В. П. Солнцева, М. Я. Щербаковой и др., показали, что за резонансное поглощение ответственны не только изоморфные или неизоморфные включения парамагнитных ионов, но и разнообразные электронно-дырочные центры. Электронно-дырочные ПЦ представляют собой стабилизированные в диамагнитной матрице свободные радикалы, ионы или дефекты, захватившие или отдавшие электрон. Любая неоднородность кристаллической решетки связана с локальным нарушением электронейтральности. Сообщение минералу энергии при механической обработке, облучении, нагревании и т. д. может перевести эти точечные дефекты в парамагнитное состояние. Возможен и обратный процесс: центры, теряя неспаренный электрон, могут становиться непарамагнитными.

История открытия электронно-дырочных центров в минералах, их систематика и модели подробно описаны в [53]. Исследования показали, что такие центры самой разнообразной природы содержатся практически в каждом геологическом образце, а их концентрация в большинстве случаев достаточна, чтобы уверенно регистрировать резонансное поглощение на современных спектрометрах. Спектры ЭПР электронно-дырочных ПЦ несут важную генетическую информацию о воздействиях, которые испытывали минералы в процессе своего существования

Детальные исследования, проведенные для выяснения моделей центров, позволяют с помощью метода ЭПР получать сведения о температурных изменениях, радиационной обстановке, условиях образования тех или иных минералов. Даже колебание климатических температур может сказываться на составе и концентрации ПЦ. Например, в цирконе ПЦ отжигаются при 525 К [98]. Это означает, что их время жизни при достижимых в природных условиях изменениях климатических температур может существенно варьировать. Анализ ЭПР цирконов может быть использован для палеоклиматологических измерений.

Другая возможность измерения палеотемператур возникает при исследовании ЭПР сланцев [Pusey W. C., 1973]. В органических включениях сланцев при небольшом нагреве образуются радикалы, стабильные в течение геологических периодов, причем от температуры прогрева зависит не только их концентрация, но и параметры резонансного поглощения: ширина линий и величина  $g$ -фактора. Измерения ЭПР сланцев позволяют анализировать палеотемпературы на различных глубинах от земной поверхности, что применяется при нефтепоисковых работах. Если минералы в процессе существования подверглись отжигу при температурах 670—770 К, то наблюдается стирание парамагнитных дефектов. Концентрационные изменения позволяют локализовать очаги прогрева: жерла палеовулканов, глубинные разломы, дайки, слепые интрузивные тела [43].

Примесь алюминия в кварцах может находиться в двух формах: в неструктурной (в междоузлиях и включениях) и в структурной (при изоморфном замещении ионов кремния). При  $\gamma$ -облучении дефекты кристаллической решетки, обусловленные структурным алюминием, захватывают дырки и превращаются в парамагнитные дырочные центры. Исследования ЭПР [43] выявили корреляцию между температурой образования кварца и содержанием примеси алюминия, находящейся в структурной форме. Содержание структурного алюминия увеличивается при переходе от низкотемпературных кварцев к высокотемпературным. Исследования природных кварцев Центрального Таджикистана и Памира [Морозов С. А., Лысаков В. С., Машковцев Р. И., Солнцев В. П., 1979] подтвердили обнаруженную зависимость.

Эксперименты показывают, что на параметрах СТС и ССТС сказывается как одностороннее, так и гидростатическое давление. Это свидетельствует об изменении степени перекрытия волновых функций при деформации образца. Набор параметров спин-гамилтониана, определяемый методом ЭПР, является исчерпывающей характеристикой кристаллического поля в области локализации ПЦ. Алюминиевые центры кварца (синтетического) оказались чувствительными к давлению, прикладываемому к образцу в процессе наблюдения ЭПР [Брик А. Б., Ищенко С. С., Матяш И. В., Окулов С. М., 1982].

Влияние давления на параметры резонансного поглощения

объясняется следующим образом. Парамагнитная дырка локализуется на одном из двух ближайших к иону алюминия ионов кислорода, положение которых неэквивалентно. Из-за анизотропии  $g$ -фактора сигналы от дырок, локализованных на разных ионах кислорода, регистрируются раздельно. При гелиевых температурах с увеличением давления происходит туннелирование дырок от одного иона кислорода к другому, что обуславливает перераспределение энергии резонансного поглощения между линиями спектра ЭПР алюминиевого центра. При давлениях  $2 \cdot 10^3$  кгс/см<sup>2</sup> отношение интенсивностей  $I_1/I_2$  линий ЭПР дырок, локализованных на разных ионах кислорода, увеличивается в 12 раз (рис. 3.3). Этот эффект

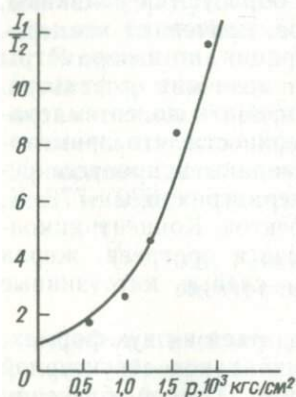


Рис. 3.3. Зависимость отношения интенсивностей ЭПР, обусловленных дырками, локализованными на различных ионах кислорода в кварцах, от внешнего давления.

объясняется различием энергий диполей  $Al^{3+}-O^-$  во внутреннем электрическом поле кристаллической структуры кварца. Результаты, полученные на синтетических кварцах, могут быть использованы при изучении природных образцов.

Вследствие внутреннего напряжения в минералах линии спектра ЭПР уширяются. При исследовании, например, угловой зависимости ширины линии ЭПР  $Fe^{3+}$  в кубических кристаллах ZnS [Parrot R., Tronche G., 1970] было обнаружено преобладание внутреннего напряжения сдвига. Уширение линий обусловлено разбросом напряженности внутреннего электрического поля. При приложении к образцу ультразвуковой модуляции внутренние напряжения также вызывают искажения кристаллического поля, что обуславливает смещение энергетических уровней в нулевом магнитном поле. При использовании ультразвуковой модуляции из спектра ЭПР можно получить дополнительную информацию. Например, таким путем выяснено, что в тремолите  $Mn^{2+}$  может замещать не только  $Ca^{2+}$ , но и  $Mg^{2+}$  [Mc Gavin D. G., Palmer R. A., Tennant W. C., Devine S. D., 1982].

Диспергирование минералов приводит к разупорядочиванию кристаллических решеток, увеличению микроискажений, разрыву химических связей, что может стимулировать образование ПЦ. Силь-

ное увеличение резонансного поглощения наблюдается, например, при диспергировании балтийского янтаря [Федин С. Г., 1974]. Время жизни механически активированных ПЦ не превышает суток, что отличает эти центры от более устойчивых радиационных.

Характер механического разрушения зависит не только от структуры изучаемого объекта, но и от среды, в которой происходит измельчение. Например, образование и разрушение ПЦ в янтаре связаны с кислородом воздуха и (или) парами воды [Белоногов А. М., Граммаков А. Г., Страхов Н. Б., 1971]. Изменение природы и концентрации ПЦ в сложных силикатах — каолините и лепидолите — зависит от того, в воздушной или водной среде происходит их диспергирование [Щербакова М. Я., Лапухова Е. С., Юсупов Г. Т., Истомин В. Е., 1978]. После измельчения в воде основной мотив плоскостных структур сохраняется, а в воздушной среде образуется аморфная фаза.

Гамма-облучение каолинита индуцирует атомарный водород, электронные и дырочные центры. Необлученный каолинит дает спектр сорбированных поверхностью молекул  $O_2$ . При механическом измельчении как в воздушной, так и в водной средах все ПЦ постепенно исчезают. После 60 мин измельчения в воздушной среде возникает неидентифицированный ПЦ, одиночная узкая линия которого характеризуется  $g=4,0$ . В спектре ЭПР лепидолита линии, характерные для ПЦ каолинита, не обнаруживаются. При механическом измельчении в водной среде в течение 1 мин возникают линии  $O_2$ , интенсивность которых коррелирует с возрастанием удельной поверхности образцов.

Парамагнитные центры, возникающие при измельчении кварца, сосредоточены в приповерхностном слое (после обработки плавиковой кислотой их концентрация сильно уменьшается). В начальный момент измельчения не происходит изменения фазового состава проб, затем на поверхности возникает аморфный слой при неизменной величине частиц. В период образования аморфной фазы увеличивается концентрация дырочных ПЦ. Наблюдаемое при этом изменение спектра ЭПР связано с изменением структуры кварца [Машковцев Р. И., Щербакова М. Я., 1982]. Уширение и усреднение линий спектра отражает возникновение деформированных участков в зернах. Концентрация  $E'$ -центров увеличивается при диспергировании значительно медленнее, чем дырочных ПЦ. Авторы объясняют этот факт проникновением ОН-групп в аморфный слой в процессе гидратации кварца, так что ионы  $OH^-$  блокируют  $E'$ -центры. По природе ПЦ, возникающие при измельчении кварца, аналогичны радиационным. Анализ интенсивности и формы спектра ЭПР позволяет устанавливать степень аморфитизации и перестройки структуры кварцев.

При исследовании геологических образцов важным является не только определение концентрации ПЦ, но и установление степени однородности их распределения по объему, что позволяет делать дополнительные выводы о генезисе минералов и геологи-

ческой обстановке в момент их формирования. Неравномерность распределения дефектных ПЦ может быть связана с механизмом роста кристаллов, с неравномерностью ионизирующего облучения в дальнейшем, с неравномерностью отжига ПЦ, вызванной градиентом температур, и т. д.

Оценивать локальную концентрацию по спектрам ЭПР позволяет то обстоятельство, что ширина линий зависит от диполь-дипольного взаимодействия между ПЦ, следовательно, от расстояния между центрами. В большинстве случаев, однако, ширина линии определяется не только диполь-дипольным взаимодействием, но и другими факторами: анизотропией  $g$ -фактора и СТС (ССТС), неразрешенной СТС и ССТС. Тогда наблюдаемая ширина линии будет  $\Delta B = \Delta B_0 + kC_n$ , где  $\Delta B_0$  — ширина линии, не зависящая от концентрации ПЦ;  $C_n$  — локальная концентрация ПЦ;  $k$  — коэффициент. Если дипольное уширение не достаточно велико, чтобы определить  $C_n$  из приведенного уравнения, концентрация  $C_n$  может быть найдена из зависимости амплитуды и формы линии резонансного поглощения от СВЧ-мощности.

Точность определения локальной концентрации невелика, поэтому выводы о неоднородности распределения ПЦ в минерале надо делать с осторожностью. Если  $C_n/C_0 \approx 1$  ( $C_0$  — средняя концентрация ПЦ; определяется из интегральной интенсивности спектра) во всей серии образцов данного минерала, то либо образование ПЦ происходило равномерно по всему объему, либо ПЦ могут сравнительно свободно мигрировать по кристаллической структуре. Отношение  $C_n/C_0 > 1$  может свидетельствовать о неравномерности создающего ПЦ внешнего воздействия либо о процессах сегрегации при формировании минерала. При неравномерности внешнего воздействия, например, в случае стабилизации ПЦ в шпурах и других областях первичной ионизации,  $C_n$  не зависит от  $C_0$  в широком диапазоне концентраций.

Большое разнообразие как электронно-дырочных, так и примесных ПЦ приводит зачастую к очень сложным спектрам ЭПР, трудно поддающимся идентификации. Еще больше спектр усложняется из-за магнитнонеэквивалентных положений примесей и центров, изоморфного и неизоморфного вхождения парамагнитных ионов, эффектов двойникования и локальных неоднородностей. Для геологических образцов важной становится задача выделения спектров ЭПР отдельных центров. Решать эту задачу можно как путем применения соответствующих методик регистрации спектров, так и путем воздействия на образец. ПЦ имеют разное время релаксации, следовательно, разную насыщаемость СВЧ-мощностью. Если регистрировать спектры образца при изменении уровня мощности в рабочем резонаторе, различие в изменении интенсивности линий поглощения позволит дифференцировать спектры отдельных ПЦ. Можно также использовать зависимость интенсивности или ширины линий от амплитуды или частоты модуляции магнитного поля, угловую зависимость спектра и др.

Дифференцирование ПЦ может осуществляться путем обратимых и необратимых воздействий на образец. Увеличение интенсивности определенных линий спектра при облучении, диспергировании, нагревании свидетельствует о принадлежности этих линий одному центру, который имеет тенденцию возникать при данном воздействии. Прогрев приводит к необратимому отжигу ПЦ. Температурные зависимости отжига позволяют идентифицировать центры по их энергиям активации. Возможно использование осевого или гидростатического давления для подавления сигналов одних центров и усиления других (как на рис. 3.3). Для идентификации ПЦ часто полезны дополнительные измерения на других СВ-частотах. Так, при повышении частоты число компонент тонкой структуры может уменьшиться, число же компонент СТС, как и расщепление между ними, не меняется.

Метод ЭПР начинает использоваться в минералогии для диагностики образований в полевых условиях, эффективно применяется одновременно с детальными геохимическими исследованиями при решении вопроса генезиса руд. При подобных исследованиях все большее значение приобретают комплексированные методы. Так, рентгенографические методы позволяют определять структуру кристалла в целом, а метод ЭПР — симметрию точечных ПЦ, дефектов и примесей, неразличимых с помощью рентгеноструктурного анализа. Нейтронография допускает установление распределения потенциала в решетке кристалла, метод ЭПР — распределения электронной плотности.

Идентификация определенных ПЦ дает возможность быстро на большом количестве образцов из месторождений различного генезиса и разных генераций проследить геохимическую историю разнообразных физико-химических воздействий на минерал. В совокупности с данными о геохимии и химии этих элементов и с тщательным анализом парагенетических ассоциаций и геолого-структурных особенностей генезиса руд подобные исследования дают объективную информацию о физико-химических условиях среды кристаллизации. Их результаты могут быть также использованы как дополнительные геохимические критерии связи оруденения с магматическими источниками.

Вместе с методом термолюминесценции ЭПР успешно применяется для стратиграфической корреляции: породы, образовавшиеся в сходных физико-химических условиях, обнаруживают как однотипные кривые термолюминесценции, так и сходные спектры ЭПР. Используются эти методы в совокупности для определения возраста горных пород. Возраст горной породы можно определить, измерив ее альфа-активность и количество испускаемого света при термолюминесценции. Использование этого метода возможно, однако, только при предварительном исследовании структуры минерала, концентрации примесей и дефектов методом ЭПР. Совокупность двух методов применяется и для выяснения взаимоотношения горных пород при явлениях контактового метаморфизма. На кон-

также с интрузивными породами под влиянием теплового воздействия происходит высвечивание пород, вмещающих интрузию, что сопровождается возникновением ПЦ.

### 3.9. Палеодозиметрические и геохронологические измерения

Основным генератором электронно-дырочных ПЦ в минералах является радиоактивное облучение. Поглощение минералом квантов или частиц с большой энергией приводит к ионизации молекул и делокализации электронов, которые получают возможность мигрировать по объему. Потеря электрона вблизи катионной вакансии (захват дырки) приводит к перераспределению электронных плотностей в электронных оболочках окружающих анионов — к возникновению дырочного  $V$ -центра. Захват мигрирующего электрона анионной вакансией ведет к образованию электронного  $F$ -центра. Кроме того, при радиолизе может происходить разрыв химических связей, что является причиной возникновения различных радикалов.

Концентрация радиационных центров зависит от дозы поглощенного излучения, однако эта зависимость не является простой и однозначной. Эффективность облучения зависит от расположения и формы источника облучения, вида облучения, состава, структуры и дефектности облучаемого минерала.

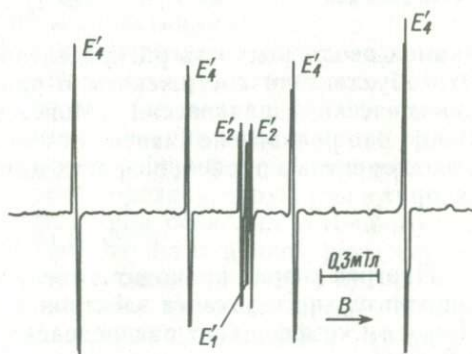
Естественная скорость возникновения ПЦ может быть определена по измерениям ЭПР тех же природных образований, облученных искусственным путем. Для этого минералы облучают в лабораторных условиях строго контролируемой дозой и измеряют увеличение интенсивности спектров ЭПР радиационных ПЦ. Затем в месте отбора образца производят дозиметрические измерения как космического излучения, так и излучения, обусловленного радиоактивными примесями вмещающих пород. Получают таким образом информацию о дозе естественной радиации, которой подвергся образец за определенное время. Измерения позволяют (аналогично методу датирования с помощью термолюминесценции) по интенсивности спектра ЭПР радиационных ПЦ определять возраст образца.

Впервые этот метод опробован на природном апатите, содержащем радиоактивную примесь урана [Zeller E. J., Levy P. W., Mattern P. L., 1967]. Для независимого определения возраста использовались две отдельные линии ЭПР, принадлежащие различным центрам (одна из линий исчезала при прогревании до 575 К, а другая была стабильна до 825 К). Как показали температурные измерения, время жизни этих центров превышает  $4 \cdot 10^6$  лет. Возраст исследованного минерала оказался  $(2 \div 4) \cdot 10^6$  лет.

Для создания палеодозиметрических методик, основанных на измерении ЭПР радиационных ПЦ, большая работа проведена по исследованию радиолиза природных и синтетических кварцев. Выбор объекта обусловлен распространенностью этого минерала и существ-

вованием в нем многообразных радиационных ПЦ, часть из которых стабильна в течение геологических периодов времени. Дырочные центры кварца имеют небольшое время жизни. Они стабильны в основном при низких температурах [Машковцев Р. И., Щербакова М. Я., Солнцев В. П., 1978] и непригодны для дозиметрических целей. Более стабильные электронные  $E'$ -центры, связанные с локализацией электрона на вакансиях кислорода (на одной или нескольких), имеют много разных типов. Их разновидности обусловлены неэквивалентностью положений кислорода, следовательно, и его вакансий в структуре кварца [Солнцев В. П., 1973; Машковцев Р. И., 1978]. Кроме того, центры могут различаться природой или положением компенсатора заряда — щелочного иона или протона в структурном канале кварца [Серебренников А. И., 1974].

Рис. 3.4. Спектры ЭПР  $E'$ -центров в облученных кварцах.



На рис. 3.4. представлены спектры ЭПР  $E'_1$ -,  $E'_2$ - и  $E'_4$ -центров в монокристалле кварца при ориентации  $e||B_0$ . Центры  $E'_1$  создаются всеми видами радиоактивного излучения, но с разной эффективностью:  $\gamma$ -облучение дает, например, результат на два порядка меньший, чем облучение  $\alpha$ -частицами в сравнимых дозах.

Радиоактивные включения обычно располагаются вне кварцевых зерен — на их границах. Если длина пробега  $\gamma$ -квантов в кварце во много раз превышает размеры зерен, то длина пробега  $\beta$ -частиц сравнима с ними, а  $\alpha$ -частиц — в  $10^2$ – $10^3$  раз меньше. Вследствие этого радиационная природа ПЦ в приповерхностных и центральных областях зерен кварца различна: в приповерхностных областях ПЦ возникают в основном под действием  $\alpha$ -излучения, в центральных — под действием  $\beta$ - и  $\gamma$ -излучений.

Исследования изменения концентрации ПЦ ( $E'_1$ ) по объему кварцевых включений [Раков Л. Т., Моисеев Б. М., 1978] показали, что она увеличивается с приближением к периферии включений. Отношение концентрации  $C_n$  ПЦ в ядре зерен, поверхностная область которых толщиной около 50 мкм была растворена плавни-

ковой кислотой, к средней концентрации  $C_0$  оказалось меньше единицы.

На рис. 3.5 видно, что при больших дозах естественной ра-

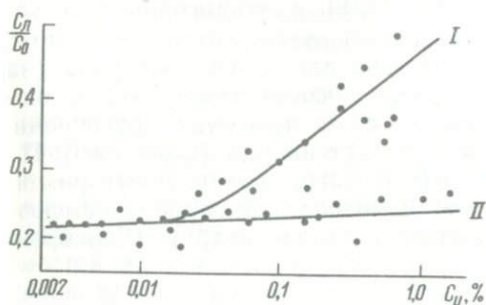


Рис. 3.5. Зависимость отношения  $C_d/C_0$  от концентрации  $C_U$  радиоактивных элементов в кварцах при возрасте минерализации 100—150 млн. лет (I) и 4—20 млн. лет (II).

диации неоднородность распределения ПЦ в кварцах уменьшается. Это обусловлено достижением в приповерхностном слое состояния динамического равновесия [Моисеев Б. М., Раков Л. Т., 1979, 1980]. Это равновесие зависит от концентрации  $C_U$  (%) радиоактивных элементов в пробе и возраста минерализации  $t$  (лет) и достигается при

$$tC_U^{1/2} \approx (1,1 \div 1,4) \cdot 10^7.$$

Прогрев кварца приводит к увеличению концентрации ПЦ за счет дополнительного захвата электронов непарамагнитными дефектами. При этом коэффициент распределения ПЦ по объему увеличивается в 2 раза.

Неоднородность концентрации радиационных ПЦ подтверждается и исследованиями ЭПР фракционированного кварцевого песка [Медведев Э. М., 1979, 1980]. На рис. 3.6 показано изменение

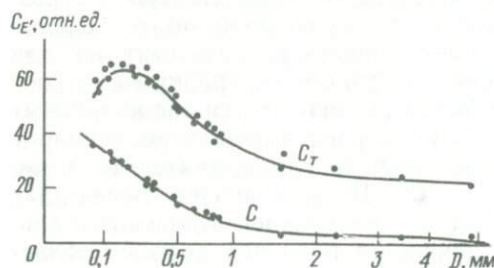


Рис. 3.6. Зависимость концентрации  $E'$ -центров в кварце от среднего диаметра зерен.  $C$  — до прогрева;  $C_T$  — после прогрева при 600 К.

концентрации  $E'$ -центров до прогрева ( $C$ ) и после прогрева при 600 К ( $C_T$ ) в зависимости от среднего диаметра  $D$  зерен кварца. Видно, что эффективность термоактивации увеличивается с увеличением размеров зерен, что можно объяснить уменьшением объема приповерхностной зоны, в которой концентрация ПЦ близка к

предельной. Отношение  $C_T/C$  изменяется пропорционально корню квадратному из среднего диаметра  $D$  зерен кварца:

$$C_T/C = aD^{1/2} + b,$$

где  $a$  и  $b$  — постоянные, зависящие от генезиса породы и от содержания радиоактивных элементов.

Перевод дефектов в парамагнитное состояние путем прогрева более эффективен для внутренних областей кварцевых зерен.

Для решения задач геохронометрии предложен ряд методик, основанных на зависимости концентрации  $E'_1$ -центров кварца от дозы полученной радиации. Установлено, что при возрасте минерализации 1—10 млн. лет концентрация ПЦ линейно зависит от содержания радиоактивных элементов; при возрасте 10—100 млн. лет линейность нарушается, что, возможно, связано с тепловым отжигом или радиационным отжигом  $\alpha$ -частицами.

Использование метода ЭПР для геохронологии и палеодозиметрии должно сопровождаться соблюдением достаточно жестких ограничений на исследуемые образцы. Концентрация ПЦ зависит не только от возраста урановой минерализации и содержания радиоактивных включений, но и от размера и формы зерен, температуры и времени предварительного прогрева образцов, структуры и условий образования кварца. Учет этих факторов позволил установить закономерность накопления  $E'_1$ -центров от поглощенной дозы естественной радиации при различной интенсивности облучения на разновозрастных проявлениях урановой минерализации [Данилевич А. М., Кириков А. Д., Павшуков В. В., 1982]. Исследовались терригенные породы с равномерно распределенной урановой минерализацией при отсутствии следов пострядного термального воздействия. Из анализируемых проб выделялись зерна кварца одной фракции диаметром 0,25—0,5 мм. Термоактивация производилась при 575 К в течение 20 мин.

Концентрация  $E'_1$ -центров ( $C_{E'}$ ) для проб с возрастом от 2 до 1800 млн. лет зависела от длительности и интенсивности облучения. Образцы, облучавшиеся в течение разного времени, но поглотившие одинаковую дозу, имели равные концентрации  $E'_1$ -центров, что обусловлено большим временем жизни  $E'_1$ -центров (около 2 млрд. лет). Неравномерность увеличения дозовой зависимости  $C_{E'}$  объясняется радиационным отжигом; для аппроксимации этой зависимости предлагается эмпирическая формула

$$C_{E'} = 21 [1 - \exp(-25 \cdot 10^{-5} C_U t)] + 113 [1 - \exp(-2 \cdot 10^{-6} C_U t)],$$

где  $t$  — время, млн. лет;  $C_U$  — концентрация радиоактивных элементов,  $10^{-4}$  %.

Дозовая зависимость  $C_{E'}$  позволяет по известной концентрации урана оценивать возраст минерализации и, наоборот, по известному возрасту минерализации определять содержание урана.

Некоторые другие геологические применения палеодозиметрии рассмотрены в обзорах [52, 57].

Интересные результаты получены при исследовании ЭПР облученных полевых шпатов [Ивченко В. И., Павшуков В. В., Сергеев Ю. Н., 1983]. Распространенность шпатов шире, чем кварцев, но на пути их использования в палеодозиметрии и геохронологии имеются определенные трудности, связанные с поликристаллическостью, блочностью, мозаичностью и двойникованием этих минералов. Для упрощения спектров ЭПР использовались порошковые пробы альбит-карбонатных метасоматитов, состоящих из альбита, доломита, роговой обманки, молибденита, браннерита и апатита. В монофракциях альбита исследовался спектр орторомбического *D*-центра. Эксперимент выявил корреляцию между дозой облучения, формой вхождения, концентрацией радиоактивных примесей и интенсивностью ЭПР поглощения *D*-центра в монофракциях альбита. Возможность использования ЭПР полевых шпатов для индикации палеодоз облучения обусловлена достаточно большим ( $\sim 10^7$  лет) временем жизни *D*-центров.

Исследования распределения ПЦ в сталактитах [Ikeya M., 1975] показали, что интенсивность линии ЭПР с  $g = 2,003$  пропорциональна поглощенной дозе радиации. Наблюдалось также некоторое ослабление сигнала ЭПР при удалении от центра сталактита к поверхности, что объясняется более поздним временем образования его поверхностной области. При датировании сталактитов была продемонстрирована хорошая сходимость результатов методов ЭПР и термолюминесцентного анализа [Miki T., Ikeya M., 1978]. Первый метод позволил оценить возраст сталактита в  $5,5 \cdot 10^6$  лет, второй — в  $10^5$ — $10^6$  лет. Скорость роста сталактита по данным обоих методов составляла 5,5 мкм/год.

Анализ возможностей метода ЭПР [Ikeya M., Miki T., 1980] показывает, что при использовании многократного прохождения спектра и накопления сигнала датирование природных образований с помощью ЭПР становится способным конкурировать с радиоуглеродным методом.

Для решения задач геохронологии могут быть использованы все минералы, в которых концентрация стабильных в течение геологических периодов ПЦ увеличивается с увеличением дозы облучения. К таким минералам, как показали эксперименты, относятся циркон, кварц, кальцит, полевой шпат, доломит, слюда, флюорит, апатит, галит, а также остатки костных тканей, раковин и т. д. [Zeller E. J., Levy P. W., Mattern P. L., 1967; Andrzej B. e. a., 1981].

В некоторых случаях для датирования образцов пригоден и ЭПР примесных центров. Например, содержание  $Mn^{2+}$  в карбонатных минералах коррелирует с геологическим возрастом соседних марганцевых руд [Ghosh P. K., Samaddar M., Sinha S. C., 1970]. Старение минералов может проявиться в изменении локального окружения примесного атома, что обнаруживается в спектрах ЭПР.

В природных условиях диффузия примесных атомов приводит к самоочистке минералов. Концентрация примесей вблизи контактов и трещин заметно уменьшается [43], что дает принципиальную возможность для создания еще одного метода датировки образцов по спектрам ЭПР.

### 3.10. Анизотропия резонансного поглощения и ее использование для анализа фазового состава

В твердых телах парамагнитные комплексы находятся под действием локальных электрических полей матрицы. В общем случае для различных комплексов оси симметрии локальных полей не совпадают. Если матрица имеет структуру с дальним порядком, возникает преимущественное направление осей симметрии, что может проявляться в спектре ЭПР как анизотропия.

Анализ угловой зависимости резонансного поглощения в минералах позволяет судить о локальной симметрии внутрикристаллического поля, в котором находится ПЦ. Если спектр не имеет угловой зависимости и неспаренный электрон не в  $s$ -состоянии, то симметрия внутрикристаллического поля кубическая. Если существует только одна ось, вращение вокруг которой дает изотропный спектр ЭПР, то симметрия аксиальная. Если вращение вокруг каждой оси приводит к изменению резонансного поглощения, то симметрия ромбическая.

Локальная симметрия внутрикристаллического поля проявляется в спектре ЭПР только тогда, когда волновая функция неспаренного электрона ПЦ не является сферически-симметричной, что обуславливает спин-орбитальное взаимодействие. Кристаллическое поле проявляется в спектре ЭПР через влияние на это взаимодействие. «Слабое» кристаллическое поле не может нарушить связи между спиновыми и орбитальными моментами всей незаполненной электронной оболочки. «Среднее» поле сильнее спин-орбитальной связи электронов, но слабее взаимодействия между электронами. Действие «сильного» поля превосходит связь между электронами недостроенной оболочки. От локальной симметрии кристаллического поля, действующего на ПЦ, зависит и характер расщепления энергетических уровней.

Локальная симметрия ПЦ в общем случае не совпадает с симметрией кристалла в целом. Пространственная группа симметрии кристалла включает в себя все элементы локальных групп симметрии любых ПЦ. Обратное утверждение неверно: в локальных группах ПЦ может не быть некоторых элементов пространственной группы. Например, в кристаллах моноклинной или тетрагональной симметрии не может быть ПЦ с тригональной локальной симметрией, поскольку ни одна из пространственных групп указанных систем не содержит оси 3-го порядка.

В ЭПР-экспериментах из 32 возможных кристаллографических групп обнаруживаются только 11. Анализ анизотропии спектров

позволяет определить кратность ПЦ, т. е. число магнитонезквивалентных возможных положений данного ПЦ в элементарной ячейке кристалла, а затем и его модель, уточнить структурные параметры кристаллов, которые трудно установить другими, например рентгеновскими, методами.

Многочисленные дефекты в минералах (вакансии, лишние атомы, примеси замещения и внедрения, дислокации, трещины, микрокаверны и т. д.) приводят к значительным нарушениям симметрии. Вблизи каждого дефекта существует область, в которой реальные атомы значительно смещены со своих кристаллографических положений. С удалением от дефекта эти смещения уменьшаются. Радиус действия дефекта не превышает нескольких нанометров. При концентрации дефектов, меньшей  $10^{20} \text{ см}^{-3}$ , их радиусы не перекрываются и симметрия магнитных свойств ПЦ определяется симметрией совершенного кристалла. При большей концентрации дефектов симметрия ЭПР поглощения может существенно понизиться, что обуславливает, в частности, «размазывание» анизотропных линий. К уменьшению локальной симметрии приводит также смещение иона парамагнитной примеси из положения равновесия.

Свойства анизотропии ЭПР могут служить для ориентировки по кристаллографическим направлениям неограниченных, окатанных и других подобных образований. Преимуществами магнитной ориентировки являются быстрота, простота и точность, не уступающие иногда аналогичным показателям рентгеновских и оптических методов. Необходимо лишь присутствие в кристалле небольшой примеси парамагнитных ионов.

В природных образованиях, как правило, имеется несколько сортов примесных или дефектных ПЦ. Изотропные линии одних спектров могут накладываться на анизотропные линии других. Маскирующее действие изотропных линий увеличивает погрешность, а иногда и исключает возможность определения зависимости резонансного поглощения от угла между магнитным полем и кристаллографическими осями образца. Для выделения только анизотропных линий поглощения может быть использован метод перпендикулярной модуляции [60]. Если перпендикулярно к постоянному магнитному полю  $B_0$  приложить примерно на порядок меньшее переменное магнитное поле  $B_{\perp} \cos \Omega t$ , то действующее на ПЦ суммарное поле будет изменять свое направление в пространстве в пределах угла  $\theta = \arctg (B_{\perp} / B_0)$  с частотой модуляции  $\Omega$  (рис. 3.7, а).

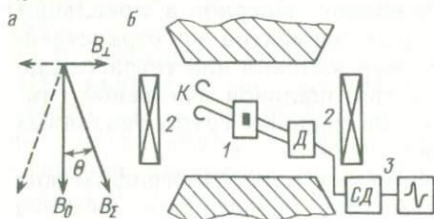


Рис. 3.7. К использованию перпендикулярной модуляции магнитного поля для обнаружения магнитоанизотропных образований в образцах.

а — формирование внешнего магнитного поля, действующего на образец; б — схема реализации: 1 — волноводный тракт с расположенным в резонаторе образцом, СВЧ-генератором (К) и СВЧ-детектором (Д); 2 — модуляционные катушки; 3 — синхронный детектор (СД) с самописцем.

Изотропные линии будут смещаться по развертке магнитного поля на

$$\delta B_1 = \sqrt{B_0^2 + B_{\perp}^2 \cos^2 \Omega t} - B_0 \approx [B_{\perp}^2 / (4B_0)] (1 + \cos 2\Omega t),$$

т. е. на величину второго порядка малости по отношению к  $B_{\perp}$ . Анизотропные же линии будут смещаться на величину первого порядка малости относительно  $B_{\perp}$ . Например, линия, положение которой в зависимости от угла описывается соотношением  $B = B_0 + k \cos^2 \theta$ , испытывает смещение

$$\delta B_2 = k \cos^2(\theta + B_{\perp}/B_0) - k \cos^2(\theta - B_{\perp}/B_0) \approx -2k (B_{\perp}/B_0) \sin 2\theta.$$

При синхронном детектировании на частоте перпендикулярной модуляции (рис. 3.7, б) амплитуда, а следовательно, и маскирующее действие изотропных линий сильно уменьшаются по сравнению с анизотропными. Например, в 3-сантиметровом диапазоне при повороте монокристалла  $\text{SrTiO}_3$  на  $45^\circ$   $g$ -фактор  $\text{Fe}^{3+}$  —  $V_0$ -центра изменяется в 3 раза, что приводит к смещению линии резонансно-поглощения с 0,11 до 0,33 Тл. Средняя крутизна угловой зависимости составляет 4,8 мТл/градус. При амплитуде перпендикулярной модуляции  $B_{\perp} = 0,1$  мТл вектор  $\mathbf{B}_{\Sigma}$  будет «покачиваться» в пределах  $\pm 0,03 \dots \pm 0,1^\circ$ , за счет чего положение анизотропной линии поглощения будет модулировано частотой  $\Omega$  с амплитудой 0,07... 0,24 мТл.

Присутствующие также в монокристалле  $\text{SrTiO}_3$  центры  $\text{Fe}^{3+}$  имеют не зависящую от угла линию ЭПР-поглощения, положение которой модулировано с амплитудой  $(B_0^2 + C_1^2)^{1/2} - B_0 \approx 0,25 \cdot 10^{-4}$  мТл. Если при обычном детектировании спектра эти линии имели одинаковую амплитуду и ширину, то при использовании методики перпендикулярной модуляции интенсивность зависящей от угла линии останется почти неизменной, а не зависящей — уменьшится в  $\sim 10^4$  раз.

Метод перпендикулярной модуляции можно использовать для обнаружения монокристаллических включений при фазовом анализе природных образований. Обычно обнаружение монокристаллической фазы в геологических образцах осуществляется визуально либо с использованием рентгеноструктурного анализа, в некоторых случаях — по двойному лучепреломлению. Наряду с этими методами можно для анализа минералов использовать анизотропию магнитных свойств монокристаллической фазы, в частности, анизотропию электронного резонансного поглощения.

Магнитноанизотропные кристаллы в образце можно обнаружить путем вращения образца в резонаторе ЭПР-спектрометра. Конструкция некоторых спектрометров предусматривает вращение магнита вокруг неподвижного рабочего резонатора с образцом. Появление угловой зависимости в спектре минерала однозначно свидетельствует о наличии монокристаллической фазы. Обратное верно не всегда: отсутствие угловой зависимости спектра может сви-

детельствовать о высокой симметрии внутрикристаллического поля, в котором находятся ПЦ.

Снятие угловой зависимости спектра — трудоемкая операция, поэтому для экспресс-анализа большого количества однотипных образцов в полевых условиях можно ограничиться исследованием анизотропии определенного перехода, выделенного с помощью синхронного детектирования на частоте перпендикулярной модуляции. Например, для индикации монокристаллической фазы в рубине можно использовать резонансное поглощение на одном из анизотропных переходов примеси ионов  $\text{Cr}^{3+}$ . При концентрации ионов хрома  $\sim 0,01\%$  в пробе объемом  $1\text{ см}^3$  можно с  $90\%$ -ной вероятностью обнаруживать на современном спектрометре 3-сантиметрового диапазона монокристаллические включения объемом  $\sim 10^{-7}\text{ см}^3$  [60]. Для этого потребуется амплитуда перпендикулярной модуляции около 3 мТл.

По отношению изотропных и анизотропных компонент спектра можно судить о фазовом составе образца. Необходимо при этом учитывать лишь возможное различие концентрации ПЦ в различных фазах, возникающее, например, в процессе сегрегации.

### 3.11. Анализ изотопного состава

Применение метода ЭПР для определения изотопного состава природных образований основано на проявлениях в спектрах взаимодействия неспаренных электронов с ядерными магнитными моментами, собственными для парамагнитного иона (СТС), или с моментами ядер соседних диамагнитных лигандных ионов (ССТС). Для сверхтонкой структуры характерными являются эквидистантность и равенство амплитуд всех линий поглощения. Сверхтонкое взаимодействие может быть как изотропным, так и анизотропным. Изотропное обусловлено контактным электронно-ядерным взаимодействием, анизотропное — диполь-дипольным взаимодействием. Число линий СТС равно  $2I+1$ , где  $I$  — спин ядра. Расщепление между линиями пропорционально величине магнитного момента ядра.

Идентификация изотопов осуществляется по разрешенной СТС. Интенсивность спектров с учетом мультиплетности пропорциональна содержанию изотопов, что позволяет по отношению амплитуд линий поглощения определять относительное содержание различных изотопов в образце. Абсолютная концентрация может быть определена из сравнения со спектром эталонного образца. В некоторых случаях, когда разрешается ССТС, возможно определение изотопного состава диамагнитных ионов матрицы.

Примером применения ЭПР для изотопного анализа является исследование азота, замещающего углерод в алмазе. Методом ЭПР удалось определить не только соотношение между содержанием изотопов  $^{14}\text{N}$  и  $^{15}\text{N}$ , но и изотопный состав вмещающей матри-

цы —  $^{13}\text{C}$  и  $^{12}\text{C}$ . Взаимодействие с ядрами окружающих ионов проявляется и в спектрах дефектных ПЦ. Например, резонансное поглощение  $E'$ -центров в кварце позволяет оценивать отношение концентраций изотопов  $^{29}\text{Si}$  и  $^{28}\text{Si}$ .

Значительное расширение возможностей ЭПР для изотопного анализа связано с разработкой методик предварительного возбуждения ПЦ путем различных воздействий (нагрева, облучения, диспергирования и др.), а также растворения исследуемых образцов в специально подобранных диамагнитных матрицах. Для соединений урана такими матрицами могут служить фториды щелочных металлов. За исключением сильно летучих, все соли урана (нитраты, оксалаты и др.), окислы урана и чистый уран легко растворяются в расплавленных фторидах щелочных металлов, особенно в  $\text{NaF}$ . Поскольку эти фториды имеют температуру плавления ниже 1170 К, выращивание из них достаточно совершенных монокристаллов является несложной технологической задачей.

В матрице  $\text{NaF}$  уран стабилизируется в непарамагнитном шестивалентном состоянии. Для перевода примеси урана в парамагнитное пятивалентное состояние достаточно облучить монокристалл рентгеновскими или  $\gamma$ -лучами. Авторы этого метода [81] регистрировали ЭПР иона  $\text{U}^{5+}$  (рис. 3.8, а) при температуре жидкого азота. Образцы ориентировались таким образом, чтобы ось симметрии тетрагонального ПЦ урана была параллельна внешнему магнитному полю. Для одного измерения требовалось не более 10 мг урана.

Растворение урана во фторидах щелочных металлов и активация ПЦ с помощью радиолиза не приводят к разделению изотопов. Зависимость интенсивности спектров ЭПР от изотопного состава примеси урана имеет линейный характер (рис. 3.8, б). Однако во многих случаях необходимо учитывать изотопные эффекты, возникающие при введении исследуемого вещества в диамагнитную матрицу и при активации ПЦ. Различие энергий возбуждения изото-

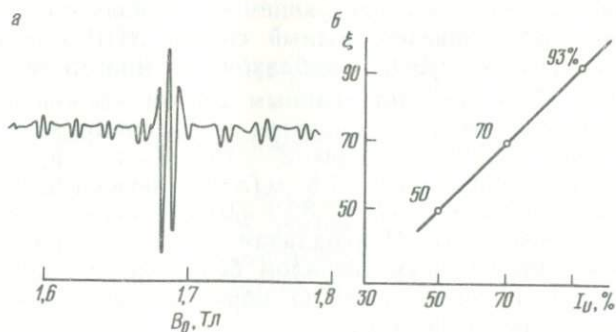


Рис. 3.8. Спектр ЭПР иона  $\text{U}^{5+}$  в  $\text{NaF}$  (содержание  $^{235}\text{U}$  — 50 %) при 77 К (а) и зависимость отношения  $\xi$  суммарной интенсивности восьми компонент СТС  $\text{U}^{5+}$  к полной интенсивности спектра [ $\xi = I^{235} / (I^{235} + I^{238})$ ] от степени обогащения  $I_U$  образца изотопом  $^{235}\text{U}$  (б).

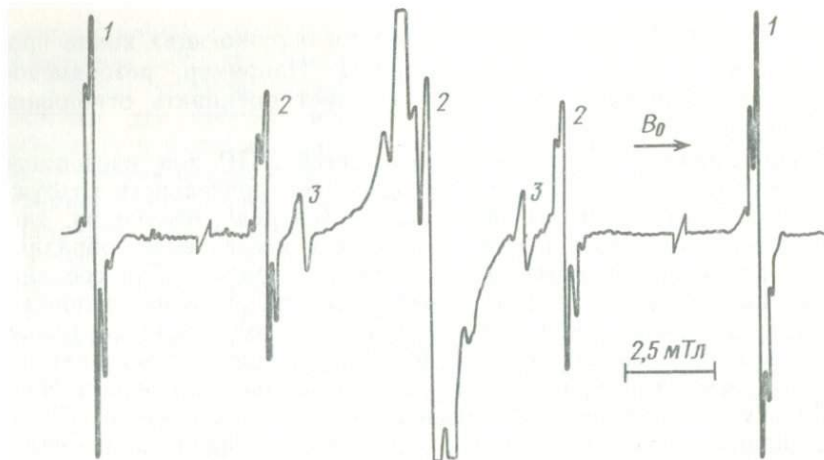


Рис. 3.9. Спектр ЭПР в УФ-облученном при 77 К воднокислотном дейтерированном льду.

позамещенных молекул может приводить к разделению изотопов, если передача энергии между изотопными молекулами происходит быстрее фотохимического или радиолитического превращения, а температура, при которой осуществляется облучение, достаточно низкая. Например, фоторазложение при температуре жидкого азота ацетальдегидов ( $\text{CH}_3\text{COH}$  и  $\text{CD}_3\text{COD}$ ) по данным ЭПР метильных радикалов  $\text{CH}_3$  и  $\text{CD}_3$  приводит к изотопному эффекту около 10, причем этот коэффициент увеличивается до 80 при охлаждении до гелиевых температур [Сагдеев Р. З., Камышан С. В., Обычный А. А., Молин Ю. Н., 1975].

Для изотопного анализа вод могут быть использованы низкотемпературные матрицы, полученные добавлением в исследуемые воды концентрированных кислот и фотоокисляющихся агентов, при замораживании растворов и последующем их радиолитическом или фотолитическом разложении [38]. На рис. 3.9 приведен полный спектр ЭПР смеси равных объемов  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{D}_2\text{O}$  и  $\text{D}_2\text{SO}_4$  с добавкой 0,1 моль/л бензола, облученной при 77 К нефилтрованным светом ксеноновой лампы мощностью 1 кВт. Линии 1, расщепление между которыми 50,5 мТл, — дублет атомарного протия. Линии 2 — триплет атомарного дейтерия с полным расщеплением 7,8 мТл. Мультиплеты водородов имеют одинаковую ширину  $\Delta B = 0,30 \pm 0,01$  мТл (между экстремумами первой производной). Центральная линия триплета дейтерия замаскирована интенсивным сигналом бензольного радикала. Линии 3 принадлежат радикалу  $\text{HCO}$ , образуемому в небольших количествах при фотолитическом разложении льда.

Исследования с помощью ЭПР процессов стабилизации атомарных изотопов водорода показали, что возникающие при этом изотопные эффекты характерны не только для слабокислотных льдов

[Ohno S., 1968], но и для сильнокислотных [Федин С. Г., 1976]. Относительная интенсивность дейтериевого триплета оказывается меньше, чем при равновероятном переходе обоих изотопов в атомарное состояние. Коэффициент разделения протия и дейтерия суть

$$\alpha(t) = \frac{[D_{\text{ат}}](t) / [H_{\text{ат}}](t)}{[D_{\text{раст}}] / [H_{\text{раст}}]},$$

где  $[X_{\text{ат}}]$  и  $[X_{\text{раст}}]$  — концентрации атомов сорта X (дейтерия, протия) в атомарном и связанном состоянии (в растворе).

Коэффициент разделения  $\alpha(t)$  зависит от времени фотолиза и меняется от  $0,48 \pm 0,05$  до асимптотического значения  $0,74 \pm 0,05$ , которое в пределах погрешности эксперимента одинаково для всех концентраций кислоты и всех фотоокисляющихся агентов.

Зависимость коэффициента  $\alpha$  от времени фотолиза объяснена в работах [11, 102]. Предполагается, что предшественниками водородных ПЦ являются мигрирующие атомы  $D_m$  и  $H_m$ , поэтому зависимость эффекта разделения изотопов от времени может быть объяснена их различной миграционной способностью при движении по цепочкам водородных связей льда. Различие коэффициентов диффузии протия  $D_H$  и дейтерия  $D_D$  связано, в частности, с различием их масс. Согласно диффузионной модели вероятность того, что диффундирующий атом (например, протия) к моменту времени  $t$ , отсчитываемого от начала фотолиза, окажется на расстоянии  $r$  от места его продуцирования, равна

$$W_H(r, t) = (\text{const} / \sqrt{D_H t}) \exp[-r^2 / (4D_H t)].$$

Подобное выражение справедливо и для дейтерия. Если принять, что в среднем ловушки протия и дейтерия расположены на одинаковых расстояниях  $r_0$  от мест продуцирования водорода, то для коэффициента разделения  $\alpha(t)$  получаем

$$\alpha(t) = \sqrt{D_H / D_D} \exp[-r_0^2 / (4D_D t) + r_0^2 / (4D_H t)],$$

или

$$\ln \alpha(t) = \ln \sqrt{D_H / D_D} - [(D_H - D_D) / (D_H D_D)] \cdot (r_0^2 / 4) (1/t).$$

Экспериментальная зависимость  $\ln \alpha$  от  $1/t$  хорошо согласуется с этой моделью [11].

Рассмотренные примеры показывают, что при разработке методик изотопного анализа с применением ЭПР необходимо тщательно исследовать возможные механизмы разделения изотопов при облучении, растворении и других воздействиях на исследуемое вещество.

## Глава 4. ЯДЕРНЫЙ МАГНИТНЫЙ РЕЗОНАНС В МИНЕРАЛАХ

Методом ЯМР изучено большое число природных объектов. В рамках данного небольшого обзора возможно систематизировать кратко результаты исследований лишь отдельных групп минералов.

### 4.1. Слюды

Слюды относятся к слоистым алюмосиликатам. Наиболее типичными представителями минералов группы слюд являются мусковит  $\text{KAl}_2(\text{OH})_2[\text{AlSi}_3\text{O}_{10}]$  и флогопит  $\text{KMg}_3(\text{OH},\text{F})_2[\text{AlSi}_3\text{O}_{10}]$ . В основе структуры слюд лежит трехслойный пакет, состоящий из двух тетраэдрических кремнеалюмоокислородных слоев  $[\text{AlSi}_3\text{O}_{10}]$  и промежуточного октаэдрического слоя (рис. 4.1) с центральными катионами

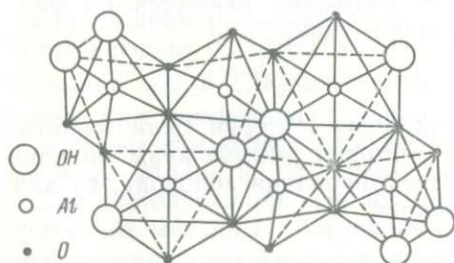


Рис. 4.1. Структура октаэдрического слоя мусковита.

$\text{Mg}^{2+}$  во флогопите или  $\text{Al}^{3+}$  в мусковите. Во флогопите двухвалентные катионы заполняют центр каждого октаэдра, в мусковите  $1/3$  октаэдров остается пустой, так как катион имеет валентность 3. Соответственно такому заполнению эти слюды принадлежат к триоктаэдрическому и диоктаэдрическому типам.

Пакеты соединяются одновалентными положительными ионами (в мусковите и флогопите это  $\text{K}^+$ ), компенсирующими остаточный отрицательный заряд трехслойного пакета. Калиевая прокладка препятствует проникновению в межпакетное пространство воды или других полярных молекул. Ион калия окружен двенадцатью ионами кислорода, поэтому энергия электростатической связи мала. Эти связи легко разрываются, вследствие чего слюды обладают весьма совершенной спайностью параллельно слоям.

Структурные характеристики слюд: сингония — моноклинная;

вид симметрии — призматический  $L_2PC$ ; пространственная группа, например, для мусковита  $C2/c$ . Размеры структурной ячейки в мусковите:  $a=0,518$ ;  $b=0,902$ ;  $c=2,004$  нм. Слоистый характер кристаллов обуславливает различие физических свойств во взаимно перпендикулярных направлениях — по оси  $c$  и перпендикулярно к ней.

Спектры ПМР мусковита в большинстве своем содержат две компоненты [19, 65] — широкую и узкую, хотя в ряде случаев [19] узкая компонента не наблюдается. Последнее имеет место у образцов Ковдорского, Витимского и Семипалатинского месторождений, в то время как мусковиты Карельского месторождения, индийский мусковит и большинство других дают характерный двухкомпонентный спектр\*. Наличие двухкомпонентного спектра связано с двумя структурно-неэквивалентными положениями ОН-групп в мусковите. Отсутствие узкой линии в ряде образцов мусковита можно объяснить хаотической ориентацией осей молекул  $H_2O$  (векторов протон-протон) или наложением сигналов односпиновых групп ОН и более сложных комплексов.

Наличие двухкомпонентного спектра и отсутствие дублетной структуры линий ПМР, присущей спектру двухпротонной системы, являются характерной особенностью спектров ПМР в мусковите (рис. 4.2, а), ибо в образцах других слюд, например вермикулита,

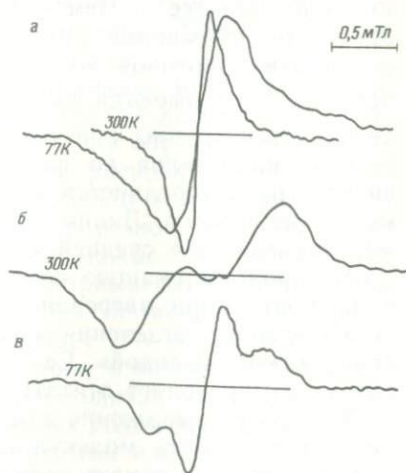


Рис. 4.2. Спектры ПМР (первые производные) в мусковите (а), вермикулите (б) и силикагеле (в).

дублетная структура проявляется отчетливо (рис. 4.2, б). Дублетный спектр с расщеплением  $\sim 1,07$  мТл дает при низких температурах также вода в Na-монтмориллоните [65], имеющем такие же структу-

\* Следует отметить, что линии ЯМР  $^{27}Al$  удается наблюдать лишь у тех мусковитов, которые имеют двухкомпонентный спектр ПМР [55]. У образцов с однокомпонентным спектром ПМР линия  $^{27}Al$  не наблюдается.

рные пакеты, как и мусковит. В то же время спектр ПМР силикагеля (рис. 4.2, в), как и мусковита, обнаруживает двухкомпонентный характер. В спектре мусковита отсутствует узкая ( $\sim 0,05$  мТл) компонента, наблюдаемая при температурах выше 190 К в монтмориллонитах, силикагеле, цеолитах [26] и отождествляемая обычно с сигналом свободной межпакетной воды. Этот факт свидетельствует об отсутствии квазисвободной воды в мусковите.

Интересен тот факт, что линия ПМР групп ОН, детектируемая после удаления примесной воды прогреванием мусковитов до 870 К, обнаруживает при охлаждении от комнатной до азотной температуры (3—4)-кратное увеличение второго момента, хотя обычно спектр ПМР гидроксильных групп не изменяется при уменьшении температуры. Эта особенность ПМР в мусковите связана, по-видимому, с эффектами молекулярного движения, усредняющего локальные поля. Характерно, что при этом расщепление между экстремумами производной линии поглощения изменяется слабее, чем второй момент, следовательно, основные изменения линии происходят на ее крыльях.

Температурная эволюция спектра ПМР объяснима, если допустить существование неоднородности в пространственном распределении гидроксил-радикалов с группировками типа  $n$  [(Si, Al) (OH) $_k$ ] (при  $n=2 \div 4$  и  $k$  от 1 до 4—6), подобно тому, как это имеет место в силикагеле. Чем больше протонов в группе, тем дальше от центра суммарной кривой смещен их сигнал и тем больше вклад этих протонов во второй момент. В ненасыщенных группах ( $k < k_{\max}$ ) имеются вакантные места для ОН, поэтому в пределах такой группы при тепловом возбуждении могут возникнуть скачки гидроксильных по вакансиям; при быстром движении поле внутри групп усредняется и внутригрупповой вклад во второй момент уменьшается. Линия ПМР в этом случае «стягивает» крылья, мало изменяясь в средней части.

Водородсодержащую компоненту, выделяющуюся из мусковита в виде воды при нагревании до температур  $< 870$  К, когда еще не происходит отделения конституционных гидроксильных групп, назовем «полусвязанной водой». Ее содержание меняется от образца к образцу, что позволяет считать ее примесной.

Используя выражение для второго момента линии ПМР, можно оценить плотность молекул полусвязанной воды. Для различных решеток второй момент определяется соотношением, которое следует из формулы Ван-Флека, если выразить постоянную решетки через плотность узлов  $v$ :

$$M_2 = 10^{-45} k p f v^2, \quad (4.1)$$

где  $p$  — число протонов в молекуле;  $f$  — вероятность заполнения узла;  $k=3$  для кубической простой решетки и  $k=2,6$  для централизованной кубической или гексагональной с  $c=a\sqrt{8/3}$ .

Подставляя в выражение (4.1)  $k=2,8$ ;  $p=2$ ;  $f=1$ ;  $M_2=$   
 $= (3 \cdot 10^{-8} \text{ Тл}^2)^*$ , находим начальную (наибольшую) локальную  
 плотность примесных ОН-групп:  $n^0=2,7 \cdot 10^{22} \text{ см}^{-3}$ . Эта плотность  
 в 2,7 раза превышает среднюю макроскопическую плотность  
 ОН-групп, вычисленную по химической формуле и плотности мус-  
 ковита. Тогда при  $N_n \approx 0,5N_{\text{ОН}}$  (здесь  $N_n$  — число примесных прото-  
 нов, а  $N_{\text{ОН}}$  — число конституционных ОН-групп) локальная плот-  
 ность молекул воды окажется в  $\sim 5$  раз больше их средней макро-  
 скопической плотности, что согласуется с представлениями об остров-  
 ной локализации сорбированной фазы.

В спектре ПМР флогопита имеются также две компоненты — ши-  
 рокая и узкая. Угловые зависимости значений  $M_2$  во флогопите,  
 приведенные в [65], показывают, что степень анизотропии  $\alpha=$   
 $= M_2(\Theta=0)/M_2(\Theta=\pi/2)$  в случае как широкой, так и узкой линии  
 флогопита составляет  $\sim 1,2$ , в то время как у широкой линии  
 мусковита  $\alpha \approx 2$ . Этот параметр предлагается использовать при  
 выборе структурных моделей, ибо для диполя  $\alpha=4$ , а для изотроп-  
 ного спектра  $\alpha=1$ .

Циннвальдит  $\text{KLiAlFe}[\text{AlSi}_3\text{O}_{10}](\text{F}, \text{OH})_2$  относится к триокта-  
 эдрическим литиевым слюдам подгруппы лепидолита. Содержание  
 Fe в исследованных образцах циннвальдитов [30] было различ-  
 ным — от 5 до 12 %. С содержанием железа коррелировала ши-  
 рина линии протонного резонанса, изменявшаяся соответственно от  
 0,12 до 0,84 мТл (частота 10,6 МГц, температура 77—300 К).  
 Примечательно, что в образце с 12 % Fe линия ПМР имеет две  
 компоненты — с  $\Delta B' = 0,12$  и  $\Delta B'' = 0,35$  мТл.

Сигналы ЯМР  $^{19}\text{F}$  в исследованных циннвальдитах [30] также  
 существенно различаются. В образце с 12 % Fe наблюдается сим-  
 метричная широкая линия с  $\Delta B = 0,57$  мТл, а в образце с 5 % Fe —  
 сложный сигнал асимметричной формы с расщеплением, изменя-  
 ющимся в зависимости от ориентации образца в магнитном поле.  
 Форму наблюдаемого сигнала ЯМР  $^{19}\text{F}$  в рамках простых моде-  
 лей объяснить трудно. Асимметрию линии можно было бы связать  
 с эффектом взаимодействия ядер  $^{19}\text{F}$  с парамагнитными частично  
 упорядоченными ионами железа, если бы не неизменность рас-  
 щепления во всем температурном диапазоне 77—300 К, в котором  
 среднемагнитное поле парамагнитного иона изменяется в 4 раза.

Установлено, что в природных циннвальдитах, содержащих до  
 11 % FeO, существуют два неэквивалентных положения атомов фто-  
 ра с различным окружением парамагнитными ионами железа; это  
 объясняет наличие у всех образцов циннвальдита сдвига линий  
 ЯМР  $^{19}\text{F}$ . Влияние железа на вид спектров  $^{19}\text{F}$  и  $^1\text{H}$  циннвальди-  
 тов различное, и это различие связано с поляризацией ОН-связи.

\* В исходных образцах мусковитов при комнатной температуре среднее значе-  
 ние  $M_2 \approx 4,5 \cdot 10^{-8} \text{ Тл}^2$ . После прогрева мусковитов до 870 К и последующего  
 охлаждения до комнатной температуры среднее значение  $M_2 \approx 3 \cdot 10^{-8} \text{ Тл}^2$ .

Сходные сигналы ЯМР  $^{19}\text{F}$  и  $^1\text{H}$  описаны и в [65] для циннвальдитов разных месторождений.

Отметим важную в физическом отношении попытку использования данных ПМР в слюдах для понимания роли теплового движения воды при процессах электрической поляризации с целью объяснения обнаруженной ранее в слюдах температурной аномалии тангенса угла диэлектрических потерь [Богородицкий Н. П., Волокобинский Ю. М., Фридберг И. Д., 1958; Ворожцова И. Г., 1960]. Аномалия заключается в том, что при увеличении температуры (в области высоких температур) максимум тангенса угла диэлектрических потерь сдвигается в сторону низких частот, а не высоких, как это следует по теории Дебая. Полученные с помощью ПМР результаты [Белоногов А. М., Морковин Н. В., Страхов Н. Б., 1971] позволяют сделать следующие выводы о роли термонинцированных электрофизических процессов в мусковите:

1) в интервале температур 77—300 К теоретическая модель ориентационной поляризации согласуется с экспериментальными данными, полученными как с использованием ПМР, так и с привлечением электрофизических измерений;

2) при нагревании мусковита свыше 370 К ориентационная модель поляризации полусвязанной воды противоречит данным ПМР.

Представляется возможным интерпретировать данные высокотемпературных электрических измерений на основе модели ионной поляризации неоднородного диэлектрика, состоящего из изолирующей фазы и проводящих включений — несквозных каналов, трещин, пронизывающих пакеты слюды по оси  $c$ . Молекулы воды располагаются при этом островками вблизи входов в каналы, увеличивая межплоскостной зазор и облегчая «перетекание» ионов по каналам с одной стороны пакета на другую. Анализ такой модели показывает, что частота максимума тангенса угла потерь уменьшается с увеличением температуры, что и наблюдается в мусковитах.

#### 4.2. Флюорит и другие неорганические фториды

Кристаллический флюорит  $\text{CaF}_2$  служит признанным объектом, на котором проверяются многие принципиальные особенности явления ЯМР в твердом теле. Ядра фтора имеют единственный изотоп  $^{19}\text{F}$  со спином  $I=1/2$ , поэтому для них исключаются квадрупольные эффекты. Из изотопов кальция лишь один —  $^{43}\text{Ca}$  — имеет магнитный момент, однако естественная распространенность этого изотопа (0,13 %) пренебрежимо мала. Параметры простой кубической решетки  $\text{CaF}_2$  надежно установлены, поэтому для флюорита возможны корректные модельные расчеты ЯМР-эффектов. С использованием кристаллического флюорита экспериментально проверены закономерности формирования дипольного контура и ширины линии ЯМР, особенности импульсного ЯМР в твердом теле, роль диполь-дипольного резервуара в динамике спиновых систем и пр. Многие из полученных результатов подробно обсуждаются в книге [1].

В промышленных масштабах флюорит извлекается в основном из плавиковошпатовых руд. Содержание флюорита в рудах надежно (до 0,1 % абс.) определяется химическими методами, однако длительность анализа велика (несколько часов). Быстрыми (минуты) являются нейтронно-активационный и рентгеновские методы анализа, но погрешность этих методов иногда недостаточна для управления процессами переработки руд. Неоднократно обсуждалась возможность использования метода ЯМР  $^{19}\text{F}$  для анализа

природных флюоритов и содержащих их образований. Так, в работах [18, 63] приведены данные ЯМР-исследования содержания фтора в естественных флюоритах двух разных месторождений, а также влияния размельчения образца на сигнал стационарного ЯМР. Результаты количественных измерений представлены в табл. 4.1 и 4.2.

Таблица 4.1

Анализ природных флюоритов

Образец	Плотность, кг/м <sup>3</sup>	$\Delta B$ , мТл	$S/N$	F, % (ЯМР)	F, % (химический анализ)
1	3190	0,29	23,7	48 ± 4	47,1 ± 0,5
2	3140	0,19	22,0	48,3	—
3	3090	0,12	9,50	47 ± 10	48,1 ± 0,4
4	3103	0,14	23,7	50,8	—
5	3104	0,14	27,0	48,9	—
6	3104	0,14	21,0	48,5	—
7	3120	0,27	35,3	47 ± 2	47,2 ± 0,4
8	3170	0,32	76,7	46,5 ± 1,1	46,9 ± 0,5

Примечание. Здесь и в табл. 4.2  $\Delta B$  — ширина первой производной спектра между точками ее экстремумов.

Таблица 4.2

Влияние измельчения флюорита на параметры сигнала ЯМР <sup>19</sup>F

Образец	Масса, г	Коэффициент заполнения	$\Delta B$ , мТл	F, %
Исходный	12,46	1	0,34 0,14	49,8
1	9,74	0,78	0,34 0,14	49,8
2	10,76	0,86	0,34	49,8
3	12,41	0,97	0,34	49,8

Расчеты содержания <sup>19</sup>F в образцах и погрешностей измерения выполнены по методике, описанной в гл. 3. Данные ЯМР-метода согласуются с результатами химического анализа, в особенности при качественной записи спектра с хорошим отношением  $S/N$ .

Чтобы проследить влияние измельчения флюорита на сигнал ЯМР <sup>19</sup>F, из исходного образца прозрачного кристалла CaF<sub>2</sub> бледно-голубого цвета были приготовлены три пробы с различными

степенями измельчения. Проба 1 содержала куски флюорита с характерным размером 5—6 мм, проба 2 — куски размером 2—3 мм, а проба 3 — частицы размером менее 1 мм. Спектры ЯМР (рис. 4.3)

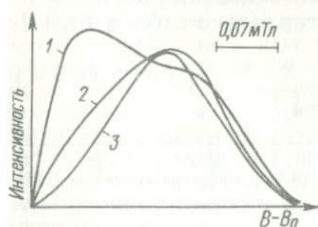


Рис. 4.3. Сильнополовая половина первой производной спектра ЯМР во флюорите с разной степенью измельчения (1—3 — пробы).

исходного образца и пробы 1 имеют две компоненты — широкую и узкую с  $\Delta B \approx 0,34$  и  $0,14$  мТл соответственно. В пробе 1 узкая компонента представлена слабо, а в пробах 2 и 3 вообще отсутствует, ибо при такой степени размельчения имеет место изотропное распределение ориентаций отдельных частиц. Видно, что гранулометрические характеристики образца не влияют на результаты количественного определения содержания  $^{19}\text{F}$  (требуется лишь учет коэффициента заполнения образцом рабочего объема). Эти выводы справедливы и для импульсного ЯМР при определении содержания фтора во флюоритах по амплитуде сигнала свободной индукции или интенсивности солид-эха [Москвич Ю. Н., Черкасов Б. Н., Русских А. В. и др., 1982].

Большое внимание уделяется изучению закономерностей химических сдвигов во фторсодержащих минералах. Так, получены надежные данные [27] по угловым зависимостям величины химического сдвига для кристаллов апофиллита, фторапатита, тисонита и ряда других кристаллов. Спектры ЯМР  $^{19}\text{F}$  указанных минералов сильно отличаются друг от друга. Если в апофиллите спектр содержит только линию шириной  $0,37$  мТл, то спектр фторапатита представляет собой триплет, а в спектре тисонита общее число линий колеблется в зависимости от ориентации от 5 до 8.

По спектрам ЯМР  $^{19}\text{F}$ , снятым при различной ориентации кристалла относительно внешнего магнитного поля, определены [27] продольные  $\sigma_{\parallel}$  и поперечные  $\sigma_{\perp}$  составляющие химического сдвига ЯМР фтора, рассчитаны константы экранирования и величины парамагнитной части экранирования  $a_{\text{п}}$ .

### 4.3. Глинистые минералы

Методом ЯМР наиболее полно исследованы минералы монтмориллонита и биотита. Другие глинистые минералы (иллиты, пиррофиллиты, каолины, галлуазиты и пр.) подробно не исследовались, и в литературе о них встречаются лишь отдельные сведения.

Структура большинства глинистых минералов представлена двумя наружными кремнекислородными тетраэдрическими слоями и про-

межуточным алюмоокислородным октаэдрическим слоем. Вода входит в межслоевое пространство, причем у Са-монтмориллонитов (и у других монтмориллонитов с двухзарядными катионами) имеется два водных слоя, а у Na-монтмориллонитов (однозарядный катион) — один водный слой.

Исследование Na-монтмориллонитов методом ПМР показывает [54, 65], что их спектры при комнатной температуре представляют собой дублет с расщеплением 0,23 мТл, а при 77 К — 1,06 мТл. Расщепление при 77 К близко к 1,08 мТл — значению, характерному для жестко локализованных молекул воды. Уменьшение расщепления при увеличении температуры объясняется увеличением подвижности молекул.

Температурная зависимость величины расщепления обнаруживает скачкообразные изменения в диапазоне температур 183—198 К и при 373 К. При температурах свыше 373 К спектр ПМР состоит из одиночной узкой линии подвижных молекул воды и более широкой линии гидроксильных групп. Отметим, что узкая линия появляется в спектре при положительных температурах образцов и по мере увеличения температуры ее интенсивность увеличивается при одновременном уменьшении интенсивности линий дублета. Ввиду того, что величина дублетного расщепления не зависит от температуры выше точки низкотемпературного «скачка», можно предположить [Габуда С. П., 1969], что сужение дублета при повышении температуры (т. е. сам «скачок») обусловлено диффузией молекул кристаллизационной воды.

Из данных температурной зависимости величины расщепления определены энергии активации для молекул межслоевой воды. Это сделано в предположении, что в области температур выше 273 К межслоевая вода находится в двух состояниях с различной степенью подвижности, причем в первом состоянии подвижность недостаточна для разрушения дублетной структуры и приводит лишь к ее сужению, а во втором движение настолько беспорядочно, что дублетная структура исчезает. Энергии активации оказались равными 26,5 кДж/моль (низкотемпературный переход) и 57,5 кДж/моль (высокотемпературный переход).

Другая особенность спектров ПМР Na-монтмориллонитов заключается в том, что при  $T > 273$  К структура спектра сильно зависит от влажности образцов. При увеличении влажности образцов (при постоянной их температуре) увеличивается интенсивность узкой одиночной линии вплоть до исчезновения расщепления. При влажности образцов до 12 % узкая линия либо вообще отсутствует, либо она мала; при влажности же 20 % дублетная структура спектра исчезает вообще. Из этого факта сделан вывод [Манк В. В., 1969], что при влажности до 12 % молекулы воды заполняют только первую гидратную оболочку иона Na. Полное заполнение первой оболочки не приводит к исчезновению дублетной структуры спектра, что указывает на отсутствие обмена молекулами

воды первой и второй оболочек. Заполнение второго слоя при влажности 20 % и более приводит к исчезновению дублетной структуры, т. е. к возникновению взаимной диффузии молекул между слоями.

Спектр Са-монтмориллонита ( $\text{Ca}^{2+}$  — двухзарядный катион) при комнатной температуре не расщепляется на дублет. Этот факт, а также анализ спектров ЭПР  $\text{Cu}^{2+}$  и  $\text{Mn}^{2+}$  в монтмориллонитах свидетельствуют о том, что в таких минералах сорбированные молекулы воды образуют вокруг катионов ближайшее окружение в виде октаэдров, как это имеет место в водных растворах.

Спектры гидробиотитов представляют собой хорошо разрешенные узкие дублеты с максимальным расщеплением  $\sim 0,25$  мТл. Такая величина расщепления позволяет предполагать участие молекул в диффузии между гидратными оболочками первого и второго слоев.

При дегидратации в гидробиотитах увеличивается дублетное расщепление (до 0,8 мТл), при этом четко выделяются три температурные области дегидратации межслоевой воды. В интервале температур 373—393 К влажность уменьшается от 13 до 8 %, причем первоначальная величина дублетного расщепления (0,25 мТл) сохраняется. При температурах от 393 до 453 К содержание воды уменьшается с 8 до 2 % и расщепление увеличивается почти линейно от 0,25 до 0,8 мТл. При дальнейшем нагревании до 775 К вода исчезает полностью, а величина расщепления не меняется. Объяснение факта увеличения дублетного расщепления в интервале температур 393—453 К состоит в том, что уменьшение количества межслоевой воды нарушает процесс взаимной диффузии молекул между гидратными оболочками первого и второго слоев и приводит к жесткой локализации молекул воды вокруг ионов  $\text{Mg}^{2+}$ .

Изучение роли воды в процессе вспучивания гидробиотитов и вермикулитов указывает на отсутствие прямой связи между процессами дегидратации и вспучивания. Температура вспучивания гидробиотитов  $\sim 650$  К, и, как показывают спектры ПМР, в области интенсивного расширения гидробиотитов не наблюдается никаких изменений параметров спектров ПМР. По интегральным интенсивностям линий ПМР установлено, что выделяющаяся при вспучивании биотитов вода составляет лишь 0,27 % общей массы образца. Следовательно, механизм вспучивания никак не связан с содержанием больших количеств воды в межслоевом пространстве.

При уменьшении температуры образцов гидробиотита обнаруживается область температур 223—173 К, в которой уменьшается интенсивность узкого дублета и возникает интенсивный широкий дублет, причем при  $T < 173$  К узкий дублет исчезает полностью. Объясняется [65] это тем, что при температурах свыше 223 К из-за интенсивной диффузии молекул межслоевой воды межслоевые катионы не играют существенной роли в их координации. Уменьшение температуры приводит к затруднению диффузии и к координации молекул воды вокруг катионов, и поэтому в области темпе-

ратур 223—173 К можно отдельно наблюдать спектры молекул первой и второй координационных сфер. Расчет энергии активации в переходной области температур дал значение 30,7 кДж/моль, что близко к величине энергии водородной связи мостового типа [Матяш И. В., 1970].

Экспериментально проверялись [Квливидзе В. И., Краснушкин А. В., Языкина И. В., 1982] различные представления о природе растворимости солей в поровом пространстве слоистых минералов. С одной стороны, считалось, что близкий к поверхности минерала слой связанной воды не обладает способностью растворять соли. С другой стороны, полагалось, что вода в результате взаимодействия с поверхностью минерала лучше растворяет соединения с положительным температурным коэффициентом растворимости, чем вода внутри объема минерала.

Измерения проводились на образцах монтмориллонитов и каолинита различной влажности, в поровом пространстве которых исследовалась растворимость фтористого натрия. Количество воды в образцах составляло 11; 39,3; 64,9 % от массы сухой глины. При влажности 11 % спектр ЯМР  $^{19}\text{F}$  состоит только из широкой линии, в то время как в остальных случаях — из широкой и узкой. Этот факт позволяет считать, что при влажности 11 % поровая вода имеет растворяющую способность, близкую к нулю, и количество воды в образце соответствует примерно монослою. При больших влажностях принимается модель, согласно которой растворяющая способность воды в приповерхностной зоне (монослое) равна нулю, а за пределами этой зоны — нормальной растворимости данной соли в объемной воде.

Изучена также зависимость растворимости солей в связанной воде от температуры с целью проверки предположения о том, что повышение температуры до 345—355 К может вызвать переход связанной воды в свободную с одновременным усилением растворимости солей. В результате показано, что растворимость фтористого натрия увеличивается с ростом температуры, однако это увеличение соответствует повышению растворимости в объемной воде. Относительные величины растворимости фтористого натрия в связанной воде одинаковы (в пределах погрешности эксперимента) как при 293, так и при 353 К.

#### 4.4. Алюминийсодержащие породы

Имеется немало работ, в которых исследованы спектры ЯМР  $^{27}\text{Al}$  различных материалов. Обсудим подробнее исследования спектров ЯМР  $^{27}\text{Al}$  в природных алюмосиликатах и в полевых шпатах.

В слоистых силикатах в зависимости от того, где расположен ион Al — в тетраэдрических кремнеалюмоокислородных слоях или в промежуточных октаэдрических слоях, спектры ЯМР ионов Al различны. Различие связано с существованием у ядра алюминия квадрупольного момента, взаимодействие которого с ГЭП решетки

обуславливает расщепление линии ЯМР. Так как спин ядра алюминия равен  $5/2$ , то линия ЯМР  $^{27}\text{Al}$  расщепляется на пять компонент. Центральная линия при больших ГЭП сдвигается, но этот сдвиг является эффектом второго порядка.

В силу изложенного спектр ЯМР ядер  $^{27}\text{Al}$ , находящихся в тетраэдрических позициях, должен наблюдаться в виде одиночной линии (ГЭП равен нулю), а ядер  $^{27}\text{Al}$  в октаэдрических позициях — в виде пяти компонент, причем расщепление между компонентами зависит от величины ГЭП. Большая величина квадрупольного момента ядра  $^{27}\text{Al}$  ( $Q=1,56 \cdot 10^{-29} \text{ м}^2$ ) делает его спектры ЯМР весьма чувствительными к разнообразным дефектам решетки.

Спектр ЯМР алюминия в мусковите состоит из двух линий, причем одна из них сдвинута относительно эталона (водный раствор  $\text{AlCl}_3$ ) в сторону больших полей и представляет собой центральную линию ЯМР ядер, находящихся в промежуточном октаэдрическом слое.

В циннвальдите [Литовченко А. С., Мельников О. Д. и др., 1982] спектр  $^{27}\text{Al}$  также состоит из двух линий, однако они обе сдвинуты относительно эталона: одна — в сторону меньших полей, другая — в сторону больших полей. Наилучшее разделение линий наблюдается при ориентации  $B_0 \perp [001]$ . Наблюдающиеся две линии соответствуют двум структурно-неэквивалентным положениям ионов Al в циннвальдите: линия со стороны слабого поля —  $\text{Al}_{\text{IV}}$  в тетраэдрической позиции, а линия со стороны сильного поля —  $\text{Al}_{\text{VI}}$  в октаэдрической позиции. Величина сдвига этих линий пропорциональна приложенному магнитному полю и концентрации ионов  $\text{Fe}^{2+}$ , локализованных в октаэдрических позициях и создающих локальные магнитные поля (ЛМП) на ядрах  $^{27}\text{Al}$ . Величины ЛМП на ядрах  $\text{Al}_{\text{IV}}$  и  $\text{Al}_{\text{VI}}$  соответственно равны  $0,15 \% B_0$  и  $0,07 \% B_0$  при концентрации FeO, равной  $9,91 \%$ .

Интересны данные по исследованию ЯМР кальциевого полевого шпата — анортита [Staepli J., Brinkmann D., 1974]. В монокристаллах анортита при комнатной температуре наблюдается 8 линий примерно равной интенсивности, что хорошо согласуется с установленным рентгеноструктурным анализом строением анортита — обычная ячейка с удвоенной по сравнению со щелочными полевыми шпатами осью  $c$ . В такой структуре существуют 8 кристаллографических неэквивалентных позиций Al, которые и обнаруживаются в спектре ЯМР. При нагревании кристалла до  $514 \text{ K}$  структура в результате обратимого фазового перехода становится объемно центрированной и количество неэквивалентных позиций Al уменьшается до 4, что соответствует уменьшению до 4 и числа наблюдаемых линий на спектре ЯМР.

Как показали исследования [67] ЯМР алюминия в полевых шпатах, метод ЯМР позволяет определять степень упорядоченности ядер алюминия по структурно-неэквивалентным позициям в альбитах и микроклинах, устанавливая соотношение натриевой и калиевой фаз, а также определять степень уравниваемости двойников в каж-

дой из фаз для альбитов и микроклинов по различию в интенсивности линий ЯМР. Уравновешенное двойникование соответствует одинаковой интенсивности линий ЯМР, а отсутствие одной из линий указывает на несдвойникованность кристалла. Исследования проводились в кристаллах пертита, спектр  $^{27}\text{Al}$  которого состоит из 4 компонент: две соответствуют альбитовой фазе, а две другие — микролиновой.

Исследование угловых зависимостей сигнала ЯМР алюминия в полевых шпатах показало, что наименьшая ширина линии ЯМР наблюдается при таких ориентациях, когда самый незначительный поворот образца не изменяет положения резонансной линии. И наоборот, сигнал становится широким при ориентациях, когда малый поворот кристалла значительно изменяет положение резонансной линии. Это явление объясняется мозаичностью образцов. Установлено, что указанные эффекты особенно сильно проявляются на спутниках в спектрах ЯМР, поэтому в природных образцах с развитой мозаичностью в большинстве случаев спутники не наблюдаются. Ширина наблюдаемых узких линий ЯМР  $^{27}\text{Al}$  в полевых шпатах составляет  $\sim 1$  кГц.

#### 4.5. Янтари

Янтарь [69] представляет собой ископаемую смолу хвойных деревьев, претерпевшую специфические изменения состава и физических свойств, что проявляется в резком уменьшении растворимости янтара по сравнению с обычными смолами и в повышении его прочности. При нагревании янтара на воздухе его плавление сопровождается разложением, тогда как у обычных смол происходит постепенное размягчение без разложения. Усредненный элементный состав янтара: углерод 79, водород 10,5, кислород 10,5 %. Иногда в янтарях содержится сера (до 0,5 %) и азот (до 0,5 %).

Ниже приводятся результаты [56, 61, 70] ЯМР-исследований балтийского янтара — ископаемых смол, которые находят на берегах Балтийского моря. С учетом физических, физико-химических и химических свойств балтийский янтарь разделяют на 6 минеральных видов, которые по степени распространенности располагаются в следующем порядке: сукцинит — 98 %; геданит — 2 %; стантинит, глессит, беккерит — редкие; крантцит — очень редкий. Исследованию в работах [56, 61, 70] подвергались две разновидности балтийского янтара — сукцинит и геданит, а также образцы технического янтара, который получают из ископаемого термической обработкой.

Характеристики образцов следующие\*: № 27, 31, Ф-3, Ф-2, Ф-1 — сукциниты, отличающиеся друг от друга степенью прозрачности: № 27 — непрозрачный, Ф-3, Ф-2 — замутненные, Ф-1 и № 31 — прозрачные; К-4 и К-5 — геданиты; № 26 и 31 —

\* Более подробная характеристика тех же янтарей (и с той же индексацией) приведена в книге С. С. Савкевича [69].

янтари, переходные между сукцинитом и геданитом (№ 26 ближе к геданиту, а № 31 — к сукциниту). Все образцы вырезаны из кусков ископаемого янтара в форме цилиндров диаметром 15 мм и высотой 20 мм. Спектры ЯМР детектировались на спектрометре широких линий на частоте 10 МГц при температурах 77—523 К.

По спектрам ПМР при комнатной температуре (рис. 4.4) ис-

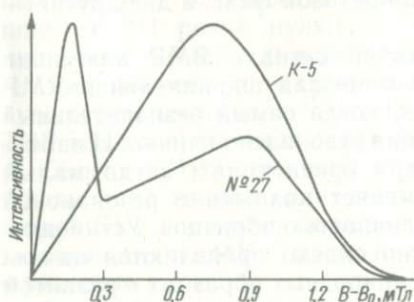


Рис. 4.4. Спектры ПМР (правая половина первой производной) сукцинита (№ 27) и геданита (К-5).

следованные образцы янтарей можно разделить на две группы:

1) сукциниты Ф-1, Ф-2, Ф-3, № 27, для которых характерно наличие широкой резонансной линии поглощения с  $\Delta B = 1,8$  мТл (между экстремумами первой производной) и узкой линии, ширина которой в экспериментах [56, 61, 70] определялась неоднородностью поля радиоспектрометра;

2) геданиты К-4 и К-5, для которых характерна только широкая линия с  $\Delta B = 1,5$  мТл.

Промежуточные спектры обнаруживают янтари № 26 и 31. В их спектрах, в отличие от первой группы, имеется линия меньшей ширины  $\Delta B = 1,5$  мТл, а в отличие от второй, — узкая компонента.

Узкая компонента в спектре ПМР непрозрачных янтарей (№ 27, Ф-3) свидетельствует о наличии в них высокоподвижных молекулярных групп (возможно, воды, эфирных соединений и т. п.). Интенсивность узкой компоненты в спектрах сукцинита возрастает от образца Ф-1 к образцу № 27 соответственно степени их замутненности.

По спектру ПМР янтара при комнатной температуре можно, следовательно, судить, к какому типу янтарей — сукциниту или геданиту — принадлежит исследуемая проба.

По известной методике разделения двухкомпонентных спектров поглощения ЯМР оценено число протонов, ответственных за широкую и узкую линии поглощения ПМР при комнатной температуре. В образцах сукцинита число протонов, находящихся в подвижном состоянии, меняется от 0,5 % (образец № 31) до 12 % (образец № 27).

Для образца Ф-3 определено значение второго момента  $M_2$ , которое составляет  $12,2 \cdot 10^{-8}$  Тл<sup>2</sup>, что согласуется с теоретическим значением второго момента  $11,4 \cdot 10^{-8}$  Тл<sup>2</sup>, вычисленным в работе [61] в предположении, что исследуемые образцы содержат в основ-

ном соединения типа терпеновых циклов (о наличии таких циклов свидетельствуют данные ИК-спектров янтарей [69]).

Интенсивность узкой компоненты спектра ПМР в сукцините находится, как отмечалось, в прямой связи со степенью замутненности янтаря, поэтому исследовалась [56] также зависимость относительного числа  $\xi$  подвижных протонов от температуры при нагревании от 293 до 393 К (рис. 4.5). Промежуточный между сукцинитом и геданитом образец № 26 ведет себя двояким образом: до 350 К он по своим характеристикам ближе к геданитам, о чем свидетельствует малое содержание свободных протонов; при нагревании свыше 350 К их число сильно увеличивается и образец становится сходным с сукцинитом. Отметим, что геданит К-5, исследованный в том же интервале температур, не обнаруживает в спектре ПМР узкой компоненты; она появляется лишь при нагревании свыше 410 К. Широкая компонента при этом несколько сужается (от 1,52 мТл при 293 К до 1,46 мТл при 393 К).

Примечателен тот факт, что у всех образцов сукцинита при нагревании содержание подвижных протонов сильно возрастает, превышая начальные значения в несколько раз. Известно [69], между тем, что уменьшения плотности янтаря при этих температурах не происходит, т. е. перехода твердой фазы в жидкую (хотя бы в малых объемах) не совершается. По-видимому, в янтаре возможны процессы разложения и стеклования жидкой фазы, а увеличение доли подвижных протонов при нагревании обусловлено тепловым движением молекул или групп молекул, а не увеличением количества «жидкой фазы».

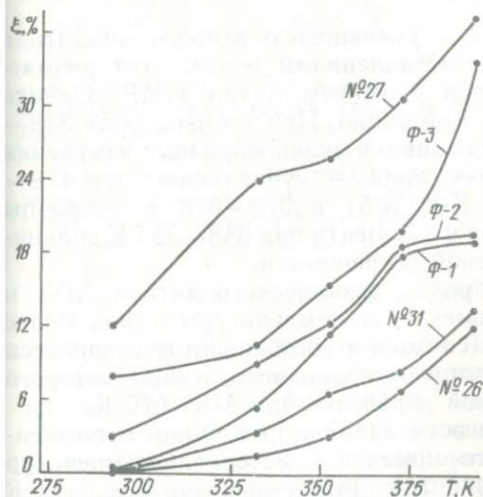


Рис. 4.5. Зависимость относительного числа подвижных протонов в янтарях от температуры.

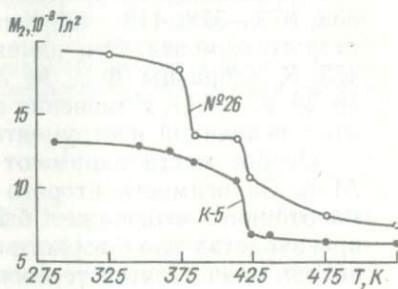


Рис. 4.6. Зависимость второго момента спектра ПМР от температуры в янтарях № 26 и К-5 (для янтаря К-5 значения моментов уменьшены в 2 раза).

Для более детального выяснения характера теплового движения молекул (или их фрагментов) была изучена [61] зависимость второго момента линии ПМР от температуры в интервале 293—520 К (рис. 4.6; табл. 4.3). Обнаруживается, что при нагревании янтара

Таблица 4.3

Второй момент линии ПМР ( $10^{-8}$  Тл<sup>2</sup>) в янтарях при различных температурах

Образец	Температура, К								
	293	343	363	373	383	393	413	423	433
№ 27	17,1	14,9	14,9	14,9	8,8	8,5	8,0	5,6	5,4
Ф-2	18,8	18,5	18,3	17,9	14,6	14,5	14,1	8,8	8,4
Ф-1	18,4	17,4	17,2	16,2	13,8	13,5	12,1	9,5	9,5
№ 31	19,7	17,4	16,8	16,3	14,8	14,8	14,5	8,3	8,2
К-4	25,8	24,2	23,6	23,3	23,3	23,1	21,5	15,3	14,9
К-5	26,2	25,2	24,1	23,8	23,6	22,3	20,8	13,6	12,8
№ 26	21,1	19,3	18,8	18,6	13,2	13,2	13,2	10,6	10,3
АГ-1	13,6	8,2	6,2	5,7	4,6	4,6	4,6	4,6	4,6
АГ-6	17,6	13,6	11,1	10,3	9,6	9,6	8,8	8,8	8,8

наблюдается общая тенденция к уменьшению второго момента в соответствии с известными представлениями о том, что размягчение вещества сопровождается сужением линии ПМР. Однако это уменьшение не происходит монотонно. При температурах 348—353; 373—378; 418—423 К наблюдаются скачкообразные изменения второго момента. Эти изменения наиболее существенны при 418—423 К (образцы Ф-2, № 31, К-4, К-5) и 373—378 К (образцы № 26, 27, Ф-1). Изменения второго момента при 348—353 К сравнимы с величиной инструментальной погрешности.

Особое место занимают образцы технического янтара АГ-1 и АГ-6. Зависимость второго момента от температуры у них более монотонная, что может быть связано с особенностями процесса производства изоляторного янтара из природного, в ходе которого янтарь подвергается термической обработке при 570—670 К.

Среднее арифметическое по всем характерным типам естественных янтарей изменение второго момента в интервале температур 373—378 К составляет  $4,9 \cdot 10^{-8}$  Тл<sup>2</sup>. Для температур 418—423 К скачок момента соответствует  $6,2 \cdot 10^{-8}$  Тл<sup>2</sup>, а для 348—353 К изменение равно  $0,46 \cdot 10^{-8}$  Тл<sup>2</sup>. Известно [69], что растворимая в спир-

те часть янтаря плавится при температуре 379 К, а растворимая в эфире — при температуре 419 К. Можно поэтому предположить, что растворимые компоненты представляют собой части макромолекул, отщепляемые при этих температурах и легко мигрирующие в каркасе янтаря под действием растворителя или теплового возбуждения. Тогда вероятной причиной уменьшения второго момента следует считать увеличение содержания таких диффундирующих групп при ослаблении поперечной шивки в каркасе янтаря и интенсификацию вращательного движения молекулярных сегментов, неминуемо сопровождающую подобную расшивку.

Параллельное исследование янтарей методом ЭПР [Белоногов А. М., Грамаков А. Г., Страхов Н. Б., 1971] обнаруживает «биографические» свободные радикалы. В естественном янтаре, не подвергавшемся какой-либо дополнительной обработке, ширина «биографической» линии ЭПР поглощения (между экстремумами производной) составляет 1,4—1,5 мТл. В различных образцах концентрация парамагнитных примесей (центров) почти одинакова и близка к  $\sim 10^{16}$  см<sup>-3</sup>. «Биографические» парамагнитные центры устойчивы до температуры 418—420 К и могут быть снова созданы УФ-облучением.

Рентгеновское облучение янтаря приводит к увеличению интенсивности сигнала ЭПР, причем с повышением дозы интенсивность на крыльях растет быстрее, чем в центре, и ширина линии увеличивается, достигая для дозы 0,5 МР (трубка БСВ-В; 50 кВ, 10 мА, 100 мин) 4,5 мТл. Важно также отметить, что в необлученных образцах после нагревания до 383 К наблюдается широкая линия ЭПР с  $\Delta B = 3,8$  мТл, характерная и для облученного рентгеном янтаря при его нагревании до 383 К. Вследствие того что при облучении общая площадь кривой увеличивается (по сравнению с необлученным янтarem), можно предполагать, что при 383 К происходит образование отличных от «биографических» радикалов, а не переход одних в другие.

Довольно низкая температура отжига центров свидетельствует о слабой термической устойчивости радикалов. При  $T_1 = 420$  К их время жизни составляет  $\tau_1 \approx 100$  с, следовательно, для  $T_2 = 293$  К получаем  $\tau_2 = \tau_1 \exp [25(T_1 - T_2)/T_2] \approx 3 \cdot 10^7$  с, т. е. примерно год. Очевидно поэтому, что радикалы, возникшие вследствие самооблучения янтаря распадавшимся углеродом <sup>14</sup>C ( $T_{1/2} = 5500$  лет), не могли сохраниться до наших дней.

Внешнее излучение (среды) не имеет достаточной интенсивности для поддержания концентрации радикалов  $\sim 10^{16}$  см<sup>-3</sup>; кроме того, образцы, извлеченные из естественных месторождений давно, дают такой же сигнал ЭПР, как и вновь добытые. Следовательно, оправдывается предположение о непрерывной генерации радикалов в каком-то стационарном процессе, а тот факт, что янтарь, освобожденный от радикалов нагреванием до 425 К, не дает сигнала после годового хранения в вакууме, а при хранении на воздухе сигнал ЭПР появляется через несколько дней, позволяет предполагать, что радикалы возникают вследствие реакций, идущих с участием кислорода воздуха и паров воды.

#### 4.6. Другие минералы

**Топаз.** В работе [79] методом ЯМР <sup>19</sup>F проверена правильность теоретического расчета межъядерных расстояний в кристаллическом топазе. Топаз  $Al_2SiO_4(F, OH)_2$  является минералом ромбической сингонии, ромбопирамидального вида симметрии. Кристаллическая решетка топаза сложена изолированными кремнекислородными тетраэдрами, между которыми располагаются ионы алюминия в октаэдрическом окружении. Подобная структура обеспечивает совершенную спайность топаза в направлении, перпендикулярном к оси *c*.

Расчет межъядерных расстояний был проведен для модели элементарной ячейки топаза, предложенной Полингом и Уэстом, а затем по найденным межъядерным расстояниям была рассчитана по формуле Ван-Флека зависимость второго момента ядер  $^{19}\text{F}$  от угла  $\theta$  между кристаллографической осью  $c$  кристалла и направлением постоянного магнитного поля  $B_0$ . При расчете учитывались магнитные дипольные взаимодействия между ядрами  $^{19}\text{F}$ — $^{19}\text{F}$ ,  $^{19}\text{F}$ — $^{27}\text{Al}$  и  $^{19}\text{F}$ — $^{17}\text{O}$ . Расчетная ван-флековская зависимость второго момента ядер  $^{19}\text{F}$  от угла  $\theta$  представлена на рис. 4.7 (кривая 1).

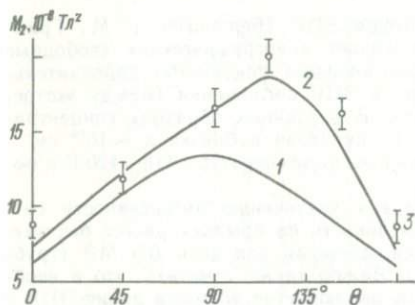


Рис. 4.7. Угловые зависимости второго момента линии поглощения ЯМР  $^{19}\text{F}$  в топазе.

1 — кривая по Ван-Флеку; 2 — расчетная зависимость  $M_2 = f(\theta)$  с учетом неколлинеарности магнитных моментов ядер  $^{19}\text{F}$  и  $^{27}\text{Al}$ ; 3 — экспериментальные данные.

Эксперимент проводился на образцах топаза, вырезанных из монокристаллов Волинского месторождения. Концентрация водорода в кристалле, оцененная по интенсивности сигналов ЯМР  $^1\text{H}$  и  $^{19}\text{F}$ , не превышала 10 % по отношению к фтору; вклад во второй момент ядер  $^{19}\text{F}$  от такого количества протонов не более 3 %. Экспериментальная угловая зависимость второго момента ядер  $^{19}\text{F}$  в топазе представлена на рис. 4.7 точками. Очевидно определенное несоответствие кривой 1 (по Ван-Флеку) и экспериментальных данных. Наблюдается, в частности, смещение на  $\sim 30^\circ$  максимума второго момента в сторону больших  $\theta$  (для  $\theta = 0 \div 180^\circ$ ). Кроме того, линия ЯМР  $^{19}\text{F}$  примерно на 30 % шире по сравнению с ван-флековским значением.

Объяснение такому расхождению дано в работе [7]. Эффект связан с неколлинеарностью магнитных моментов ядер  $^{19}\text{F}$  ( $I = 1/2$ ) и  $^{27}\text{Al}$  ( $I = 5/2$ ). Из-за наличия у ядер  $^{27}\text{Al}$  квадрупольного момента их магнитные моменты в общем случае квантуются вдоль оси, не совпадающей ни с направлением поля  $B_0$ , ни с главной осью ГЭП кристалла. Угловая зависимость второго момента ядер  $^{19}\text{F}$ , рассчитанная численным методом [7] с учетом такой неколлинеарности ядер  $^{19}\text{F}$  и  $^{27}\text{Al}$ , представлена также на рис. 4.7 (кривая 2). Расхождение расчетных значений  $M_2$  и экспериментальных не более 5 %. Выходящее за пределы погрешности небольшое количественное несогласие результатов расчета и эксперимента связано, по-видимому, с наличием парамагнитных примесей и с некоторой мозаичностью, всегда имеющейся в естественных кристаллах. Рассмотрен-

ная ситуация иллюстрирует необходимость учета возможной неколлинеарности магнитных моментов ядер при использовании ЯМР для структурных исследований.

*Опалы.* Исследования структуры и характера воды в системах  $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , к которым принадлежат опалы, относимые к ряду полудрагоценных камней, предпринимались неоднократно в связи с интересом к свойствам связанной воды в кристаллических и дисперсных системах, к вопросам генезиса природных кремнекислородных форм и др. Подробных исследований воды в опалах методом ПМР не проводилось. М. Д. Дорфман, А. И. Сакалов и В. Н. Гусев [1971] обобщили результаты рентгенографического и ИК-анализа опалов из месторождений Кара-Агач и Ловозеро и нашли, что в опалах интенсивность пика ИК-поглощения воды коррелирует с наибольшим размером радиусов концентрационных неоднородностей, установленных рентгенографическим методом. Сделан вывод, что концентрационные неоднородности представляют собой поры, заполненные водой. Высокая сорбционная активность опалов указывает на то, что поры доступны для воды. Если предположить, что окраска огненного опала определяется вхождением в его поры гидроокиси железа, то размеры пор в опалах должны составлять 2—10 нм.

Исследования опалов на дериватографе [Дорфман М. Д. и др., 1971] показали, что главная потеря воды происходит в интервале температур от комнатной до 515 К. С порами большого размера связывается наибольшее содержание воды. Вода, удаляемая при 510—1270 К, приписывается гидроксильным группам, входящим в структуру опалов. Содержание такой сильносвязанной (химической) воды достигает 30 % общего ее количества; оставшиеся 70 % приписываются адсорбированной воде.

Методом ПМР исследованы шесть образцов (массой 3—4 г) опалов из месторождений Кушмурун и р. Байназар в Центральном Казахстане [Белоногов А. М., Граммаков А. Г., Михайлов Н. М., Страхов Н. Б., 1973]. Спектры указывают на различие в 3—4 раза содержания воды в различных опалах. При комнатной температуре ширина линии ПМР в опалах составляет 0,02 мТл и определяется неоднородностью поля магнита. При охлаждении образцов до 77 К линия ПМР становится идентичной линии протонов льда ( $\Delta B_{1/2} \approx 0,9$  мТл) с наложением слабых узких компонент, основная из которых имеет полуширину  $\Delta B_{1/2} \approx 0,45$  мТл. Количество протонов, ответственных за эту узкую линию, вычисленное из соотношения амплитуд сигнала, составляет около 5 % от протонов «льда».

Сопоставив содержание «сильносвязанной» протонной компоненты (5 %), сохраняющейся при прогреве до 725 К, с содержанием компоненты, дающей при 77 К линию с  $\Delta B_{1/2} \approx 0,45$  мТл, можно отождествить обе компоненты и приписать их гидроксильным группам, входящим в структуру опала островками, достаточно далекими от молекул воды, чтобы не испытывать существенного влия-

ния протонов воды на ширину линии. Основная компонента, дающая при 77 К широкую линию («лед»), принадлежит, очевидно, воде, находящейся в довольно больших порах, поскольку при обычных температурах диффузионная подвижность молекул этой воды такая же, как у свободной, что обуславливает узкую линию ПМР.

Малую скорость дегидратации (несколько часов) при температурах  $> 520$  К можно объяснить, если предположить наличие в опалах пор двух размеров: крупных (транспортные поры) и микропор (как в цеолитах). Тогда малую скорость дегидратации можно связать с затрудненным прохождением молекул воды через отверстия малых размеров.

*Сульфиды.* Оправданным оказалось предположение о том, что в структуре природных сульфидов присутствуют атомы водорода. Непосредственно детектировать методом ПМР водород в некоторых сульфидах, например пирротине, не удастся из-за сильных внутренних магнитных полей. В других природных сульфидах (пирит, марказит, арсенопирит) из различных месторождений уверенно детектируется [Бокий Г. Б., Бондарь А. М., 1980] сигнал ПМР — синглетная линия с интервалом между максимумами производной 0,03—0,05 мТл ( $T = 296$  К). При охлаждении сульфидов до 77 К наблюдается незначительное уширение линий ПМР при сохранении синглетности. Величины вторых моментов как при комнатной температуре, так и при 77 К не превышают  $10^{-8}$  Тл<sup>2</sup>. Эти результаты позволили сделать вывод о том, что детектируемые сигналы ПМР принадлежат протонам ионов, входящих в кристаллическую структуру сульфидов и образующих индивидуальные группировки вида  $\text{SH}^-$ ,  $\text{S}_2\text{H}^-$ ,  $\text{AsSH}^{2-}$  и др.

## Глава 5. ЭЛЕКТРОННЫЙ ПАРАМАГНИТНЫЙ РЕЗОНАНС В МИНЕРАЛАХ

Число работ, в которых для изучения минералов привлекается метод ЭПР, увеличивается из года в год, и поэтому обзор таких исследований быстро становится неполным. Следует, однако, заметить, что число «приемов» использования метода ЭПР остается сравнительно небольшим и увеличивается с гораздо меньшей скоростью, чем число работ. Ниже делается попытка показать лишь примеры применения метода ЭПР для исследования минералов. Выбор примеров диктовался желанием продемонстрировать наибольшее число таких «приемов». Сознательно не рассматриваются те из многочисленных работ, окончательным результатом которых являлось лишь определение параметров спин-гамильтониана того или иного парамагнитного центра, так как указанные параметры в удобном для применения виде представлены в ряде обзоров, например в [2, 14, 97—99].

### 1. МИНЕРАЛЫ—СИЛИКАТЫ

#### 5.1. ЭПР силикатов. Общие вопросы

Названием «силикаты» объединяется класс самых распространенных на Земле минералов. Силикаты определяют в значительной мере состав земной коры. Общим у силикатов является наличие кремнийкислородных тетраэдров, которые могут быть изолированными или могут иметь от одной до четырех общих вершин, т. е. находиться в пяти различных состояниях. В зависимости от соединения тетраэдров выделяют два больших подкласса: силикаты с кремнийкислородными радикалами конечных размеров и силикаты с бесконечными мотивами кремнийкислородных радикалов. В состав силикатов кроме кремния и кислорода входит несколько десятков различных элементов, преимущественно первых трех периодов системы элементов Д. И. Менделеева. Для силикатов первого подкласса характерны многозарядные катионы небольших размеров; в минералах второго подкласса, как правило, присутствуют большие катионы с малым зарядом [66].

Внедрение метода ЭПР в исследования силикатов позволило на новом уровне изучать примеси в структурах и связанные с ними механические, электрические, магнитные свойства, явление окраски, процессы перекристаллизации, разрушения, диффузии и т. д. В до-

полнение к геохимическим данным метод ЭПР позволяет различать присутствие элементов-примесей либо в виде микровключений, либо в виде изоморфных или неизоформных внедрений. При изоморфном включении примеси в структуру силикатов спектр резонансного поглощения отображает локальные особенности примесного центра: распределение по структурным положениям, валентность, состояние связи, механизм компенсации заряда, локальную симметрию и т. д. Метод ЭПР — единственный прямой способ получения такой информации; другие аналитические методы и микрометоды, даже в сочетании с электронно-микроскопическими исследованиями, позволяют в лучшем случае различать виды минеральных включений и способы изоморфного замещения [Бершов Л. В., Марфунин А. С., 1981].

На основе исследования резонансного поглощения возможно выработать новые критерии классификации минералов, как, например, в случае полевых шпатов. Анализ закономерностей возникновения и накопления дефектов в кварце позволило разработать методику определения возраста минералов. С помощью ЭПР удалось однозначно показать, что ионы  $Mn^{2+}$  изоморфно замещают ионы  $Ca^{2+}$  и  $Mg^{2+}$  в диопсиде [Винокуров В. М., Зарипов М. М., Степанов В. Г., 1964], а ионы  $Fe^{3+}$  преимущественно внедряются в более крупные полости  $AlO_6$  в андалузите [Бильдюкевич А. А., 1960; Винокуров В. М., 1967]. Тенденция замещения магния марганцем встречается и у других силикатов, замещение же кальция марганцем бывает гораздо реже. Довольно часто наблюдается замещение иона кальция редкоземельными примесями; алюминий в октаэдрическом окружении обычно замещается железом, кремний — железом, алюминием или бором.

В последнее время интенсивно развивается и другое направление радиоспектроскопии минералов — применение метода ЭПР к изучению структуры силикатов. Актуальным становится изучение их электронного строения, степени деформации кремнийкислородных тетраэдров, явлений двойникования структур, поверхностных и граничных слоев. Метод ЭПР, использующий примесные и дефектные центры в качестве микрозондов, обладает большой чувствительностью к изменению параметров кристаллической решетки и искажению структуры. В совокупности с рентгеноструктурным анализом он позволяет выяснить распределение электронной плотности на примесных дефектах, зависимость параметров структуры от температуры, давления, дефектности, условий образования и существования минералов. Например, изменение катионного состава силикатов приводит к искажению кремнийкислородных тетраэдров [66]. Возникают значительные отклонения расстояний  $SiO-O$  от среднего, заметные вариации внутри- и межтетраэдрических углов. Эти искажения проявляются в спектрах ЭПР в виде уширения линий, понижения симметрии спектра или дополнительных расщеплений.

Исследование атомарных центров меди и серебра в кварце указало на существование корреляции между температурно-зависи-

мыми физическими свойствами ПЦ и температурными зависимостями постоянных решетки [Аманис И. К., Клява Я. Г., 1980]. Оказалось, что примесные атомы могут не только изменять абсолютные значения постоянных решетки, но и влиять на форму их температурных зависимостей. Параметры решетки меняются не только в ближайшей окрестности примеси, но и по всему объему. Примеси могут влиять на температурные свойства ПЦ через изменение их энергетических уровней, обусловленное изменением параметров структуры. В присутствии изоморфной примеси германия атомарные центры меди и серебра не образуются [Аманис И. К., Клява Я. Г., 1977]. Дофинеинское двойникование приводит к удвоению магнитнонеэквивалентных положений этих центров [Солнцев В. П., Машковцев Р. И., 1978]. Исследование ЭПР атомарных центров на границах дофинеинских двойников позволяет сделать выбор между моделями структуры пограничных слоев [Аманис И. К., Клява Я. Г., 1982]. Таким образом, с помощью ЭПР на примесных атомах становится возможным изучение свойств кристаллической решетки силикатов.

При исследовании природных силикатов методом ЭПР имеется ряд трудностей. Большое начальное расщепление уровней зачастую приводит к тому, что микроволновые переходы между уровнями не наблюдаются. Силикаты имеют структуру, во многом сходную со структурой органических веществ, поэтому приближение модели кристаллического поля не позволяет иногда точно рассчитывать спектры. Более корректные результаты дает метод молекулярных орбиталей. Природные минералы имеют сложный состав примесей, приводящий к трудно идентифицируемым спектрам, которые часто усложняются еще и за счет резонансного поглощения на дефектных ПЦ. В настоящее время известно много (более 400) природных силикатов, лишь часть из них получена искусственно. Отсутствие синтезированных аналогов исключает возможность модельных измерений на кристаллах с контролируемым составом и концентрацией примесей.

## 5.2. Силикаты с кремнийкислородными радикалами конечных размеров

К этому подклассу относятся минералы с изолированными тетраэдрами (ортосиликаты), сдвоенными тетраэдрами (диортосиликаты) и замкнутыми цепочками тетраэдров (кольцевые силикаты)\*. Из ортосиликатов методом ЭПР наиболее полно исследованы цирконы. В них четырехвалентный катион циркония находится в кубическом поле, создаваемом окружающими его восемью ионами кислорода. Кремний, как и в других силикатах, размещен в центре кислородного тетраэдра. Примесные ПЦ циркона связаны с внедрением

\* Такая классификация не является однозначной, поскольку в природных минералах могут встречаться смеси различных структур.

ионов железа, гадолиния, ниобия, титана, гафния, алюминия, иттрия и др.

В некоторых драгоценных циркониях примеси, в частности гафний, составляют около 20 %. Наблюдается замещение кремния фосфором с компенсацией заряда трехвалентным редкоземельным ионом [97]. Добавки фосфора при получении синтетических цирконов приводят к возникновению центра с  $S=1/2$  [Гамолин А. Б., 1981]. По соотношению основных изотопов примеси урана в природных кристаллах возможно определять возраст цирконов. Другой способ определения возраста цирконов, как и в случае кварца, основан на накоплении парамагнитных дефектов в результате естественного излучения (гл. 3). Цвет кристаллов циркона зависит от содержания примесей и дефектов; прогрев может приводить к изменению цвета.

Отсутствие спектров ЭПР в цирконах при комнатной температуре свидетельствует о коротком времени релаксации ПЦ. Например, резонансное поглощение ионов ниобия, изоморфно замещающего  $Zr^{4+}$ , наблюдается только при температуре жидкого азота и исчезает при комнатной. Спектр состоит из десяти эквидистантных линий равной интенсивности [Винокуров В. М., Зарипов М. М., Степанов В. Г., 1963]. О принадлежности линий одному ПЦ свидетельствует то, что при вращении образца линии сдвигаются согласованно. Угловая зависимость спектра указывает на наличие осевой симметрии кристаллического поля, что соответствует позиции ионов ниобия в окружении восьми ионов кислорода, расположенных по вершинам двух различных тетраэдров, образующих тетрагональную структуру. СТС свидетельствует о спине ядра  $I=9/2$ , что относится к ядру ниобия.

Валентность при изоморфном вхождении иона ниобия равна четырем. Действительно, ион  $Nb^{5+}$  диамагнитен и не может обуславливать резонансное поглощение. Электронная конфигурация наблюдаемого ПЦ —  $4d^1$ , основное состояние —  $^2D$ , следовательно, ни  $Nb^{5+}$ , ни  $Nb^{2+}$  (электронные конфигурации соответственно  $4d^2$  и  $4d^3$ ) не объясняют наблюдаемого спектра. В пользу изоморфного замещения  $Zr^{4+}$  ионами  $Nb^{4+}$  свидетельствует и согласие констант сверхтонкой структуры с их величинами для других родственных матриц, а также большая анизотропия  $g$ -фактора.

Кроме  $Nb^{4+}$  детально исследованы и интерпретированы спектры многих других примесных центров циркона, например  $Ti^{3+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Eu^{3+}$ ,  $Dy^{3+}$ ,  $Tb^{4+}$ ,  $Tm^{2+}$ ,  $Y^{3+}$ ,  $Gd^{3+}$ ,  $Hf^{3+}$ ,  $AlO^{4-}$ ,  $Cr^{3+}$ ,  $Zr^{3+}$  и др. [53; Гамолин А. Б., Крохалев В. Я., 1981].

Многие электронные и дырочные ПЦ циркона являются дефектными и не связаны с внедрением ионов примесей. Большие концентрации таких центров возникают при облучении образцов электронами, гамма- или рентгеновскими лучами. Измерения ЭПР показали [Солнцев В. П., 1972], что в образцах с повышенным содер-

жанием катионных и анионных вакансий наблюдается образование электронных центров  $\text{Hf}^{3+} + \text{O}_0^{\vee}$  и  $\text{Zr}^{3+} + \text{Me}^+$ .

Парамагнетизм таких центров обусловлен электроном, захваченным на *sp*-гибридную орбиталь кремния. При захвате дырки анионным комплексом  $\text{SiO}_3^{2-}$  возникают дырочные центры с образованием радикала  $\text{SiO}_3^-$ . Дырочный центр возникает, например, при потере кислорода кремнийкислородным тетраэдром, находящимся вблизи двух катионов  $\text{Y}^{3+}$ , замещающих  $\text{Zr}^{4+}$ . Часто в цирконах наблюдаются спектры двойных ПЦ, связанных с присутствием трехвалентного металла примеси в междоузлии. Циркон имеет тетрагональную симметрию, поэтому число магнитноэквивалентных центров в элементарной ячейке для одиночных центров равно единице, для двойных — четырем.

Для уяснения строения и динамики мантии Земли необходимо знание структуры и особенностей примесного состава другого ортосиликата — оливина. Анализ спектров ЭПР  $\text{Fe}^{3+}$  в оливинах позволяет получать важную генетическую информацию. В магматических оливинах ЭПР поглощение не обнаруживается, в то время как в оливинах метаморфического генезиса наблюдается резонансное поглощение, соответствующее различным формам вхождения примеси железа в структуру [Велинский В. В., Щербакова М. Я., Васильев Ю. Р., 1981].

Обнаружена корреляция между спектрами ЭПР и типами структур природно-деформированных дунитов и гарцбургитов юга Сибири, перидотитовых ксенолитов из кимберлитов Якутии, базальтов Камчатки [Гончаренко А. И., Щербакова М. Я., Истомин В. Е., 1982]. На основании ЭПР-исследований авторы выделяют три типа оливинов. Первый тип, не обнаруживающий резонансного поглощения, представляет собой деформированные и рекристаллизованные структуры. Считают, что они могут возникать в результате течений в условиях верхней мантии Земли [Гончаренко А. И., 1977; Nicolas A., Poirier J. P., 1976]. Второй тип, предположительно образующийся в окислительной среде при транспортировке гипербазитов из глубин верхней мантии на уровень земной коры, имеет две линии ЭПР-поглощения. Одна с  $g \approx 4,3$  соответствует комплексам  $\text{Fe}^{3+}$  с максимальным ромбическим параметром тонкой структуры, вторая с  $g \approx 2,0$  обусловлена скоплениями ионов  $\text{Fe}^{3+}$ . Эти скопления в областях с пониженным структурным упорядочением могут приводить к макродефектам. В оливинах третьего типа есть фазы с большим содержанием железа, что проявляется в возникновении трех интенсивных линий с  $g \approx 2,2; 2,6; 3,3$ . Рентгенофазовый анализ показал, что сдвиг *g*-фактора в сторону больших значений отражает структурное упорядочение супермагнитных фаз и их рост вплоть до выделения магнетита.

Было обнаружено, что интенсивность линии с  $g \approx 2,0$  в спектре рекристаллизованного оливина существенно больше по сравнению

с порфирикластическим, что указывает на посттектонический характер процесса рекристаллизации в условиях окислительной среды. Рекристаллизация оливина, пластически деформированного на уровне верхней мантии, сопровождалась на более высоком уровне земной коры изменением содержания железа, которое сегрегировалось во фракции магнетита. В работах М. Я. Щербаковой и др. [1973—1982] показано, что метод ЭПР позволяет устанавливать структурную неоднородность природных оливинов, связанную с условиями пластической деформации и рекристаллизации. Изменение физико-химического режима деформации и рекристаллизации, связанное с подъемом гипербазитовых тел на уровень земной коры, сопровождается изменением изоморфизма вхождения железа в структуру оливина и фазовыми выделениями.

Исследование синтетических образцов оливина, содержащих 0,013 % вес. хрома, методами ЭПР и ДЭЯР [25, 59] позволило выяснить не только изоморфизм вхождения хрома в оливины, но и механизм компенсации заряда. В природных кристаллах максимальное количество хрома, превышающее 0,4 % вес., обнаружено в лунных породах. В земных образцах оливинов обнаруживаемые методом ЭПР концентрации хрома встречаются в перидотитовых ксенолитах из кимберлитов и базальтов и в некоторых метаморфических и изверженных породах, а максимальные его концентрации характерны для оливиновых включений в алмазах. Изоморфизм хрома, как и железа, отражает условия образования оливинов, типичные для глубоких слоев верхней мантии: увеличение концентрации изоморфных ионов  $\text{Cr}^{3+}$  обычно связывают с большей глубиной образования оливинов.

В структуре форстерита ионом  $\text{Cr}^{3+}$  может заменяться  $\text{Mg}^{2+}$  в обеих его позициях. На интенсивный спектр ЭПР иона  $\text{Cr}^{3+}$  в форстерите накладываются четыре слабых секстета (рис. 5.1)

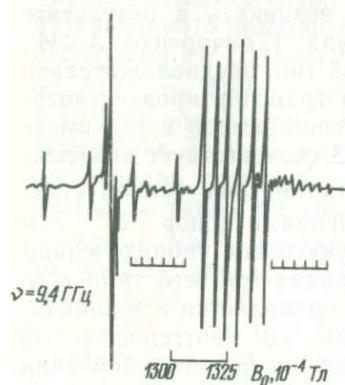


Рис. 5.1. Спектр ЭПР центров  $\text{Cr}^{3+}$  и  $\text{Cr}^{3+}-\text{Al}$  в форстерите.

[25]. По соотношению интенсивностей линий в спектре удалось [25] идентифицировать четыре слабых секстета как принадлежащие

изотопу  $^{53}\text{Cr}$  ( $I=3/2$ ), естественная распространенность которого составляет 9,5 %. Секстетная структура спектра обусловлена суперсверхтонким взаимодействием иона хрома с ядром  $^{27}\text{Al}$  ( $I=5/2$ ). Спектр центров, связанных с  $^{53}\text{Cr}$ , соответствует ионам с конфигурацией  $d^3$ , из чего следует, что хром находится в трехвалентном состоянии.

В структуре форстерита  $\text{Cr}^{3+}$  входит в октаэдрические позиции, что подтверждается совпадением симметрии наблюдаемых спектров с точечной группой соответствующих структурных позиций. Поскольку заряд  $\text{Cr}^{3+}$  отличается от заряда замещенного им иона  $\text{Mg}^{2+}$ , необходима компенсация избыточного положительного заряда. Ион-компенсатор, которым оказался  $\text{Al}^{3+}$ , установлен [25, 59] методом ДЭЯР на одной из секстетных линий. Размеры ионов  $\text{Al}^{3+}$  позволяют им входить как в октаэдрические, так и в тетраэдрические позиции. Исследование угловой зависимости ССТС в спектрах  $\text{Cr}^{3+}$ , обусловленной взаимодействием с ядром  $^{27}\text{Al}$ , показывает, что направление  $\text{Cr}^{3+}-\text{Al}^{3+}$ -связи совпадает с направлением от  $\text{Cr}^{3+}$  к центру ближайшей тетраэдрической позиции, примыкающей к октаэдру ребром. Это указывает на то, что  $\text{Al}^{3+}$  заменяет  $\text{Si}^{4+}$  в тетраэдрической позиции и выступает как компенсатор заряда при гетеровалентном замещении  $\text{Cr}^{3+}\rightarrow\text{Mg}^{2+}$ . Спектр центров  $\text{Cr}^{3+}-\text{Al}^{3+}$  по интенсивности оказался сравнимым со спектром  $\text{Cr}^{3+}$  без локальной компенсации заряда. Это свидетельствует о неслучайном распределении атомов Cr и Al в структуре форстерита, о преимущественном вхождении их в виде связанных пар  $\text{Cr}^{3+}-\text{Al}^{3+}$  [25, 59].

Кремнийкислородные радикалы конечных размеров могут быть образованы и путем объединения тетраэдров в кольцо. Из кольцевых силикатов методом ЭПР детальнее всего изучен берилл, основным элементом структуры которого является кольцо из шести связанных тетраэдров. Симметрия этого кристалла гексагональная, в единичной ячейке находятся две молекулы  $\text{Be}_3\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{18}$ . Каждый ион алюминия окружен шестью ионами кислорода. Положения всех ионов алюминия и бериллия магнитноэквивалентны: половина октаэдрических пустот занята атомами Al, восьмая часть — атомами Be. Центры окраски придают кристаллам берилла различный цвет (зеленый изумруд, желтый гелиодор, розовый морганит являющиеся драгоценными камнями первого класса).

Исследование центров окраски показало, что в большинстве случаев они одновременно являются и ПЦ. Детальное исследование корреляции цветовых характеристик и локальной структуры ПЦ [77] позволило уточнить представления о валентных состояниях и координации примесных элементов. Установлена связь цветовых характеристик с резонансным поглощением в природных и синтетических бериллах с примесями Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu. Исследование около 30 новых центров показало, что в зависимости

от условий кристаллизации примесные элементы могут иметь несколько валентных состояний. Примеси не только замещают  $Al^{3+}$ , как считалось ранее, но могут находиться и в тетраэдрических позициях  $Be^{2+}$  (ионы  $Mn^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Fe^{2+}$ ) и  $Si^{4+}$  (ионы  $Ti^{3+}$ ,  $Ti^{4+}$ ,  $Fe^{3+}$ ). Небольшая часть примесных ионов с зарядом  $+1$  может занимать межузельные позиции ( $Ni^+$ ,  $Fe^+$  и др.).

Окраска кристаллов неоднозначно определяется набором примесных элементов. Например, ярко-зеленая окраска изумруда обусловлена ионами  $Cr^{3+}$  в позициях  $Al^{3+}$ . Двухвалентные же ионы хрома (так же как и четырехвалентные) придают изумрудам голубой оттенок. Обусловленная  $Mn^{3+}$  розовая окраска морганита сдвигается в красную область спектра при внедрении ионов  $Mn^{2+}$  и  $Mn^{4+}$ . На цветовой тон могут влиять и нехромофорные ионы, изменяющие параметры элементарной ячейки. Так, примеси  $Mg$ ,  $Ca$  обуславливают появление в изумруде желтого оттенка. По-разному влияет на бериллы стехиометрического и нестехиометрического состава облучение. Если первые устойчивы к радиационному окрашиванию, то вторые обладают ярко выраженным фотохромным эффектом, который коррелирует со спектрами ЭПР-поглощения.

Для уяснения механизмов окраски и люминесценции представляют интерес исследования ЭПР комплексов обменно-связанных парамагнитных ионов в магнитно-разбавленных кристаллах. В оптических спектрах моноклинных пироксенов, амфиболов, слюд и других силикатов наблюдаются широкие полосы, обусловленные обменно-связанными парами  $Fe^{2+}-Fe^{3+}$ ,  $Ti^{3+}-Ti^{4+}$  и др. [Бахтин А. И., Винокуров В. М., 1978]. Образование обменных пар приводит к перераспределению линий и в спектрах ЭПР. Запрещенные электронные переходы в изолированных ионах в условиях обмена становятся разрешенными.

Было обнаружено [83], что с увеличением концентрации хрома или титана в бериллах кроме линий ЭПР одиночных ионов появляются линии, обусловленные парами  $Cr^{3+}-Cr^{3+}$  и  $Ti^{3+}-Ti^{3+}$ . Интенсивность этих линий увеличивается с увеличением концентрации примесных ионов.

Методом ЭПР исследуются механизмы окраски и люминесценции и в других силикатах.

### 5.3. Силикаты с бесконечными мотивами кремнийкислородных тетраэдров

В этот подкласс включают структуры с бесконечными цепочками одиночных и двойных тетраэдров (цепочечные и ленточные силикаты), плоскостные и объемные структуры (слоистые и каркасные силикаты). Наиболее широкими возможностями замещения одних ионов другими обладают плоскостные структуры. Эти структуры образованы кремнийкислородными радикалами, связанными в двух

измерениях, и состоят из совокупности легко разделяемых слоев. Каждый слой в свою очередь представляет собой совокупность двух или трех структурных единиц: октаэдров, сочлененных гранями, и тетраэдров, сочлененных вершинами. В центре кислородных октаэдров располагаются катионы металлов, например алюминия или магния. Двухплоскостными силикатами являются каолинит  $Al_4Si_4O_{10}(OH)_8$  и серпентинит  $Mg_6Si_4O_{10}(OH)_8$ , трехплоскостными — пиррофиллит  $Al_2(Si_4O_{10})(OH)_2$  и др.

Первым из слоистых силикатов методом ЭПР детально исследован апофиллит  $KCa_4(Si_4O_{10})_2F \cdot 8H_2O$  [Марфунин А. С., Бершов Л. В., Минеева Р. М., 1966]. В нем была обнаружена двухвалентная моноокись ванадия, замещающая ион кальция. Суперсверхтонкая структура спектра свидетельствует о близости ядра фтора. Окись ванадия может замещать и ионы калия, которые, как и ионы кальция, имеют четыре магнитнонеэквивалентных положения, что обуславливает возникновение 64 линий в спектре ЭПР. Еще более сложный спектр дает замещение кальция двухвалентным марганцем: тонкая и сверхтонкая структуры четырех положений  $Mn^{2+}$  приводят к возникновению 120 линий, а суперсверхтонкое взаимодействие с ядром фтора удваивает это число. Замещение калия марганцем дает еще 120 линий.

При исследовании другого слоистого силиката — синтетического фторфлогопита [Новожилов А. И., Самойлович М. И., Сергеев-Бобр А. А., 1967] обнаружено замещение марганцем магния, расположенного, судя по ССТС спектра, вблизи фтора. Ионы железа во фторфлогопите могут замещать не только  $Mg^{2+}$ , но и  $Al^{3+}$ , что приводит к возникновению двух различных центров. В октаэдрическом окружении ионы железа дают спектр, имеющий ССТС от двух ионов фтора. В тетраэдрическом окружении наблюдается сильно уширенный спектр, что можно объяснить искажением кремний-кислородных тетраэдров.

Исследования примесей титана показали, что большая часть этих ионов замещает ионы  $Mg^{2+}$  в октаэдрах, образованных двумя ионами фтора и четырьмя кислородами. Фтор может занимать как соседние, так и противоположные вершины октаэдров, что приводит к двум типам центров, спектры которых наблюдаются при 77 К. При более высоких температурах резонансное поглощение наблюдается только для первого типа окружения, в котором ион  $Ti^{3+}$  имеет большее расщепление основного состояния (орбитального триплета).

Метод ЭПР позволяет изучать схемы изоморфизма и непарамагнитных ионов. В этом случае анализируется спектр от радиационных центров, либо присутствующих в образце, либо полученных под действием облучения, которые взаимодействуют с ионами изучаемой примеси. Например, вхождение бора в положение кремния сопровождается появлением дырочного ПЦ  $(BO_4)^{4-} \rightarrow (BO_4)^{5-} + e^-$ ,

а вхождение в положение тетраэдрического алюминия возникновением ПЦ не сопровождается [Бершов Л. В., Марфунин А. С., 1981].

Важнейший каркасный порообразующий силикат кварц, в отличие от слоистых силикатов, допускает весьма ограниченные изоморфные замещения. Кварц не имеет значительных структурных изменений [66], которые могли бы использоваться для дифференциации его включений в различных породах. Особое значение приобретает поэтому исследование ЭПР многообразных электронно-дырочных ПЦ кварцев, позволяющих идентифицировать фракции кристаллов, условия их образования, относительный и абсолютный возраст, геохимическую обстановку месторождений.

Структура кварца представляет собой связанные в трех измерениях кремнийкислородные тетраэдры и может иметь три кристаллические модификации. Наиболее распространены тригональный  $\alpha$ -кварц, образующийся при 570 К, гексагональный  $\beta$ -кварц, встречающийся на глубинах 30—40 км, и кубический  $\gamma$ -кварц с температурой образования 870 К. В идеально чистом и совершенном кварце ЭПР-поглощение не наблюдается. Природные же кварцы (горный хрусталь, морион, цитрин, аметист и др.) имеют много различных примесных и вакансионных ПЦ. Характерными примесными элементами кварца являются Al, Fe, Ti, Ge, H, Li, Na, K. Вакансионные ПЦ, так же как и примесные, могут иметь электронный и дырочный характер. Электронные вакансионные ПЦ устойчивы в присутствии компенсаторов заряда ( $H^+$ ,  $Me^+$ ), локализующихся в структурных каналах в качестве стабилизированных или подвижных ионов. Дырочные ПЦ устойчивы и без компенсаторов. Структуры основных электронных и дырочных центров кварца даны в работе [53].

Трехвалентные примесные ионы в кварце заменяют преимущественно кремний, но могут находиться, как и одновалентные, в структурных каналах. Именно локализованные в каналах подвижные ионы ответственны за добротность и уход частоты кварцевых резонаторов, за акустические потери и радиационную устойчивость приборов. При замещении кремния ионами  $Ti^{3+}$  и  $Ge^{3+}$  образуются электронные центры, имеющие три магнитнонеэквивалентных положения. Разновидности этих центров обусловлены различием ионов-компенсаторов. Примером дырочных примесных ПЦ являются алюминиевые центры, имеющие шесть магнитнонеэквивалентных положений.

При термической обработке и облучении природа компенсатора заряда алюминиевых центров изменяется: при отжиге до 1270 К и облучении в реакторе алюминийводородные центры превращаются в алюминийщелочные [Гасанов Э. М., 1972]. Парамагнетизм этих ПЦ, как и в случае циркона, обусловлен дыркой, захваченной на несвязывающую  $p_x$ -орбиту иона кислорода. Возможно существование нестабильного центра с  $S=1$ , порожденного захватом двух

дырок на ионы кислорода вблизи иона алюминия [Машковцев Р. И., Солнцев В. П., Щербакова М. Я., 1978].

Методом ЭПР были изучены закономерности образования алюминиевых центров в кварце [43; Серебренников А. И., 1974]. Оказалось, что концентрация  $Al^{3+}$ , замещающего  $Si^{4+}$ , увеличивается с увеличением температуры кристаллизации и щелочности исходных растворов. Относительные количественные измерения интенсивности спектра  $Al-O^-$  образцов месторождения из золотокварцевой малосульфидной формации [Щербакова М. Я., Сотников В. И., Проскуряков А. А. и др., 1976] показали несомненное увеличение концентрации изоморфного алюминия в тех горизонтах, где найдено повышенное содержание золота. Этот факт можно интерпретировать на основе кристаллохимических закономерностей вхождения  $Al$  и  $Au$  в структуру кварца [Матяш И. В., Брик А. Б., Монахов В. И., Дерский Л. С., 1982].

Концентрация захваченного кварцем золота зависит от степени дефектности кристаллов, которая определяется температурой, давлением, кислотностью и другими условиями их образования. Количество алюминиевых центров также увеличивается при увеличении дефектности кварца, поскольку гетеровалентное замещение  $Al^{3+} \rightarrow Si^{4+}$  является одним из самых распространенных. Перекристаллизация кварца при пониженных температурах и давлениях приводит к уменьшению дефектности и степени изоморфных замещений [Морозов С. А., Лысаков В. С., Машковцев Р. И., Солнцев В. П., 1979], при этом уменьшается и количество золота, найденного в кварце. Выделившееся в процессе перекристаллизации золото восстанавливается до самородного.

Исследования ЭПР показали, что примесь  $Fe^{3+}$  в кварце приводит к образованию трех типов ПЦ. Два из них образуются при изоморфном замещении кремния и различаются родом компенсатора заряда — ионом щелочноземельного металла или протоном. Третий тип ПЦ связан с  $Fe^{3+}$  в интерстициальных псевдотетраэдрических положениях [53]. В ряде работ [Солнцев В. П. и др., 1974—1978; Аманис И. К. и др., 1975—1982] исследовалась стабилизация в  $\alpha$ -кварце примесей меди, никеля и серебра. Обнаружены нейтральные центры, связанные с внедрением атомов серебра и меди в структурные каналы вблизи двухвакансионного дефектного тетраэдра. Эти центры нестабильны и отжигаются уже при 240 К. Ионы никеля преимущественно локализуются также в структурных каналах.

Структуру другого важнейшего каркасного силиката — полевого шпата — можно представить в виде меандра, состоящего из колец. Каждое из колец образовано четырьмя тетраэдрами, в вершинах которых могут находиться ионы алюминия и кремния. Посредством связей в двух измерениях меандры формируют пространственный каркас. Полевой шпат, в отличие от кварца, склонен к изоморфизму.

Изучение и идентификация спектров ЭПР одной из основных

парамагнитных примесей шпатов —  $\text{Fe}^{3+}$  [67] — продемонстрировали возможность экспрессного определения типов этих минералов. Оказалось, что спектры различаются не только для калиевых и натриевых полевых шпатов, но и для их различных по упорядоченности разновидностей. Спектр микроклин-пертита (рис. 5.2, в) явля-

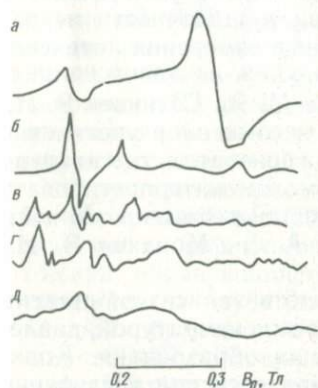


Рис. 5.2. Спектр ЭПР центров  $\text{Fe}^{3+}$  в поликристаллах щелочных полевых шпатов. а — ортоклаз; б — микроклин; в — микроклин-пертит; г — низкий альбит; д — высокий альбит.

ется суперпозицией спектров микроклина и альбита. В микроклин (рис. 5.2, б)  $\text{Fe}^{3+}$  занимает лишь одну структурную позицию и все три линии спектра относятся именно к этому ПЦ. Уширение этих линий при нагревании происходит по-разному. Разброс параметров внутрикристаллического поля сильнее влияет на более анизотропные линии. Такое объяснение подтверждается еще и тем, что для ортоклаза анизотропная линия не наблюдается (рис. 5.2, а). Широкая линия в этом спектре ( $g \approx 2,0$ ) обусловлена неструктурными железосодержащими примесями.

Различная зависимость ширины линий спектра от разупорядоченности образцов приводит и к различной зависимости их интенсивностей. Отношение интенсивностей изотропных и анизотропных линий может являться критерием степени упорядоченности образцов, особенно в случае низкотемпературных кристаллов, где это отношение существенно отличается от нуля. Величина этого критерия коррелирует и с температурами образования и упорядочения калиевых полевых шпатов. Для низкого альбита спектр ЭПР оказывается значительно сложнее (рис. 5.2, г), чем для высокого (рис. 5.2, д). Нагревание приводит к различному уширению линий, что позволяет сравнивать по упорядоченности и натриевые полевые шпаты, например, по соотношению интенсивностей линий с  $g=3,6$  и  $4,1$ . Рассмотренную методику можно использовать даже в тех случаях, когда срошенные образцы микроклин-пертита не удается разделить на микроклин и альбит. Спектры ЭПР позволяют судить об упорядоченности каждой из компонент в отдельности, что может дать дополнительную информацию о пертитизации.

Много интересных приложений методов магнитного резонанса

к исследованию полевых шпатов изложено в работе [67]. В частности, вследствие того что замещение иона алюминия большим по размеру ионом железа может происходить только при достаточно низких давлениях, по интенсивности резонансных спектров  $Fe^{3+}$  можно судить о глубине образования полевых шпатов. В амзоните ответственным за окраску минерала является парамагнитный центр одновалентного свинца, заменяющего калий. В ортоклазах различных месторождений наблюдается спектр трехвалентного титана, замещающего алюминий.

Дырочные центры ( $Al-O^- - Al$ ,  $Si-O^- - Si$ ,  $O^- - Pb$ ) наблюдаются в природных минералах, не подвергнутых искусственной радиации. Они имеют естественно-радиационную или ростковую природу. При облучении шпатов концентрация этих центров увеличивается. Центры  $Al-O^-$ , устойчивые до 570 К, наблюдаются в пертитах, имеющих до 70 % микроклиновой компоненты. В тех же образцах наблюдаются  $E_1$ -центры, устойчивые при комнатной температуре. Анизотропия спектра  $NH^+$ , замещающего ион калия, с увеличением температуры уменьшается, а при достижении 420 К исчезает (сам ПЦ стабилен до 470 К). Азот в шпатах дает ПЦ  $N^{2-}$ , устойчивый до 820 К. Большинство радиационных центров, исчезающих при нагревании, можно восстановить повторным облучением. По интенсивности спектра ЭПР радиационных ПЦ можно судить о дозе радиации, полученной полевыми шпатами.

Плодотворным оказалось применение спиновых меток для исследования поверхности минералов, в частности, поверхности механически активированного кварца [Королева С. М., Щербакова М. Я., Истомин В. Е., Юсупов Т. С., 1981]. Обнаружено, что закрепление спиновой метки на поверхности кварца определяется степенью активированности образцов. Близкая к гауссовой форма линии ЭПР метки на неактивированном кварце отвечает, по мнению авторов, ее «коагулированному» с повышенной локальной концентрацией закреплению на поверхности. Существенно отличающаяся от гауссовой форма линии метки на активированном кварце свидетельствует об ее равномерном закреплении. Установлено также, что обработка поверхности активированного кварца растворами с различными значениями рН изменяет физико-химическую природу дефектов и соответственно механизм закрепления спиновой метки. Это обстоятельство позволило авторам указать на возможность использовать метод спиновых меток для исследования механизма закрепления химических реагентов на поверхности минералов.

## II. МИНЕРАЛЫ—НЕСИЛИКАТЫ

### 5.4. Сульфиды

Природные сульфиды представляют собой соединения металлов с серой, реже с мышьяком, сурьмой, висмутом; к классу сульфидов относят также природные теллуриды и селениды. Многие из сульфидов в качестве основных составляющих содержат ионы переходных элементов и поэтому могут в зависимости от валентного состояния переходного иона обуславливать широкие линии ЭПР-по-

глошения. Другие сульфиды диамагнитны и требуют наличия следов переходных металлов или дефектных центров для существования ЭПР-поглощения.

Сфалерит ( $ZnS$ , цинковая обманка) — минерал класса сульфидов, являющийся главной рудой цинка. Сфалерит кристаллизуется в кубической сингонии; гексагональной модификацией сфалерита является вюрцит. Лоу [1968] (см. также обзор [97]) изучил множество сфалеритовых образцов, полученных из различных месторождений, и нашел, что все они содержат следы  $Mn^{2+}$  с концентрацией от 0,01 % и выше. Более темные кристаллы имели большую концентрацию марганца. Сигналы ЭПР не были обнаружены от  $Cu^{2+}$ ,  $Co^{2+}$  и  $Fe^{3+}$ , хотя анализ показал наличие следов этих элементов. Предполагается, что эти ионы существуют в состояниях  $Cu^+$ ,  $Co^+$  или  $Co^{3+}$ ,  $Fe^{2+}$  с четным числом  $d$ -электронов и с начальным расщеплением уровней кристаллическим полем, достаточно большим, чтобы сделать ненаблюдаемым ЭПР на обычно применяемых частотах.

При температуре жидкого азота в светлоокрашенных сфалеритах А. Н. Платонов и Л. В. Бершов [1969] зафиксировали широкую ( $\sim 18$  мТл) анизотропную линию поглощения с эффективным  $g$ -фактором, равным  $2,250 \pm 0,002$ , приписав ее  $Co^{2+}$ , так как интенсивность этой линии зависела от содержания кобальта в образцах. Спектр ЭПР  $Co^{2+}$  отмечался только при содержании в сфалеритах не менее 0,009 %  $Co$ . При содержании 0,01 %  $Co$  линия поглощения детектируется довольно отчетливо, а при 0,03 % достигает значительной интенсивности. Эту зависимость предложено использовать для быстрой количественной оценки содержания кобальта не только в маложелезистых сфалеритах, но и в собственно кобальтовых минералах.

Лоу [1968] изучил влияние примеси  $Fe^{2+}$  на спектр  $Mn^{2+}$  в сфалерите. При самых низких концентрациях  $Fe^{2+}$  спектр  $Mn^{2+}$  имеет узкие и интенсивные линии сверхтонких компонент. Увеличение содержания железа приводит к «смазыванию» спектра, так что тонкая структура становится ненаблюдаемой, а сверхтонкая структура разрешается лишь частично. Параметры спин-гамильтониана изменяются при этом незначительно. Поскольку отношение  $ZnS/FeS$  в образце сфалерита зависит от температуры образования минерала в соответствии с фазовой диаграммой  $ZnS-FeS$ , то, как предполагает Лоу, система  $(Zn, Fe)S$  может являться геологическим термометром, причем значение температуры образования минерала может быть определено по изменениям спектра ЭПР  $Mn^{2+}$ .

Пэррот и Тронш [1970] получили выражение для уширения линий  $3d^5$ -ионов в узлах с симметрией  $T_d$  вследствие внутренних напряжений в кристалле, экспериментально исследовали угловую зависимость ширины линии ЭПР  $Fe^{3+}$  в кубических кристаллах.

Они обнаружили, что преобладающие напряжения связаны с напряжениями сдвига и что уширение линии происходит вследствие флуктуаций внутреннего электрического поля. Поскольку напряжения в минералах могут зависеть от их геологического происхождения, то такие данные по ЭПР могут быть прокоррелированы с условиями минералообразования.

Минералы вюртцита обычно содержат железо и марганец и меняются по цвету от коричневого до черного. Большим значением параметра тонкой структуры  $D$  обуславливается появление в спектре ЭПР  $Mn^{2+}$  в вюртците хорошо разрешенных пяти групп по шесть линий СТС в каждой группе [97].

### 5.5. Галогениды

Большое число исследований ЭПР проведено как на природных, так и на искусственных образцах флюорита. Флюорит ( $CaF_2$ , плавиновый шпат) представляет собой кубический кристалл, в котором каждый ион кальция располагается в центре правильной кубической решетки атомов фтора и каждый атом фтора — в центре тетраэдра атомов кальция. Природный флюорит, как правило, содержит примеси Sr, Mg, Mn, V, Gd, Eu и других редкоземельных элементов. По количеству  $Mn^{2+}$  во флюоритах можно различать разные генетические типы месторождений, выделять несколько генераций флюорита на одном месторождении [Бершов Л. В., Гинзбург А. И., 1982]. В тех случаях, когда известна закономерность изменения содержания  $Mn^{2+}$  во флюоритах с изменением глубины, возможно установить уровень вскрытия рудных тел и соответственно их перспективность. Выяснив на одном из рудных тел закономерности изменения содержания  $Mn^{2+}$  с изменением глубины, можно оценивать уровень эрозионного вскрытия других тел данного региона.

Флюориты встречаются с различной окраской, которая может меняться под действием рентгеновского излучения. Метод ЭПР полезен при установлении происхождения окраски. В работах Билла и др. [1967, 1969] спектры ЭПР использовались для выявления примесей  $VO_2$  как определяющих окраску красных флюоритов из Швейцарии и  $Sm^{2+}$  в качестве вероятной примеси, обуславливающей зеленую окраску некоторых флюоритов. В работе Бейли и др. [1974] сделана попытка объяснить цвет флюоритов с помощью ЭПР. Получено большое число спектров ЭПР, понять которые до сих пор полностью не удалось; но, по-видимому, они коррелируют с происхождением флюоритовых залежей.

Исследования ЭПР в искусственных кристаллах флюорита позволили Лоу [1968] сделать следующие выводы:

- ионы редкоземельных элементов легко замещают кальций;
- при медленном росте кристаллов в отсутствие кислорода или водяных паров редкоземельные элементы внедряются в позиции

с тетрагональной симметрией, причем фтор выступает в роли иона компенсации в соседнем кубе; при быстром выращивании кристалла спектры ЭПР примесей обладают кубической симметрией;

— в присутствии кислорода или паров воды при быстром выращивании кристалла обнаруживается тригональная симметрия в спектрах ЭПР ПЦ;

— рентгеновское облучение порождает дефектные центры и вызывает переход трехвалентных ионов редкоземельных элементов в двухвалентное состояние.

Значительное число исследований ЭПР выполнено на облученных галогенидах серебра. Изучая ЭПР в чистом поликристаллическом  $\text{AgBr}$ , облученном УФ-светом при 293 К, Беснекер и Вайдех [1960] обнаружили широкую линию (40 мТл) с  $g \approx 2,3$ . По мере увеличения длительности облучения интенсивность этой линии уменьшалась. При освещении  $\text{AgCl}$  широкая линия появляется раньше, но она менее интенсивная, чем соответствующая линия в  $\text{AgBr}$ . При длительной засветке в спектре ЭПР появляется узкий (0,5 мТл) сигнал с  $g \approx 2,003$ . Полученные данные не получили никакой интерпретации.

Инграм и Смит [1960] установили, что сигнал ЭПР в кристаллическом  $\text{AgBr}$  наблюдается, если производится УФ-облучение кристаллов, подвергнутых рентгенизации. Без такой предварительной обработки сигналы ЭПР не обнаруживались. В работе тех же авторов [1962] детектировался ЭПР в облученных кристаллах  $\text{AgBr}$ , который с убедительностью был приписан коллоидным частицам серебра. Заметим здесь, что ЭПР атомарного серебра не наблюдался в облученных галогенидах серебра [Житников Р. А. и др., 1962—1967], хотя его образование постулируется в качестве одного из этапов фотографического процесса.

В кристаллах галогенидов щелочных металлов, содержащих следы соответствующего галогенида серебра, подвергнутых действию облучения высокой энергии, Дельбек и др. [1963] детектировали парамагнитные центры, которые были отнесены к атомам серебра  $\text{Ag}^0$ . Наблюдавшееся примерно на 8 % уменьшение константы СТВ по сравнению с константой в свободном атоме серебра объяснено делокализацией электрона между шестью ближними ионами галогена.

Большое количество работ посвящено исследованию кристаллов  $\text{LiF}$ ,  $\text{KCl}$ ,  $\text{NaF}$ ,  $\text{KF}$  и других щелочных галогенидов, в которых после облучения наблюдался спектр ЭПР  $F$ -центров. Кроме  $F$ -центров в отдельных кристаллах детектировался спектр, обязанный центрам, представляющим собой катионные вакансии, захватившие дырки ( $V$ -центры).

Исследование свойств поверхности твердого тела — одна из задач, решаемая методом ЭПР. Примером таких исследований, выполненных в последнее время, является изучение ЭПР центров, образуемых ионами  $\text{Mn}^{2+}$  и  $\text{Cu}^{2+}$  на поверхности  $\text{NaCl}$ ,  $\text{KCl}$ ,  $\text{Si}$

## 5.6. Сульфаты

Наиболее изученным из группы сульфатов является барит ( $\text{BaSO}_4$ , тяжелый шпат). ЭПР в баритах исследовался на ионах марганца, самария, европия, на атомарном водороде, ион-радикалах, дефектных центрах [97]. В работах А. М. Белоногова и др. [1971, 1972] рассмотрен ЭПР в баритах различных месторождений. В белом барите (Туркмения) в пробах, отобранных из участков, прилегающих к межслоевым границам и трещинам со слабой окраской желто-бурого цвета, обнаружен спектр ЭПР, характерный для  $\text{Mn}^{2+}$  с содержанием примерно  $10^{17} \text{ см}^{-3}$ . В чисто белых пробах, взятых не ближе 5 мм от окрашенных границ, марганец не обнаружен. В баритах других месторождений (Урал, Грузия, Казахстан, Армения) ЭПР марганца не наблюдался.

В спектрах обнаруживаются только линии СТС и дублеты малой интенсивности, объясненные запрещенными переходами. Отсутствие тонкой структуры позволяет предположить, что локальные поля имеют хаотическую ориентацию (или большое число возможных ориентаций), вследствие чего линии тонкой структуры, обладающие сильной анизотропией, «размазываются» и становятся ненаблюдаемыми. Детектируется лишь центральный тонкоструктурный переход, как наиболее изотропный.

Константа  $D$ , характеризующая аксиальную компоненту внутрикристаллического поля, действующего на ион марганца в барите, была рассчитана тремя способами: по уширению разрешенных линий; из отношения интенсивностей запрещенных и разрешенных переходов; по расщеплению запрещенных дублетов. Полученное значение  $D=6 \pm 1$  мТл. Сверхтонкая структура спектра отвечает константе СТС  $A=9,3$  мТл. Близкие к полученной константе СТС значения постоянной  $A$  характерны и для примесного  $\text{Mn}^{2+}$  в сульфатах, карбонатах, некоторых гидратах и в ионных соединениях [Куска Х., Роджерс М., 1970].

Однако константа  $D$  в сульфатах в несколько раз больше, чем указанная выше. Между тем ионные радиусы  $\text{Ba}^{2+}$  и  $\text{Mn}^{2+}$  различаются в 1,8 раза, поэтому нахождение марганца в кристалле барита если и возможно, то лишь в позиции с низкой симметрией поля, т. е. с большим  $D$ . По-видимому, наблюдаемый  $\text{Mn}^{2+}$  не образует сульфата, а также не входит и в решетку барита. Учитывая связь интенсивности сигнала ЭПР  $\text{Mn}^{2+}$  с окраской проб и трещиноватостью, а также исчезновение сигнала после прокалки до 625 К, можно допустить, что двухвалентный марганец находится в соединениях (не сульфатах), адсорбированных поверхностью минерала из природных вод.

В облученном рентгеном при комнатной температуре барите об-

наруживается (кроме группы сигналов от ион-радикалов) характерный для атомарного водорода дублет [Белоногов А. М., Граммаков А. Г., Марченко В. П., Сердюк А. С., 1971]. В кристаллических сульфатах подобный дублет наблюдался лишь в гамма-облученном полугидрате сульфата кальция [Кон Н., 1964], где его происхождение естественным образом связывалось с наличием кристаллизационной воды. В барите, однако, кристаллизационной воды нет, поэтому сравнение данных ЭПР в  $\text{BaSO}_4$  и  $\text{CaSO}_4 \cdot (1/2)\text{H}_2\text{O}$  существенно для понимания процессов возникновения и взаимодействия атомарного водорода в кристаллах сульфатов.

Отметим здесь, что атом водорода является в ряде случаев прекрасным и поэтому часто применяемым спиновым зондом для исследования ближайшего окружения. Способствуют этому, как отмечают Эткинс и Саймонс [1970], следующие обстоятельства:

— в атоме водорода отсутствуют эффекты, обуславливаемые поляризацией электронов остова;

— строение атома водорода очень простое, и его основное состояние орбитально не вырождено, следовательно, любое возмущение должно быть приписано действию матрицы;

— для атомов водорода в газовой фазе очень точно известны значения параметров спин-гамильтониана;

— по сравнению с  $F$ -центрами, которые также используются для обнаружения эффектов окружения, взаимодействие атомарного водорода с другими атомами более простое благодаря наличию центрально-симметричного поля и поэтому легче поддается количественному анализу;

— атом водорода имеет малый размер, поэтому слабо искажает кристаллическую решетку матрицы.

Главными особенностями сигнала ЭПР атомарного водорода в полугидрате сульфата кальция, по данным Кона [1964], являются малая ширина линий (0,02—0,04 мТл); значительный сдвиг и отсутствие анизотропии как  $g$ -фактора (2,0048), так и постоянной сверхтонкого расщепления ( $A = 1391,4$  МГц); большой период полураспада атомарного состояния водорода (при комнатной температуре  $\tau = 3,6 \cdot 10^3$  с в начальной стадии после облучения).

А. М. Белоноговым и др. [1971] исследовались естественные монокристаллы барита; до облучения в них наблюдался ЭПР ион-радикалов  $\text{SO}_4^-$  и других с концентрацией  $\sim 10^{16}$  см $^{-3}$  и ионов  $\text{Mn}^{2+}$  с концентрацией  $\sim 10^{15}$  см $^{-3}$ ; водород обнаружен не был. После рентгеновского облучения (доза  $10^6$  Р; 40 кВ) все образцы, независимо от их предварительной обработки (растертые в порошок или не растертые; прогретые в вакууме  $\sim 10^{-4}$  Па при 675 К или не прогретые), давали одинаковый спектр ЭПР атомарного водорода ( $\sim 3 \cdot 10^{16}$  ат/см $^3$ ).

Ширина линий дублета водорода 0,06—0,09 мТл; постоянная сверхтонкого расщепления  $A = 50,40 \pm 0,05$  мТл; фактор спектроско-

пического расщепления изотропный;  $g=2,0020 \pm 0,0003$  (с учетом квадратичного по  $A$  сдвига центра дублета). При этом значении  $g$ -фактора константа СТС (в единицах частоты) составляет  $A=1405 \pm 2$  МГц. Таким образом, фактор спектроскопического расщепления равен (в границах погрешности измерений)  $g$ -фактору свободного электрона 2,0023, а константа СТС на 0,1 % меньше, чем в свободном атоме водорода.

Наблюдавшиеся Коном [1964] большой положительный сдвиг  $\Delta g=+0,0025$  и уменьшение постоянной  $A$  на 2 % по сравнению с параметрами для свободного атома водорода были приписаны влиянию дырочного состояния сульфат-радикалов  $SO_4^-$ , вблизи которых, как предполагалось, захвачены водородные атомы. Известно, что при облучении такие радикалы образуются в барите в значительно больших количествах, чем в сульфате кальция [Спицын В. И., Громов В. В., Карасева Л. Г., 1967], поэтому ассоциация атомов водорода с радикалами здесь, казалось бы, не менее вероятна. Однако она не проявляется. По-видимому, это связано с различной диффузионной способностью водорода в тех и других кристаллах: миграция к сульфат-радикалам в полугидрате сульфата кальция значительно облегчена наличием свободных каналов, тянущихся вдоль оси  $c$ . Соответственно и время жизни рекомбинирующих атомов водорода в полугидрате много короче, чем в барите, — при комнатной температуре  $\tau_{Ba} \approx 10^6$  с.

Затрудненность диффузии атомов H в барите должна обусловить малую величину их дрейфа от мест образования при облучении. При этом, если атомы H происходят от молекул воды, взаимодействие неспаренного электрона с протоном ближнего остатка OH или соседней молекулы воды должно привести к появлению «запрещенных» спутников [6] около каждой линии дублета, что наблюдалось в замороженных растворах кислот, а также в полугидрате сульфата кальция для связанных водородных центров (Коп Н., 1964).

Источником атомарного водорода в барите могла быть вода включений и адсорбированная вода. При нагревании до 675 К (на воздухе или в вакууме  $\sim 10^{-4}$  Па) белый барит почти теряет воду. Но такая предварительная перед облучением прокалка мало сказывается на интенсивности сигнала ЭПР водорода — его концентрация во всех случаях остается  $\sim 10^{16}$  см $^{-3}$  для насыщающей дозы облучения  $3 \cdot 10^2$  Кл/кг при 40—100 кВ. Следовательно, парамагнитный водород образуется в белом барите не за счет воды включений или адсорбированной воды.

Существенно, что в барите отсутствует спутниковая структура линий ЭПР, характерная для водорода в водосодержащем сульфате кальция и в большинстве других веществ с поливодородными компонентами. Подобные спутники возникают, как отмечалось, вследствие взаимодействия электрона H-атомов с протонами водородсодержащих групп, вблизи которых захватываются радиационно отщепленные атомы. Следовательно, либо в барите таких

групп нет, либо отщепившийся от них водород диффундирует затем на значительные расстояния. Но с последним предположением не согласуется большое время жизни атомов. Таким образом, поливодородные компоненты (вода, органика и пр.), как адсорбированные, так и захваченные в решетку, не могут быть признаны источниками атомарного водорода в барите.

Вследствие отмеченных особенностей ЭПР облученного барита остается принять, как не встречающееся приведенных выше возражений, предположение о возникновении атомарного водорода в барите за счет групп, содержащих не более одного атома (иона) водорода. Это могут быть, например, компоненты  $\text{HSO}_3^-$ ,  $\text{HS}^-$ ,  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{OH}^-$  и др. Существование подобных включений установлено, например, в таких минералах, как кальцит, доломит, исландский шпат [Евзикова Н. З., Москалюк А. А., 1964]. Безводородные парамагнитные центры  $\text{SO}_4^-$ ,  $\text{SO}_3^-$ ,  $\text{SO}_2^-$  и  $\text{O}^-$  обнаружены в природных сульфатах бария и стронция [Бахтин А. И., Хасанов Р. А., Винокуров В. М., 1973]. Полосы оптического поглощения этих ион-радикалов располагаются в видимой области спектра и существенным образом влияют на окраску баритов и целестинов (собственное поглощение решетки сульфатов бария и стронция начинается в УФ-области спектра).

### 5.7. Другие минералы

ЭПР  $\text{Mn}^{2+}$  подробно изучался в природных *кальцитах*. Кроме изменения в широких пределах содержания  $\text{Mn}^{2+}$  наблюдались значимые различия параметров  $g$ ,  $A$  и  $D$  для кальцитов разных месторождений [Wildeman T. R., 1970]. В работе Гоша и др. [1970] отмечается, что при исследовании кальцита, образцы которого были отобраны по соседству с марганцевыми рудами, малые содержания  $\text{Mn}^{2+}$  фиксируются в кальците в тех случаях, когда кальцит образовался позднее руды. Авторы отметили, что данные о содержании марганца в кальците могут оказаться полезными при разведке марганца. В числе других ионов и ион-радикалов в кальцитах методом ЭПР детектировались  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Zn}^+$ ,  $\text{Gd}^{3+}$ ,  $\text{Pb}^{3+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{CO}_2^-$ ,  $\text{AsO}_2^-$ ,  $\text{PO}_3^-$  (см. обзор [97]).

*Арагонит* является термодинамически стабильным при комнатной температуре и превращается в кальцит при температуре 675 К. Лоу и Зейра [1972] нагревали арагонит, содержащий марганец, и заметили, что спектр  $\text{Mn}^{2+}$  кальцита в диапазоне от 570 до 725 К обладает интенсивностью, которая коррелирует с количеством кальцита, определенным по данным рентгеновского анализа. Существенно при этом, что спектры ЭПР  $\text{Mn}^{2+}$  в кальците и в арагоните различаются по значениям как  $g$ -фактора, так и постоянной СТВ. Особенно значительным является, однако, расхождение в

параметре  $D$ , который для кальцита равен 3,96 мТл, а для арагонита 22,06 мТл.

Весьма распространенным дефектом алмаза является замещение атома углерода на азот, при этом лишний неспаренный электрон атома азота локализуется на связи N—C, образуя донорный уровень. В исследованных 120 природных алмазах [Smith W. V. e. a., 1959] число парамагнитных центров, приписанных донорным центрам азота, оказалось на несколько порядков меньше обычных концентраций азота в природных алмазах. Это привело к предположению о слоистом расположении большинства атомов азота в алмазе с взаимной компенсацией неспаренных спинов [97].

Е. В. Соболев, Н. Д. Самсоненко, В. Ф. Дворянкин [1967] провели сравнительное исследование спектра ИК- и УФ-поглощения и спектров ЭПР ряда природных алмазов. В спектрах ЭПР некоторых кристаллов дополнительно к системе линий, обусловленных неспаренным электроном азота, появляется система, состоящая примерно из 30 узких линий с шириной 0,02—0,03 мТл, располагающихся около  $g \approx 2$  в интервале  $\sim 2,5$  мТл. Положение, число линий и относительная их интенсивность существенно зависят от ориентации кристалла в магнитном поле. Подобная система линий ранее была отнесена [Smith W. V. e. a., 1959] к примесным центрам алюминия, образующим акцепторные уровни; при этом предполагалось, что из-за взаимной компенсации донорных и акцепторных центров наложения двух спектров ЭПР (азот+алюминий) не происходит. При исследовании ИК-спектров была установлена все же принадлежность системы упомянутых узких линий ЭПР азотным центрам.

Исследование спектров ЭПР в *природных стеклах* различного происхождения показало, что во всех без исключения образцах наблюдаются разнообразные ПЦ [Минева Р. М., Бершов Л. В., Марфунин А. С., Наседкин В. В., 1984]. Одними из наиболее распространенных оказались спектры ионов  $Fe^{3+}$ , находящиеся в сильных кристаллических полях ромбической симметрии.

Широкие линии, интенсивности которых на несколько порядков больше интенсивности сигналов от изолированных ионов  $Fe^{3+}$ , связаны с суперпарамагнитными включениями ферри- и антиферромагнитных фаз, таких как гематит, магнетит, металлическое железо и различные шпинели. Анализ температурной и частотной зависимостей параметров линий позволяет установить природу этих включений, а в ряде случаев также оценить размеры суперпарамагнитных кластеров. Исследование стекол различного генезиса показывает, что отдельные группы стекол характеризуются определенными наборами парамагнитных центров. Эти признаки не только являются диагностическими для определенных групп стекол, но и указывают также на некоторые особенности их образования.

И. И. Букин и др. [1982] разработали способ неразрушающего контроля за поверхностью кристаллов и других твердых тел с применением нитроксильных радикалов. Способ испытан на натураль-

ных якутских алмазах трубки «Мир». Результаты испытаний показали, что использование нитроксильных радикалов позволяет фиксировать наличие микротрещин на поверхности кристаллов, производить количественную оценку качества алмазов.

Изучением особенностей спектров ЭПР природных *изумрудов* из разных месторождений мира и их искусственных аналогов, а также *жемчуга* (природного и культивированного) и целого ряда образцов *бирюзы* (природной, синтетической и облагороженной) показана высокая эффективность использования метода ЭПР в целях геммологической диагностики [Попов В. И., Бершов Л. В., Булгак Л. В. и др., 1984].

## Глава 6. МАГНИТНЫЙ РЕЗОНАНС В ОРГАНИЧЕСКОМ ВЕЩЕСТВЕ ОСАДОЧНЫХ ПОРОД

Решение современных энергетических проблем связано не только с поиском и разработкой новых месторождений горючих ископаемых, но и с изучением геохимических характеристик, физико-химических свойств и структуры различных типов органического вещества (ОВ) осадочных пород. Выделяют два больших класса ОВ осадочных пород — концентрированное и рассеянное. К концентрированному ОВ относят нефть, асфальты, угли, торф и лигнит; к рассеянному ОВ — горючие сланцы, битумоиды и рассеянные углеводороды. Ниже обобщены кратко лишь результаты исследования методами ЭПР, ЯМР и комбинированных резонансов концентрированного ОВ осадочных пород (нефтей, углей). Некоторые сведения по ЭПР в рассеянном ОВ, в частности битумоидах, имеются в работе [36].

### 6.1. ЭПР и ДЭЯР в нефтях и продуктах нефтепереработки

Работы по исследованию ЭПР нефтей и нефтепродуктов ведутся давно и связаны в основном с изучением природных соединений ванадия и свободных радикалов. Ванадий в нефтях входит в состав сложных органических структур — порфиринов, которые являются «биомаркерами» нефтей. В некоторых нефтях ванадий содержится в промышленных концентрациях — более 200 г на тонну нефти. Ванадий обуславливает и нежелательные эффекты в нефтеочистительном и нефтеперерабатывающем производствах, вызывая коррозию оборудования и снижение активности катализаторов.

Типичные спектры ЭПР в нефтях (рис. 6.1) содержат 16 линий СТС, относящихся к иону  $V^{4+}$  в ванадилпорфириновых соединениях, и одиночную линию, обусловленную свободными радикалами. Анизотропная СТС комплексов ванадила  $VO^{2+}$  в нефтях описывается спин-гамильтонианом с аксиально-симметричными  $\tilde{g}$ - и  $A$ -тензорами.

Сравнение параметров спин-гамильтониана, полученных из спектров ЭПР модельных ванадилпорфириновых соединений в различных матрицах [Assour J. M., 1965; Bohandy J. e. a., 1974; Yen T. F. e. a., 1969; O'Reilly D. E., 1958] и соединений  $V^{4+}$  в нефтях [O'Reilly D. E., 1958; Roberts E. M. e. a., 1961; Yen T. F., 1975],

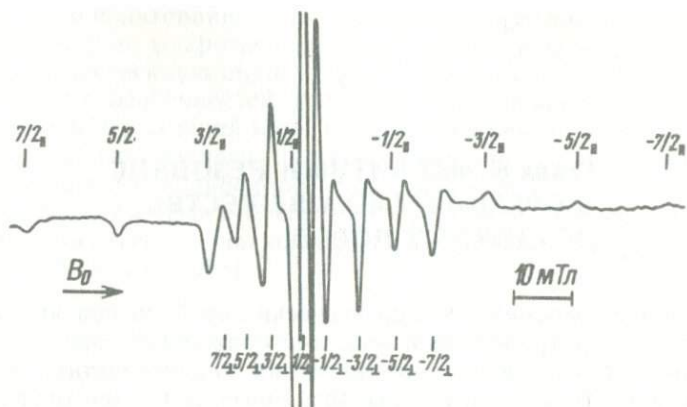


Рис. 6.1. Спектр ЭПР ванадилпорфириновых соединений в нефтях при 77 К (частота резонанса 9,36 ГГц).

обнаруживает существенный разброс значений параметров  $\tilde{g}$  и  $\tilde{A}$ -тензоров. Это, по-видимому, обусловлено как погрешностью эксперимента, так и различным подходом авторов к интерпретации и отысканию характеристических точек аксиально-симметричных спектров данных соединений, пренебрежением эффектами второго порядка при вычислении параметров  $g$ - и  $A$ -тензоров.

Анализ спектров ЭПР соединений  $V^{4+}$  в нефтях [37] показал, что расщепления между линиями СТС перпендикулярной и параллельной ориентации изменяются неравномерно при переходе в более слабые поля. При расчете параметров спин-гамильтониана необходимо поэтому учитывать эффекты второго порядка и ядерное квадрупольное взаимодействие. Учет этих факторов дал незначительный разброс значений  $\tilde{g}$ - и  $\tilde{A}$ -тензоров ( $g_{\parallel} = 1,962 \dots 1,966$ ;  $g_{\perp} = 1,983 \dots 1,986$ ;  $A_{\parallel} = 17,2 \dots 17,4$  мТл;  $A_{\perp} = 5,6 \dots 5,9$  мТл) при 77 К для нефтей, существенно различающихся по своим физико-химическим свойствам и групповому углеводородному составу, а сравнение этих данных с результатами других исследований [37] подтверждает вхождение  $V^{4+}$  в состав порфириновых соединений нефтей.

Спектры ЭПР ванадилпорфириновых соединений нефтей содержат для  $m = 1/2$  линию экстремально большой интенсивности ( $m$  — магнитное квантовое число ядра  $^{51}V$ ). «Аномальная» интенсивность этой линии обусловлена эффектом наложения параллельной и перпендикулярной  $m = 1/2$  компонент аксиально-симметричного спектра и линии дополнительного поглощения [Алексеев Б. Ф., Богачев Ю. В., 1983].

При изучении насыщения компонент СТС ванадилпорфириновых соединений нефтей при 77 К [Алексеев Б. Ф. и др., 1982] показано, что линии СТС являются неоднородно уширенными и ширина этих линий определяется главным образом дополнительным сверхтонким

взаимодействием неспаренного электрона иона ванадия с соседними ядрами лигандов.

В ванадилпорфиринах ближайшими соседними ядрами ванадия являются ядра четырех атомов азота  $^{14}\text{N}$  порфиринового кольца. Дополнительное или суперсверхтонкое взаимодействие неспаренного электрона ванадия  $\text{V}^{4+}$  с ядрами азота  $^{14}\text{N}$  ( $I=1$ ) и его вклад в ширину линий СТС подтверждены экспериментами ЭПР ванадилпорфириновых соединений природных асфальтенов [Уеп Т. Ф., 1971; Алексеев Б. Ф., Богачев Ю. В., 1982]. Наблюдавшаяся при 77 К на  $m=1/2$  компоненте СТС ванадия суперсверхтонкая структура состояла из девяти линий с отношением интенсивностей 1:4:10:16:19:16:10:4:1 и с изотропной константой ССТС  $a_{\text{N}} \approx 0,28$  мТл [Уеп Т. Ф., 1971] и  $a_{\text{N}} \approx 0,3$  мТл [Алексеев Б. Ф. и др., 1982].

При нагревании до 500 К спектры ЭПР различных нефтей сохраняют аксиальную симметрию и имеют такой же вид, как и при 77 К (см. рис. 6.1). При этом значения параметров  $\bar{g}$ -тензора остаются практически неизменными. Обнаруживается лишь незначительное уменьшение констант СТС  $A_{\parallel}$  и  $A_0$  и увеличение  $A_{\perp}$ , а также дополнительное уширение линий компонент СТС, обусловленное спин-вращательным взаимодействием. Более значительные изменения в параметрах  $\bar{A}$ -тензора и ширине линий компонент СТС спектра зафиксированы для модельного комплекса этиованадилпорфирина I, введенного в матрицу нефти, свободной от  $\text{V}^{4+}$ .

Исследование эффектов температуры и различных растворителей на спектры ЭПР  $\text{V}^{4+}$  в нефтяных асфальтенах [Тунап Е. С., Уеп Т. Ф., 1969] показало наличие двух типов соединений  $\text{V}^{4+}$ : одного — «связанного» с ароматическими слоями асфальтена и дающего анизотропный спектр ЭПР из 16 линий, и другого — «свободного», имеющего изотропный спектр ЭПР из 8 линий. При увеличении температуры или разбавлении асфальтенов в различных растворителях «связанный» тип  $\text{V}^{4+}$  постепенно конвертировался в «свободный» тип. Введение же асфальтена, свободного от детектируемого  $\text{V}^{4+}$ , в раствор ванадилфталоцианина приводило, наоборот, к конвертированию изотропного спектра ЭПР  $\text{V}^{4+}$  в анизотропный. Эти результаты объяснимы в предположении существования связи между ванадилпорфириновыми соединениями или порфириноподобными комплексами  $\text{V}^{4+}$ , содержащими  $\pi$ -электроны, и ароматическими слоями асфальтенов, содержащими высокосп-женные, делокализованные  $\pi$ -системы.

Более значительный спин-вращательный вклад в ширину линий компонент СТС для модельного комплекса этиованадилпорфирина по сравнению с ванадилпорфириновыми соединениями нефтей вызван в основном не различием в вязкости нефтей, а различием эффективных размеров модельного и естественных комплексов ванадилпорфиринов [37].

Исследование электронной структуры ванадилпорфириновых

соединений нефтей по параметрам спектров ЭПР и сравнение с данными для модельных комплексов этиованадилпорфирина [37] и тетрафенилванадилпорфирина [Kivelson D., Lee S. K., 1964] подтверждают более значительную делокализацию неспаренного электрона или ковалентность связей для ванадилпорфиринов нефтей. Следовательно, арильная система у ванадилпорфиринов нефтей несколько больше, чем у этиованадилпорфирина I и тетрафенилванадилпорфирина, и неспаренный электрон делокализуется взаимодействием с большим числом  $\pi$ -электронов.

Делокализацию неспаренного электрона в арильной молекулярной системе подтверждают также результаты исследования стационарного ДЭЯР асфальтена и нефтей при 108 К [Алексеев Б. Ф., Богачев Ю. В., Штельмах К. Ф., 1982]. Наблюдаемый спектр ДЭЯР (рис. 6.2) состоит из двух групп линий.

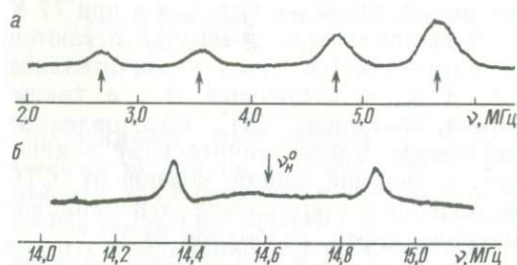


Рис. 6.2. Спектр ДЭЯР ванадилпорфириновых соединений в асфальтене при поле  $\mathbf{B}_0$ , перпендикулярном к плоскости порфиринового кольца ( $T=108$  К;  $\nu_{\text{СВЧ}}=9,68$  ГГц).

Первая группа линий ДЭЯР в диапазоне частот 2—6 МГц обусловлена взаимодействием неспаренного электрона  $V^{4+}$  с магнитными моментами четырех ядер азота  $^{14}\text{N}$  порфиринового кольца. При направлении внешнего магнитного поля  $\mathbf{B}_0$  параллельно плоскости порфиринового кольца спектр ДЭЯР  $^{14}\text{N}$  усложнен анизотропным диполь-дипольным взаимодействием неэквивалентных четырех ядер азота  $^{14}\text{N}$  с  $V^{4+}$ .

Спектр ДЭЯР при ориентации внешнего магнитного поля  $\mathbf{B}_0$  перпендикулярно к порфириновой плоскости состоит из четырех линий (рис. 6.2,а) с частотами 5,64; 4,74; 3,54; 2,64 МГц. Значения этих частот свидетельствуют об эквивалентности четырех ядер азота относительно  $\mathbf{B}_0$  и их одинаковом вкладе в спектр ДЭЯР. Из анализа спин-гамильтониана и значений частот наблюдаемых линий ДЭЯР определены параметры азотного сверхтонкого и квадрупольного взаимодействий:  $A_{ZZ}^N=8,27$  МГц и  $Q_{ZZ}^N=3eQq_{ZZ}/[8\pi/\hbar(2I-1)]\approx 0,45$  МГц. Близость значений  $A_{ZZ}^N=8,27$  МГц (0,295 мТл) и обнаруженной в спектре ЭПР ванадилпорфирина асфальтена изотропной константы ССТС  $a_N\approx 0,30$  мТл свидетельствует о том, что основной вклад в суперсверхтонкое взаимодействие ядра азота  $^{14}\text{N}$  и неспаренного электрона  $V^{4+}$  обуславливает контактное (фермиевское) взаимодействие, пропорциональное спиновой плотности неспаренного электрона на  $s$ -орбитали  $^{14}\text{N}$ .

Вторая группа линий ДЭЯР, расположенная симметрично около частоты «свободного» протона  $\nu_H^0$ , содержит три пары анизотропных линий при направлении магнитного поля  $\mathbf{B}_0$ , параллельном порфириновой плоскости, и пару изотропных линий (рис. 6.2,б) с константой СТС  $A_{zz}^H = 0,55$  МГц при  $\mathbf{B}_0$ , перпендикулярном к плоскости порфиринового кольца. Сравнение полученной константы протонной СТС с результатами исследований протонного ДЭЯР родственных соединений — Ag- и Cu-тетрафенилпорфиринов [Brown T. G. e. a., 1977], миоглобина и гемоглобина [Feher G. e. a., 1975], бактериохлорофилла [Borg D. C. e. a., 1976; Hoff A. J., 1979] — позволяет предположить, что эти линии ДЭЯР обусловлены взаимодействием неспаренного электрона  $V^{4+}$  с магнитными моментами ядер  $\alpha$ -,  $\beta$ - и  $\delta$ -протонов порфиринового кольца. Наблюдение только трех пар анизотропных линий относительно  $\nu_H^0$  при поле  $\mathbf{B}_0$ , параллельном порфириновой плоскости, показывает, что основным типом ванадилпорфириновых соединений в исследованных асфальтенах и нефтях являются, по-видимому, диоксифиллоэритрозтиопорфирины (ДФЭП).

Неоднократно обсуждались возможности метода ЭПР в нефтях и нефтепродуктах как метода количественного анализа для использования в геологоразведке (на основе корреляционных зависимостей между содержанием  $V^{4+}$  или ванадилпорфиринов и геохимическими характеристиками нефтей [Белоконь Т. В., 1979; Абызгильдин Ю. М. и др., 1977]) и в нефтеочистительном и нефтеперерабатывающем производстве для контроля содержания ванадия в нефтях и нефтепродуктах. Фирмы «Gulf» и «Varian» (США) разработали и внедрили в 1962 г. непосредственно в технологический процесс нефтеперерабатывающего производства проточный ЭПР-анализатор для регистрации следов ванадия в нефти.

Робертс и др. [1961], Сарацено и др. [1961], А. В. Ильясов [1962], С. Б. Никишенко и др. [1976] рассмотрели методические вопросы определения содержания  $V^{4+}$  в нефтях и нефтепродуктах по интенсивности линий СТС с  $m=1/2$  аксиально-симметричного спектра  $V^{4+}$ . Интенсивность этой линии сравнивается с градуировочным графиком, отражающим зависимость интенсивности идентичной линии в спектре ЭПР синтезированного комплекса ванадилпорфирина, растворенного в нефтяном дистилляте [Saraseno A. J. e. a., 1961] или касторовом масле [Roberts E. M. e. a., 1961], от содержания  $V^{4+}$ , найденного методом химического анализа.

Подчеркивается, что погрешность определения содержания ванадия во многом зависит от вязкости пробы. Для исключения эффекта вязкости предлагается использовать реперные образцы различной вязкости или замораживать реперный и исследуемый образцы. Результаты определения содержания ванадия в нефтях и нефтепродуктах методом ЭПР хорошо согласуются с данными химического, атомно-абсорбционного и рентгено-флуоресцентного анализов.

Выявлению взаимосвязи между содержанием  $V^{4+}$  и геохимическими характеристиками нефтей посвящены работы И. Н. Марова и др. [1972], Ф. Г. Унгера и др. [1978], С. С. Савкевича и др. [1980]. Обнаружено [Маров И. Н. и др., 1972] значительное различие в содержании  $V^{4+}$  в нефтях Урало-Волжского региона, которое, по-видимому, объясняется факторами генезиса нефти, ее миграцией и составом вмещающих пород. По мере приближения к Предуральскому прогибу содержание  $V^{4+}$  сильно уменьшается и коррелирует с изменением содержания серы, асфальтенов и порфиринов. Для одного из месторождений содержание ванадия уменьшалось при переходе от свода к подошвенной части купола.

Ф. Г. Унгер и К. С. Яруллин [1978] обнаружили корреляцию между отношением интенсивности сигнала ЭПР свободных радикалов к интенсивности сигнала ЭПР  $V^{4+}$  в нефтях и возрастом нефтей. В этих исследованиях не учитывалось, однако, различие насыщения сигналов ЭПР свободных радикалов и  $V^{4+}$  [Маров И. Н. и др., 1972; Савкевич С. С. и др., 1980] и сильное влияние растворенного молекулярного кислорода на время спин-решеточной релаксации свободных радикалов [Saraceno A. J. e. a., 1961], чем объясняется, по-видимому, противоречивость результатов для ряда нефтей.

Свободные радикалы в нефтях концентрируются главным образом в асфальтенах нефтей [Gutowsky H. C. e. a., 1956], поэтому существует определенная взаимосвязь между содержаниями асфальтенов и свободных радикалов в нефтях [37]. Использованию этой корреляции для практических целей мешает, однако, сильное влияние растворенного в нефти кислорода на времена спин-решеточной релаксации свободных радикалов.

Ен и др. [1962] обнаружили корреляцию между временем спин-решеточной релаксации свободных радикалов  $T_1$  и степенью ароматичности нефтей, между временем спин-спиновой релаксации свободных радикалов  $T_2$  и содержанием ванадия. Но эти результаты вызывают сомнение [Савкевич С. С. и др., 1980], так как не учитывалась неоднородность уширения линий ЭПР свободных радикалов. Измерение времен релаксации  $T_1$  и  $T_2$  свободных радикалов нефтей с различными геохимическими характеристиками по методике, предложенной Б. Ф. Алексеевым и др. [1982] для неоднородно уширенных линий ЭПР, показало отсутствие какой-либо корреляции между временами релаксации и геохимическими характеристиками нефтей. Полученные при этом значительные различия между временами  $T_1$  для свободных радикалов в различных нефтях обусловлены, по-видимому, разной степенью окисленности нефтей, что согласуется с наблюдавшимся укорочением времени  $T_1$  свободных радикалов одной и той же нефти при увеличении длительности хранения в открытом состоянии.

Различие характеристик насыщения сигналов ЭПР свободных радикалов в нефтях и сильное влияние степени окисленности нефти на время спин-решеточной релаксации свободных радика-

лов требуют тщательной проверки полученных Еном и др. [1962] корреляционных зависимостей между содержанием свободных радикалов и углеводородным составом, ароматичностью, цветовой интенсивностью нефтей.

## 6.2. ЯМР и ДПЯ в нефтях и нефтепродуктах

Нефть является сложной, многокомпонентной смесью различных углеводородных соединений, поэтому наиболее широкое распространение получили исследования ЯМР для идентификации и определения основных классов соединений нефтяных фракций. Ранние исследования методом ПМР нефтяных фракций дают в основном информацию об относительном содержании различных типов протонов [Williams R. B., 1959; Speight J. G., 1970]. При использовании приближенных соотношений между количеством атомов водорода и количеством структурных атомов углерода [Brown J. K., Ladner W. R., 1960] это позволяет найти распределение атомов углерода в исследуемых веществах.

Рамсей и др. [1967], Миягава и др. [1972] применили метод ПМР для изучения структуры асфальтов и смол, а А. М. Шульга и др. [1980] — для исследования структуры ванадилпорфириновых соединений нефти. Идентификация разных типов порфиринов по сигналам ПМР с последующей оценкой соотношения этих типов порфиринов в смеси по интегральной интенсивности отдельных линий показала, что состав ванадилпорфиринов в нефти представляется как 70 % порфиринов, содержащих циклопентановое кольцо (порфирины типа ДФЭП), 25 % — имеющих только алкильные заместители в  $\beta$ -положениях, и около 5 % мономезозамещенных порфиринов.

Для быстрого и простого определения содержания атомов водорода в углеводородных соединениях нефтей и нефтепродуктов может быть использован также метод импульсного ПМР [Pooter M., 1977].

Развитие ЯМР-спектроскопии высокого разрешения (ЯМР ВР) изотопа  $^{13}\text{C}$  привело к широкому применению этого метода для структурных исследований нефтей и нефтяных фракций. При исследовании ЯМР ВР нефтяных *n*-парафинов  $\text{C}_{15}$ — $\text{C}_{20}$  показано, что химические сдвиги (ХС) ядер  $^{13}\text{C}$  более чем в 20 раз чувствительнее к окружающей структуре по сравнению с ХС протонов [Clutter D. R. e. a., 1972].

В спектрах ЯМР ВР  $^{13}\text{C}$  сырой природной нефти и большинства нефтяных фракций обнаруживаются две хорошо разделенные спектральные области. Пики поглощения в диапазоне ХС 0—70 м. д. относятся к атомам углерода алифатических групп, пики поглощения в диапазоне 100—180 м. д. — к атомам углерода ароматических групп. Для образцов сырой природной нефти в спектрах ЯМР  $^{13}\text{C}$  наблюдается широкий бесструктурный сигнал от ароматических атомов углерода и широкий сигнал, на огибающей которого

можно различить ряд отдельных интенсивных пиков, от алифатических атомов углерода. Но идентификация этих сигналов затруднена вследствие присутствия в сырой нефти большого количества различных индивидуальных типов атомов углерода, имеющих близкие химические сдвиги, и наличия парамагнитных ионов металлов и свободных радикалов.

Расшифровка ароматической спектральной области ЯМР ВР  $^{13}\text{C}$  тяжелых нефтей была предпринята Кнайгхтом [1967] и Дериппи [1978]. Им удалось установить, что сигналы ЯМР  $^{13}\text{C}$  в диапазоне 150—180 м. д. относятся к ароматическим атомам углерода, связанным с алкильными ОН- и О-группами или с атомами углерода в карбонильных группах, а в диапазоне 100—150 м. д. — к замещенным и незамещенным кольцевым атомам углерода. Хаджек и др. [1979], Такегами и др. [1980] проанализировали характерные сигналы ЯМР  $^{13}\text{C}$  в алифатической спектральной области для тяжелых нефтяных фракций. Наиболее интенсивный пик при 29,7 м. д. отнесен к внутренним метиленовым атомам углерода длинных парафиновых цепочек.

Широкое распространение получило комбинированное использование результатов ЯМР ВР  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$  для структурно-группового анализа нефтяных фракций [Clutter D. R. e. a., 1972; Knight S. A., 1967; Takegami Y. e. a., 1980]. В основе таких исследований лежит представление об «усредненной молекуле»: результаты ЯМР  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$  приписываются гипотетической «усредненной молекуле» вещества. Анализ спектров ЯМР ВР  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$  нефтяных фракций позволяет при этом определять следующие «усредненные» структурные параметры: процент ароматических и алифатических атомов углерода, число ароматических и алифатических атомов углерода, число ароматических атомов водорода, число незамещенных ароматических атомов углерода, число алкильных заместителей и т. д.

Используя «усредненные» структурные параметры, Хаджек и др. [1979] и Такегами и др. [1980] предложили структурные модели «усредненных» молекул ряда нефтяных фракций. Помимо структурно-группового анализа определение некоторых «усредненных» структурных параметров нефтей и нефтяных фракций по спектрам ЯМР  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$  имеет большое значение для нефтеперерабатывающей промышленности и для геохимии нефти. Количество метиловых групп в нефти может служить показателем ее геологического возраста [Tezuka M. e. a., 1981]. Применение этой корреляционной связи для исследования нефтей основано на комбинировании данных ПМР- и ИК-спектроскопии.

Динамическую поляризацию ядер (ДПЯ) водорода в образцах природной сырой нефти наблюдал впервые Поиндекстер [1958]. Значительная отрицательная поляризация протонов легких углеводородов нефти (в  $\sim 15$  раз больше статической в поле  $B_0 = 1,85$  мТл) обусловлена в основном диполь-дипольным взаимодействием протонов с неспаренными электронами радикалов асфальтенов нефти. В более сильных полях, когда частота протонного резонанса вы-

ходит за пределы спектра броуновского движения, наблюдается солид-эффект [Мельников А. В., Зборовская С. Г., 1968].

Исследование эффекта ДПЯ в искусственных растворах асфальтенов в чистых однокомпонентных растворителях [Poindexter E. H., 1962, 1965; Мельников А. В., Зборовская С. Г., 1968] и в образцах природной нефти [Poindexter E. H., 1958; Мельников А. В., Зборовская С. Г., 1968; Степанов А. П., Горбунов В. В., 1969] показало, что детектируемое в экспериментах по ДПЯ изменение протонной поляризации зависит от индукции поля  $B_{1s}$ , насыщающего ЭПР; от индукции внешнего постоянного магнитного поля  $B_0$ ; от температуры; от структурных особенностей исследованных нефтей (в частности, от содержания асфальтенов в образцах); от присутствия в образцах растворенного кислорода. В результате этих исследований не только выявлены факторы, имеющие практическое значение, но и показана возможность использования метода ДПЯ для изучения параметров неоднородно уширенных линий ЭПР нефтей и соответственно их структурных свойств.

А. В. Мельников и С. Г. Зборовская [1968] показали целесообразность использования эффекта ДПЯ в земном поле для каротажных целей.

### **6.3. Определение нефте- и битумонасыщенности пород — коллекторов нефти и газа**

Нефте- и битумонасыщенность образцов пород-коллекторов определяют обычно путем измерения интегральной интенсивности сигнала ПМР в стационарном методе или начальной амплитуды сигнала в импульсном ПМР, которые пропорциональны количеству содержащихся в образце протонов, и последующим сравнением с аналогичными параметрами сигналов ПМР реперных образцов [Карпова М. В., Неретин В. Д., 1979]. Основной задачей при нахождении нефте- и битумонасыщенности пород-коллекторов является определение характера насыщающего породу флюида, т. е. распознавание нефти (битума) и воды. Наиболее информативными в такой задаче являются начальная амплитуда импульсного сигнала ПМР и время спин-решеточной протонной релаксации  $T_1$ , характеризующее свойства флюида и его взаимодействие с поверхностью пор породы [87].

Время релаксации  $T_1$  природной воды в свободном состоянии составляет (в зависимости от степени минерализации) 1,4—2,2 с. Время протонной релаксации  $T_1$  углеводородной жидкой фазы в свободном состоянии изменяется от 1,6 с для бензина до десятков миллисекунд для битумов. Для нефтей и битумов время спин-решеточной релаксации сильно зависит от вязкости. Поскольку обычно нефти и битумы слабо взаимодействуют с поверхностью породы, т. е. время релаксации  $T_1$  в пористой среде близко к времени релаксации  $T_1$  в свободном состоянии, то из такой зависимости воз-

можно приближенная оценка вязкости нефти и битума в породе [87].

Для некоторых нефтебитумных систем наблюдались двухэкспоненциальные релаксационные процессы с соотношением времен релаксации  $T_1$  от 2 до 5. Соотношение времен релаксации фаз уменьшается с уменьшением подвижности нефтебитума. Наиболее чувствительна к изменению температуры «долгоживущая» релаксационная фаза. Предполагается [Барташевич О. В. и др., 1977], что «долгоживущая» релаксационная фаза характеризует содержание в битуме более подвижной углеводородной части, в основном масел, а «короткоживущая» — содержание асфальтово-смолистых веществ.

В случае совместного существования в породе воды и нефти (битума), находящихся в свободном состоянии, время релаксации  $T_1$  у нефти (битума) заметно меньше, чем у воды, поэтому анализ релаксационной кривой их смеси позволяет выделить две компоненты: с длинным временем релаксации, соответствующую воде, и с коротким — отвечающую нефти (битуму) [89].

В пористой среде интерпретация результатов для смеси воды и нефти (битума) затруднена. Для воды характерно сильное взаимодействие с поверхностью, причем оно зависит от минералогического состава пород, размера пор, гидрофильных и гидрофобных свойств поверхности пор и др. С точки зрения ЯМР-релаксометрии вода в пористой среде представляет в общем случае многофазную систему, каждая из фаз которой соответствует воде, заключенной в совокупности пор близкого размера с определенным отношением поверхности к объему, и характеризуется своим временем спин-решеточной релаксации. В результате происходит значительное сокращение времени релаксации  $T_1$  воды в породе, и соотношение времен релаксации воды и нефти меняется по сравнению со случаем свободного состояния смеси. Время релаксации  $T_1$  связанной воды обычно короче, чем время релаксации  $T_1$  нефти (битума).

В этом случае интерпретация данных по протонной магнитной релаксации образцов пород может производиться с использованием так называемого критического времени релаксации  $T_{1к}$  [87]. Фаза жидкости в коллекторе, характеризуемая временем спин-решеточной релаксации короче чем  $T_{1к}$ , считается остаточной водой, длиннее — нефтью. Для использования данной методики требуется предварительное знание времени  $T_{1к}$  для исследуемой нефти, что не всегда возможно. В этом подходе принимается также идентичность времен релаксации  $T_1$  для нефти в породе коллектора и для нефти в свободном состоянии.

Имеются, однако, данные, указывающие на возможность взаимодействия нефти с поверхностью породы, которое уменьшает время релаксации  $T_1$  нефти в пористой среде [Карпова М. В., Неретин В. Д., 1980]. Существуют образцы пород, в которых времена релаксации  $T_1$  протонов воды и нефти перекрываются [Гладкий Ю. Г. и др., 1982]; в этом случае трудно выявить присутствие воды. Следует

также учесть, что даже при значительной разнице во временах спин-решеточной релаксации нефти (битума) и воды в породе их надежное разделение может быть осложнено малым содержанием одной из фаз.

Разработан ряд методик определения характера насыщающих породу флюидов, не включающих исходные соотношения времен релаксации нефти (битума) и воды в породе. Так, Браун и др. [1962] предложили использовать зависимость времени релаксации  $T_1$  нефти от индукции внешнего магнитного поля  $B_0$ . Так как для воды время  $T_1$  не зависит от индукции  $B_0$  в интервале  $(0,5 \dots 200) \cdot 10^{-4}$  Тл, то обнаружение различия в значениях  $T_1$  для разных величин индукции внешнего магнитного поля будет однозначно свидетельствовать о наличии нефти.

Простым и эффективным способом является избирательное введение парамагнитных ионов в водную фазу образца с помощью электрического поля (электрохимическая обработка) и последующая идентификация воды по уменьшению времени  $T_1$  [Белорай Я. Л. и др., 1977; Карпова М. В., Неретин В. Д., 1979, 1980; Неретин В. Д., 1980]. Электрохимическая обработка, в процессе которой через образец, приведенный в контакт с раствором, содержащим парамагнитные ионы, пропускается ток, сопровождается внедрением этих ионов в водную фазу и разогревом образца до 330 К. Парамагнитные ионы уменьшают время релаксации  $T_1$  водной фазы: чем выше пористость, тем больше уменьшение времени  $T_1$  [Гладкий Ю. Г. и др., 1982]. Разогрев образца приводит к некоторому увеличению времени  $T_1$  углеводородной фазы вследствие уменьшения ее вязкости. Влияние изменения температуры в диапазоне 280—330 К на магнитную релаксацию воды незначительно [Карпова М. В., Неретин В. Д., 1980].

Однако надо отметить, что использование электрохимической обработки с целью определения содержания воды и нефти в породах-коллекторах возможно только для пород с пористостью  $\geq 10\%$  [Гладкий Ю. Г. и др., 1982]. Для образцов с меньшей пористостью могут быть заметные погрешности ( $\sim 50\%$ ) из-за того, что парамагнитные ионы не проникают в поры породы в глубинной ее части.

Существуют разнообразные методы определения характера насыщающего породу флюида по температурной зависимости времени спин-решеточной релаксации [Brown R. I. S. e. a., 1962; Неретин В. Д. и др., 1979; Гладкий Ю. Г. и др., 1982]; при этом распознавание воды и нефти можно проводить как при охлаждении, так и при нагревании образцов.

Сушка исследуемого образца породы в мягком режиме (при 310—320 К) позволяет в ряде случаев удалить из образца воду с сохранением неизменного количества остаточной нефти. Использование этого приема позволяет определить в образцах методом ПМР остаточную нефтенасыщенность [Неретин В. Д. и др., 1979].

Помимо релаксационных методов значительный интерес для определения характера насыщающего флюида представляют методики магнитного резонанса, связанные непосредственно с индикацией углеводородных соединений нефтей по ЯМР изотопов углерода  $^{13}\text{C}$ . Прямое обнаружение углерода  $^{13}\text{C}$  в нефтях методом ЯМР связано с определенными техническими сложностями из-за малого естественного содержания этого изотопа. Более реальным представляется обнаружение  $^{13}\text{C}$  по его влиянию на ЯМР водорода, которое проявляется в расщеплении линии спектра ПМР.

#### 6.4. ЭПР и ДЭЯР в ископаемых углях

По происхождению ископаемые угли подразделяют на гумусовые, сапропелитовые и смешанные — сапропелито-гумусовые или гумусо-сапропелитовые. В петрографическом составе углей выделяют следующие основные компоненты (макроингредиенты): витрен, кларен, дюрен и фюзен, которые в свою очередь подразделяются на микрокомпоненты (витринит, фюзинит, лейптинит и др.). По степени (или ряду) метаморфизма наиболее широко используемые гумусовые угли делятся на бурые, каменные и антрациты. Каменный уголь по степени метаморфизма подразделяется на длиннопламенный (Д), газовый (Г), жирный (Ж), коксовый (К), тощий (Т) и др.

Согласно современным представлениям основной элементарной структурной единицей ископаемых углей является макромолекула, представляющая собой совокупность конденсированных ароматических слоев углерода, связанных в пространственный полимер боковыми функциональными группами.

Ископаемые угли проявляют парамагнитные свойства и позволяют наблюдать достаточно узкие и интенсивные сигналы ЭПР. Концентрация парамагнитных центров (КПЦ) в ископаемых углях, определяемая обычно по интегральной интенсивности детектируемых сигналов, составляет  $10^{17}$ — $10^{20}$  спин/г и зависит от степени метаморфизма, петрографического состава, степени окисленности углей, их температурной и химической обработки, методики приготовления образцов.

Ширина сигналов ЭПР для различных углей меняется от 0,03 до 0,9 мТл. Форма линий поглощения различная у углей разных месторождений;  $g$ -фактор изменяется от 2,0042 для низкометаморфизованных углей до 2,0026 для антрацита [Еремин И. В. и др., 1980]. Для некоторых образцов антрацитов обнаружен эффект анизотропии  $g$ -фактора [Недошивин Ю. Н. и др., 1973], обусловленный, по мнению авторов,  $\pi$ -электронами в трехмерных упорядоченных структурах достаточно больших размеров.

Исследование закономерностей насыщения сигналов ЭПР углей показывает, что ископаемые угли имеют сложный сигнал ЭПР, представляющий суперпозицию двух компонент: широкой (с шириной линии между экстремумами первой производной  $\Delta B = 0,6 \div 0,9$  мТл)

и узкой ( $\Delta B = 0,1 \div 0,2$  мТл). В большинстве углей интегральная интенсивность широкой составляющей оказывается на порядок и более выше узкой. Наличие двух линий в спектрах ЭПР ископаемых углей, их неадекватная зависимость от разного рода воздействий, от стадии метаморфизма, петрографического состава свидетельствуют о существовании в углях по крайней мере двух типов парамагнитных центров [45].

Принято считать [45], что узкая линия спектров ЭПР углей обусловлена эффектом делокализации неспаренных электронов по системе сопряженных связей конденсированных ароматических и ациклических структур, а широкая — разорванными связями, т. е. свободными радикалами периферийных групп. Окончательной ясности, однако, в вопросе о природе ПЦ в ископаемых углях пока нет. Исследование ЭПР петрографических компонентов углей [Бутузова Л. В. и др., 1975; Васильева Л. М., 1973] показывает, что узкий и широкий сигналы ЭПР относятся к микрокомпонентам соответственно групп фюзинита и витринита.

Для фюзенов каменных углей и антрацита характерны весьма интенсивные узкие ( $\Delta B = 0,03 \div 0,2$  мТл) сигналы ЭПР. Асимметричность, лоренцева форма линий ЭПР фюзенов свидетельствуют о значительных обменных взаимодействиях ПЦ. Исследование характеристик насыщения сигналов поглощения и дисперсии в фюзенах [Черепанова Е. С. и др., 1979] подтверждает обменное взаимодействие парамагнитных центров. Большое значение параметра асимметрии сигнала ЭПР (отношения интенсивности положительной части производной сигнала абсорбции к интенсивности отрицательной части) для фюзена антрацита, равное 5—8, свидетельствует о том, что парамагнитные свойства фюзена антрацита обусловлены, по-видимому, электронами проводимости, делокализованными по  $\pi$ -системе сопряженных связей [Шкляев А. А. и др., 1971].

Витрены бурых и каменных углей имеют более широкие ( $\Delta B = 0,5 \div 0,9$  мТл) линии ЭПР, слегка асимметричные для длинно-пламенных углей и симметричные для газовых и жирных [45]. Форма линий ЭПР витренов лоренцева с гауссовым расширением на крыльях. Гауссова компонента линий свидетельствует о неоднородном уширении. С увеличением стадии метаморфизма угля увеличивается степень упорядоченности его структуры, уменьшается время спин-решеточной релаксации, усиливаются обменные взаимодействия и соответственно уменьшается вклад гауссовой компоненты в спектр ЭПР витренов. Образцы витренов антрацита имеют уже узкий сигнал ( $\Delta B \approx 0,04$  мТл), отображающий сильный эффект обменного взаимодействия ( $T_1 \approx T_2$ ) [14].

Концентрация ПЦ в различных компонентах углей одной и той же стадии метаморфизма неодинакова и увеличивается в ряду витрен—кларен—дюрен—фюзен [45]. Различие формы и интенсивности сигналов петрографических компонентов связано с особенностями их молекулярной и надмолекулярной структуры [45].

В связи с отсутствием СТС в спектрах ЭПР углей и их компонентов единственной величиной, по которой можно судить о природе ПЦ, является  $g$ -фактор. Значения  $g$ -фактора ПЦ витренов в ряду метаморфизма уменьшаются [Васильева Л. М. и др., 1974; Кучер Р. В. и др., 1980]: 2,0040 — для бурового угля; 2,0034 — для марки Д; 2,0029...2,0028 — для марок Г и Ж; 2,0026 — для марки Т и антрацитов. Значения  $g$ -фактора ПЦ фюзенов изменяются от 2,0030 для бурых углей до 2,0026...2,0025 ( $\pm 0,0002$ ) для газовых углей.

Сопоставление значений  $g$ -факторов сигналов ЭПР углей, петрографических компонентов углей различной степени метаморфизма и более простых органических соединений [45] дает возможность предположить, что ПЦ бурых и каменных углей являются радикалами (или ион-радикалами) преимущественно ароматической природы. Большое значение  $g$ -фактора (2,0040...2,0042) может быть обусловлено кислородсодержащими радикалами нафта- и антраसेмихинонов и их метилированных гомологов. Радикалы типа семихинонов, содержащие более трех конденсированных ароматических колец, и ароматические радикалы с эфирномостичным кислородом имеют  $g$ -фактор, близкий к 2,0030. Для ароматических углеводородных радикалов типа перинафтенила характерен  $g$ -фактор 2,0025...2,0027.

Уменьшение  $g$ -фактора в ряду метаморфизма, а также при переходе от витреновых компонентов к фюзеновым вызвано, по-видимому, с одной стороны, уменьшением концентрации кислородсодержащих радикалов и увеличением концентрации ароматических углеводородных радикалов, а с другой — увеличением степени конденсированности кислородсодержащих радикалов и делокализации неспаренного электрона по системе сопряженных  $\pi$ -связей.

При увеличении содержания [С] углерода в образцах, пропорциональном увеличению степени метаморфизма, в интервале  $80 < [C] < 87\%$  наблюдается незначительное повышение концентрации ПЦ, обуславливающих широкий сигнал ЭПР невакуумированного, широкий и узкий сигналы ЭПР вакуумированного образцов углей, а также широкий сигнал ЭПР витренов. Об изменениях КПЦ фюзенов на этой стадии метаморфизма сообщаются противоречивые результаты. По данным И. В. Еремина и др. [1980] и работы [45], КПЦ в микрокомпонентах группы фюзинита в диапазоне  $80 < [C] < 87\%$  уменьшается (или почти не меняется); по данным Л. М. Васильевой [1973], изменение КПЦ фюзенов в этом интервале концентрации углерода характеризуется кривой с максимумом при  $[C] = 84\%$ . Причиной противоречивости данных может быть зависимость параметров спектров ЭПР фюзенов от степени их первичной гелификации [Еремин И. В. и др., 1980]. Интенсивность сигналов ЭПР негелифицированных фюзенов больше, а ширина линии ЭПР меньше, чем у фюзенов с признаками первичной гелификации.

Увеличение степени метаморфизма ( $87 < [C] < 90\%$ ) приво-

дит к резкому увеличению концентрации ПЦ, обуславливающих все отмеченные ранее сигналы ЭПР углей и петрографических компонентов. В интервале  $90 < [C] < 94 \%$  наблюдается максимум для КПЦ всех образцов. При переходе к антрацитам обнаруживается уменьшение концентрации всех ПЦ, особенно резкое при  $[C] > 94 \%$ . Для антрацитов и их петрографических компонентов при  $[C] > 95 \%$  с узкими сигналами ЭПР вновь наблюдается увеличение КПЦ.

Наблюдаемые изменения концентрации ПЦ различных типов связаны, вероятно, со структурно-химическими преобразованиями углей в процессе углефикации. Сопоставляя результаты исследований ЭПР с данными рентгеноструктурного и элементного анализов, Э. А. Бинеев и Т. Ф. Пересунько [1983] предложили следующую гипотезу о структурных изменениях, происходящих в углях в ходе метаморфизма и приводящих к изменению их парамагнитных свойств.

На ранних стадиях метаморфизма увеличение степени обуглероженности углей происходит в основном за счет потери кислорода, а затем реакции дегидроксилирования. Отщепление атомов кислорода, находящихся на границах углеродных слоев (или между ними), создает возможность для сближения слоев, т. е. для уменьшения межплоскостного расстояния. С отщеплением ОН-групп в результате реакции дегидроксилирования уменьшается число межмолекулярных водородных связей, что приводит к увеличению подвижности структуры. Некоторые близлежащие слои примыкают к существующим пакетам, что обуславливает увеличение области упорядоченной упаковки слоев. Этому способствует отщепление метильных групп в результате реакции деметилирования, начинающейся при содержании углерода  $[C] > 89 \%$ . На этой стадии, по-видимому, тепловые колебания приводят к разрыву некоторых алифатических цепей, связывающих пакеты.

Наличие таких разрывов подтверждается резким увеличением КПЦ. Неспаренные электроны, образующиеся при разрыве связей в ответвлениях углеродных слоев, локализуются у боковых атомов (широкая компонента спектра ЭПР) и могут быть стабилизированы взаимодействием с системой сопряжения или за счет стерических эффектов. Некоторые неспаренные электроны могут быть стабилизированы за счет делокализации в объемной системе сопряжения области упорядоченной упаковки слоев (узкая компонента спектра ЭПР). Так как углеродные слои окружены еще алифатическими цепочками, сшивки слоев не происходит, среднестатистический диаметр углеродного слоя остается еще малым.

Резкое уменьшение числа алифатических групп в результате реакции деметилирования, которая становится преимущественной при  $[C] > 92 \%$ , приводит к тому, что углеродные слои приобретают дополнительную подвижность, происходит разрушение пакетов слоев и сшивка углеродных слоев соседних пакетов. Процесс

сшивки углеродных слоев, связанный с рекомбинацией свободных радикалов боковых групп, служит, по-видимому, основной причиной уменьшения числа неспаренных электронов. Дальнейшие процессы метаморфизма приводят к образованию преимущественно ароматической структуры углей (широкий сигнал ЭПР, связанный с локализацией неспаренного электрона, исчезает у антрацитов высокой степени углефикации). Увеличение концентрации ПЦ, ответственных за узкий сигнал в антрацитах с  $[C] > 95\%$ , связано, по-видимому, с увеличением размеров ароматических углеродных слоев и с возникновением при этом дефектов в упаковке структурных элементов.

Существование ПЦ различной природы в углях и петрографических компонентах углей подтверждается также результатами исследований ДЭЯР. Наблюдавшийся сигнал протонного матричного ДЭЯР в исходном природном и очищенном растворителем углях [Schlick S. e. a., 1978] обусловлен взаимодействием неспаренного электрона с ближайшими протонами. Изучение изменения формы и интенсивности линии протонного матричного ДЭЯР в зависимости от интенсивности ВЧ- и СВЧ-полей, а также моделирование формы линии матричного ДЭЯР в исследовавшихся углях позволили сделать вывод о том, что ближайшие протоны расположены на расстоянии  $0,26 \pm 0,02$  нм от неспаренного электрона ПЦ и изотропная константа СТВ этих ближайших протонов с ПЦ равна  $1,3 \pm 0,3$  МГц.

Более информативными оказались результаты исследований ДЭЯР с интенсивным ВЧ-полем (методика отрицательного ДЭЯР) петрографических компонентов битуминозного угля — витрена, кларена и фюзена [Miyagawa I., Alexander C., 1979]. Спектры протонного ДЭЯР в различных компонентах угля (рис. 6.3) существенно

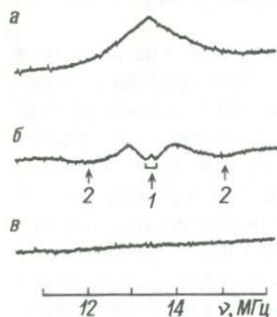


Рис. 6.3. Спектры протонного ДЭЯР петрографических компонентов битуминозного угля.  
а — витрен; б — кларен; в — фюзен.

отличаются друг от друга и указывают на то, что протонное окружение неспаренных электронов в разных ингредиентах угля различное. Наблюдаемая протонная СТС в сигнале ДЭЯР кларена позволяет установить два вида протонов: удаленные и близкие к ПЦ. Первые характеризуются малой константой СТВ ( $\sim 0,2$  МГц),

а вторые — значительной (около 3 МГц). Отметим, что расщепления  $\sim 3$  МГц характерны для кольцевых протонов в многоядерных углеводородах, таких как антрацен и тетрацен.

Исследование изменений парамагнитных свойств углей в процессе окисления [Кучер Р. В. и др., 1980; Черепанова Е. С. и др., 1979; Васильева Л. М. и др., 1974] показывает, что различные ПЦ в углях обладают разной чувствительностью к кислороду воздуха. Наибольшим кислородным эффектом обладают ПЦ, обуславливающие узкие сигналы ЭПР, в основном ПЦ фюзенов углей всех стадий метаморфизма (кроме фюзена бурого угля) и ПЦ витре-нов антрацитов. Кислородный эффект проявляется в уширении и уменьшении интенсивности сигнала ЭПР при кратковременном напуске кислорода в ампулу с образцом. При последующем вакуумировании образцов интенсивность сигнала ЭПР восстанавливается, что свидетельствует об обратимой сорбции кислорода при кратковременном его воздействии на образец.

Влияние кислорода усиливается с увеличением стадии метаморфизма равнотермифицированных фюзенов и с уменьшением степени первичной гелификации равнотермифицированных фюзенов. У витре-нов бурых и каменных углей, а также у фюзенов бурого угля кислородный эффект незначителен или отсутствует. Предполагается [Черепанова Е. С. и др., 1979], что в фюзене углей большинства стадий метаморфизма абсорбированный кислород уменьшает время спин-решеточной релаксации и приводит к уширению линии за счет дипольного взаимодействия между ПЦ и молекулой кислорода. ПЦ витрена слабее взаимодействует с кислородом, вероятно, из-за ограниченного числа мест абсорбции. При длительном воздействии кислорода на угли и их петрографические компоненты регенерации сигнала ЭПР не происходит.

Кислородный эффект объясняется [45] действием молекул кислорода на систему сопряженных связей, обуславливающим изменение характера электронных взаимодействий. При этом не исключается возможность внедрения кислорода между отдельными конденсированными ароматическими слоями макромолекул угольных веществ.

Зависимость концентрации ПЦ от степени окисленности угля делает возможным использование метода ЭПР в качестве аналитического метода для оценки степени выветривания углей и способности их к самовозгоранию. Установлено [Кучер Р. В. и др., 1980] уменьшение концентрации ПЦ в  $\sim 15$  раз при увеличении степени окисленности от 0 до 100 %. Исследование параметров спектров ЭПР углей Кузбасса подтверждает уменьшение КПЦ с увеличением степени выветривания углей [Еремин И. В. и др., 1980].

Другим применением метода ЭПР в угледобывающей промышленности может стать использование значения КПЦ углей в качестве индикатора для прогноза газоносности и выбросоопасности. Взаимосвязь между средними значениями газоносности углей и КПЦ [Бинева Э. А. и др., 1984] обусловлена, по-видимому, тем, что

газообразование происходит в основном за счет отщепления различных структурных групп, приводящего к возникновению свободных радикалов. При отщеплениях образуются газообразные продукты ( $\text{CH}_4$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  и др.) и ПЦ, неспаренные электроны которых стабилизируются системой сопряжения в углеродных слоях.

Анализ парамагнитных свойств углей из выбросоопасных зон [Артемов А. В., Фролков Г. Д., 1977] показал, что региональная предрасположенность структуры углей к внезапным выбросам характеризуется определенным минимумом КПЦ. Как показатель потенциальной выбросоопасности угольных пластов, КПЦ имеет наиболее высокую информативность из исследованных 20 показателей выбросоопасности, характеризующих структурные и газодинамические характеристики пласта, физико-механические свойства углей и вмещающих пород и т. д.

### 6.5. ЯМР в углях и угольных фракциях

При изучении угольного вещества следует выделить исследования ЯМР ВР  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$  жидких продуктов переработки углей (угольных фракций) и исследования ЯМР низкого разрешения  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$  твердых ископаемых углей и их компонентов. В спектрах ПМР ВР различных угольных экстрактов, дистиллятов и ряда растворимых продуктов деструкции углей можно выделить две основные области резонансных сигналов: от ароматических (ХС составляют 6,0—8,5 м. д.) и алифатических (0,8—4,5 м. д.) протонов. В некоторых случаях в области ХС 4,5—5,5 м. д. наблюдались сигналы от протонов олефинового типа [Серебрякова В. К. и др., 1974].

В результате изучения и сравнения спектров ПМР ВР угольных экстрактов и различных модельных соединений идентифицированы наиболее характерные сигналы ПМР. Вместе с тем могут наблюдаться и различия в ХС протонов разных структур, как, например, протонов ароматических структур в зависимости от степени метаморфизма углей, из которых выделены экстракты [Oelert H., 1967].

Анализ распределения водорода в различных структурных группах угольных фракций и в жидких продуктах деструкции углей позволяет по данным ПМР ВР оценить ряд усредненных молекулярных структурных параметров, например ароматичность  $f_a$ ; степень замещения ароматических атомов водорода  $\sigma_a$ ; отношение содержания ароматических атомов водорода к содержанию ароматических атомов углерода ( $[\text{H}]/[\text{C}]_a$ ) при условии, что все ароматические атомы водорода не замещены другими радикалами.

Изучение спектров ПМР ВР хлороформенных экстрактов, выделенных из углей ряда метаморфизма [Oelert H., 1967], показало, например, что содержание метильных групп, расположенных преимущественно в алифатических цепочках, увеличивается с увеличением выхода летучих веществ углей, а количество ароматических

СН-групп и ароматичность уменьшаются. Из полученных данных по параметрам усредненной структуры сделано заключение, что для хлороформенных экстрактов характерна ароматическая система с 3—4 конденсированными кольцами типа флуорена или пирена.

Спектры ЯМР ВР  $^{13}\text{C}$  угольных фракций и растворимых продуктов деструкции углей похожи на спектры ЯМР ВР  $^{13}\text{C}$  нефтей и нефтяных фракций и характеризуются двумя основными областями значений ХС: алифатических (10—70 м. д.) и ароматических (100—170 м. д.) атомов углерода. Идентификация отдельных соединений затруднена вследствие перекрывания большого числа резонансных сигналов, принадлежащих различным типам углеродных соединений сложной структуры угольного вещества.

При интерпретации сложных спектров ЯМР  $^{13}\text{C}$  жидких продуктов переработки и деструкции углей используют несколько методов. Наиболее распространенным является анализ спектров ЯМР ВР  $^{13}\text{C}$  угольных фракций с привлечением данных ЯМР ВР  $^{13}\text{C}$  модельных соединений. Основываясь на данных по ХС сигналов ЯМР  $^{13}\text{C}$  модельных ароматических соединений и на характерных спектрах ЯМР  $^{13}\text{C}$  фракций кольцевого типа угольного битума, Йошида и др. [1980] подразделили ароматическую спектральную область на несколько диапазонов ХС групп атомов углерода: 115—129,2 м. д. — протонированные атомы углерода; 129,2—132,5 м. д. — мостиковые; 132,5—136,2 м. д. — замещенные, связанные с метильной группой или с циклопарафиновой  $\alpha\text{-CH}_2$  группой; 136,2—149,2 м. д. — замещенные, связанные с алкильными группами, за исключением метильных и метиленовых мостиковых групп между ароматическими кольцами; 149,2—158 м. д. — замещенные, связанные с гидроксильными группами.

Возможна и более тонкая классификация ароматических атомов углерода угольного вещества жидких фракций [Маекава У. е. а., 1977, 1979]. Однако существует пока значительная трудность в точном выделении соответствующих спектральных интервалов химических сдвигов из-за отсутствия или недостаточных данных по ХС сигналов ЯМР  $^{13}\text{C}$  сложных модельных соединений, которые были бы подобны по структуре природным соединениям угольного вещества.

В алифатической спектральной области обычно выделяют диапазон химических сдвигов сигналов ЯМР  $^{13}\text{C}$  метиловых (14—21 м. д.) и метиленовых (21—40 м. д.) атомов углерода [Sklenar V., 1980]. Дальнейшее подразделение алифатической спектральной области угольных фракций на основе только данных по ХС модельных соединений намного сложнее, чем для ароматической спектральной области. Помимо трудностей идентификации соединений угольных фракций в обычном методе ЯМР ВР  $^{13}\text{C}$  существуют трудности и в определении содержания различных групп атомов углерода, связанные не только с возможностью перекрывания диапазонов ХС, но и с влиянием ядерного эффекта Оверхаузера и разных времен спин-решеточной релаксации  $T_1$  различных углеводородных групп.

Исключить влияние ядерного эффекта Оверхаузера и времен спин-решеточной релаксации на результаты анализа помогает применение методик импульсной спиновой развязки и импульсной развязки с релаксационным реагентом [33].

Дальнейший прогресс в структурном анализе угольных фракций и жидких продуктов деструкции углей по данным ЯМР  $^{13}\text{C}$  связан в основном с усовершенствованием и применением различных методик гетероядерной развязки [33] — широкополосной, шумовой, внерезонансной, импульсной, селективной и др.

Куксон и Смит [1983] показали возможность дифференциации ароматических С- и СН-групп жидких угольных материалов, используя методику спин-эхо широкополосной внерезонансной развязки (SEBBORD). Комбинирование методик спин-эхо GASPE и обычного спин-эхо позволяет регистрировать селективные мультиплетные спектры ЯМР  $^{13}\text{C}$  ароматических (С или СН) и алифатических (С, СН,  $\text{CH}_2$  или  $\text{CH}_3$ ) групп угольных фракций. Дифференциацию сигналов четвертичных (С), третичных (СН), вторичных ( $\text{CH}_2$ ) и первичных ( $\text{CH}_3$ ) атомов углерода в спектрах ЯМР  $^{13}\text{C}$  сложных угольных смесей [Gerhards R., 1982] позволяют осуществлять также методика INEPT (увеличение чувствительности посредством переноса поляризации) и методика Додрелла и др. [1981]. Разделение сигналов С-,  $\text{CH}_2$ - и СН-,  $\text{CH}_3$ -групп в этих методиках достигается путем селективной инверсии населенностей ядер  $^{13}\text{C}$  различных групп. Отмеченные методики допускают и количественный анализ соответствующих углеводородных соединений в сложных структурах угольного вещества фракций.

Несмотря на значительные результаты ЯМР ВР  $^{13}\text{C}$  в структурном анализе угольных фракций и жидких продуктов деструкции углей, следует отметить, что спектроскопия ЯМР  $^{13}\text{C}$  не может полностью заменить ЯМР  $^1\text{H}$ . Наиболее полное изучение структуры угольного вещества и жидких продуктов переработки углей возможно при сочетании данных ЯМР  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$ . Эффективность совместного использования данных ЯМР  $^{13}\text{C}$  и  $^1\text{H}$  подтверждают результаты структурного анализа тяжелых угольных битумов [Yokoyma S. e. a., 1981]. Предложенные в этой работе модифицированные структурные молекулярные параметры, основанные на данных углеродного (из ЯМР  $^{13}\text{C}$ ) и водородного (из ЯМР  $^1\text{H}$ ) распределений различных структурных групп, позволяют с большой достоверностью оценивать усредненную молекулярную структуру исследуемого угольного вещества.

Существенным недостатком спектроскопии ЯМР ВР  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$  угольных фракций и жидких продуктов деструкции угля является утрата части информации о структуре исходного ископаемого угля в результате структурных преобразований угля в процессах его переработки или деструкции. С точки зрения анализа структуры и свойств исходных ископаемых углей и их компонентов большое значение имеют поэтому исследования ПМР широких линий (низкого разрешения) и твердотельного ЯМР  $^{13}\text{C}$ .

В исследованиях ПМР широких линий основными параметрами, связанными с молекулярной структурой угольного вещества, являются ширина, форма и второй момент резонансной линии. Изучение изменений ширины и второго момента линий ПМР ископаемых углей в ряду метаморфизма [21] показывает, что эти параметры имеют максимальные значения для углей средней стадии метаморфизма и уменьшаются при переходе к мало- и высокометаморфизованным углям. Так как второй момент и ширина линий зависят в основном от диполь-дипольного взаимодействия протонов, то атомы водорода алифатических групп, расположенные пространственно ближе друг к другу, чем атомы водорода в ароматических кольцах, вносят больший вклад в ширину и второй момент линий ПМР ископаемых углей, чем ароматические атомы водорода.

Уменьшение ширины и второго момента линии ПМР при переходе к антрацитам связано, по-видимому, с увеличением доли ароматических компонентов, а уменьшение ширины и момента при переходе к низкометаморфизованным углям можно связать с увеличением количества гидроксильных групп. По результатам же исследований Б. В. Пестрякова [1982] установлено устойчивое линейное уменьшение второго момента с ростом метаморфизма, за исключением небольшого изгиба в области тощих углей. Расхождение в данных [21] и Б. В. Пестрякова [1982] может быть вызвано различным петрографическим составом исследованных углей. Форма линий ПМР всех исследованных углей близка к гауссовой.

Наблюдаемая при исследованиях ПМР широких линий ориентированных образцов углей [21] анизотропия второго момента обусловлена различной ориентацией осей симметрии алифатических  $\text{CH}_2$ - и  $\text{CH}_3$ -групп относительно плоскости напластования и различной вращательной подвижностью этих групп для разных стадий метаморфизма. Определение ароматичности микрокомпонентов углей по анализу вторых моментов спектров ПМР широких линий показало, что для одной и той же стадии метаморфизма ароматичность микрокомпонентов угля уменьшается в ряду фюзинит—микринит—витринит—экзинит.

С практической точки зрения метод ПМР широких линий может дать важную информацию о количестве и состоянии сорбированной воды, вводимой в разрабатываемые угольные пласты для предотвращения внезапных выбросов угля и газа [Алексеев А. Д. и др., 1979]. В спектре ПМР протоны угольного вещества дают широкие линии ( $\Delta B = 0,5 \div 0,6$  мТл), свободная вода обуславливает узкие линии (шириной менее  $10^{-3}$  мТл), физически сорбированная вода характеризуется сигналами шириной  $\sim 0,05$  мТл. Для определения влажности углей может быть использован метод импульсного ПМР; для этой цели фирмой «Bruker» (ФРГ) разработана одна из стандартных программ для приборов «Minispec ps 100».

Перспективным для исследования углеводородной структуры и свойств исходных ископаемых углей является метод ЯМР  $^{13}\text{C}$  с

кросс-поляризацией (КП) и вращением под магическим углом (ВМУ). Большинство сигналов ЯМР  $^{13}\text{C}$  КП/ВМУ природных углей (рис. 6.4) включает две спектральные области: область сигнала

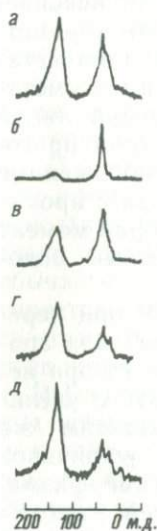


Рис. 6.4. Спектры ЯМР  $^{13}\text{C}$  КП/ВМУ.

*а* — исходный уголь; *б* — альгинит; *в* — споринит; *г* — витринит; *д* — инертинит.

лов алифатических атомов углерода (в единицах ХС от 90 до  $-5$  м. д.) и область сигналов ароматических и олефиновых атомов углерода (от 170 до 95 м. д.). Сигналы неоднородно уширенные и обычно бесструктурные, но иногда на огибающих сигналов проявляются воспроизводимые «пички», особенно для углей низкой степени метаморфизма [Sullivan M. J. e. a., 1982] и некоторых микрокомпонентов углей [Pugmire R. J. e. a., 1982].

Наблюдавшиеся в спектрах ЯМР  $^{13}\text{C}$  КП/ВМУ витринита, инертинита, лейптинита (кроме альгинита) широкие «пички» [Pugmire R. J. e. a., 1982] отнесены в алифатической области к алкильным ответвлениям (40—50 м. д.), алифатическим эфирам (50—60 м. д.), спиртовым или ацетатным структурам (60—100 м. д.); в ароматической области — к бензофурановым и (или) этиленовым структурам (105—115 м. д.), полициклическим кольцам (115—130 м. д.), кольцевым замещениям (135—140 м. д.) и фенольным эфирам (150—160 м. д.). Несмотря на обнаруженную схожесть спектров ЯМР  $^{13}\text{C}$  КП/ВМУ для одной и той же группы микрокомпонентов углей одинаковой степени метаморфизма, но различного происхождения, имеются незначительные, но детектируемые различия, особенно в относительной интенсивности широких «пичков» в алифатической и ароматической областях. Эти эффекты обусловлены, по-видимому, различиями в исходном седиментном материале и (или) разными структурными и химическими преобразованиями в процессе созревания или метаморфизма углей.

## **Глава 7. МАГНИТНЫЙ РЕЗОНАНС В ПРИРОДНЫХ ВОДАХ, ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ РАСТВОРАХ И ПУЛЬПАХ**

Контроль состава вещества служит одной из важнейших операций многих производств и технологий. Привлечение метода ЭПР для такого контроля является задачей в высшей степени привлекательной, так как по чувствительности этот метод находится в одном ряду с лучшими методами анализа. Однако прямые измерения ЭПР приносят успех при определении лишь немногих элементов, ионов, соединений. В большинстве практически важных случаев анализу с помощью ЭПР должна предшествовать обработка исследуемого вещества, цель которой — перевод искомой частицы в состояние, детектируемое методом ЭПР. Ниже описаны именно такие применения ЭПР, причем предпочтение отдано тем случаям, когда речь идет об анализе природных соединений.

### **7.1. ЭПР парамагнитных ионов в воде**

Природные воды — это грандиозное единение вод Мирового океана, атмосферы, рек, озер, болот, ледников и подземных вод. Несмотря на многообразие методов исследования природных вод и важность получаемых результатов, применение метода ЭПР при этом распространено еще недостаточно. Причина заключается в том, что для большинства парамагнитных ионов линии ЭПР поглощения настолько широки, что сигналы при обычных условиях наблюдать не удается.

Существует ряд методов (их число непрерывно увеличивается), с помощью которых можно сильно повысить чувствительность определения как диамагнитных, так и парамагнитных частиц в воде. Эти методы основаны, как правило, на превращении (обычно химическом) диамагнитной частицы в другую, легко фиксируемую по спектру ЭПР. Некоторые из этих методов будут рассмотрены ниже, здесь же ограничимся обсуждением применений ЭПР для измерения содержания в водах тех парамагнитных ионов, которые обнаруживают ЭПР-поглощение без каких-либо специфических воздействий на образец.

Сравнительно высокая избирательность при определении переходных металлов, быстрота определения, небольшой объем пробы,

высокая чувствительность обусловили методу ЭПР успех в определении некоторых ионов. Систематические исследования в этой области начались с 1968 г. (см. обзор [101]). На примере иона  $Mn^{2+}$ , который в водных растворах имеет спектр ЭПР из шести линий, Гилболт и Лайбрен в 1968 г. показали применимость и конкурентоспособность ЭПР как метода определения переходных металлов. Интервал определяемых концентраций  $10^{-6}$ — $10^{-1}$  моль/л. На интенсивность сигнала оказывает влияние присутствие веществ, склонных к связыванию  $Mn^{2+}$  в комплексы, — цианида, цитрата, тартрата, этилендиамина.

В дальнейших работах Гилболта и др. было показано, что сигналом, пригодным для количественных определений, обладают водные растворы солей  $Cu^{2+}$  при концентрациях  $10^{-5}$ — $10^{-1}$  моль/л. Ион  $Cr^{3+}$  отмечается в водном растворе широким бесструктурным сигналом, позволяющим тем не менее проводить количественные определения до концентрации  $\sim 10^{-5}$  моль/л [Guilbault G. G., Mouy E. S., 1970]. На интенсивность сигнала оказывает влияние присутствие как некоторых органических, так и многих неорганических веществ. Ион  $Gd^{3+}$  является единственным ионом редкоземельных элементов, дающим в воде регистрируемый сигнал ЭПР.

Было предпринято довольно много попыток разработать метод определения  $Fe^{3+}$  в водных растворах без помощи других веществ. В этих условиях аквакомплекс железа  $Fe(H_2O)_6^{3+}$  дает бесструктурный сигнал шириной около 0,1 Тл, поэтому интенсивность его весьма мала. После тщательных исследований удалось подобрать оптимальные условия детектирования этого спектра и разработать метод прямого определения  $Fe^{3+}$  в водных растворах при концентрациях  $5 \cdot 10^{-4}$ — $5 \cdot 10^{-1}$  моль/л [Bryson W. G. e. a., 1975].

Отличия в  $g$ -факторе и форме линий различных ионов дают принципиальную возможность анализа многокомпонентных систем. Гилболт и Мейзд в 1969 г. показали, что  $Mn^{2+}$  и  $Cu^{2+}$  могут быть определены методом ЭПР при совместном присутствии. Спектры этих ионов перекрываются лишь частично, причем в большей мере от перекрывания страдает сигнал меди. Концентрацию марганца удалось определять непосредственно, а концентрацию меди — после подавления поглощения марганца введением этилендиамина. В последующих работах Гилболт и Мейзд предложили метод полного анализа смеси ионов  $Mn^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $V^{4+}$ ,  $Cr^{3+}$ ,  $Fe^{3+}$  и  $Gd^{3+}$ . Помимо непосредственного измерения интенсивности сигналов ЭПР осуществлялось отделение некоторых компонентов экстракцией и осаждением.

Если исследуется аддитивная смесь известных парамагнитных ионов, то становится возможным определение компонентного состава смеси без экстракции, осаждения или подавления компонентов [Белоногов А. М., Косулин А. Е., Сердюк А. С., 1974]. В этом случае

является необходимой запись спектра стандартного образца  $I_{\text{ст}}(B)$  не только со спектром исследуемой смеси, но и с каждым  $i$ -компонентом смеси в отдельности, представленным эталоном, содержащим известное число парамагнитных частиц  $N_{zi}$ . Назовем отношение

$$I_{zi}(B)/I_{\text{ст}(zi)} = I_{zi}^0(B) \quad (7.1)$$

приведенным спектром  $i$ -эталона; здесь  $I_{\text{ст}(zi)}$  обозначено максимальное значение производной сигнала поглощения стандартного образца, записанного совместно с  $i$ -эталонам. При отсутствии насыщения, эффектов прохождения и концентрационного уширения отношение (7.1) не зависит от режима работы аппаратуры и концентрации частиц. Подобно (7.1), назовем отношение

$$I_i(B)/I_{\text{ст}i} = I_i^0(B)$$

приведенным спектром  $i$ -компонента, записанного в «чистом» виде, и

$$I(B)/I_{\text{ст}} = I^0(B)$$

приведенным спектром смеси парамагнитных частиц.

Если в смеси содержится  $n$  компонентов, причем концентрация  $i$ -компонента в  $x_i$  раз больше, чем в эталоне, то  $i$ -компонент даст приведенный спектр

$$I_i^0(B) = x_i I_{zi}^0(B),$$

а спектр смеси будет аддитивной суммой  $n$  спектров компонентов:

$$I^0(B) = \sum_{i=1}^n I_i^0(B) = \sum_{i=1}^n x_i I_{zi}^0(B), \quad (7.2)$$

где

$$x_i = \frac{I_i^0(B)}{I_{zi}^0(B)} = \frac{I_i(B)}{I_{\text{ст}i}} \cdot \frac{I_{\text{ст}(zi)}}{I_{zi}} = \frac{N_i}{N_{zi}}. \quad (7.3)$$

Из равенства (7.3) можно найти  $N_i$ , если известны  $x_i$ . Значения  $x_i$  можно найти из решения системы уравнений (7.2), для чего достаточно записать  $n$  уравнений для  $n$  фиксированных значений магнитного поля. Из-за наличия шумов экспериментально полученные спектры отличаются от истинных; в этом случае задача сводится к отысканию наиболее вероятных значений  $N_i$ .

## 7.2. Экстракционно-радиоспектроскопический метод анализа

Одной из модификаций метода ЭПР-спектроскопии является метод спин-меток. Метод состоит в мечении соединений (обычно диамагнитных) стабильными свободными радикалами (чаще всего нитроксильными) и в последующем наблюдении ЭПР такого мечено-

го соединения. Результаты, полученные с применением спин-меток в медико-биологических исследованиях, в решении ряда физико-химических и технических задач, в аналитической химии, являются следствием способности метода ЭПР детектировать ничтожные количества спин-меченых соединений, а также следствием свойств спиновой метки реагировать на физические условия ее молекулярно-го окружения.

Большие возможности в аналитической химии для определения металлов, в том числе диамагнитных, предоставляет использование реагентов, молекулы которых содержат не только спиновую метку, но и комплексообразующую, особенно хелатообразующую, группировку [101]. В практически важных случаях в комплексообразовании такого спин-меченого реагента с ионами определяемых металлов участвует лишь хелатообразующая группа, а не нитроксил, и спектры ЭПР комплексов часто не отличаются от спектров соответствующих реагентов.

Если образовавшийся комплекс удается отделить от избытка реагента, то по интенсивности ЭПР-поглощения этого комплекса можно судить о концентрации металла. Такой метод анализа получил название экстракционно-радиоспектроскопического [Соложенкин П. М. и др., 1974; Золотов Ю. А., 1978], так как удобным (хотя и не всегда возможным) способом отделения комплекса с искомым металлом от избытка спин-меченого реагента является экстракция. Метод резко расширяет возможности ЭПР для целей анализа — появляется возможность определять практически любые металлы. Привлекательной особенностью метода является высокая, по сравнению со многими другими методами, чувствительность определения спин-меченых комплексов. Для получивших распространение реагентов (все они принадлежат к группе нитроксильных радикалов) чувствительность достигает  $\sim 10^{-12}$  моль.

Используются три варианта определения металлов с помощью спин-меченых реагентов [101]. Первый включает экстракционное разделение комплекса и избытка реагента. Такой вариант возможен для реагентов, дающих прочные комплексы с определяемыми металлами, например, при использовании кислых хелатообразующих реагентов. Второй, наиболее универсальный, вариант включает хроматографирование экстракта на колонке. Вариант допускает концентрирование и принципиальную возможность определения нескольких металлов из одного экстракта. Третий вариант — определение интенсивности сигнала ЭПР комплекса на фоне сигнала избытка реагента. В этом варианте требуется, чтобы спектры ЭПР комплекса и реагента существенно различались.

Примером определений со спин-мечеными реагентами может служить определение  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Hg}^{2+}$  и  $\text{Pd}^{2+}$ , которые, как установили П. М. Соложенкин и др. [1977], образуют с ксантогенатом калия (РК) соединения, обладающие парамагнитными свойствами. При использовании хлороформа в качестве органического растворите-

ля максимальная экстракция Pd наблюдается при  $pH=6$  (ацетатный буферный раствор), Ag и Hg — при  $pH=10$  (аммиачный буферный раствор). Извлекаемые комплексы отвечают составу Ag:RK = 1:1; Hg:RK=1:2; Pd:RK=1:2.

Ю. А. Золотов и др. [1978] исследовали экстракцию цинка 2, 2, 6, 6-тетраметилпиперидин-1-оксил-4-ксантогенатом (ТОК). Реагент позволяет экстрагировать комплексы металлов так, чтобы избыток реагента оставался в водной фазе. Комплексы ТОК с Co, Cu, Fe, Ni, Zn экстрагируются хлороформом. При  $pH=7$  и отношении реагента к металлу 1:10 цинк извлекается на 36 % (вероятно, в виде  $ZnA_2$ , где A — анион ТОК), причем избыток реагента в этих условиях остается в водной фазе и не мешает измерению. Предел обнаружения цинка равен 0,01 мг/л.

Методом экстракционной хроматографии на бумаге исследованы экстракционные свойства устойчивого радикалсодержащего хелатообразующего реагента 4-ацетоацетил-2, 2, 5, 5-тетраметил- $\Delta^3$ -имидазолин-1-оксида по отношению к ионам 26 металлов [Надь В. Ю., и др., 1978]. Максимальное извлечение наблюдалось для металлов Ag, Cd, Cu, Hg, Pb.

Разработан метод определения ртути со спин-меченым  $\beta$ -дикетоном [Золотов Ю. А. и др., 1979]. Метод основан на экстракционном разделении нитроксилсодержащего соединения металла и избыточного реагента. Ртуть экстрагируется в хлороформ из нитратной среды при  $pH=3$  и 500-кратном избытке  $\beta$ -дикетона. Органическую фазу дважды промывают раствором щелочи с  $pH=11$  для удаления избыточного реагента и записывают ее спектр ЭПР. Интенсивность линий спектра пропорциональна содержанию ртути в исходной водной фазе. Предел обнаружения ртути  $\sim 10^{-7}$  моль.

Случай определения комплекса на фоне сигнала ЭПР реагента описан С. В. Ларионовым и др. [1975]. Определялся диамагнитный палладий с помощью монооксима. Палладий полно экстрагируется в хлороформ в виде хелата  $PdA_2$  при  $pH=1,6$  и 10-кратном избытке реагента. Хелат имеет спектр в виде квинтета, отдельные линии которого можно измерять на фоне сигнала ЭПР реагента. Предел обнаружения палладия  $5 \cdot 10^{-6}$  моль.

### 7.3. Контроль элементного состава в рудных пульпах, растворах и концентратах

Элементный анализ состава осадочных пород и руд, продуктов их переработки, а также сопутствующих технологических растворов характеризуется большим разнообразием приемов, многие из которых впервые описаны в работе [78]. Преимущество простоты и экспрессности имеет метод прямого определения парамагнитных ионов по их спектрам ЭПР, например, в водных растворах. Пороговая чувствительность такого метода, однако, часто бывает недостаточной (см. раздел 7.1).

Чувствительность к меди удалось улучшить до 0,01 мг/л применением концентрирования на ионообменной смоле. Метод проверен на технических образцах с содержанием 0,17 % меди, а также на шахтных водах Урала [78]. Таким же способом удалось достичь чувствительности 0,01 мг/л для ванадила, 5 мг/л для гадолиния и 0,1 мг/л для европия. Метод определения гадолиния опробован на рудном концентрате (биотитовых роговиках), а европия — на его хлористоводородных растворах [78].

Для контроля состава пульпы и флотационных реагентов применяется экстракционно-радиоспектроскопический метод анализа (см. раздел 7.2). Удобным комплексообразователем для меди оказался диэтилдитиокарбамат натрия, образующий с медью соединения, которые экстрагируются органическими растворителями и дают характерный спектр ЭПР [Соложенкин П. М. и др., 1971; Yamamoto D. e. a., 1971]. Интенсивность ЭПР-поглощения линейно связана с концентрацией меди в интервале 0,01 . . . 1 мг/л. Такому определению меди не мешают висмут, никель и марганец, присутствие которых делает невозможным анализ меди широко распространенным спектрофотометрическим методом.

Дитиокарбаматы серебра и никеля, в отличие от комплексов меди, являясь диамагнитными, и их определение методом ЭПР возможно лишь после перевода в парамагнитные состояния  $\text{Ag}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{3+}$ , например, путем окисления соответствующими дисульфидами.

Определение меди возможно также при использовании дисульфидов сульфгидрильных собирателей, реакция которых с катионом меди протекает в широком диапазоне значений pH. Метод характеризуется чувствительностью 4 мг/л. Разработана автоматическая установка для определения меди в потоке раствора, включающая дозаторы исходных анализируемых растворов, емкости с комплексообразователем (диэтилдитиокарбамат натрия) и органическим растворителем ( $\text{CCl}_4$ ), шестикамерный экстрактор непрерывного действия и радиоспектрометр ЭПР [Соложенкин П. М. и др., 1972].

С помощью ЭПР возможно определение малых количеств ртути, серебра и других благородных металлов методом, основанным на способности этих элементов вытеснять медь из ее соединений с диэтилдитиокарбаматом. Интенсивность спектра ЭПР дитиокарбамата меди уменьшается пропорционально содержанию ртути (серебра) в водной среде [78].

Диамагнитные в обычном состоянии окисления ионы  $\text{Pt}^{2+}$ ,  $\text{Pt}^{4+}$ ,  $\text{Pd}^{2+}$ ,  $\text{Ag}^+$  П. М. Соложенкин и др. [1973] предложили определять методом ЭПР после перевода их в парамагнитные состояния  $\text{Pt}^{3+}$ ,  $\text{Pd}^{3+}$ ,  $\text{Ag}^{2+}$ . Для этого диамагнитные бисдитио- $\alpha$ -дикетонаты платины (II) и палладия (II) после экстракции смесью четыреххлористого углерода с дихлорэтаном (1:1) окисляли до парамагнитного состояния, добавляя раствор *n*-фенилендиамина в пиридине.

Наблюдаемый спектр ЭПР бисдитио- $\alpha$ -дикетоната платины (III) в пиридине при комнатной температуре — одиночная линия с  $\Delta V =$

$= 7,59 \pm 0,06$  мТл;  $g = 2,043$ ; спектр ЭПР комплекса палладия (III) — линия с  $\Delta B = 0,65 \pm 0,05$  мТл;  $g = 2,031$ . Метод позволяет определять до 20 мг/л Pt и 2 мг/л Pd при использовании 0,25 мл экстракта. Ион  $Ag^+$ , содержащийся в бензольном или хлороформном экстракте в виде диэтилдитиокарбамата, окисляли до  $Ag^{2+}$  с помощью тетраэтилтиурамдисульфида. Предел обнаружения Ag составляет 4 мг/л.

В работах Н. М. Карпинской и С. Н. Андреева [1968] и И. Н. Марова и др. [1975] показано, что  $Ti^{3+}$  в растворе HCl (6 моль/л) образует пентааквахлорокомплекс  $[Ti(H_2O)_5Cl]^{2+}$ , спектр ЭПР которого при 77 К представляет собой линию с двухосной анизотропией  $g$ -фактора; интенсивность спектра находится в линейной зависимости от концентрации  $Ti^{3+}$ . ЭПР указанного комплекса удалось применить для аналитических целей — определения титана в продуктах хлорирования титансодержащих минералов [Соложенкин П. М. и др., 1979]. Метод включает восстановление  $Ti^{4+}$ , образующегося при переработке титановых минералов методом хлорирования, до  $Ti^{3+}$ . Восстановление проводится амальгамированным цинком в среде HCl. Количество образующегося  $[Ti(H_2O)_5Cl]^{2+}$  определяется по спектру ЭПР.

Оказалось, что при указанной процедуре  $Nb^{5+}$  также восстанавливается до  $Nb^{4+}$ , спектр ЭПР которого перекрывается со спектром  $Ti^{3+}$ , мешая определению содержания последнего. Мешающее влияние  $Nb^{5+}$  удается устранить выдерживанием анализируемого раствора перед восстановлением в течение 3 ч для образования гидролизированных форм  $Nb^{5+}$ . Нижняя граница определяемых содержаний титана 0,1 мг/л. Методика проверена на продуктах хлорирования ряда минералов (лопарита, рутила, перовскита, ильменита).

Экстракционно-радиоспектроскопический метод анализа с помощью иминоксилксантогената калия удалось применить для определения серебра в цинковом концентрате, ртути в ступпе и палладия в некоторых катализаторах [Соложенкин П. М. и др., 1977].

#### 7.4. Изучение и контроль физико-химических процессов при флотации руд

Теория и практика флотационного обогащения полиметаллических руд, несмотря на известные успехи, требуют дальнейшего развития, так как главный показатель совершенства флотационного процесса — степень извлечения ценного компонента в концентрат — все еще остается во многих случаях недостаточно высоким. Известно, что одним из основных агентов, ответственных за результаты флотационного обогащения, является реагент-собиратель, который, взаимодействуя с поверхностью минерала, создает или усиливает ее гидрофобность, обеспечивая тем самым способность зе-

рен минерала прилипать к воздушному пузырьку. Исследованию механизма взаимодействия реагентов-собирателей с поверхностью минералов посвящено много работ, среди которых особое место занимают работы с применением метода ЭПР.

Основоположник этих работ П. М. Соложенкин внес существенный вклад в изучение вопросов флотации — механизма взаимодействия на молекулярном уровне реагента-собирателя с минералом. Примером таких исследований является изучение влияния органических примесей и свободных радикалов на флотацию целестина. Наличие свободных радикалов на поверхности целестина связано с тем, что природный целестин содержит включения нефтяного органического вещества. Эти соединения могут концентрироваться в значительных (до 110 г/т) количествах на поверхности зерен измельченного целестина и участвовать в процессе флотации. Наличие парамагнитных центров (ПЦ) в битуминозном веществе подтверждено ЭПР-измерениями.

При обжиге целестина при температуре 725 К полностью удаляются все ПЦ, а при 525 К наблюдается некоторое увеличение интенсивности сигналов ЭПР, соответствующих электронным центрам. Наблюдение над процессом флотации показало обратную картину: минимуму количества электронных центров и свободных радикалов соответствует максимум флотации, и наоборот, когда увеличивается интенсивность ЭПР-поглощения, тогда уменьшается извлечение при флотации. Аналогичным образом изменяется сорбция собирателя — олеата натрия (установлено методом радиоактивных изотопов). Указанные исследования позволили сделать вывод о том, что ПЦ битумоидов, так же как и электронные центры целестина, оказывают влияние на адсорбцию флотационных реагентов минеральной поверхностью, и, следовательно, на флотационные свойства минералов. Существенная роль электронно-дырочных центров при флотации минералов показана также на примере сульфатов бария и кальция, алюмосиликатов и других минералов.

Установлено, что в зависимости от типа образуемого центра флотация может улучшаться или ухудшаться. Так, при наличии высокой концентрации электронных центров передача электрона аниона собирателя к минералу затруднена, и поэтому улучшение флотации может наступить лишь при снижении концентрации указанных центров или при повышении расхода собирателя. Дырочные центры, наоборот, способствуют увеличению общего количества закрепившегося собирателя, а также собирателя, сорбированного в ионной форме. Объясняется это тем, что дырочные центры типа  $SO_4^-$ ,  $CO_3^-$  имеют реакционный центр на атоме кислорода и особенно активны в реакции отрыва H-атома собирателя — олеиновой кислоты.

Практика флотации показывает, что совместное применение двух или более собирателей позволяет увеличить скорость флотации, повысить извлечение минералов в пенный продукт и снизить рас-

ход реагентов. Для исследования взаимодействия сочетания флотационных реагентов в процессе флотации сульфидных минералов П. М. Соложенкин с сотрудниками изучали спектры ЭПР продуктов десорбции с поверхности пирита, халькопирита и борнита, обработанных иминоксилксантогенатом (2, 2, 6, 6-тетраметилниперидил-1-иминоксил-4-ксантогенат калия) или смесью иминоксилксантогената с сульфгидрильным реагентом (бутиловый ксантогенат калия).

Установлено, что в случае эквимольярной смеси иминоксилксантогената с сульфгидрильным реагентом спектр ЭПР состоит из пяти линий, характерных для иминоксилксантогената (бирадикал). Если же в смеси собирателей концентрация сульфгидрильного реагента превышает концентрацию иминоксилксантогената более чем в 2 раза, СТС спектров ЭПР состоит из трех линий, причем интенсивность триплета увеличивается с увеличением концентрации сульфгидрильных реагентов. Установлено, что это обусловлено образованием на поверхности сульфидных минералов смешанных дисульфидов, в состав которых входят один иминоксилксантогенатный радикал и один радикал сульфгидрильного реагента. Смешанные дисульфиды имеют несимметричное строение; это приводит к перераспределению электронной плотности на радикалах, входящих в их состав, и к повышению их химической активности. Последнее и обуславливает повышение флотируемости минералов смесью двух сульфгидрильных реагентов.

Для изучения механизма взаимодействия широко применяемых в практике флотации тионокарбаматов с поверхностью сульфидных минералов был синтезирован и испытан спин-меченый тионокарбамат (СТК) [Соложенкин П. М. и др., 1981]. Изучались спектры ЭПР СТК, сорбированного на поверхности пирита, халькопирита и халькозина. В спектрах ЭПР реагента, сорбированного пиритом, наблюдается хорошо разрешенная структура независимо от концентрации реагента; на поверхности халькопирита при высоких концентрациях реагента ( $> 10$  мг/л) разрешение ухудшается, а на поверхности халькозина спектры ЭПР имеют неразрешенную структуру при всех исследуемых концентрациях реагента (от 5 до 25 мг/л). Такое различие в спектрах ЭПР свидетельствует о том, что плотность сорбционного покрытия на исследованных минералах увеличивается в следующем ряду: пирит, халькопирит, халькозин.

После удаления с поверхности минерала физически закрепившегося СТК было определено количество хемосорбированного реагента и расстояние между радикалами СТК. Оказалось, что плотность хемосорбированного реагента увеличивается в ряду: пирит, молибденит, халькопирит. В этом же ряду увеличивается и флотируемость минералов. Полученные данные свидетельствуют о том, что для успешной флотации сульфидных минералов тионокарбаматами необходимо создавать условия, при которых реагент образует с поверхностью минералов прочные химические соединения.

## 7.5. ЭПР парамагнитных ионов в низкотемпературных воднокислотных матрицах

Охлаждение растворов до низких температур часто применяется в спектроскопических исследованиях; оно обуславливает увеличение чувствительности измерений как за счет повышения фактора чувствительности (особенно для полярных растворителей), так и за счет увеличения электронной поляризации. В зависимости от соотношения между скоростью охлаждения раствора и скоростью кристаллизации его различных компонентов при замораживании могут образовываться кристаллы, аморфная фаза (стекло) или же их смесь.

Если замораживать водный раствор парамагнитной соли, то вследствие выкристаллизации воды в оставшейся части может повышаться концентрация парамагнитных ионов [Лебедев Я. С., Муромцев В. И., 1972], что может привести к дипольному уширению линии ЭПР и, следовательно, к ухудшению чувствительности измерений. В водных растворах кристаллизации чистого льда способствует водородная связь, препятствующая включению посторонних ионов. Растворенное вещество будет концентрироваться при этом в межкристаллитных областях растворителя.

Изучая структуру замороженных растворов с помощью парамагнитного иона  $VO^{2+}$ , Р. Ф. Хайрутдинов и К. И. Замараев [1970] установили, что в замороженных до 77 К водных растворах  $H_2SO_4$  распределение парамагнитных ионов  $VO^{2+}$  является равномерным, если концентрация  $H_2SO_4$  более 3,5 моль/л. Исследование ЭПР 3d-ионов  $Mn^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Cr^{3+}$  показало, что применение низкотемпературной воднокислотной матрицы позволяет существенно улучшить чувствительность ЭПР-измерений этих ионов по сравнению с измерением их в «чисто» водных жидких или замороженных растворах [62].

Спектр ЭПР  $Mn^{2+}$  в низкотемпературной воднокислотной матрице [73] состоит из центральной линии тонкой структуры с шестью линиями хорошо разрешенной СТС, между которыми расположены пары запрещенных переходов (всего пять пар). Ширина линий запрещенных переходов уменьшается с уменьшением концентрации Mn, одновременно улучшается разрешение запрещенных линий. Ширина сверхтонких разрешенных линий, измеренная между экстремальными точками производной, близка к 1 мТл и мало зависит от концентрации Mn. Каждая из линий СТС не является симметричной: со стороны высоких полей линии более размытые, «размытие» увеличивается с повышением поля и приводит к уменьшению интенсивности линий. Самая высокополевая линия примерно в 3 раза менее интенсивна, чем самая низкополевая (измерено по отношению амплитуд производной спектра при малой амплитуде модуляции).

Характер спектра (положение центра и расстояние между компонентами СТС) почти не зависит от концентрации  $Mn^{2+}$  в пре-

делах от  $10^{16}$  до  $10^{19}$  см $^{-3}$  и от концентрации кислоты в пределах от 2 моль/л и более. Параметры спин-гамильтониана следующие:  $g=2,003\pm 0,002$ ;  $A=9,1\pm 0,2$  мТл;  $D=13$  мТл.

В случае одинакового значения  $D$  для каждого иона линия сверхтонкого перехода ( $\Delta m=0$ ) должна претерпевать расщепление, увеличивающееся от стороны спектра с низкой индукцией поля к стороне с высокой индукцией. Расщепление приблизительно пропорционально  $D^2$ , хотя вклад в расщепление вносит также член третьего порядка  $AD^2$ , который изменяется линейно с  $m$ , следовательно, изменяет свой знак при переходе от одного края спектра к другому по мере увеличения индукции поля. Так как слагаемое, пропорциональное  $D^2$ , не зависит от  $m$ , то его действие совместно с кубическим членом приводит к увеличению расщепления в высокополевых сверхтонких линиях.

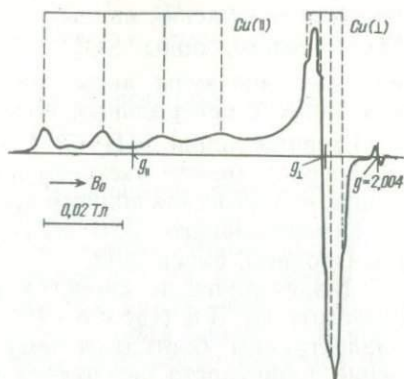
В спектре  $Mn^{2+}$  в воднокислотной матрице такие расщепления не наблюдаются. Это объясняется тем, что вокруг ионов  $Mn^{2+}$  наиболее вероятно октаэдрическая симметрия окружения, но имеются отклонения от октаэдрической симметрии. Эти отклонения различны для разных ионов, т. е. каждый ион находится в поле, характеризуемом своей постоянной тонкой структуры  $D$ . Суммирование всех этих вкладов приводит к уширению линии сверхтонкой структуры вместо ее расщепления.

Известно, что постоянная СТС определяется плотностью вероятности нахождения  $s$ -электрона в месте расположения ядра и может служить мерой делокализации электрона в пределах комплекса или, другими словами, мерой ионности связи: чем больше постоянная СТС, тем более ионный характер имеет связь. Сравнение константы СТС, указанной выше, с константами для типично ионных соединений марганца позволяет сделать вывод о том, что связь марганца с лигандами в низкотемпературных воднокислотных матрицах является в высшей степени ионной.

Из анализа спектра ЭПР следует, таким образом, что для ионов  $Mn^{2+}$  в низкотемпературных воднокислотных матрицах характерна резко выраженная ионная связь с лигандами, поле которых обладает кубической симметрией с малыми аксиальными искажениями. Величина этих искажений меняется от иона к иону. Высокая ионность связи способствует формированию спектра ЭПР со значениями констант  $g$  и  $A$ , мало зависящими от присутствия в матрице посторонних ионов, так как жесткая локализация  $s$ -электрона на ионе марганца исключает влияние на него сравнительно далеко расположенных посторонних ионов.

Спектр ЭПР ионов  $Cu^{2+}$  в растворителе, состоящем из  $H_2O$  и  $H_2SO_4$ , при 77 К имеет вид (рис. 7.1), характерный для образцов в стеклообразном состоянии с осевой симметрией ближайшего окружения иона. Четыре компоненты в спектре, расположенные со

Рис. 7.1. Спектр ЭПР ионов  $\text{Cu}^{2+}$  в матрице из  $\text{H}_2\text{O}$  и 8 М  $\text{H}_2\text{SO}_4$  при 77 К. Сигнал с  $g=2,004$  — реперный.



стороны низких магнитных полей, обусловлены сверхтонким взаимодействием электрона с ядром меди, имеющим спин  $3/2$ .

Наблюдаемый спектр описывается спин-гамильтонианом, типичным для случая аксиальной симметрии внутреннего электрического поля,

$$\hat{H} = g_{\parallel} \mu_B B_z S_z + g_{\perp} \mu_B (B_x S_x + B_y S_y) + A_{\parallel} I_z S_z + A_{\perp} (I_x S_x + I_y S_y)$$

со значениями параметров [73]:  $S = 1/2$ ;  $I = 3/2$ ;  $g_{\parallel} = 2,36$ ;  $g_{\perp} = 2,08$ ;  $A_{\parallel} = 14,3$  мТл;  $A_{\perp} = 2,9$  мТл. Линия, принадлежащая  $g_{\perp}$ , имеет слабо выраженную СТС, по которой вычислена константа  $A_{\perp}$  сверхтонкого взаимодействия. Уширение, связанное с неразрешенной СТС, приводит к формированию в области  $g_{\perp}$  несимметричной линии с расщеплением между экстремальными точками производной  $5,7$  мТл.

Различие  $g$ -факторов иона  $\text{Cu}^{2+}$  в водном ( $g=2,180$ ) и воднокислотном растворах ( $g=2,164$ ) указывает на изменение электрического поля лигандов при введении серной кислоты в водный раствор солей меди. Для анализа этих изменений рассмотрены искажения водного комплекса вследствие эффекта Яна—Теллера [Белоногов А. М., Сердюк А. С., 1974]. Сравнением экспериментальных значений  $g_{\perp}$  и  $g_{\parallel}$  с теоретическими установлено, что для комплекса меди  $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  в низкотемпературной воднокислотной матрице реализуется искажение, при котором удлиняется связь металл—лиганд вдоль оси  $Z$  (тетрагональное искажение). Степень ковалентности  $\alpha^2$  в плоскости  $XY$  оказалась равной  $0,81$ , т. е. близкой к значению  $\alpha^2$  для комплекса  $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ , откуда сделан вывод о неизменности ближайшего окружения меди в плоскости  $XY$  при введении серной кислоты.

Сравнение ширины отдельной компоненты СТС, обязанной чисто релаксационному уширению, с шириной линии компоненты СТС в низкотемпературной воднокислотной матрице, а также изменение  $g$ -фактора, происходящее при этом, указывают на усиление тетраго-

нальных искажений водных комплексов в присутствии ионов  $\text{SO}_4^{2-}$ . По-видимому, ионы  $\text{SO}_4^{2-}$  замещают в каждом комплексе одну или две молекулы воды, расположенные вдоль оси  $Z$  и слабо связанные с центральным ионом меди.

Ширина линий ЭПР  $\text{Cr}^{3+}$  в воднокислотной матрице при 77 К, измеренная между экстремумами производной линии поглощения, равна  $\sim 5$  мТл (для водного жидкого раствора  $\sim 15$  мТл, для водного замороженного  $\sim 30$  мТл);  $g$ -фактор, соответствующий нулю производной, равен 2,02.

Диэлектрические свойства воднокислотной матрицы при 77 К и частоте 10 ГГц ( $\text{tg}\delta \leq 8 \cdot 10^{-3}$ ) позволяют отнести ее к реальным диэлектрикам, благодаря чему фактор чувствительности (произведение добротности резонатора на коэффициент заполнения) может быть достаточно высоким. Для резонатора  $H_{011}$  оптимальный фактор чувствительности, когда образец уменьшает добротность резонатора в 2 раза, оказался равным  $\sim 350$ . На спектрометре с чувствительностью  $5 \cdot 10^{14}$  спин/Тл для образца, соответствующего указанному фактору чувствительности, можно зарегистрировать с отношением  $S/N \approx 10$  следующие концентрации ионов (моль/л):  $\text{Cu}^{2+} - 7 \cdot 10^{-8}$ ;  $\text{Mn}^{2+} - 5 \cdot 10^{-7}$ ;  $\text{Cr}^{3+} - 7 \cdot 10^{-8}$  [62].

При анализе соединений, в которых непосредственное наблюдение ЭПР исключается (металлические сплавы, конкреции, горные породы, содержащие ферромагнитные включения и т. п.), иногда возможно растворять эти соединения в серной кислоте или смеси кислот с последующим замораживанием раствора и записью спектра ЭПР. В состав воднокислотной матрицы для анализа методом ЭПР, например, алюминиевых сплавов входят серная и соляная кислоты [Сердюк А. С., Овчаров В. В., Федин С. Г., 1981], причем концентрация соляной кислоты выбирается из условия полного растворения пробы, а концентрация серной кислоты составляет 5—50 М.

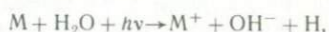
### 7.6. Обнаружение фотоокисляющихся примесей в воде с использованием реакции фотопереноса электрона

Превращение диамагнитных примесей в парамагнитные возможно путем возбуждения, захвата или передачи электрона. Так, Р. А. Житниковым и др. [1962—1967] разработан метод для захвата и стабилизации свободных атомов  $\text{Ag}^0$ ,  $\text{Au}^0$ ,  $\text{Cu}^0$ , щелочных металлов в разнообразных средах при температуре жидкого азота с последующим детектированием атомов методом ЭПР. Для аналитических целей наиболее важным представляется получение стабилизированных атомов серебра путем рентгеновского облучения при 77 К растворов солей серебра; при этом возникают свободные электроны, которые захватываются ионами серебра с образованием нейтральных атомов.

Свободные электроны могут возникать также при фотоокислении ионов металлов переменной валентности ( $\text{V}^{2+}$ ,  $\text{Cr}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,

$\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{U}^{2+}$ ,  $\text{Ti}^{2+}$ ,  $\text{Eu}^{2+}$  и т. д.), анионов ( $\text{I}^-$ ,  $\text{SH}^-$ ,  $\text{SO}_3^{2-}$ ,  $\text{Br}^-$  и т. д.) и ароматических образований (бензол, гидрохинон, нефтепродукты).

Осуществимость реакции фотопереноса электрона по схеме



где  $\text{M}$  — донор электрона (например, ион переменной валентности), была доказана методом ЭПР Б. Н. Шелимовым и др. [1960]. В качестве иона  $\text{M}$  с переменной валентностью применялся  $\text{Fe}^{2+}$ . Реакция проводится в низкотемпературной (77 К) воднокислотной матрице, как описано в разделе 3.11. Указанная реакция может быть применена для аналитических целей — обнаружения и измерения концентрации ионов  $\text{M}$  по сигналам ЭПР образующегося атомарного водорода  $\text{H}$  [62].

Как показали эксперименты [Белевский В. Н., Бугаенко Л. Т., 1965, 1966; 11, 12, 38], атомарный водород в концентрациях, достаточных для ЭПР-измерений, стабилизируется при температуре 77 К во льдах серной, ортофосфорной, хлорной, хлористой и плавиковой кислот. Максимальный фотовыход наблюдался для серной и ортофосфорной кислот. Во льдах со слабыми кислотами  $\text{H}_3\text{BO}_4$  и  $\text{H}_3\text{AsO}_3$  атомы  $\text{H}$  не образуются, по-видимому, вследствие малой концентрации ионов гидроксония  $\text{H}_3\text{O}^+$  — источников атомов стабилизированного водорода. В концентрированных растворах кислот  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{CrO}_4$ ,  $\text{HIO}_4$ ,  $\text{H}_2\text{SeO}_4$  стабилизация атомарного водорода не происходила, вероятно, вследствие восстановления водородом анионов этих кислот. При замене  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{HClO}_4$  на соли этих кислот фотовыход уменьшался.

В табл. 7.1 приведены параметры спектров ЭПР и максимальный выход атомарного водорода в УФ-облученных льдах различных кислот при 77 К. Выход водорода при УФ- и гамма-облучении значительно различается (для ортохлорной кислоты в  $\sim 10^3$  раз). При УФ-облучении концентрация атомов  $\text{H}$  сначала увеличивается с увеличением дозы линейно, а затем достигает насыщения и при дальнейшем облучении не меняется (рис. 7.2). Максимальный выход

Таблица 7.1

Параметры спектров ЭПР и максимальный выход атомарного водорода в различных льдах (донор электронов — гидрохинон, лампа ДКСШ-1000)

Кислота	Предельная концентрация атомов водорода $[\text{H}_{\text{ат}}]$ , $\text{см}^{-3}$	Оптимальная концентрация кислоты, $\text{M}$	Ширина линий спектра ЭПР, мТл	Постоянная СТВ $A$ , мТл
$\text{H}_2\text{SO}_4$	$2 \cdot 10^{18}$	8	0,35	50,5
$\text{H}_3\text{PO}_4$	$10^{18}$	11	0,42	50,8
$\text{HClO}_4$	$5 \cdot 10^{16}$	10	0,36	50,3
$\text{HCl}$	$10^{16}$	10—13	0,38	50,6
$\text{HF}$	$5 \cdot 10^{16}$	11—12	0,38	50,6

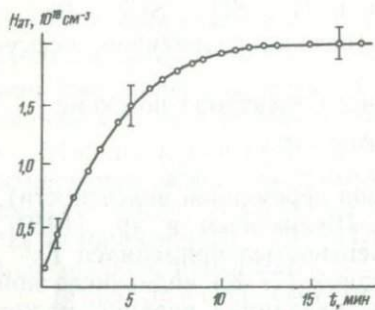


Рис. 7.2. Зависимость концентрации атомарного водорода от времени УФ-облучения (лампа ДКСШ-1000; лед с 8 М  $H_2SO_4$ ; донор электронов — гидрохинон)

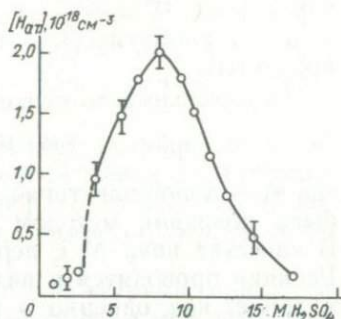


Рис. 7.3. Зависимость максимальной концентрации атомарного водорода от кислотности льда при его УФ-облучении.

водорода зависит как от рода, так и от концентрации кислоты (рис. 7.3). Оптимальные концентрации кислот лежат в пределах 8—13 М (см. табл. 7.1).

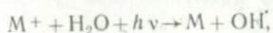
С увеличением концентрации кислот уменьшается степень их диссоциации, следовательно, содержание ионов гидроксония. Слабокислотные льды представляют собой обычно смесь поликристаллической и аморфной фаз, что сильно уменьшает выход атомарного водорода. Концентрационная зависимость выхода атомарного водорода во льду ортофосфорной кислоты имеет более размытый (по сравнению с рис. 7.3) максимум, поскольку при замораживании растворов этой кислоты всегда образуется смесь двух фаз. Во льдах HF фотовыход несколько больше, чем в HCl. Возможно, это обусловлено тем, что анионы соляной кислоты, имеющие сферическую форму, не обеспечивают вакансий для улавливания радикалов.

При УФ-облучении льдов с примесью ионов  $Vg^-$ ,  $Cl^-$  и некоторых металлов переменной валентности ( $Co^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ) атомарный водород не образовывался. Это связано с большой энергией фотоионизации ионов. Длинноволновая граница реакции фотопереноса зависит от потенциала ионизации фотоокисляющегося агента М. Заметим, что спектры поглощения ионов в твердом теле и растворах существенно отличаются от спектров поглощения в газовой фазе. По длинноволновой границе реакции фотопереноса возможна дифференциация источников фотоэлектронов в тех случаях, когда в анализируемом растворе присутствуют несколько фотоокисляющихся примесей в сравнимых количествах\*.

\* Спектр ЭПР атомарного водорода не несет в себе информации о доноре электрона. С этой точки зрения описываемый метод не является специфичным на данное вещество.

При увеличении концентрации примеси  $M$  от  $10^{16}$  до  $10^{20}$  см $^{-3}$  выход атомов водорода увеличивается линейно, но оказывается меньше той величины, которая ожидается по реакции с выходом металла  $M$  в атомарный водород  $H_{ат}$ , равным единице. Выход атомарного водорода меняется в пределах от 0,5 (1,0) для бензола до 0,06 (0,08) для металлического хрома во льдах ортофосфорной (серной) кислоты.

Для аналитических применений реакции фотопереноса электрона важным является вопрос о причинах, препятствующих получению выхода атомарного водорода, равного единице. Возможно, определенную роль играет растворенный в матрице кислород воздуха, который под действием света может окислять продукт реакций (например,  $Fe^{3+}$  в  $Fe^{2+}$ ). Другой возможной причиной малого выхода водорода является фотореакция



которая, однако, надежно не подтверждается, так как во льдах не обнаруживается характерного для  $OH\cdot$  сигнала ЭПР [Сердюк А. С., 1972].

Применяя реакцию фотопереноса электрона, можно на спектрометре с чувствительностью  $5 \cdot 10^{14}$  спин/Тл зарегистрировать, например,  $\sim 4 \cdot 10^{13}$  ионов  $Fe^{2+}$  с соотношением  $S/N \approx 10$ . Так как объем образца  $\sim 1$  см $^3$ , то минимальная уверенно обнаруживаемая концентрация  $Fe^{2+}$  составляет около  $10^{-7}$  моль/л.

При детектировании органических примесей измерения затруднены сильным насыщением линий ЭПР, что является следствием большого времени спин-решеточной релаксации атомов водорода. В матрицах с ионами переходных металлов это время уменьшается. Для повышения чувствительности детектирования органических примесей в раствор можно вводить добавки солей металлов, которые в реакции участия не принимают, однако уменьшают время релаксации. На рис. 7.4 приведена зависимость интенсивности сигнала ЭПР атомарного водорода от ослабления СВЧ-мощности, подаваемой от генератора СВЧ в резонатор спектрометра, при двух различных концентрациях  $NiSO_4$  (ослабление 33 дБ соответствует мощности в рабочем резонаторе 10 мкВт). В качестве фотоокисляющего агента использовался бензин с концентрацией 14 мг/л. Кривые на рис. 7.4 имеют явно выраженный максимум, соответствующий началу насыщения спектра ЭПР. При содержании  $NiSO_4$  50 г/л и более отношение сигнал/шум уменьшается вследствие понижения выхода атомарного водорода.

Если в качестве фотоокисляющей примеси использовать нефтепродукты, то становится возможным определение их следов в водах методом ЭПР. На рис. 7.5 приведена зависимость выхода атомарного водорода от времени облучения кислотного льда при различных концентрациях бензина. Максимальная концентрация  $[H_{ат}] \approx$

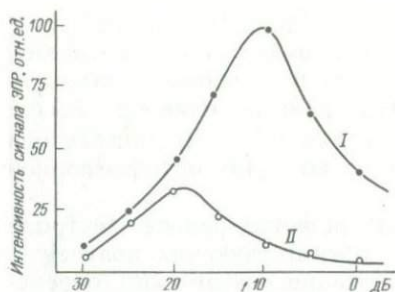


Рис. 7.4. Зависимость отношения сигнал/шум от ослабления СВЧ-мощности в резонаторе спектрометра при введении в воднокислотную матрицу 5 г/л (I) и 50 г/л (II) серноокислого никеля.

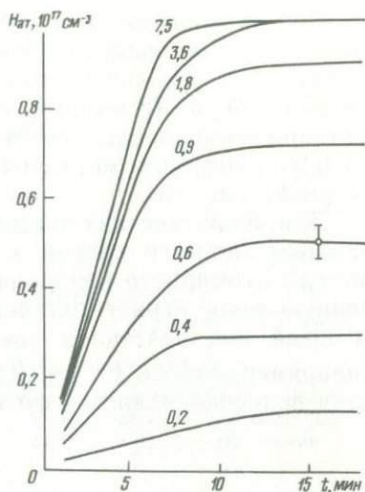


Рис. 7.5. Зависимость концентрации атомарного водорода от времени УФ-облучения льда с 8 М  $H_2SO_4$ . Цифрами на кривых указаны концентрации бензина (г/л).

$\approx 10^{17} \text{ см}^{-3}$  соответствует предельной растворимости бензина в воде и достигается через 10—15 мин после начала облучения. Зависимость максимального выхода атомов H от содержания бензина в воде (в пределах 0,5 мг/л—1 г/л) носит линейный характер. Эксперименты с другими нефтепродуктами (керосин, легкие фракции нефти) дали идентичные результаты. Следует ожидать, что эффект образования атомарного водорода будет наблюдаться и для многих ароматических молекул и молекул красителей, в том числе и тех, следы которых недопустимы в водах, прошедших очистку и сбрасываемых в природные водоемы.

### 7.7. Определение концентрации дейтерия в воде

Задача измерения содержания и анализа закономерностей распределения дейтерия, особенно в природных водах, является одной из интереснейших. Исследования влияния тяжелой воды ( $D_2O$ ) на живые организмы началось сразу после открытия дейтерия (1932 г.). Вопрос об эффектах тяжелой воды является частью проблемы о роли воды в биологических системах. Показано, что изменение именно свойств воды как растворителя в зависимости от ее изотопного состава приводит к изменению свойств и функций макромолекул, клеточных и субклеточных структур, целых организмов [Лобышев В. И., Калининченко Л. П., 1978].

Существует много методов определения содержания дейтерия

в воде, каждый из которых основан на каком-либо различии свойств легкой и тяжелой воды или водорода и дейтерия. Благодаря относительно большому различию в массах D и H все изотопные эффекты выражены для водорода значительно сильнее, чем для изотопов других элементов, поэтому заметное различие легкой и тяжелой воды проявляется в очень многих физических и химических свойствах. Общим недостатком для большинства известных методов является необходимость очистки анализируемой воды, так как наличие примесей приводит к неконтролируемым изменениям параметров, подлежащих измерению (плотность, температура кипения, вязкость, диэлектрическая проницаемость и т. д.).

В природных соединениях водорода отношение  $D/H = 1/6800$  (в среднем), так что в  $1 \text{ см}^3$  естественной воды содержится  $\sim 4,2 \cdot 10^{18}$  атомов дейтерия. Такое количество может быть измерено методом ЯМР, но лишь на установке, обладающей предельно высокой чувствительностью.

Атомы водорода и дейтерия имеют характерные, легко идентифицируемые спектры ЭПР (см. раздел 3.11; рис. 3.9), так что измерение содержания дейтерия в воде можно было бы осуществлять с высокой, характерной для ЭПР чувствительностью, если бы дейтерий находился в атомарном состоянии. В работе [38] предложено с целью измерения относительного содержания изотопов водорода в воде использовать способ, описанный в разделе 7.6. В анализируемую воду добавляются концентрированная кислота и фотоокисляющийся агент, раствор замораживается до  $77 \text{ K}$  и облучается УФ-светом. Образующиеся в результате захвата фотоэлектрона атомарные дейтерий и протий анализируются на спектрометре ЭПР. Вероятности стабилизации атомов H и D, как показали эксперименты, различаются (см. раздел 3.11). Этот факт необходимо учитывать при обработке результатов измерений.

Большая разница в интенсивностях спектров дейтерия и протия (например, в природной воде) не препятствует их раздельному наблюдению, так как расщепление между линиями намного больше ширины линий (см. рис. 3.9). Линии ЭПР мультиплетов атомарных протия и дейтерия легко насыщаются при амплитуде СВЧ-поля в резонаторе, значительно меньшей, чем ширина линий. Кроме того, с несомненностью установлено [12], что линии мультиплетов имеют гауссову форму. Эти факты свидетельствуют о том, что контуры линий мультиплетов водорода представляют огибающую неразрешенной ССТС, обусловленной взаимодействием  $1s$ -электрона водорода с ближайшим протонным и дейтонным окружением.

Ширина линий ЭПР водородных мультиплетов в графиках погрешности измерений ( $\pm 0,01 \text{ мТл}$ ) не зависит от концентрации водорода при ее изменении от  $10^{15}$  до  $10^{18} \text{ см}^{-3}$ . При увеличении концентрации  $\text{H}_2\text{SO}_4$  от 1 до 17 М линии протия и дейтерия сужаются от 0,39 до 0,33 мТл (рис. 7.6). Наибольшая ширина соответствует поликристаллической фазе; в стеклообразных пробах

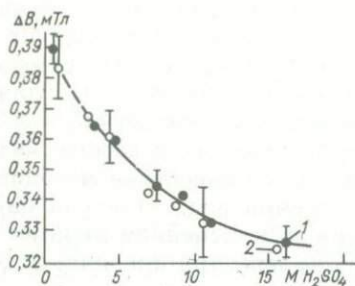


Рис. 7.6. Зависимость ширины линии протия (1) и дейтерия (2) от концентрации серной кислоты в воднокислотных матрицах при 77 К.

Штрихами выделена область изменения кислотности, в которой матрица поликристаллическая.

ширина линий меняется от 0,35 до 0,33 мТл. В матрицах ортофосфорной кислоты с увеличением кислотности линии сужаются от 0,42 до 0,38 мТл.

Сужение линий при увеличении концентрации кислоты можно связать с уменьшением концентрации протонов, следовательно, числа ядер ближнего окружения  $1s$ -электрона водорода, обуславливающих неразрешенную ССТС. Сужение линии должно проявляться и при дейтерировании матриц за счет замещения протонов дейтонами. Для льда с серной кислотой при его почти полном дейтерировании ширина линий уменьшалась от 0,36 до 0,095 мТл, т. е. в 3,8 раза. В рассматриваемой модели ожидаемый коэффициент сужения

$$(\gamma_H/\gamma_D) \{I_H(I_H+1) / [I_D(I_D+1)]\}^{1/2} \approx 4$$

хорошо согласуется с наблюдаемым.

Отношение интенсивностей сигналов D и H не зависит от мощности СВЧ, падающей на резонатор, и от присутствия в исходном растворе примесей, активно взаимодействующих с атомарным водородом (азотная кислота, перекись водорода, спирты), если концентрация этих примесей не превышает 1 %. Это обстоятельство, а также одинаковые значения ширины линии для D и H дают возможность использовать при оценке содержания изотопов максимумы производных линий поглощения соответственно дейтерия и протия, легко получаемые из спектра ЭПР.

При производстве тяжелой воды важно быстро и точно оценивать относительное содержание изотопов водорода. При содержании дейтерия более 92 % возникает большая систематическая погрешность от введения серной кислоты — количества протия в воде и вводимого с серной кислотой становятся соизмеримыми. В этом случае следует тщательно учитывать вводимый протий или использовать дейтерированную серную кислоту. Для исключения сигнала ЭПР  $Mn^{2+}$ , часто присутствующего в воде в качестве примеси и мешающего измерениям сигнала дейтерия, можно в исследуемый раствор вводить вещества, образующие с марганцем ненаблюдаемые методом ЭПР комплексы.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Абрагам А. Ядерный магнетизм. М., ИЛ, 1963. 552 с
2. Абрагам А., Бликс Б. Электронный парамагнитный резонанс переходных ионов. М., Мир. Т. 1. 1972. 652 с. Т. 2. 1973. 350 с.
3. Абрагам А., Гольдман М. Ядерный магнетизм: порядок и беспорядок. М., Мир. Т. 1. 1984. 302 с. Т. 2. 1984. 360 с.
4. Автоматический малогабаритный ядерно-резонансный влагомер / И. С. Данилюк, И. И. Кравец, Г. А. Лабай и др. — Приборы и техника эксперимента, 1979, № 2, с. 284.
5. Адлер, Сентуриа, Хьюз. Чувствительность автодинных спектрометров. — Приборы для науч. исслед., 1971, № 5, с. 144—153.
6. Алексеев Б. Ф. Запрещенные переходы в магнитном резонансе. — Изв. вузов. Радиофизика, 1975, т. 18, № 12, с. 1727—1763.
7. Алексеев Б. Ф., Анисимов В. В., Белоногов А. М. Влияние квадрупольного взаимодействия ядер  $S > 1/2$  на ЯМР ( $I=1/2$ ) в гетероядерной спин-системе. — Изв. АН СССР. Сер. физ., 1981, т. 45. № 3, с. 548—550.
8. Алексеев Б. Ф., Бирюков И. П., Урманис У. А. Двойной резонанс во вращающейся системе координат. — В кн.: Радиационная физика. Вып. 8. Рига, Зинатне, 1975, с. 124—187.
9. Алексеев Б. Ф., Богачев Ю. В., Федин С. Г. Двухпротонные запрещенные переходы атомарного дейтерия в низкотемпературных воднокислотных льдах. — Физика тверд. тела, 1977, т. 19, № 6, с. 1831—1834.
10. Алексеев Б. Ф., Сердюк А. С., Соботковский Б. Е. О модуляционных эффектах в магнитном резонансе. — Изв. вузов. Физика, 1974, № 10, с. 51—56.
11. Алексеев Б. Ф., Федин С. Г. Кинетика разделения атомарных протия и дейтерия в фотооблученных сильнокислотных льдах (по данным ЭПР). — Журн. физ. химии, 1978, т. 70, № 5, с. 1333—1334.
12. Алексеев Б. Ф., Федин С. Г. Ядерно-электронные эффекты в ЭПР атомарного протия и дейтерия в УФ облученных воднокислотных льдах. — Изв. вузов. Радиофизика, 1978, т. 21, № 10, с. 1434—1442.
13. Алмазов Л. С., Кулеш Ю. Г., Черницын А. И. Импульсный ЯМР-анализатор. — В кн.: Динамика когерентных процессов. Владивосток, 1978, с. 62—90.
14. Альтшулер С. А., Козырев Б. М. Электронный парамагнитный резонанс элементов промежуточных групп. М., Наука, 1972. 672 с.
15. Анферов В. П., Гречишкин В. С., Гречишкина С. В. Двойной резонанс ЯКР—ЯМР. — Изв. АН СССР. Сер. физ., 1978, т. 42, № 10, с. 2164—2172.
16. Ацаркин В. А. Динамическая поляризация ядер в твердых диэлектриках. М., Наука, 1980. 196 с.
17. Байбл Р. Интерпретация спектров ядерного магнитного резонанса (эмпирический подход). М., Атомиздат, 1969. 224 с.
18. Белоногов А. М., Граммаков А. Г., Страхов Н. Б. К возможности определения концентрации фтора в искусственных и природных образованиях методом ЯМР. — Изв. ЛЭТИ, 1972, вып. 116, с. 3—10.
19. Белоногов А. М., Граммаков А. Г., Страхов Н. Б. Магнитный резонанс протонов в мусковите. — Изв. ЛЭТИ, 1972, вып. 110, с. 3—11.
20. Бершов Л. В., Брик А. Б., Рябов И. Д. Применение двойного электронно-ядерного резонанса в минералогии и геохимии. — Минерал. журн., 1982, т. 4, № 4, с. 21—26.
21. Бинева Э. А. Исследование структуры ископаемых углей методом ЯМР. — Химия тверд. топлива, 1980, № 5, с. 3—6.
22. Бондарь А. М., Самсонова Е. А. Вычисление вторых моментов спектров ЯМР по структурным моделям с использованием ЭВМ. М., Изд-во Ин-та геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии, 1978. 62 с.
23. Вахрамеев А. М., Габуда С. П., Кнубовец Р. Г. ЯМР  $^{1}\text{H}$  и  $^{19}\text{F}$  в апатитах типа  $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3[\text{F}_{1-x}(\text{OH})_x]$ . — Журн. структур. химии, 1975, т. 19, № 2, с. 298—304.
24. Вертц Дж., Болтон Дж. Теория и практические приложения метода ЭПР. М., Мир, 1975. 548 с.
25. Вхождение хрома и алюминия в структуру форстерита (по данным ЭПР-и ДЭЯР-исследований) / Л. В. Бершов, Р. М. Минеева, А. В. Сперанский, С. Хафнер. — Минерал. журн., 1981, т. 3, № 3, с. 62—70.

26. *Габуда С. П.* Подвижность и форма связи молекул воды в цеолитах. — В кн.: Цеолиты, их синтез, свойства и применение. М.—Л., Наука, 1965, с. 68—74.
27. *Габуда С. П., Гагаринский Ю. В., Полищук С. А.* ЯМР в неорганических фторидах. М., Атомиздат, 1978. 208 с.
28. *Гилинская Л. Г., Щербакова М.-Я.* Изоморфные замещения и структурные нарушения в апатите по данным электронного парамагнитного резонанса. — В кн.: Физика апатита. Новосибирск, Наука, 1975, с. 7—63.
29. *Граммаков А. Г., Сазонов А. М., Страхов Н. Б.* К возможности использования второго момента сигнала ЯМР для исследования остаточных напряжений в минералах кристаллической структуры. — В кн.: Вопр. развед. геофизики. Л., Недра, 1967, вып. 6, с. 224—227.
30. *Граммаков А. Г., Страхов Н. Б.* ЯМР водорода и фтора в циннвальдите. — Изв. ЛЭТИ, 1976, вып. 205, с. 90—93.
31. *Грачев В. Г., Дейген М. Ф.* Двойной электронно-ядерный резонанс примесных центров в неметаллических кристаллах. — Успехи физ. наук, 1978, т. 125, № 4, с. 631—663.
32. *Гречишкин В. С.* Ядерные квадрупольные взаимодействия в твердых телах. М., Наука, 1973. 264 с.
33. *Гюнтер Х.* Введение в курс спектроскопии ЯМР. М., Мир, 1984. 480 с.
34. *Джеффрис К.* Динамическая ориентация ядер. М., Мир, 1965. 320 с.
35. *Еремин И. В., Лебедев В. В., Цикарев Д. А.* Петрография и физические свойства углей. М., Недра, 1980. 264 с.
36. *Изучение ванадия и меди в битумоидах осадочных пород методом ЭПР / В. А. Чиненов, И. Н. Маров, В. К. Беляева и др.* — Геохимия, 1975, № 1, с. 112—119.
37. *Исследование комплексов ванадия в нефтях методом ЭПР / С. С. Савкевич, Ю. В. Богачев, Л. П. Дергачева, В. З. Драпкин.* — В кн.: Методы изучения нефтей, природных газов, органического вещества пород и вод. Л., 1980, с. 146—153.
38. *Исследование применимости реакции фотопереноса электрона для определения концентрации дейтерия в воде методом ЭПР / Б. Ф. Алексеев, А. М. Белоногов, В. З. Драпкин и др.* — Изв. ЛЭТИ, 1975, вып. 167, с. 105—107.
39. *Касаточкин В. И., Ларина Н. К.* Строение и свойства природных углей. М., Недра, 1975. 158 с.
40. *Квливидзе В. И.* Исследование адсорбированной воды методом ядерного магнитного резонанса. — В кн.: Связанная вода в дисперсных системах. М., Изд-во Моск. ун-та, 1970, с. 41—55.
41. *Керрингтон А., Мак-Лечлан Э.* Магнитный резонанс и его применение в химии. М., Мир, 1970. 448 с.
42. *Кнубовец Р. Г., Габуда С. П.* Исследование изоморфного замещения фтора на гидроксильную группу в апатитах методом ЯМР. — В кн.: Физика апатита. Новосибирск, Наука, 1975, с. 100—112.
43. *Комов И. П.* Радиационная минералогия. М., Энергоиздат, 1982. 174 с.
44. *Комплекс аппаратуры ЭПР для экспресс-анализа веществ / А. М. Белоногов, Ю. В. Богачев, Д. П. Волнягин и др.* — В кн.: Современные методы ЯМР и ЭПР в химии твердого тела. Черногловка, Изд-во ИХФ АН СССР, 1982, с. 111—112.
45. *Кучер Р. В., Компанец В. А., Бутузова Л. Ф.* Структура ископаемых углей и их способность к окислению. Киев, Наукова думка, 1980. 168 с.
46. *Леше А.* Ядерная индукция. М., ИЛ, 1963. 684 с.
47. *Лундин А. Г., Сергеев Н. А., Фалалеев О. В.* Метод моментов в ЯМР твердого тела. — В кн.: Проблемы магнитного резонанса. М., Наука, 1978, с. 226—244.
48. *Лундин А. Г., Трофимов В. И.* Двойной ядерный магнитный резонанс в двухспиновой системе в твердом теле. — Журн. эксперим. и теорет. физики, 1974, т. 66, № 4, с. 1398—1405.
49. *Лундин А. Г., Федин Э. И.* ЯМР-спектроскопия. М., Наука, 1986. 224 с.
50. *Мадиевская Э. Х., Мельников А. В., Москалев В. В.* Поведение вектора ядерной намагниченности при выключении поляризующего магнитного поля. — В кн.: Ядерный магнитный резонанс. Л., Изд-во Ленингр. ун-та, 1965, вып. 1, с. 64—75.
51. *Малогобаритный автоматизированный спектрометр ядерного магнитного резонанса / Б. Ф. Алексеев, А. И. Мамыкин, Ю. Ф. Анисимов и др.* — Приборы и техника эксперимента, 1985, № 4, с. 245.

52. *Марфуни А. С.* Радиационные центры в минералах. — Изв. АН СССР. Сер. геол., 1983, № 5, с. 100—112.
53. *Марфуни А. С.* Спектроскопия, люминесценция и радиационные центры в минералах. М., Недра, 1975. 326 с.
54. *Матяш И. В.* Вода в конденсированных средах. Киев, Наукова думка, 1971. 100 с.
55. *Матяш И. В., Калиниченко А. М., Литовченко А. С.* Радиоспектроскопия слюд и амфиболов. Киев, Наукова думка, 1980. 188 с.
56. *Михайлов Н. М., Савкевич С. С., Страхов Н. Б.* Об изменении содержания подвижной компоненты в балтийском янтаре. — Изв. ЛЭТИ, 1969, вып. 80, с. 60—63.
57. *Мошсеев Б. М.* Современное состояние проблемы палеодозиметрии. — В кн.: Распределение радиоактивных элементов и их изотопов в земной коре. М., Недра, 1978, с. 112—120.
58. *Насыщение неоднородно уширенной линии магнитного резонанса в твердых телах при модуляции магнитного поля / Б. Ф. Алексеев, Ю. В. Богачев, В. В. Овчаров, С. Г. Федин.* — В кн.: Современные методы ЯМР и ЭПР в химии твердого тела. Черногоровка, Изд-во ИХФ АН СССР, 1982, с. 113—117.
59. *Об изоморфизме хрома в оливинах / Л. В. Бершов, Р. М. Минеева, А. В. Сперанский, С. Хафнер.* — Докл. АН СССР, 1981, т. 260, № 1, с. 191—194.
60. *Обнаружение кристаллов в порошках и аморфных средах с помощью ЭПР / А. М. Белоногов, В. З. Драпкин, А. С. Сердюк, С. Г. Федин.* — Изв. ЛЭТИ, 1972, вып. 116, с. 10—15.
61. *О некоторых особенностях изменения вторых моментов в зависимости от температуры в балтийском янтаре / Н. М. Михайлов, С. С. Савкевич, А. М. Сазонов, Н. Б. Страхов.* — Изв. ЛЭТИ, 1969, вып. 80, с. 56—60.
62. *Определение микропримесей некоторых ионов металлов и анализ изотопного состава в водных растворах методом ЭПР / Ю. В. Богачев, В. Ф. Сафронов, А. С. Сердюк, С. Г. Федин.* — В кн.: Третья Всесоюз. конф. по аналит. химии. Тезисы докл., ч. 2. Минск, 1979, с. 234—236.
63. *Определение содержания фтора в естественных флюоритах методом ЯМР / А. Г. Граммаков, С. С. Савкевич, А. М. Сазонов, Н. Б. Страхов.* — Изв. ЛЭТИ, 1968, вып. 64, с. 85—87.
64. *О процессах получения свободной ядерной прецессии при экспоненциальном выключении поляризуемого поля / Б. Ф. Алексеев, А. М. Белоногов, А. Г. Граммаков, А. А. Дитев.* — Изв. вузов. Радиофизика. 1971, т. 14, № 4, с. 580—584.
65. *Особенности кристаллохимии слоистых алюмосиликатов по данным радиоспектроскопии / А. М. Калиниченко, А. С. Литовченко, И. В. Матяш и др.* Киев, Наукова думка, 1973. 108 с.
66. *Особенности электронного строения силикатов / Ю. П. Диков, И. А. Брытов, Ю. И. Ромашенко, С. П. Долин, М., Наука, 1979. 128 с.*
67. *Радиоспектроскопия полевых шпатов / И. В. Матяш, А. С. Литовченко, Н. Н. Багмут, В. Я. Прошко.* Киев, Наукова думка, 1981. 112 с.
68. *Резонансный протонный релаксационный зонд для изучения океана / С. Е. Каменев, У. Х. Копвиллем, О. П. Тюнегина, А. И. Черницын.* — В кн.: Когерентное возбуждение конденсированных сред. Владивосток, 1979, с. 7—30.
69. *Савкевич С. С.* Янтарь. Л., Недра, 1970. 192 с.
70. *Савкевич С. С., Сазонов А. М., Страхов Н. Б.* ПМР в балтийском янтаре. — Изв. ЛЭТИ, 1966, вып. 57, с. 148—152.
71. *Семенов А. Г., Хмелинский В. Е.* Релаксометр ЭПР в 3-сантиметровом диапазоне длин волн. — Приборы и техника эксперимента, 1967, № 5, с. 197—199.
72. *Семин Г. К., Баоушкина Т. А., Якобсон Г. Г.* Применение ядерного квадрупольного резонанса в химии. Л., Химия, 1972. 536 с.
73. *Сердюк А. С.* ЭПР ионов меди (II) и марганца (II) в замороженных воднокислотных матрицах. — Изв. ЛЭТИ, 1972, вып. 110, с. 15—17.
74. *Слуктер Ч.* Основы теории магнитного резонанса. М., Мир, 1981. 448 с.
75. *Соботковский Б. Е.* Воспроизведение сигнала спинового резонанса автодинным детектором. — Изв. АН СССР. Сер. физ., 1978, т. 42, № 10, с. 2190—2198.
76. *Соботковский Б. Е., Алексеев Б. Ф.* Датчик на туннельном диоде к радиоспектрометру ЭПР промежуточных полей. — Изв. вузов. Приборостроение, 1967, т. 10, № 5, с. 28—29.
77. *Солнцев В. П.* Природа центров окраски и ЭПР в берилле и хризоберилле. —

Тр. ин-та геологии и геофизики СО АН СССР, 1981. № 499, с. 92—140.

78. Соложенкин П. М., Сидоренко Г. Г. Контроль содержания металлов методом ЭПР в рудных пульпах и растворах. М., Изд-во Центр. науч.-исслед. ин-та информации и техн.-эконом. исследований цветной металлургии, 1973. 60 с.

79. Структурные исследования топаза методом ЯМР / А. Г. Граммаков, С. С. Савкевич, А. М. Сазонов, Н. Б. Страхов. — Изв. ЛЭТИ, 1971, вып. 100, с. 117—119.

80. Тульбович Б. И. Методы изучения пород коллекторов нефти и газа. М., Недра, 1979. 200 с.

81. Урсу И. Магнитный резонанс в соединениях урана. М., Энергоатомиздат, 1983. 216 с.

82. Фаррар Т., Беккер Э. Импульсная и Фурье-спектроскопия ЯМР. М., Мир, 1973. 164 с.

83. Харченко Е. И., Солнцев В. П. Обменно-связанные пары ионов  $\text{Sr}^{3+}$  и  $\text{Ti}^{3+}$  в берилле. — Тр. Ин-та геологии и геофизики СО АН СССР, 1981, № 450, с. 60—68.

84. Чувствительный спектрометр ЭПР с генератором на диоде Ганна / А. М. Белоголов, Д. П. Волнягин, В. З. Драпкин и др. — Изв. ЛЭТИ, 1975, вып. 179, с. 6—9.

85. Шанина Б. Д. Динамика двойного электронно-ядерного резонанса. Киев, Наукова думка, 1983. 176 с.

86. Щербакова М. Я. Электронный парамагнитный резонанс в минералогии и геохимии. — Тр. Зап.-Сиб. отд-ния Всесоюз. минерал. о-ва, 1978, № 7, с. 45—48.

87. Ядерные магнитные методы исследования скважин / С. М. Аксельрод, В. И. Даневич, В. М. Запорожец и др. М., Недра, 1976. 128 с.

88. Ядерный магнитный резонанс / П. М. Бородин, М. И. Володичева, В. В. Москалев и др. Л., Изд-во Ленингр. ун-та, 1982. 344 с.

89. Ядерный магнитный резонанс в земном поле / П. М. Бородин, А. В. Мельников, А. А. Морозов, Ю. С. Чернышев. Л., Изд-во Ленингр. ун-та, 1967. 232 с.

90. Barsukov K. A., Drapkin V. Z., Serdjuk A. S. EPR apparatus complex for the express analysis of substances. — In: Proc. I Soviet-Indian Symposium. Dushanbe, USSR, 1982. Donish, 1982, p. 183—184.

91. Bloch F. Nuclear induction. — Phys. Rev., 1946, v. 70, N 7, p. 460—474.

92. Ernst R. R. Sensitivity enhancement in magnetic resonance. — Adv. Magn. Reson., 1966, v. 2, p. 1—135.

93. Furså E. Y., Linev V. N., Shushkevich S. S. Small-size EPR spectrometers. — In: Proc. I Soviet-Indian Symposium. Dushanbe, USSR, 1982. Donish, 1982, p. 187—188.

94. Hoult D. I., Richards R. E. Critical factors in the design of sensitive high resolution nuclear magnetic resonance spectrometers. — Proc. Phys. Soc., 1975, v. A344, N. 1638, p. 311—340.

95. Hoult D. I., Richards R. E. The signal to noise ratio of the nuclear magnetic resonance experiment. — J. Magn. Reson., 1976, v. 24, N 1, p. 71—85.

96. Hyghes D. G., Smith M. R. On the nuclear magnetic resonance detection characteristics of marginal and Robinson oscillators. — J. Phys. E: Sci. Instrum., 1971, v. 4, N 1, p. 13—20.

97. Low W. Electron spin resonance — a tool in mineralogy and geology. — Adv. Electron. a. Electron. Phys., 1968, v. 24, N 4, p. 51—108.

98. Poole C. P., Farach H. A. Electron spin resonance in minerals. Part I. Nonsilicates. — Magn. Reson. Rev., 1977, v. 4, N 3, p. 137—195.

99. Poole C. P., Farach H. A. Electron spin resonance in minerals. Part 2. Silicates. — Magn. Reson. Rev., 1978, v. 4, N 4, p. 225—289.

100. Sanz J., Stone W. E. NMR study of micas. — J. Chem. Phys., 1977, v. 67, N 8, p. 3739—3743.

101. Stable free-radical complexing reagents in application of ESR to the determination of metals / Yu. A. Zolotov, O. M. Petrukhin, V. Yu. Nagy, L. B. Voldarskii — Anal. Chim. Acta, 1980, v. 115, p. 1—23.

102. The ESR of photoproducted protium and deuterium in acidic ices. The kinetics of isotope separation and decay / B. F. Alekseev, A. M. Belonogov, Yu. V. Bogachev et al. — In: Magnetic Resonance and Related Phenomena. Berlin—Heidelberg — New York, 1979, p. 332.

103. Wangness R. K., Bloch, F. The dynamical theory of nuclear induction. — Phys. Rev., 1953, v. 89, N 4. p. 728—739.

# МАГНИТНЫЙ РЕЗОНАНС ПРИ ИЗУЧЕНИИ ПРИРОДНЫХ ОБРАЗОВАНИЙ

- ФИЗИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ МЕТОДОВ МАГНИТНОГО РЕЗОНАНСА
- ДЕТЕКТИРОВАНИЕ СПЕКТРОВ МАГНИТНОГО РЕЗОНАНСА
- ОБЩИЕ ВОПРОСЫ ИЗУЧЕНИЯ ПРИРОДНЫХ ОБЪЕКТОВ МЕТОДАМИ МАГНИТНОГО РЕЗОНАНСА
- ЯДЕРНЫЙ МАГНИТНЫЙ РЕЗОНАНС В МИНЕРАЛАХ
- ЭЛЕКТРОННЫЙ ПАРАМАГНИТНЫЙ РЕЗОНАНС В МИНЕРАЛАХ
- МАГНИТНЫЙ РЕЗОНАНС В ОРГАНИЧЕСКОМ ВЕЩЕСТВЕ ОСАДОЧНЫХ ПОРОД
- МАГНИТНЫЙ РЕЗОНАНС В ПРИРОДНЫХ ВОДАХ, ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ РАСТВОРАХ И ПУЛЬПАХ



НЕДРА

