



БИБЛИОТЕЧКА • КВАНТ •
выпуск 72

В. Р. ПОЛИЩУК

КАК ИССЛЕДУЮТ ВЕЩЕСТВА

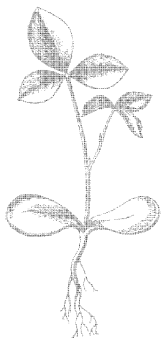




БИБЛИОТЕЧКА • КВАНТ •
выпуск 72

В.Р. ПОЛИЩУК

КАК ИССЛЕДУЮТ ВЕЩЕСТВА



МОСКВА «НАУКА»
ГЛАВНАЯ РЕДАКЦИЯ
ФИЗИКО-МАТЕМАТИЧЕСКОЙ ЛИТЕРАТУРЫ
1989

ББК 22.36
П50
УДК 539 (023)

Серия «Библиотечка «Квант»
основана в 1980 г.

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ:

Академик Ю. А. Осипьян (председатель), доктор физико-математических наук А. И. Буздин (ученый секретарь), академик А. А. Абрикосов, академик А. С. Боровик-Романов, академик Б. К. Вайнштейн, заслуженный учитель РСФСР Б. В. Воздвиженский, академик В. Л. Гинзбург, академик Ю. В. Гуляев, академик А. П. Ершов, профессор С. П. Капица, академик А. Б. Мигдал, академик С. П. Новиков, академик АПН СССР В. Г. Разумовский, академик Р. З. Сагдеев, профессор Я. А. Смородинский, академик С. Л. Соболев, член-корреспондент АН СССР Д. К. Фаддеев

Рецензент

доктор физико-математических наук Э. И. Федин
Ответственный редактор выпуска А. И. Буздин

Полищук В. Р.

П50 Как исследуют вещества.— М.: Наука. Гл. ред. физ.-мат. лит., 1989.— 224 с.— (Б-чка «Квант»; Вып. 72)
ISBN 5-02-014086-4

В сжатой и увлекательной форме рассказано о современных физических и физико-химических методах исследования вещества, о сферах применения каждого из них; на конкретных примерах показаны их поразительные возможности, в некоторых случаях уже сегодня достигшие «абсолютного рекорда» — фиксации свойств вещества, представленного единичными молекулами. Без системной работы в этом направлении было бы невозможно быстрое развитие космонавтики, электроники, биотехнологии и других новейших разделов техники. Иметь представление о применяемых при этом методах полезно каждому, независимо от избранной им профессии.

Для школьников, студентов, преподавателей.

П 1604090000—108
053 (02)-89 168-89

ББК 22.36

ISBN 5-02-014086-4

© Издательство «Наука».
Главная редакция
физико-математической
литературы, 1989

Химик, который в то же время не физик, есть ничто.

Р. Буянен

Я полагаю, что в науке нет области с более обещающими открытиями, чем исследование химических явлений на основе физических методов и физических измерений.

Дж. Томсон

ПРЕДИСЛОВИЕ

Рассказывать о науке легко и приятно, если заранее известно, что собеседнику она интересна. Однако создать у человека то первоначальное, внутреннее влечение к знанию, которое почти автоматически обеспечивает творческий контакт, — задача исключительной трудности. Не потому ли школьная программа, которая без особых усилий дается увлеченным подросткам, порой оказывается непостижимой для человека, быть может, не менее одаренного, но безразличного к наукам?

Причины этого печального безразличия, пожалуй, поддаются объяснению. Представьте: вас учат обтесывать бревна, не сообщая, что из них будет построен дом. Или пахать землю без понятия о том, что на этом месте впоследствии вырастет хлеб... Скоро ли вы усвоите навыки, которыми когда-то без натуги овладевал любой сельский житель? Думаю, что нет. Ведь вы не будете знать самого главного — назначения своего труда (а ученье — это труд), и требования, которые вам будут предъявлять, справедливые и целесообразные, направленные на то, чтобы дом или хлеб удались как надо, будут казаться вам пустыми придирками.

Так не в этом ли состоит главная трудность современного ученья: растущий человек вынужден трудиться над усвоением предметов, важность и полезность которых ему нередко приходится принимать на веру?

Читатель научно-популярной литературы, особенно той, что посвящена «чистой» науке, сталкивается, по существу, с теми же трудностями. Ему рассказывают о кварках, кварцах, полимерах, хромосомах, а зачем обо всем этом знать, как связать сообщаемые сведения с тем, что ему уже известно; с тем, что ему, лично ему, читателю, может пригодиться в жизни, — о том нередко умалчивают. И кто знает,

какая доля этих действительно интересных сведений останется у человека в памяти, часто ли прочитывает он такие сочинения как следует — от корки до корки.

Начиная работу над данной книгой, автор ясно сознавал, что рассказывать о том, *как* исследуют, не объясняя, *что* именно исследуют и *зачем*, практически бесполезно. Однако для того чтобы дать полноценный ответ на два последних вопроса, пришлось бы в небольшую книгу вместить, кроме самих методов исследования, еще и изложение основ современной химии, биологии, технологии... Нереальность этого вынудила автора пойти на компромисс: выбрать сравнительно узкий круг веществ, связанных с ними исследовательских задач и всего лишь продемонстрировать на этих примерах возможности методов. А не пытаться обучить читателя, что было бы лучше всего, пользоваться всем их многообразием профессионально.

Задача, поставленная в начале работы, будет выполнена, если большинство читателей сочтут книгу настолько полезной для себя, что вдумчиво прочтут ее до конца. И некоторые из них по ходу дела научатся самостоятельно задавать вопросы, поиск ответов на которые вызовет потребность обратиться к другим книгам или к постановке хотя бы простейших опытов. Ведь именно поиск ответов на такие, пусть даже поначалу наивные вопросы, который незаметно превращается во внутреннюю, личную потребность, инициирует цепную реакцию увлеченности. А она, как правило, быстро становится необратимой — и делает человека исследователем.

ПРЕДВАРИТЕЛЬНЫЕ РАССУЖДЕНИЯ О СИГНАЛЕ

Сведения об окружающем мире, о встречающихся в нем веществах поступают в мозг любого из нас непрерывно. Природа обеспечила нас весьма совершенными датчиками — оптическими (глаза), акустическими (уши), химическими (нос, язык), тепловыми и механическими, которые распределены по всей поверхности тела. И эти датчики исправно, оперативно снабжают информацией непрерывно действующую «вычислительную машину», заключенную в мозг.

Среда обитания современного человека настолько усложнилась, а задачи, которые ему приходится ежедневно решать в своей трудовой и житейской практике, стали настолько многообразными, что и чувствительность, и диапазоны действия этих великолепных устройств теперь недостаточны — потому, в частности, и пришлось изобретать методы, о которых будет рассказано в последующих главах. Тем не менее большинство принципов, которым следуют в своей практике создатели изощренных современных приборов, не придумано, а заимствовано у природы, выявлено в попытках подражать ее образцам.

Упомяну лишь некоторые из этих принципов, иллюстрируя их не слишком строгими примерами.

Отбор сигналов, избирательность. Из бесчисленного множества крупных и мелких событий, непрерывно происходящих вокруг, для нас актуальны далеко не все. Мозг, при всем его совершенстве, едва ли смог бы продуктивно работать, если бы органы чувств забивали его сведениями обо всем без разбора. Поэтому сортировка первоначальной информации, отделение важного от неважного — задача, с которой сталкивается не только человек, но и существа с куда более примитивным устройством. Например, глаз лягушки не воспринимает, попросту не видит неподвижных предметов. Просто и мудро: такой объект скорее всего несъедобен

и в то же время безопасен. Лягушка может не замечать спокойно стоящую корову, зато на пролетающего комара реагирует мгновенно — это для нее продукт питания.

Сходным образом любой физический прибор настраивают, нацеливают на отбор только тех сигналов, которые говорят об интересующих нас в данный момент подробностях поведения изучаемого объекта. И чем глубже мы хотим разобраться в этих подробностях, тем сложнее, как правило, эта настройка, тем большую часть информации мы в ее ходе отбрасываем.

Выбор чувствительности. Чрезмерная восприимчивость к сигналам, случается, приносит только вред. Смогли бы вы на концерте наслаждаться игрой оркестра, если бы ваше ухо воспринимало не только музыку, но и скрип кресла в последнем ряду, и шелест конфетной бумажки на галерке, и разговоры гардеробщиков в вестибюле? С другой стороны, если вы глуховаты и не слышите самой музыки — какие уж там радости...

В популярных книгах любят восхвалять феноменальную чуткость современных приборов, но нередко забывают напомнить, что она требуется далеко не всегда. Чувствительность должна быть оптимальной, такой, чтобы нужный сигнал четко выявлялся на фоне посторонних, шумовых — но не более того.

Понимание сигнала, его интерпретация. Если вы идете босиком по лугу и внезапно ощущаете под ногой что-то холодное, это может означать и наличие там лужицы, и то, что вы невзначай наступили на змею. Согласитесь, от правильной интерпретации полученного вами температурного сигнала в такой момент зависит очень многое...

Если в прибор поступил сигнал о том, что в веществе содержится группа атомов, которую трудно было ожидать, бывалый исследователь, прежде чем ликовать по поводу неожиданного открытия, постарается выяснить, самому веществу эта группа принадлежит или невзначай попавшей в него примеси. В случае со змеей любой из нас немедленно прибегнет к помощи дополнительного источника информации (проще говоря, поглядит под ноги). Точно так же происхождение сомнительной группировки атомов надлежит немедленно проверить с помощью какого-нибудь другого метода, желательно такого, который способен отличить основное вещество от примеси.

Все эти, повторяю, приблизительные аналоги между действием органов чувств и созданных человеком приборов не должны, однако, заслонять и коренные отличия. Первое из

них состоит в том, что глаз, ухо или кожный рецептор в обыденной жизни воспринимают сигналы, возникшие независимо от нашей воли. Лабораторный же прибор фиксирует результат события, вызванного нашим собственным, заранее обдуманном, целенаправленным воздействием на объект, *экспериментом*. Сигнал может быть простым, понятным без всякого прибора. Например, химик-органик прошлого века, приливая к веществу красный раствор брома и замечая, что жидкость стала бесцветной, понимал: это самое вещество — ненасыщенное, присоединяющее бром. Тем не менее даже в такой нехитрой «пробе на ненасыщенность», часто применяемой и теперь, в век электроники, налицо главный признак научного эксперимента — целенаправленное воздействие, порождающее однозначно понимаемый сигнал: был цвет — не стало цвета.

В принципе, для изучения веществ годится любое воздействие, как химическое, так и физическое. Лишь бы вещество на него откликалось. Поэтому с молекулами обходятся без особых церемоний. Облучают их всевозможными видами излучений, помещают в сильные и сверхсильные магнитные поля, бомбардируют электронами, протонами, нейтронами... Годится все — лишь бы отклик вещества поддавался однозначному пониманию и притом измерялся с надлежащей точностью.

В этом и состоит второе, пожалуй, особенно важное отличие приборных методов исследования: сигнал не просто улавливается, а точно, количественно измеряется. Показания же органов чувств *качественны*, относительно. Мы можем, разумеется, оценить, гуще окрашен раствор того же брома или жиже, но точно определить «на глаз» интенсивность окраски и, соответственно, *концентрацию* вещества нам не по силам. Поэтому даже эту простейшую пробу с бромом оптический прибор выполняет куда лучше и экономнее, чем самый опытный химик.

Известно: чем выше точность — тем больше удастся выяснить градаций изучаемого эффекта, деталей наблюдаемой картины. А ведь мелкие детали иной раз полностью меняют ее смысл.

...Репортер фотографирует вполне мирную сценку: влюбленных на лужайке. Печатая фотографии, он увеличивает их все сильнее — и вдруг среди листвы выявляется подробность, начисто меняющая смысл идиллической картинки: труп в кустах. Пример, взятый из фильма известного итальянского режиссера Антониони, пожалуй, как нельзя лучше иллюстрирует значение детали. Да и метод ее выявления —

фотография, кстати, нередко применяется в чисто научных целях.

Куда чаще, впрочем, используют другой прием. Сигнал, какова бы ни была его природа, сначала приводят к стандартному виду, удобному для дальнейшей переработки и хранения, — преобразуют в электрический. Техника, позволяющая практически без искажений усилить его или ослабить, безошибочно измерить, сравнить с другими, отработана до тонкостей. Классическая, известная с середины прошлого века «мостиковая» схема, применявшаяся еще в нека-

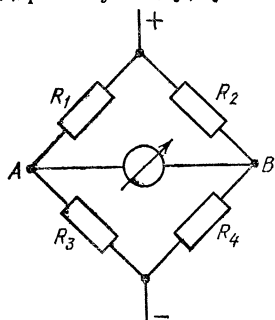


Рис. 1. Схема мостика Уитстона. Если $R_1:R_2 = R_3:R_4$, тока в проводнике AB (диагональ) нет и стрелка гальванометра стоит на нуле

зистых лабораторных установках, которые экспериментаторы когда-то изготовляли только своими руками, и поныне лежит в основе многих изящно оформленных приборов, производимых промышленностью.

Напомню принцип ее действия. Если четыре проводника (рис. 1) подобраны так, что их сопротивления пропорциональны ($R_1:R_2 = R_3:R_4$), то в пятом, соединяющем их по диагонали, — это и есть «мостик» — никакого тока не будет. Стрелка гальванометра или другого, более современного, измерительного прибора будет стоять на нуле. Но если сопротивление любого из «плеч» схемы изменится — а как раз это и происходит, если «плечом» служит датчик, реагирующий на некое событие, — то баланс нарушится, и в диагонали возникнет ток. Этот, теперь уже электрический, сигнал будет тем сильнее, чем масштабнее было нарушение баланса, проще говоря, чем сильнее был первичный сигнал независимо от его природы.

Применяя приборы нашего времени, разумеется, не приходится напряженно и неотрывно глазеть на стрелку гальванометра (за таким занятием исследователи в прошлом, случалось, проводили дни и ночи). Электрический сигнал можно сразу передать на моторчик, управляющий пером самописца, которое вырисовывает на диаграммной ленте прямую — «нулевую линию». Перо отклонится, и на бумаге возникнет запись события: пик. В приборах последних поколений такая непосредственная связь датчика с записывающим устройством не обязательна. Превращения веществ,

отраженные в виде электрических импульсов, фиксируются в памяти ЭВМ, которая может их накапливать, преобразовывать, сортировать, отбирать, а по мере надобности — и выдавать на экран дисплея или записывать на бумаге в виде либо привычного для потребителя спектра с пиками, либо цифровой распечатки.

Первоначальный электрический сигнал может быть весьма слаб. С помощью стандартных устройств — усилителей, умножителей — его можно увеличить в тысячи, даже в миллионы раз, но не беспредельно. Идеальных электрических схем не бывает, в любой из них неизбежны хаотические, тепловые *) движения носителей заряда, создающие для главного, нужного нам сигнала неизбежный, мешающий ему аккомпанемент — шум. Это явление знакомо каждому, кто включал радиоприемник на полную громкость. Даже если сигнал передающей станции чист и ясен, свободен от атмосферных помех, при этом все равно слышится какое-то потрескивание. Источником его как раз и служит шум усилительной схемы.

При записи сигналов на самописце шум сказывается в том, что нулевая линия часто получается не совсем гладкой. Даже в тот момент, когда объект «молчит», перо может вздрогнуть и слегка отклониться. Результат получается такой, будто у прибора не все в порядке с нервами и его бьет внутренняя дрожь. Пока сигнал силен и во много раз эту дрожь превосходит, она не приводит ни к каким особым неприятностям (рис. 2). Но когда исследователь старается добиться предельно возможной чувствительности, начинает «вылавливать» очень слабый сигнал, болезнь может принять опасный характер: предмет поисков попросту тонет в шумах, как голос далеко расположенной маломощной радиостанции.

Такая ситуация, при которой, как говорят, соотношение сигнал — шум приближается к единице, отнюдь не безнадёжна. Однако чтобы справиться с ней, приходится прибегать к некоторым дополнительным ухищрениям, о которых будет сказано чуть позже.

До сих пор речь шла только о том, как сигнал усиливают — объяснить это легче, потому что с радиоприемниками и телевизорами в наши дни имеет дело каждый. Но прежде чем усиливать, его надо добыть.

Многим из вас, вероятно, случалось слышать, как стеклянная посуда или люстра с подвесками откликаются зво-

*) И не только тепловые. Даже при температуре, равной абсолютному нулю, сохраняются шумы квантового происхождения.

ном на громкие звуки музыкального инструмента или того же радиоприемника. Звон (замечали?) редко бывает непрерывным, он «включается» лишь в некоторые моменты, определяемые не сразу понятной закономерностью.

Любознательный читатель может поставить несложный опыт, помогающий выявить эту закономерность. Надо расположить вазу или бокал на твердой подставке вблизи рояля и, последовательно ударяя по всем клавишам, начиная с

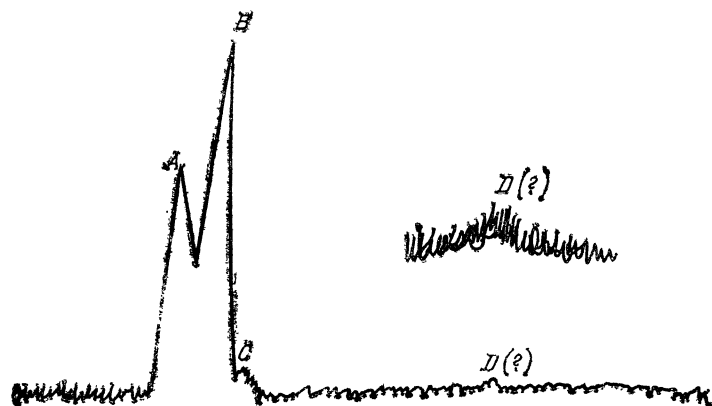


Рис. 2. Шум самописца («дрожание» нулевой линии) не мешает обнаруживать и различать достаточно сильные по сравнению с ним сигналы *A*, *B* и *C*, но «поглощает» слабый сигнал *D*. От этого не спасает дополнительное усиление (показано сверху), поскольку оно не меняет отношение сигнал — шум

крайней, выяснить, на какие именно звуки откликается объект исследования. Едва ли нужно объяснять, что такое событие будет происходить, когда частота колебаний, передаваемых струной окружающему воздуху, совпадет с собственной частотой, характерной для данной посуды. Иными словами, когда наступит резонанс.

Для нас сейчас важно не только это, но и сам простой, естественный прием, использованный в опыте: нажимать клавиши последовательно, не пропуская ни одну. Действуя таким способом, мы постепенно, шаг за шагом движемся по *спектру* звуковых волн, последовательно разворачиваем его, как китайский веер. Такой прием, именуемый среди физиков *сканированием*, применим не только к звукам. Точно так же можно поступить и с оптическим спектром — радугой, возникающей при разложении белого света на составляющие его цвета, когда он проходит, к примеру, сквозь

стеклянную призму. Эту самую призму можно медленно поворачивать так, чтобы точка, где находится объект исследования, последовательно освещалась всеми цветами и оттенками от красного до фиолетового.

Сканирование, постепенная подача на объект развернутого в спектр излучения, может применяться почти во всех традиционных приборах для исследования вещества — независимо от того, какой вид излучения используется: рентгеновское или расположенные на противоположном конце полного спектра электромагнитного излучения радиоволны.

Сигнал, несущий информацию о природе атомов и молекул, из которых состоит вещество, появляется в тот момент, когда на объект оказывают «подходящее» воздействие — такое, которое вызывает тот или иной недвусмысленный результат. В частности, и поглощение по резонансному механизму, как в опыте с вазой около рояля. Результат фиксируется датчиком, а датчик (об этом уже говорилось), включенный в мостовую схему, вызывает в ее диагонали ток, пропорциональный силе сигнала.

Классический принцип сканирования хорош и удобен, пока сигналы не слишком слабы. Если же они падают до уровня шумов усиливающей схемы, приходится прибегать к приемам, немало усложняющим конструкцию прибора.

Вернемся к опыту с роялем. Если звон, издаваемый посудой в ответ на некоторые ноты, настолько слаб, что его не удастся надежно уловить ни ухом, ни приставленным к этому делу акустическим датчиком, можно пустить в ход дополнительный блок — накопитель (электронное устройство, в котором каждому звуку клавиатуры соответствует своя ячейка памяти). Ячейка фиксирует силу поступающего в нее тока и прибавляет ее к ранее поступившим.

Сигнал датчика, соответствующий отклику на любой звук, попадает в ячейку независимо от того, истинный он или случайный, шумовой. Акустический спектр — полную гамму — проигрывают (сканируют) многократно, так что опыт изрядно затягивается. В ячейках накопителя при этом происходит следующее. Подлинный сигнал, как бы он ни был слаб, поступает туда регулярно — и величина, удерживаемая в соответствующей ячейке, постоянно растет (рис. 3). Хаотические же шумы возникают где попало и накапливаются куда медленнее. Формула, основанная на теории вероятности, указывает: соотношение сигнал — шум при такой работе должно расти пропорционально квадратному корню из числа «прогонов». Иными словами, чтобы вырастить сигнал на фоне шумов вдвое, гамму надо проиграть четы-

режды; вдесятеро — сто раз. При таких затяжных упражнениях, пожалуй, недолго сбиться и настройке рояля. Тогда беспристрастная электроника начнет копить сигнал не в той ячейке, которая соответствует истинной, первоначальной резонансной частоте, а в другой, соседней. И картина событий лишь дополнительно запутается.

В этом состоит еще одно техническое неудобство работы с накопителем: на «ловлю» слабых сигналов приходится не

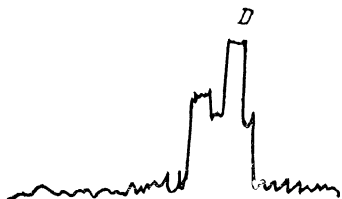


Рис. 3. Сигнал *D* (см. рис. 2) можно обнаружить с помощью накопления

только тратить много дорогого времени, но и строго следить за стабильностью всей аппаратуры, которая, говоря по совести, зачастую сбивается куда быстрее, чем настройка рояля.

Между тем слабые и слабейшие сигналы — главные кормильцы современного исследователя. О том, какую роковую роль могут играть мелкие детали, теряющиеся на фоне оче-

видной, хорошо просматривающейся картины, уже говорилось. Но не только в деталях дело. Чем дальше развивается химия, тем меньшими дозами вещества приходится удовлетворяться. Бедь изучать нужно не только спокойные, устойчивые молекулы, но и их фрагменты, осколки, возникающие в ходе химических реакций лишь на малые доли секунды и потому попросту не способные накапливаться в существенных количествах. Да и стабильного вещества далеко не всегда имеется столько, чтобы его можно было хорошенько осмотреть, обнюхать, запомнить внешний вид или форму кристаллов — короче, как говорили старые химики, «подержать в руках».

Если вещество выделяют из растительных или животных тканей, если его синтезируют биохимическим путем, в частности, с помощью приемов генной инженерии, то его попросту невозможно накопить в количествах, превышающих доли миллиграмма. А ведь бывают и соединения, небезопасные для здоровья, которые вообще не стоит хранить в больших дозах. Между тем строгость требований, предъявляемых к полноте, с которой должны быть изучены свойства и особенности любого вновь открываемого вещества, со временем лишь нарастает. Поэтому поиск ничтожных по величине сигналов, идущих от малочисленных (по химическим меркам) молекул или атомов, становится неизбежной участью экспериментатора.

Приборы, которыми его обеспечивает техника последних лет, делают такие задачи вполне разрешимыми. Чтобы добиться успеха, во многих случаях приходится отказываться от проверенного, надежного, но сравнительно медленного сканирования. На объект сразу — одним ударом, импульсом — обрушивают весь спектр воздействия (в опыте с роялем для этого пришлось бы варварски ударить по клавиатуре доской, перекрывающей всю ее длину). А уж в последствиях такого решительного поступка предоставляют разбираться электронике.

Чтобы понять, как она с этим управляется, придется припомнить одну давным-давно известную математикам особенность любой периодической функции. Какова бы ни была форма графика, описывающего такую функцию (он может состоять из треугольников, прямоугольников, полукруглостей — чего угодно, лишь бы этот элемент регулярно повторялся), ее всегда можно представить в виде так называемого ряда Фурье, бесконечной суммы синусов и косинусов величин, кратных целым числам *). Для нашего же рассказа пока существенно лишь одно: разработаны удобные, стандартные программы для ЭВМ, позволяющие «разбирать по косточкам», раскладывая на синусоиды, любую сумму сигналов. А каждой синусоиде отвечает отдельное исходное колебание, спектральная линия. Особой сложности в таких вычислениях нет, но объем счетной работы, нужной для них, настолько велик, что, действуя «вручную», даже самый квалифицированный, не делающий ошибок вычислитель обчислял бы результаты одного-единственного опыта несколько недель, а то и месяцев. ЭВМ же достигли такого быстродействия, что стали справляться с этим делом за минуты, а то и секунды.

...Если на нашу многострадальную вазу один за другим обрушивать удары полной клавиатуры, интервал между которыми определяется лишь временем затухания возникающего каждый раз звона, а этот самый звон, преобразованный датчиком в электрические сигналы, накапливать в памяти ЭВМ, то через несколько секунд после завершения опыта машина выдала бы на дисплее или бумажной ленте полный спектр собственных колебаний вазы. Да притом с такими подробностями, какие едва ли уловились бы при «поклавишном» сканировании.

*) Подробнее об этой замечательной закономерности можно прочитать в учебниках математики или в книге: *Виленкин Н. Я. Функции в природе и технике.* — М.: Просвещение, 1985.

Точно так же машина может разделиться с любым видом спектроскопии или иного метода исследования, безразлично какого — лишь бы в нее поступали соответствующие событиям электрические сигналы.

Быстродействие такого метода, основанного на *фурье преобразовании*, позволяет выращивать до ощутимого размера и такие ничтожные сигналы, о которых даже при наименее чувствительнейшем традиционном оборудовании нечего было и мечтать. Судите сами. Чтобы усилить сигнал хотя бы в сто раз при использовании накопителя, пришлось бы прогонять «гамму» 10 000 раз. Какой бы виртуоз этим ни занимался, ему пришлось бы трудиться многие часы, если не сутки (попробуйте прикинуть сами, сколько именно). А много ли времени нужно, чтобы столько же раз ударить доской? Во всяком случае, куда меньше, между тем как зависимость между числом импульсов и соотношением сигнал — шум та же самая: второе растет пропорционально квадратному корню из первого. Вот почему с помощью ЭВМ сигналы без особой натуги удается усиливать в сотни, даже в тысячи раз — и быстро извлекать такую бесценную информацию о строении и свойствах вещества, которая ранее доставалась лишь ценой долгих лет труда, а то и вовсе была недоступна.

Можно, пожалуй, подвести некоторые предварительные итоги. Не зная еще устройства ни одного конкретного прибора, мы уже понимаем некоторые требования, предъявляемые к любому из них. Накоплены и кое-какие сведения о приемах, с помощью которых эти требования удастся выполнять. Если вспомнить примеры с лягушкой, оркестром и змеей, с которых начиналась эта глава, то можно заключить: уже кое-что прояснилось насчет лягушки и оркестра, но пока неясно, как спастись от змеи. Ведь о том, как приборы различают похожие друг на друга, но все же не одинаковые сигналы, до сих пор не сказано ни слова.

Вернемся к опыту с роялем. Можете ли вы на слух отличить звук «до» от соседнего «до-диез»? Профессиональные музыканты с таким заданием справляются. Понятно, что справится с ним и акустический прибор, способный улавливать даже меньшие различия звуков по частоте колебаний. Другой вопрос — нужен ли такой сверхразборчивый прибор, если сам «источник излучения» (клавиатура рояля) разделен лишь на грубые интервалы в полтона каждый?

В качестве меры «разборчивости» датчиков, да и приборов в целом применяется давным-давно придуманная для оценки класса оптических устройств величина: *разрешение*, наименьшее уловимое различие измеряемых величин, отнесен-

ное к самим величинам. Разрешение воображаемого прибора, измеряющего колебания ваз и бокалов с помощью рояля, не может быть выше, чем $\Delta\nu/\nu$, где ν — частота звуковых колебаний, отвечающих выбранной нами ноте («до»), а $\Delta\nu$ — полутон, разность частот между «до» и «до-диез». Разрешение тем выше, лучше, чем меньше эта дробь. Поэтому иногда пользуются менее противоречивой обратной величиной — разрешающей силой, она же разрешающая способность: $\nu/\Delta\nu$ (рис. 4).

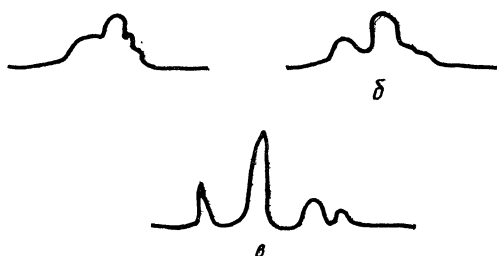


Рис. 4. Один и тот же набор сигналов, записанный с низким (а), средним, но не полным (б) и высоким, полным (в) разрешением

Она удобна тем, что растет по мере роста избирательности. Печальное ограничение, с которым всегда приходится считаться, — то, о котором говорилось двумя абзацами выше. Разрешающая сила прибора, к сожалению, определяется не лучшим, а худшим из составляющих его схему элементов. Как бы ни совершенен был датчик, измеряющий частоту звука, выше границы, определяемой размером полутона, прыгнуть в нашей конструкции не удастся. Поэтому охотиться за «сверхразрешающими» устройствами есть резон лишь тогда, когда и сам источник, оказывающий воздействие на объект исследования, и электронная схема, анализирующая результаты этого воздействия, доведены до того же класса.

О том, насколько важна и универсальна эта несложная характеристика приборов, нам еще придется вспомнить неоднократно. Пока же скажу, что великолепное оптическое устройство — человеческий глаз — достигает спектрального разрешения силой, в среднем, несколько сотен. Именно столько оттенков различает в «радуге» видимого нами света тренированный глаз художника (о некоторых гениях живописи, впрочем, рассказывают, будто они различали тысячи).

Традиционный сканирующий прибор для записи спектров поглощения веществом видимого света (о нем еще будет рассказано) уверенно различает на них точки, отличающиеся по длине волны на 1 нм. Поскольку длины волн видимого света лежат между 400 и 800 нм, такой же порядок — несколько сотен — имеет и разрешающая сила прибора. Как видите, она мало отличается от той, что дана человеку природой. Однако более современные устройства — масс-спектрометры, спектрометры ядерного магнитного резонанса (о них тоже будет рассказано) достигают разрешающей способности, измеряемой миллионами, а то и миллиардами. Рекордный же по этому параметру метод исследования — ядерный гамма-резонанс, основанный на эффекте Мессбауэра, имеет разрешающую способность 10^{14} , сто тысяч миллиардов.

Такого уровня, разумеется, не может достигнуть ни один орган чувств никакого живого существа. Поэтому человек, владеющий современной техникой, оказывается не только самым сильным, самым быстрым, самым искусным, но и самым чутким, самым наблюдательным из живущих на Земле существ. И если говорят, что машины, изобретенные за последние два века, снабдили людей новыми, недостигаемо мощными мускулами, то с не меньшим основанием можно утверждать, что за последние десятилетия человек обзавелся новыми органами чувств. Ведь назначение всевозможных физических приборов в том и состоит, чтобы расширять, усиливать возможности данных нам от природы ощущений, дополнять информацию, которую они поставляют нашему разуму, такой, какую сами мы добывать не способны, да притом предоставлять ее в виде, удобном для переработки привычными нам приемами.

Какой же области знания достается наибольшее внимание со стороны всей этой прибористики?

Ответ на этот вопрос дала мне международная выставка «Физика-86», работавшая в Москве. Ходил я по ее залам и не без удивления убеждался в том, что назначение большинства экспонатов мне близко и понятно.

А ведь по образованию я не физик — химик!

ВЕЩЕСТВО ИКС, ИЛИ НЕУДОБНАЯ НАУКА

От души завидую школьникам, которые впервые знакомятся с классической геометрией. Эта наука настолько совершенна, что человек, усвоивший всего четыре несложных постулата и несколько правил логики, может тут же приступать к творчеству, доходя до любого вывода своим умом и каждый раз наслаждаясь пусть не новым, но самостоятельно полученным научным результатом. Не потому ли так легко увлечь подростков математикой и физикой, что именно в этих областях знания подобные подвиги возможны при минимальном запасе исходных сведений?

Химия, увы, не из таких. Самостоятельные упражнения в ней становятся возможными не ранее, чем удастся накопить некую, и притом немалую массу добытых на опыте сведений, которые поначалу приходится принимать на веру, иногда попросту заучивать. Такова уж ее природа, таково многообразие объектов, с которыми она имеет дело. Для решения ее задач почти никогда не годится калькулятор, пусть даже программируемый. Сам ввод их условий, как правило, требует такого количества ячеек памяти, какое бывает только у настоящих ЭВМ. На калькуляторе, разумеется, можно рассчитать какую-нибудь пропорцию, решить вспомогательное квадратное уравнение, но даже такая рутинная, школьная задача, как расстановка коэффициентов в уравнении реакции, оказывается ему, в общем случае, непосильной: больно уж много надо знать *).

*) Далеко не случайна отмеченная некоторыми писателями и педагогами психологическая особенность тех, кто склонен увлекаться химией, биологией и другими науками с обширной описательной частью: чаще всего в эти ряды попадают подростки, способные к методичному, вдумчивому коллекционированию. Собирая марки, значки, монеты начинают многие, но лишь у некоторых возникает не временное увлечение, а истинное, глубокое пристрастие, сопровождаемое тщательной сортировкой коллекций, составлением каталогов. Именно в этой страсти к систематизации, наведению порядка сказывается врожденная способность к обработке больших массивов информации. О том, насколько такой дар бывает плодо-

Приняв во внимание эту неудобную для скорых разумом людей особенность науки о превращениях молекул, попытаемся утешить себя знакомством с теми впечатляющими результатами, к которым приводит вдумчивая ее разработка. Совершим экскурсию на комбинат, производящий незаметные в современном быту полимерные материалы, а также мономеры — вещества, из которых они изготавливаются.

Первая задача

...Фантастический пейзаж, напоминающий тот, который рисовался воображению литераторов, изображавших жизнь на Марсе. Скопление запутанных трубопроводов разной толщины, гигантских шаров, высоченных колонн, оплетенных трубами и лестничками, по которым изредка карабкаются люди, на фоне торжествующего металла похожие на беспомощных муравьев...

Любое из этих грандиозных сооружений, как правило, выполняет одну-единственную, и притом довольно скромную операцию в технологической цепочке, люди же незаметны не потому, что они робеют, а из-за того, что управляться с этой техникой не так уж трудно, и много работников при ней попросту не требуется. Сверхшения же, происходящие на громадном пространстве, уставленном аппаратурой, которая не всегда уместается в самых больших зданиях, да и не нуждается в них, порою можно описать одним-единственным уравнением, понятным школьнику. Вот и «цепочка», о которой я собираюсь рассказать... Если объяснять ее работу вкратце, придется говорить нечто тривиальное: от молекул, состоящих из двух атомов углерода и шести атомов водорода каждая, отщепляется по молекуле водорода. Даже уравнение записывать неинтересно!

Между тем вещество, газ, получающийся в результате такого отщепления, — важнейшее сырье, мономер, из которого изготавливают один из самых массовых в наши дни материалов, знакомый каждому хотя бы потому, что из него состоит пленка для упаковки любых товаров, от хлеба до мебели. Мировой масштаб производства такого газа перевалил за 30 миллионов тонн в год...

Гигантский размер устройств, громоздящихся на этом производстве (рис. 5), да и поражающая поначалу их чис-

творным, говорит хотя бы пример Д. И. Менделеева, открывшего Периодический закон в значительной мере благодаря своему таланту к систематизации, который проявлялся у него не только в любой работе, но и в обыденной жизни.

ленность (что-то около сотни — зачем столько?) связаны не с одним лишь количеством ежегодно производимой на нашей «цепочке» продукции, составляющим сотни тысяч тонн. Уравнение, которое не стоит и писать, отражает лишь одно из многих тысяч превращений, происходящих в действительности внутри некоторых из этих аппаратов. Так что обилие их — дань не только масштабу производства, но и тем непостижимым трудностям, с которыми оно сталкивается ежечасно. Эта химия и в самом деле неудобная!

Начнем с того, что в результате основной технологической процедуры — нагревания исходного газа до температуры белого каления — образуется не только газ, но и множество других веществ, жидких, а то и твердых. Это выясняется немедленно, как только смесь, прошедшую сквозь раскаленные трубы *), немного охладят, а потом промоют в грандиозном «душе» водой. Над слоем собранной воды всплывает изрядное количество смолы, которая частично состоит из веществ, не закипающих даже при очень высокой температуре. Такие вещества содержат весьма многоатомные молекулы.

Жидкости, правда, уже более летучие, впоследствии выделяются и из того газа, который благополучно миновал душ. Постепенно, по мере путешествия вдоль «цепочки»,

*) Исходный газ запускают туда, разбавив его перегретым водяным паром. Одно только хозяйство, производящее этот пар, да гигантские печи, в которых калятся эти самые трубы, на крупных комбинатах занимают не один гектар территории.

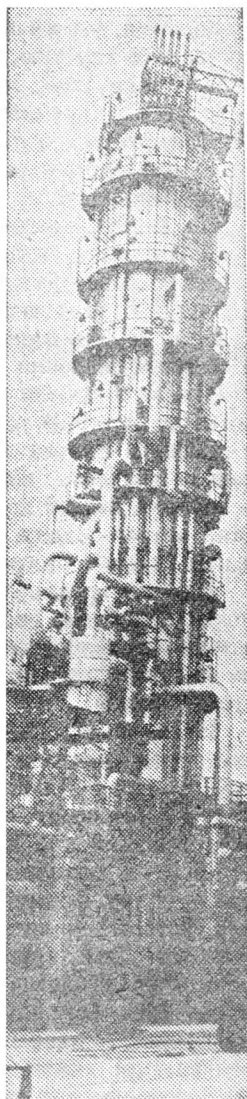


Рис. 5. Фото промышленной установки для ректификации

выясняется, что ни одно из многочисленных сооружений не поставлено впустую, ради украшения. Все они работают с полной нагрузкой, за исключением разве что тех, которые находятся на ремонте (производство здесь непрерывное, останавливают его только раз в несколько месяцев, ремонт же делают на ходу, отключая отдельные аппараты и заменяя их «дублирами»).

Не стану утомлять читателей описанием каждого из этих устройств, хотя многие из них — предмет законной гордости конструкторов и технологов. Перейдем сразу к финишу: к паре высоченных, ростом за полсотни метров колонн. То, что дошло до них, при комнатной температуре и обычном давлении действительно представляет собой газ. Жидкости и прочие примеси, вредные для дальнейшей работы, из него уже устранены. Газ, впрочем, на этой стадии с помощью сжатия и глубокого охлаждения тоже превращен в жидкость, которая и подается в расположенный у основания первой колонны бак объемом во многие кубические метры — здесь его называют «куб». Сжиженный газ в нем немного подогревают, позволяя ему закипеть.

Должен предупредить: то, что попало в этот куб, уже почти полностью состоит из того вещества, ради которого затеяно производство. Все дальнейшее направлено лишь на то, чтобы избавиться от этого «почти». И каких же оно стоит трудов...

Итак, жидкость закипает. То, что из нее испарилось, постепенно движется по первой колонне вверх, потом по трубопроводу — вниз, к основанию второй колонны; по ней — снова вверх, откуда и выходит нужный нам продукт, газ, кипящий при нормальном давлении при температуре 170,9 К. Я давным-давно мог бы написать его название и структурную формулу, но ведь эта книга — не для химиков, которые привыкли забивать себе голову разными сведениями. Да и, кроме того, технологи, работавшие лет сорок-пятьдесят назад на подобных производствах, нередко обходились без научной терминологии, обозначая свою продукцию условными названиями: «вещество А» или, по температуре кипения, «продукт сто семьдесят» *). Давайте же договоримся: в игре, участниками которой вы незаметно для себя становитесь (ради нее и была затеяна наша экскур-

*) В свое время, будучи практикантом на заводе, автор этих строк стажировался на участке, где один из применявшихся реагентов обозначали аббревиатурой «СКОТ» — так, без тени улыбки, в цеховом регламенте именовался солянокислый орто-толуидин.

сия), пользоваться тем же приемом. Станем говорить так: после *ректификации* сжиженного газа выделено целевое вещество *A*, которое, добавлю, для нас впоследствии окажется не самым главным.

Вернемся, однако, к самому началу первой из колонн и попытаемся понять, почему их приходится строить такими высокими.

Для этого знать химию не нужно — процесс-то происходит чисто физический, строение молекул при нем не меняется... Испарившийся из куба газ, поднимаясь по колонне, скоро сталкивается с продырявленной перегородкой («тарелкой»), на которой пробулькивает сквозь слой текущей сверху жидкости. Жидкость получают из того газа, которому удалось, наконец, добраться до самого верха колонны. Часть его пропускают дальше, в трубопровод, но куда большую долю задерживают, возвращают, снова охлаждая. Смысл этой процедуры, кажущейся нелогичной, в том, что если кипящая жидкость содержит несколько веществ, не сильно отличающихся по летучести, то равновесный с нею пар (газ) тоже будет содержать все эти вещества, хотя и в несколько иной пропорции: тех, что кипят при более низкой температуре, в нем станет больше.

Тем не менее однократным испарением и последующим сжижением — простой перегонкой — полностью отделить их не удастся. Поэтому и приходится как бы повторять эту процедуру много раз на каждой из многочисленных «тарелок», делающих колонну похожей изнутри на этажерку. На каждом этаже организуется своя равновесная или по возможности близкая к равновесию система «жидкость — пар», и проходящий вверх газ дополнительно обогащается летучими компонентами. Термодинамический расчет (принципы его разработаны давным-давно), дополненный лабораторными опытами по ректификации конкретных веществ и их смесей, позволяет точно предсказать, сколько таких ступеней обогащения потребуется для того, чтобы газ над последней тарелкой состоял только из нужного вещества, доведенного до заданной степени очистки *).

*) Полного равновесия, при котором скорость испарения равна скорости конденсации, приходилось бы каждый раз дожидаться слишком долго. Поэтому на реальной тарелке степень обогащения пара летучими компонентами несколько ниже, чем на «идеальной» (ее еще зовут забывкой для новичков: теоретической) тарелке. При проектировании колонн по диаграмме равновесия графически определяют нужное число теоретических тарелок и потом преобразуют его в другое (естественно, большее) число реальных.

Мономеры, из которых получается полимер требуемого качества, как правило, не должны содержать более одной-двух десятых процента посторонних веществ.

В нашем случае оказывается, что выделить «вещество А» в достаточно чистом виде можно, если только соорудить колонну высотой более ста метров. Строить такую громадину слишком трудно — вот и заменяют ее парой «полугромадин».

Теперь, наконец, мы подошли к самому главному моменту, когда задуманная игра обретает конкретные условия. Вещество А получено — и прекрасно, но в кубе колонны осело немалое количество какого-то другого добра. Выбрасывать этот *кубовый остаток* (обычный среди химиков термин) было бы не по-хозяйски; кроме того, в его составе могут оказаться небезопасные для природы и здоровья людей вещества. Вот почему технологическая цепочка не кончается вышеописанной парой гигантов, а продолжается новой, на взгляд непосвященных, уж и вовсе лишней установкой — еще одной, более скромной по размерам, колонной, предназначенной для ректификации этого самого остатка.

После новых манипуляций, сопровождаемых многократным испарением-сжижением, на выходе этой колонны удастся собрать довольно много газа, который превращается в жидкость при 225,6 К (давление нормальное). Это и есть «вещество Х», с которым нам предстоит разбираться.

Как устроены его молекулы?

Откуда оно взялось?

И, наконец, для чего может пригодиться?

Такие вопросы привычны для химиков, и решать их можно традиционными приемами, не требующими сложного оборудования. Однако прибегнуть к этим приемам, повторяю, можно не ранее, чем будет усвоено все обилие химической премудрости. А мы условились действовать иначе, без зубрежки. Так, как при занятиях идеально гармоничной евклидовой геометрией. Не советую обольщаться: успех придет не так уж скоро. Ведь искусство химиков тоже кое-чего стоит. Любой из них, к примеру, пропустил бы загадочный газ через известный уже читателям раствор брома — и сразу углядел бы, что жидкость обесцветилась. И сделал бы далеко идущие выводы. Давайте, однако, больше не отвлекаться.

Итак, получено вещество Х...

Но кто сказал, что это индивидуальное вещество, а не смесь?

Разве доказано, что в его состав входят только молекулы строго одинакового строения? Разумеется, тщательность очистки и установленное в ходе ее постоянство температуры кипения (225,6 К) — аргумент в пользу именно этого. Но следует помнить и о том, что бывают в природе неразделимые, так называемые азеотропные смеси, тоже кипящие при постоянной температуре, которая, кстати, обычно не совпадает ни с одной из температур кипения компонентов, взятых поодиночке.

Чистоту вещества *X* еще надо доказать.

Аргументы в пользу...

Сделать это безупречно строго, как, например, при доказательстве математических теорем, очень трудно. Манипулируя с образом неизвестного вещества, экспериментаторы ищут скорее аргументы в пользу его чистоты, чем однозначные доказательства. Если же говорится о доказательствах, то чаще всего они идут «от противного» и следуют примерно такой логике: трудно, мол, допустить, чтобы наблюдаемая картина соответствовала не чистому веществу, а смеси. Отсюда и конфузы, которые даже при самой современной технике хоть и не часто, а все же случаются: «новое соединение», когда его изучают обстоятельнее, оказывается состоящим не из одного, а из двух-трех сортов молекул.

В основе традиционной системы доказательств чистоты лежит то естественное соображение, что физические свойства индивидуального вещества — температура его плавления или кипения, оптические, спектральные и любые другие характеристики — не меняются при воздействиях, не влияющих на состав молекул. Вещество можно кипятить и замораживать, сжимать до любых давлений, облучать какими угодно квантами — хоть из пушки им стрелять, лишь бы при этом не происходили химические превращения, не менялось строение кристаллической решетки, не отделялись от вещества примеси, влияющие на измеряемые свойства. Следовательно, любые известные химикам процедуры очистки (перегонка, кристаллизация, зонная плавка и т. д.), сколько их ни повторяй, на устойчивое, чистое вещество не влияют.

Издавна так и поступали: перегоняли или кристаллизовали новое соединение много раз, пока у него не устанавливались неизменные характеристики. Иногда хватало двух-трех повторов, иной же раз приходилось мучиться десяти- или двадцатикратно, что требовало незаурядного терпения.

Игра, которую мы начали, обойдется читателям сравнительно легко: процедур в ее ходе наберется немало, но проделывать их придется все-таки не собственноручно, а лишь на бумаге...

Для начала попробуем представить ректификацию сжиженных газов, с которой только что познакомились, в виде графика, подобного тем, какие вычерчивают добросовестные лаборанты, делающие ректификацию в лабораторных

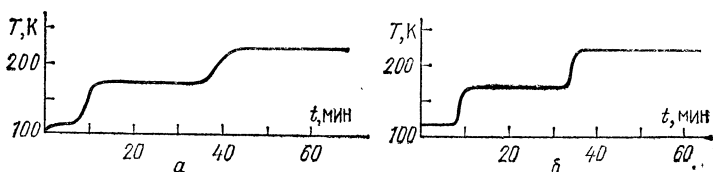


Рис. 6. График ректификации смеси сжиженных газов

условиях. Если отложить по оси абсцисс время, а по оси ординат — температуру, то окажется, что при ректификации начальной, сырой смеси газов график начнется ступенькой — горизонтальным участком на уровне 111,6 К. Именно при такой температуре отгоняется самый легкий из газов, составляющих «предгон» — ту часть вещества, которая отгоняется раньше основных фракций. Некоторое время спустя температура пойдет вверх — сигнал того, что некое чистое, кипящее «в точке» вещество отогналось полностью и пошла промежуточная фракция — смесь неразделившихся газов (рис. 6, а).

Потом температура снова застынет на уровне 170,9 К — и будет стоять долго: этой точке соответствует главный, целевой продукт А. Если не прекращать процедуру и после того, как запасы А будут исчерпаны, история повторится: наклонный участок (промежуточная фракция) — за ним новая ступенька при 225,6 К, в точке кипения вещества Х.

Полученная кривая, вид которой, разумеется, упрощен (в реальной смеси компонентов и, соответственно, ступенек графика — куда больше), годится не только для лаборантской отчетности. Она может служить характеристикой «разрешающей силы» колонки. При идеальном разделении смеси на графике не было бы наклонных участков — процесс перемещался бы со ступеньки на ступеньку решительными вертикальными скачками (рис. 6, б). А если бы колонка работала совсем плохо, на кривой почти не было бы горизонтальных участков — сплошная «промежуточная фракция».

Можно изобразить график и по-другому: как зависимость массы отгоняемого вещества от времени. Картина получится такая. При идеальном разделении, когда идет очередное чистое вещество, кривая ползет вверх, в интервалах между фракциями (промежуточных порций нет) — становится горизонтальной (рис. 7, а). А если разделение неполное, то и промежуточные участки слегка ползут в гору (рис. 7, б).

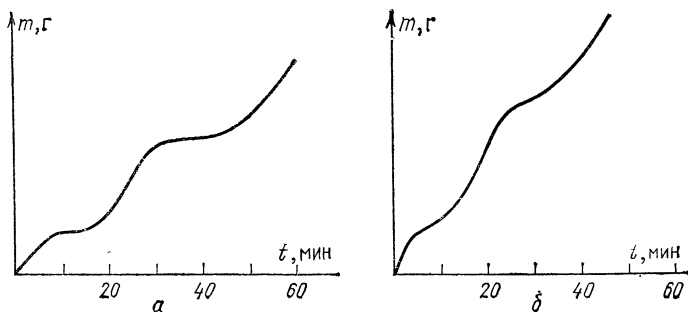


Рис. 7. График ректификации в координатах «масса — время»

Графики обсуждались с такими подробностями не случайно. Понятие о них поможет глубже задуматься над сутью того, что происходит в ректификационной колонне. Сверху вниз в ней течет *жидкая фаза*, сквозь которую пробулькивают пузыри паров — *газовой фазы*. Равновесие, к которому стремится на каждой ступени разделения система, состоящая из этих двух фаз, определяется растворимостью компонентов смеси в жидкости и парциальным давлением пара каждого из них над раствором. Поскольку речь идет о веществах, близких по природе, их растворимость друг в друге почти не ограничена, и разделение идет в основном за счет отличий в давлении паров. А как бы активизировать и первый фактор?

Тут уместно напомнить, что промышленные колонны не всегда снабжают перегородками-тарелками. С той же целью их можно заполнять керамическими кольцами, витками проволоки, решетчатыми конструкциями, помещать в них быстро вращаемые вертикальные спирали — в общем, делать что угодно, лишь бы предоставить для взаимодействия жидкой и газовой фазы максимально *развитую* поверхность. Еще в давние времена пытались сделать эту поверхность не безразличной к природе разделяемых веществ. Например, из дерева, которое способно адсорбировать, поглощать некоторые из них — и тем самым тормозить их продви-

жение вверх по колонне. В промышленности такой прием не прижился, но в лабораторной практике основанные на сходном принципе методы распространяются все шире.

Представим себе трубку, заполненную *насадкой* из небольших гранул вещества, «пристрастного», скажем, к нашему веществу *X*. Если запустить в нее порцию исходной смеси газов, а потом прогонять ее сквозь насадку давлением инертного, постороннего газа, то *X* начнет постепенно отставать и до выхода из трубки доберется позже остальных компонентов смеси — отдельно. После этого его нетрудно собрать, например, в виде жидкости или просто зафиксировать факт его появления каким-либо датчиком.

Переходя от сбора к фиксации, мы, правда, превращаем способ реального, *препаративного* разделения веществ в способ *анализа* смеси, но для решения задачи о чистоте требуется именно анализ, представляющий доказательство в пользу чистоты или, наоборот, загрязненности вещества. В принципе же колонка с насадкой и необходимыми вспомогательными устройствами представляет собой прибор, аналогичный ректификационной колонне. В его схему входят: устройство, которое обеспечивает дозировку исходной смеси и ее «проталкивание» сквозь слой насадки (при ректификации эту роль играет обогреваемый куб, в котором создается повышенное давление паров смеси); колонка — стеклянная или металлическая трубка небольшого, в несколько миллиметров, диаметра, отличающаяся от ректификационной лишь наличием «активной» насадки; датчик, фиксирующий выход из колонки компонентов смеси — лучше всего, как уже говорилось, в виде электрических сигналов.

Прежде чем объявить, как такой прибор называется, обсудим возможные варианты каждого из трех основных элементов схемы.

Смесь можно прогонять сквозь насадку давлением газоносителя, подаваемого, как показано на рис. 8, из баллона (дозы смеси чаще всего впрыскивают в поток газа шприцем через резиновую мембрану или пробку). Разновидности прибора с таким «движителем», естественно, называют газовыми, но вместо газа можно пропускать через колонку жидкий растворитель или сжиженный газ. В простейшем случае никакого специального устройства для продвижения растворителя не делают, а лишь ставят колонку вертикально, и жидкость не спеша течет по ней сверху вниз под действием силы тяжести (рис. 9, *а*). Или даже не колонку берут, а стеклянную пластинку с нанесенным на нее слоем активной насадки (сорбента), а то и еще проще — полоску плотной

бумаги, которая совмещает функции пластинки и сорбента. Пластинку или бумажку обмакивают в растворитель *нижним* концом, а движется растворитель *вверх* — под действием капиллярных сил *) (рис. 9, б, в). Описана даже «любительская» методика, при которой вместо пластинки берут яичную скорлупу.

В последние годы, однако, и такой — жидкостный — вариант метода все чаще применяют в более капитальном

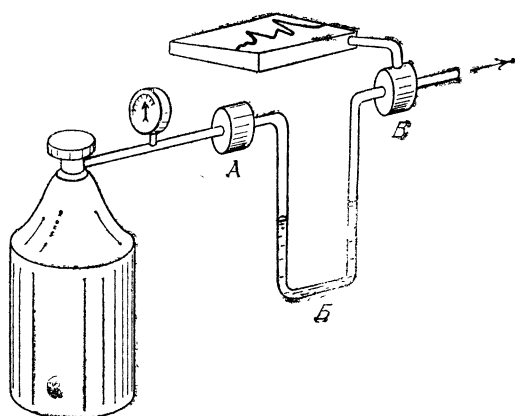


Рис. 8. Принципиальная схема прибора для разделения жидких смесей. Газ-носитель из баллона проходит через испаритель А, в который впрыскивается смесь, а потом через колонку Б, наполненную сорбентом. Связанный с самописцем датчик В фиксирует выход из колонки каждого компонента разделившейся в ней смеси

аппаратурном оформлении: растворитель «загоняют» в колонку под давлением, иногда довольно значительным, а компоненты смеси, выходящие из нее, опознают не глазом, а «косвенно», как в перечисленных простых способах, а электронным датчиком.

Колонка. Насадка, набиваемая в нее (еще ее называют сорбентом или неподвижной фазой), может состоять из

*) К этой разновидности метода примыкают еще несколько, в которых даже жидкая среда неподвижна, а перемещаются лишь молекулы разделяемой смеси, имеющие (или приобретающие в условиях опыта) электрический заряд. Движущей силой здесь служит притяжение к погруженным в жидкость электродам, на которые подается постоянный потенциал. Такими методами — различными вариантами *электрофореза* — разделяют, например, смеси белков и других биополимеров.

твердых частиц — они должны быть строго стандартизованы по размеру и свойствам. При этом газовую разновидность метода так и зовут газовой, а жидкостную — жидкостной. Иногда, однако же, поверх твердой насадки наносят слой нелетучей жидкости. При жидком носителе смеси это делается редко — не всегда можно гарантировать, что такой слой не будет смыт, но при газообразном — очень часто. Нелетучая жидкость, растворяя одни компоненты смеси лучше, чем другие, дополнительно тормозит их продвижение по колонке и улучшает разделение. Такой вариант метода называют газо-жидкостным.

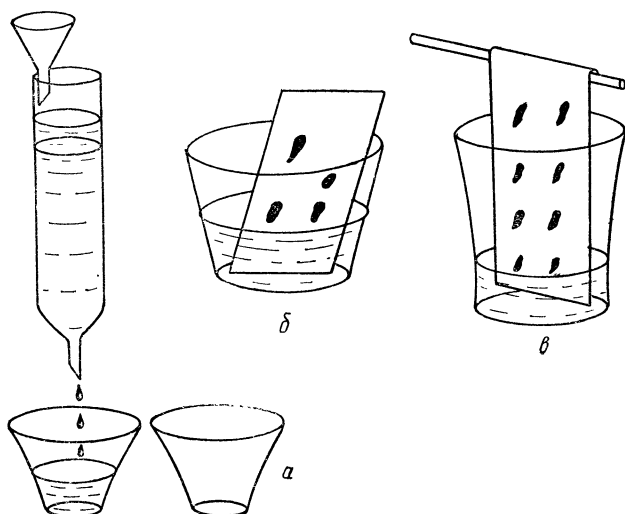


Рис. 9. Упрощенные разновидности хроматографии: *а* — колоночная (изобретена в 1903 г. М. С. Цветом); *б* — хроматография на пластинке; *в* — на бумаге. Несмотря на простейшее оснащение, эти методы внесли огромный вклад в развитие химии, биологии и медицины; с их помощью выполнены многие исследования, отмеченные Нобелевскими премиями

Адсорбцию компонентов на поверхности сорбента можно в простейшем случае описать законом Генри, который устанавливает прямую пропорциональность между концентрациями каждого вещества в газе и на поверхности. Коэффициент пропорциональности, однако, может у разных веществ сильно отличаться, чем и определяется возможность эффективного разделения смесей.

Датчик, он же детектор. Устройство, которое фиксирует и измеряет изменения свойств жидкой или газообразной

подвижной фазы в момент появления в ней компонентов разделяемой смеси. Свойства можно измерять любые: механические, оптические, электрические, магнитные... Поэтому далее по всей книге, при обсуждении тех или иных методов исследования вещества, будут попадаться напоминания: на этом принципе-де тоже возможны детекторы для...

Пора, наконец, назвать для чего. Метод, точнее, обширный круг методов, о которых идет речь, называется *хроматографией*. Любой вид хроматографии — газовая, жидкостная, газо-жидкостная, а также не названные за недостатком места ионообменная, аффинная, экстракционная, вытеснительная *) — основан на различии в скоростях продвижения компонентов смеси в условиях *межфазного переноса*. Взаимодействуют две фазы, подвижная и неподвижная, а молекулы смеси постоянно «перебегают» из одной в другую и при этом сортируются.

Название метода трудно объяснить, не сказав двух слов о его истории. Метод предложен в 1903 г. русским ботаником М. С. Цветом. На колонках, подобных той, что показана на рис. 9, а, этот замечательный экспериментатор изучал красящие вещества растений — пигменты. Никаких приборов для наблюдения за ними не требовалось: смесь подавалась в колонку сверху, а потом, по мере продвижения ее компонентов за «фронтом» растворителя, каждый из них проявлялся в колонке отдельной ярко окрашенной полосой. Отсюда и термин «хроматография»: его можно перевести с греческого как «цветопись» (создатель метода, вероятно, учитывал и каламбур с собственной фамилией). Разделение пигментов в опытах Цвета, как показали недавние исследования историков науки, считалось бы превосходным, даже если бы выполнялось в наши дни. Изобретатель сразу угадал важнейшую тонкость хроматографического искусства, о которой вспомнили еще позже, чем о его методе, не найдя применения три десятилетия: он набивал свои миниатюрные колонки сорбентом, почти идеально однородным по составу и размеру частиц.

Несоблюдение этих требований приводит примерно к тому же, что и уменьшение числа тарелок в ректификационной колонне: смесь делится не полностью, компоненты на выходе «наползают» друг на друга (вспомните рис. 7, а). В условиях же правильной набивки, удачно подобранной и

*) Каждой разновидности метода, даже отдельным элементам аппаратного оформления любой из них посвящена обширная литература — сотни, порой тысячи книг и статей.

аккуратно приготовленной неподвижной фазы картина выглядит гораздо отраднее: чистые вещества выходят с большими интервалами, *узкими зонами* (рис. 10).

Для оценки эффективности хроматографического разделения нередко применяют ту же меру, что и при ректификации: число теоретических тарелок, заключенных во всей колонке или в единице ее длины. Никаких реальных тарелок, понятно, в этом случае

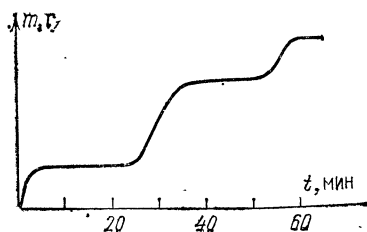


Рис. 10. График выхода компонентов смеси из хроматографической колонки

быть не может, но как способ сравнения работы колонок с разными видами насадки это годится. Число теоретических тарелок рассчитывают по несложной формуле

$$n = \frac{L}{H}, \quad \text{где } H = 2D_{\text{эфф}} \frac{\kappa}{\alpha}$$

(L — длина колонки, $D_{\text{эфф}}$ — эффективный коэффициент диффузии изучаемого компонента *), α — скорость движения газового потока, κ — доля объема колонки, занятая газом). Оно бывает весьма внушительным. Ректификационная колонка считается хорошей, если в ней насчитывают десятки, редкость — сотни теоретических тарелок (ТТ). А в хроматографии не редкость тысячи, даже десятки тысяч. И хотя здесь и там «ТТ» означает не совсем одно и то же, реальное разделение на небольшой лабораторной колонке бывает более эффективным, чем на промышленной великанше ростом в десятки метров.

Кривая, которую изображает самописец прибора (хроматограмма), обычно выглядит не так, как изображено на рис. 10. Детектор измеряет не абсолютную массу каждого компонента, как это делают лаборанты при разгонке смесей, а лишь его *концентрацию* в потоке носителя. Иными словами, первую производную от массы по времени (dm/dt). Поэтому на хроматограмме (рис. 11) каждому подъему *интегральной кривой*, показанной на рис. 10, соответствует пик, имеющий, в идеальном случае, подобную колололу форму *гауссовой кривой*.

Последняя отнюдь не случайна. Гауссова кривая всегда появляется при описании вероятностных, стохастических

*) О диффузии и ее вероятностной природе можно подробно прочесть в книге: Бокштейн Б. С. Атомы блуждают по кристаллу. — М.: Наука, 1984. — Библиотечка «Квант», вып. 28.

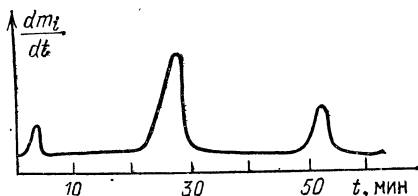
процессов, которые подчиняются нормальному распределению

$$v(x) = \frac{1}{\sigma \sqrt{2\pi}} \cdot \exp \left[- (x-a)^2 / 2\sigma^2 \right],$$

где $v(x)$ — плотность вероятности, a — математическое ожидание, σ^2 — дисперсия случайной величины x .

Разброс однотипных молекул по времени выхода, отклонения их от наиболее вероятной трассы движения носят именно такой характер. Причина «размывания» полос, того,

Рис. 11. График выхода компонентов в координатах « $dm_i/dt-t$ ». Хроматограмма!



что все молекулы одинакового строения не выходят из колонки строго в один момент, — недостижимость в реальных условиях идеального режима движения. К примеру, газовый поток движется вблизи оси колонки быстрее, чем вблизи стенок; часть молекул в какой-то момент «садится» на неподвижную фазу, а часть проскакивает мимо.

Ширина линии (ее обычно измеряют на половине высоты пика) при малом количестве вещества определяется теми же величинами, что и число теоретических тарелок: L и H ; она пропорциональна корню квадратному из их произведения. Полное же расстояние между началом выхода данного компонента и его концом примерно втрое больше. Отсюда легко вывести критерий полного разделения пиков двух соседних компонентов: оно начинается с того момента, когда расстояние между вершинами пиков превышает их суммарную ширину, помноженную на 1,5 *).

Форма пика может, однако, и искажаться. Если колонка набита не вполне аккуратно или проходящее через нее ве-

*) Для описания процессов, происходящих в хроматографической колонке, разработан достаточно детальный математический аппарат, с которым можно познакомиться в специальной литературе. Однако даже из единичных зависимостей, приведенных здесь, нетрудно заключить, что метод применим не только для анализа смесей, но и для физических измерений. С его помощью можно определять параметры, характеризующие адсорбцию, диффузию, активность сорбентов и многое другое.

щество вступает с неподвижной фазой в некое *специфическое взаимодействие*, пик «заваливается» или у него появляется «хвост» (рис. 12). Общее правило таково: чем позже выходит вещество из колонки, тем шире получается соответствующий ему пик. Так что ситуация, показанная на

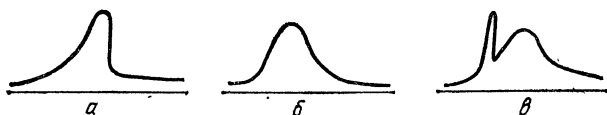


Рис. 12. «Неправильные» формы пиков

рис. 12, в, скорее всего, результат нетерпеливости экспериментатора, который, не дождавшись выхода из колонки всех компонентов старой смеси, запустил в нее новую.

Загадки размножаются

Рассказанного выше, пожалуй, достаточно, чтобы браться за изучение вещества *X* и содержащих его смесей. На рис. 13 показана хроматограмма смеси, сходной с той, что получается на нефтехимическом комбинате. Среди пиков, соответствующих разным соединениям, пик вещества *A* появляется на четвертой, а вещества *X* — на седьмой

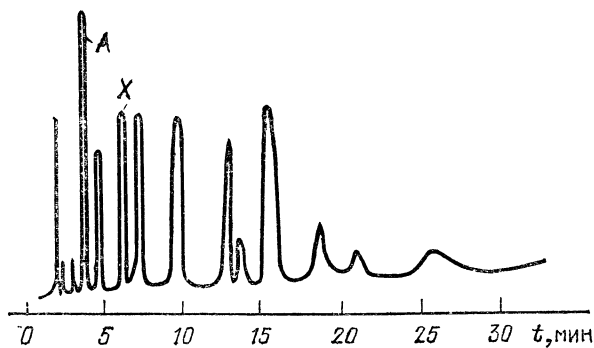


Рис. 13. Хроматограмма исходной смеси

минуте после ввода смеси в газо-жидкостный хроматограф. Объем пробы, кстати, весьма невелик: не более 1—2 мл газа; детекторы, применяемые в хроматографии, настолько чувствительны, что больше не требуется. В данном случае применен особенно удобный для фиксации органических соединений пламенно-ионизационный детектор — миниа-

турная горелка, в сопле которой постоянно пылает струйка водорода. Сопло одновременно служит катодом, неподалеку от которого расположен анод из металлической сетки. Разность потенциалов — несколько сотен вольт. При появлении в газе-носителе (гелии или том же водороде) «инородных» молекул они ионизируются, устремляясь к аноду. Этот *ионный ток*, пропорциональный концентрации данного вещества, фиксируется мостовой схемой.

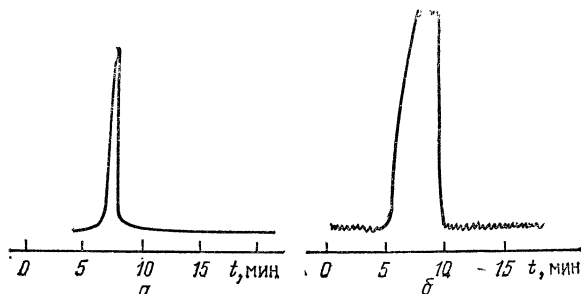


Рис. 14. Аргумент в пользу чистоты выделенного вещества: даже на пределе усиления в хроматограмме — один пик

Если в эту же колонку при той же температуре (35 °C)*) ввести пробу вещества *X*, полученного с помощью ректификации, то получится хроматограмма с одним-единственным пиком, выходящим на 7-й минуте (рис. 14, *а*). Чистота доказана? Как бы не так. Можно ли гарантировать, что *X* не смешан с каким-нибудь *X'*, которого очень мало или который на нашей колонке все-таки не отделяется?

Первое предположение проверяется сравнительно просто. Достаточно повторить опыт, увеличив дозу вещества и до предела повысив чувствительность прибора, которая при обычном режиме используется далеко не полностью. Нулевая линия на такой хроматограмме может получиться далекой от идеала (рис. 14, *б*); пик основного вещества сильно «зашкалит», однако новые пики, возможно, все же не обнаружатся. Радоваться пока рано: над нами продолжает тяготеть вторая возможность — неполное разделение.

В таких-то ситуациях и пускают в ход «доказательства от противного», возмещая их неполноценность количест-

*) Колонку хроматографа помещают в термостат, детектор — в другой термостат. Иначе стабильных, воспроизводимых результатов анализа не будет.

вом. Если X — смесь, то, может быть, ее удастся разделить на другой, более эффективной колонке? Достаем или делаем сами другую, пробуем — снова один пик. Пробуем на третьей — то же самое... Известны случаи, когда педантичный экспериментатор перебирал 10—12 неподвижных фаз, пока не наткнулся на некую чудодейственную, на которой один пик превращался в два или три.

Добиваясь максимума разделяющей способности, удлиняют колонки, одновременно уменьшая их диаметр. В предельном случае доходят до капилляра диаметром 0,2—0,3 мм; насадку в него уже не загрузишь, и неподвижную жидкую фазу приходится наносить прямо на внутреннюю стенку. Эффективность капиллярных колонок может достигать сотен тысяч, даже миллионов теоретических тарелок при ничтожном (сотые доли миллиграмма) расходе анализируемой смеси. Всем хороши колонки — одна беда: больно уж длинные, анализ в них, бывает, длится часами...

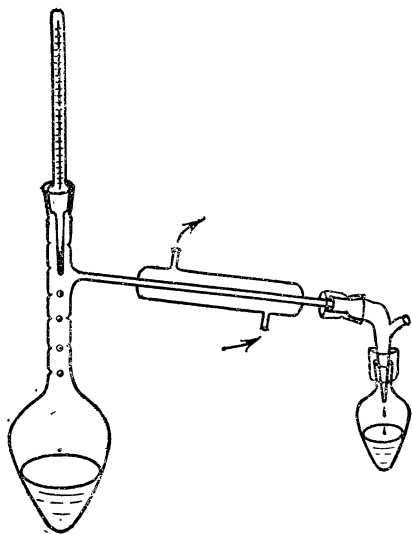
Сомнения в чистоте газа X , вероятно, можно будет считать рассеянными после анализа на одной из таких колонок длиной 3,5 м. При пониженной температуре (это доказано) она отличает не только вещества с любым, хоть самым малым отличием в строении молекул, но даже одинаковые молекулы с разным изотопным составом. Так, обычный метан CH_4 выходит из нее на 180-й, дейтерометан CH_3D — на 188-й, а CD_4 — на 198-й минуте. Если наш X останется неделимым и здесь, можно, пожалуй, успокоиться.

События, однако, могли повернуться и иначе. Испытывая X на колонке с сорбентом, носящим фирменное название «порапак» (он представляет собой твердый органический полимер), можно невзначай обнаружить... хорошо заметный пик примеси. Небольшой, выходящий из колонки куда раньше, чем пик X — да вдобавок асимметричный, с «хвостом». Зная, что время удерживания вещества на «порапаке» примерно пропорционально их молекулярной массе, предполагаем, а потом и устанавливаем, что испугавший нас было пик принадлежит обыкновенной воде. На большинстве сорбентов она попросту застревает и из колонки не выходит, а на этом — надо же... Убедиться в таком неожиданном свойстве «порапака» не так трудно: достаточно ввести в колонку с ним пробу любого влажного вещества — получится точно такой же пик. Этот прием — один из самых распространенных в хроматографии: если подозревают соответствие некоего пика определенному веществу — вводят это вещество в прибор отдельно или, еще лучше, добавляя его к анализируемой смеси, следя, не вырастет

ли пик. Если вырастет — налицо хоть и не доказательство, но «аргумент в пользу».

Вода, вернее, небольшое количество пара, среди химиков даже не считается примесью: ее ничего не стоит убрать. Достаточно пропустить газ через осушитель, например, серную кислоту. Собрать прибор с промывной склянкой вряд ли затруднится даже тот, кто никогда не ставил химических опытов. Трудности начнутся позже — когда через

Рис. 15. Лабораторный прибор для перегонки небольших объемов жидкости. «Куб» объемом 5—10 мл, над ним трубка с продавленными внутрь «иголками» (дефлегматор, играющий роль ректификационной колонки) и боковой отвод, вровень с которым закреплен термометр, измеряющий температуру паров отгоняемой жидкости — ее температуру кипения. К отводу припаян водяной холодильник (вода подается из водопровода снизу, отводится сверху). К нижнему концу этого холодильника прикреплен алонж с приемником — колбочкой, в которую собирают жидкость, пока не изменится температура кипения



кислоту начнут продувать газ X. Входить-то он в склянку будет, а выходить — нет. Кислота, если она окажется достаточно крепкой, будет наш газ жадно поглощать.

Можно, конечно, махнуть рукой на эту малозначительную неудачу. Но настойчивый человек, вероятно, не захочет обходиться таким безнадежным жестом, а начнет изучать кислотный раствор. И найдет способ выделить из него невесть откуда взявшуюся сладковато пахнущую жидкость, кипящую при $82,3^{\circ}\text{C}$ (рис. 15). Выделив же ее, нетрудно додуматься до еще одного способа проверить чистоту X: если реакция с кислотой полностью превратила его в чистое, индивидуальное вещество, то, даже не зная, как ей это удалось, можно полагать, что X был не менее чист.

Как проверить чистоту жидкости, уже известно: на то есть газо-жидкостная хроматография (ГЖХ). Правда, теперь температуру колонки, вероятно, придется сделать повыше, а устройство, в которое с помощью шприца вводится проба, нагреть градусов до ста, чтобы жидкость сразу испарялась (вот вам еще один, третий термостат, в котором тоже нуждается хроматограф). Шприц, кстати, тоже потребуется особый — капиллярный. Если газ вводят в прибор миллилитрами, для чего удобен обычный медицинский шприц, то жидкости надо брать микролитр, а то и менее... Детектор годится тот же, о котором рассказывалось (пламенно-ионизационный), или другой — так называемый катарометр, улавливающий снижение теплопроводности газа-носителя в момент появления в нем «примесей». Теплопроводность же тем ниже, чем «тяжелее» газ. Поэтому, кстати, если в качестве носителя применяется



Рис. 16. Первый конфуз: чистое вещество дало два пика

гелий, а изучаемая смесь содержит водород, опознать его чрезвычайно легко: соответствующий пик хроматограммы пойдет не вверх, а вниз от нулевой линии.

Новая жидкость *В* (обозначим ее так) окажется чистой — если не считать возможную примесь воды, которая останется, если тщательность осушки окажется недостаточной.

Это прибавит уверенности в чистоте *Х*. Чтобы окончательно укрепить ее, дотошный человек может взяться за проверку чистоты еще одного вещества, получаемого из *Х* при взаимодействии с бромом (помните? *Х*, как уже упоминалось, обесцвечивает раствор брома). Можно продолжать эту реакцию и выделить еще одну новую жидкость (*С*), которая кипит при 141,6 °С. Те же процедуры (ГЖХ) не обнаружат в ней даже воды. Слегка расслабившись, экспериментатор начнет самоуверенно, уже как бы для проформы проверять чистоту *С* на колонках с разными сорбентами — и невзначай наткнется на первый конфуз: хроматограмма, полученная на одной из колонок, окажется состоящей... из двух пиков. Располагаться они будут, вероятно, очень близко, даже не полностью разделятся (рис. 16).

Можно принять меры против неполноты разделения. Новейшие хроматографы снабжают микропроцессорами, так что запись хроматограмм на бумаге становится простой данью традиции. В принципе можно обходиться без

нее, фиксируя сигналы детектора в машинной памяти и лишь выводя нужные участки кривой на экран дисплея *). Кроме того, при такой работе можно «расчленить» не вполне разошедшиеся пики с помощью расчета — разумеется, если под рукой есть соответствующая расчетная программа. Задаваясь допущением, что форма пиков — правильная, гауссова, ЭВМ может «симулировать» (очень меткий термин!) ситуацию полного разделения. Иными словами,

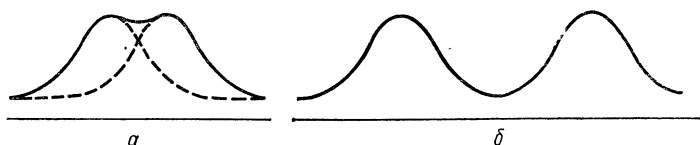


Рис. 17. Результат машинной «симуляции» (б) разделения не вполне разошедшихся в хроматографической колонке (а) пиков

как бы искусственно повысить разрешающую способность прибора (рис. 17). Это получается очень хорошо, если только пики действительно идеальные...

«Симуляция» в нашем случае может оказаться вполне успешной. Лишний раз убедившись, что пиков ровно два и они примерно одинаковы по величине, экспериментатор тем не менее останется в полном недоумении: откуда бы им взяться?

Может быть, это каприз хитроумного прибора? А может быть (что куда ужаснее), исходное вещество X все-таки не чистое? Вместо одной загадки получаем две. Для тех, кто занимается исследованиями, — скажу в утешение — такие ситуации вполне привычны.

Новые огорчения

Есть два пика, есть колонка, которая их, вернее, соответствующие вещества, разделяет. Так почему бы их и в самом деле не разделить? Как следует, препаративно, чтобы «подержать в руках» каждое в отдельности.

Из колонки газо-жидкостного хроматографа выходит газ-носитель, а в нем иногда появляются «примеси» паров высококипящей жидкости. Разве нельзя пропустить его

*) Нечего и говорить о том, что хранить хроматограммы в виде записи на магнитном диске или ленте куда удобнее, да и надежнее, чем сохранять загромождающие лабораторию свитки диаграммной бумаги.

в этот момент через охлажденную «ловушку», в которой жидкость бы осела? А когда пойдет вторая жидкость — подставить другую «ловушку»...

При аналитической хроматографии пробу вещества берут по принципу «чем меньше, тем лучше», обходясь долями миллиграмма. Но если не анализировать, а препаративно разделять, принцип лучше изменить и набирать в шприц побольше. Однако разрешающая способность прибора сразу ухудшится — узенькая аналитическая колонка начнет

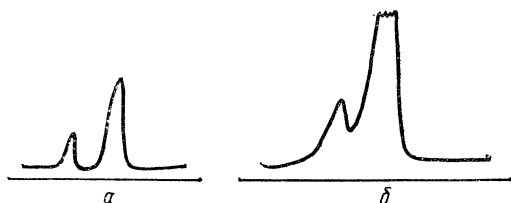


Рис. 18. Большая доза смеси (б) разделяется в колонке хуже, чем оптимальная (а)

«захлебываться» (рис. 18). Вывод: предстоят дополнительные трудности и огорчения; готовить новую, более широкую колонку с тем же сорбентом, да притом добиваться, чтобы по разрешающей способности она не уступала аналитической. А это — самостоятельная исследовательская работа, и притом работа не для торопливых, потому что во многом придется менять и конструкцию прибора.

Число теоретических тарелок широкой препаративной колонны в ГЖХ определяется той же формулой:

$$n = \frac{L}{H},$$

но H в данном случае сумма двух величин: H_0 и $H_{\text{пред}}$. Первая из них — та же, что в аналитической хроматографии, а вот вторая растет пропорционально квадрату диаметра колонки. Значит, при равной длине и самой добросовестной набивке (а набивать колонки сорбентом — искусство, граничащее с магией) разделение будет тем хуже, чем шире и производительнее колонка.

Удлинить ее? Но тогда начнет расти ширина каждой линии (помните формулу? Ширина пропорциональна корню квадратному из длины), да и гидравлическое сопротивление колонки возрастет. А повышать давление газа на ее входе можно далеко не беспредельно...

Названные здесь, а вместе с ними и многие другие трудности делают разделение сложных смесей с помощью препаративного хроматографа задачей на поиск оптимума, который не всегда существует в природе. Предположим, однако, что его удалось отыскать, и два пика, на которые распадается хроматограмма жидкости С, расходятся при серьезных, в десятки или сотни миллиграмм, дозах вещества не хуже, чем при аналитическом опыте, дополненном машинным «растаскиванием» пиков. Много трудный эксперимент по препаративному разделению завершен, и в охлажденных ловушках прибора удалось собрать по капельке жидкостей. И каждая из них дает на аналитической колеске с этим загадочным сорбентом по одному пику!

Превосходно. Остается лишь определить, чем жидкости отличаются друг от друга. Известные нам пока контрольные свойства веществ — температуры плавления и кипения. Определяем для первой жидкости: она кипит при $141,6^{\circ}\text{C}$, а плавится после замораживания при $-55,5^{\circ}\text{C}^*$). Вторая... $+141,6^{\circ}\text{C}$, $-55,5^{\circ}\text{C}$.

Что же, такое бывает: вещества разные, а температуры кипения совпадают. Правда, допустить, чтобы при этом случайно совпала еще и температура плавления, очень трудно. Есть, впрочем, доступный способ контроля: смешать вещества. Если они разные, температура плавления смеси наверняка будет ниже. (Так, морская вода начинает замерзать при температуре около -2°C — ниже, чем пресная, и значительно ниже, чем расплав растворенных в ней солей.) Смешиваем... $-55,5^{\circ}\text{C}$. Тут уж сослаться не на что — разве что на козни нечистой силы. Вещество-то, получается, одно и то же, температура плавления смеси — вернейший признак. Откуда же взялись два пика?

Поиски ответа на этот вопрос придется отложить до одной из будущих глав, а пока удовлетвориться заключением, что по формальным признакам, на уровне доступных нам знаний жидкость С признать смесью нельзя. Следовательно, сохраняет репутацию чистого и газ Х. Что и требовалось доказать.

Еще один «сюжет», связанный с очисткой веществ, может настигнуть экспериментатора во время экскурсии по химическому комбинату. Заметив его интерес к этой про-

*) Делается это просто: капельку вещества в капилляре помещают в специальную, медленно нагреваемую микропечь с термометром и оптической системой наблюдения.

блеме, производственники могут пожаловаться на злобредное поведение одной из высококипящих фракций, выделяемых из побочно образующейся при производстве газа А смолы. Время от времени, мол, некое вещество, содержащееся в смоле, застывает в самых неподходящих местах, забивая трубопроводы. Современные инженеры-технологи в действительности вряд ли нуждаются в такого рода

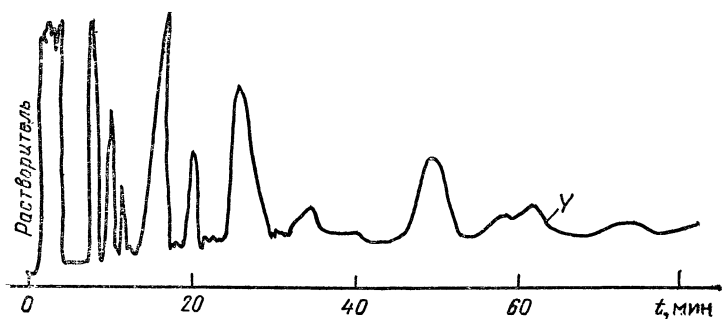


Рис. 19. Хроматограмма смолы (неполная)

помощи, ибо сами неплохо разбираются в химии, но давайте допустим, что им недосуг. Разве можно отказать людям в насущно необходимой им помощи? Тем более, что у нас в руках такая замечательная техника.

Итак, вязкая, темно-коричневая смола с малоприятным запахом. Скопище того, что можно назвать строительным мусором синтеза. Попробуем ее проанализировать: растворим капельку в какой-нибудь летучей жидкости и введем пробу раствора в газо-жидкостный хроматограф. Картина, которую изобразит самописец, способна повергнуть в ужас (рис. 19). Десятки больших и малых, наползающих друг на друга пиков — какую можно извлечь из этого информацию? Вдобавок хроматограмме, похоже, не будет конца. При выбранной на первый раз температуре колонки (скажем, 70 °С) пики сначала пойдут густым частоколом, а потом будут выходить хоть и поодиночке, но долгими часами. И никто не сможет гарантировать, что сорок пятый или, скажем, шестьдесят восьмой пик будет последним. Как выгнать, наконец, из колонки эту адскую кашу без остатка?

Естественное решение — повысить температуру, чтобы ускорить выход «застывших» компонентов.

Если включить нагрев термостата, в который заключена колонка, то самописец, скорее всего, тут же придется

выключать: у него собьется ровный ход нулевой линии. Прибор (не надо забывать) чрезвычайно чувствителен к малейшим отклонениям от баланса в мостовой схеме; полная шкала самописца (или дисплея), если измерять ее в единицах электрического потенциала, обычно не превышает милливольт. Именно такого незначительного потенциала достаточно, чтобы перо или световой луч изобразили пик предельно возможной высоты. При быстром же, неуправляемом нагреве баланс может нарушаться куда сильнее...

Придется прекратить запись хроматограммы и попросту продуть колонку газом-носителем под нагревом. Но как быть с той частью смеси, которая при первоначальной температуре так и не вышла? Придется снова совершенствовать прибор, будто мало еще в него заложено разных электронных схем. Чтобы при нагреве не нарушался баланс, вводят дополнительную схему, следящую за его сохранностью. Температуру меняют не как попало, а по программе — ее можно задавать «ступенчато», а можно предписать прибору равномерный ее подъем со скоростью столько-то градусов в час. Такая схема позволит не только записать за разумно короткий срок хроматограмму сложной смеси, в которой есть вещества, сильно отличающиеся по летучести, но и делать такую хроматограмму воспроизводимой — почти точно повторяемой при последующих анализах той же смеси.

С налета здесь тоже добьешься не многого. Сначала нужно потрудиться и подобрать наилучший для данного случая график изменения температуры (рис. 20).

Когда же удастся отыскать и его, картина откроется еще менее отрадная: сотни пиков, среди которых очень трудно будет опознать тот, что соответствует мешающему производственным веществам. Придется вернуться к ним и попросить более узкую фракцию смолы — ту, которая склонна застывать в трубах. Хроматограмма, разумеется, упростится, и в ней проявится пик, размером превосходящий все остальные, кроме, разумеется, пика растворителя. Сколько же этого вещества (обозначим его буквой Y) должно быть в смеси, чтобы она стала «опасной»? Для технологов этот вопрос более актуален, чем проблема строения молекул Y , но ответ на него, оказывается, дать не так просто.

Высота пика на хроматограмме — и верно — пропорциональна концентрации соответствующего соединения в газе-носителе, а интеграл от гауссовой функции, график которой вырисовывает перо самописца, — суммарному ко-

личеству этого соединения. Мало того, такие интегралы без труда берутся с помощью либо электронного устройства (интегратора), либо... весов. Чтобы понять, чем здесь могут быть полезны весы, надо знать, что диаграммная бумага отличается строгим постоянством толщины и плотности. Следовательно, масса любого ее куска пропорциональна его поверхности. А интеграл любой математической функции — это площадь поверхности, ограниченной кривой ее графика. Значит, если аккуратно вырезать все пики хроматограммы и взвесить полученные бумажки, то масса каждой из них будет пропорциональна содержанию соответствующего компонента в смеси.

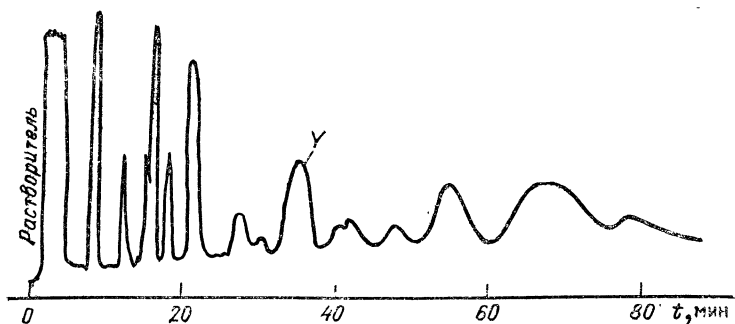


Рис. 20. Хроматограмма той же смеси, что и на рис. 19. Начиная с 15-й минуты включен плавный, программируемый нагрев колонки. В результате выход всех пиков, показанный на рис. 19, завершен примерно за 50 мин и появляются новые, ранее не обнаруженные

Есть здесь, однако, некая тонкость, которую порой забывают учесть даже специалисты: коэффициент пропорциональности у каждого соединения может быть свой. В случае пламенно-ионизационного детектора он зависит от легкости ионизации молекул, а если применяется катарометр — от удельной теплопроводности паров каждого вещества. Поэтому если просто сложить все полученные «интегралы», а потом разделить на сумму каждый из них, нельзя гарантировать, что процентное содержание компонентов в смеси получится достоверно таким же, как на самом деле. Честное, надежное определение состава смеси требует предварительной калибровки прибора смесями заранее взвешенных порций этих же веществ. Лучше того, удобнее, применить особый детектор, показания которого строго пропорциональны концентрации каждого компо-

нента. Такие детекторы тоже существуют, хотя и отличаются меньшей чувствительностью.

Для производственников, впрочем, абсолютно точные значения не так уж важны — им достаточно указать в технической документации, что опасность забивки трубки начинается с такого-то значения «интеграла», определяемого прибором. Кустарному и трудоемкому взвешиванию

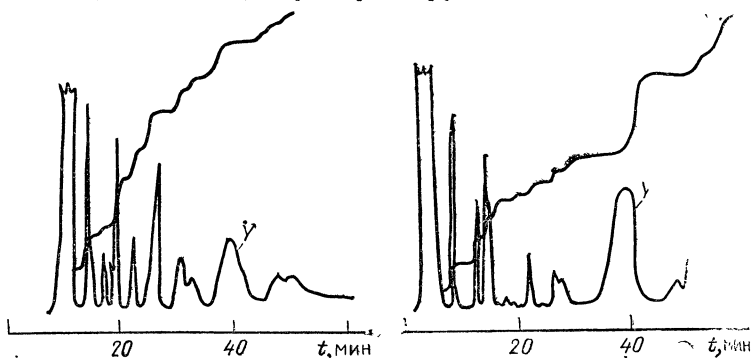


Рис. 21. Хроматограммы той же смеси, что на рис. 19 и 20, полученные на одной и той же колонке в одинаковом режиме, но с использованием разных детекторов: катарометра (слева) и пламенно-ионизационного детектора (справа). Пики Y и некоторых других веществ во втором случае явно больше. О том же свидетельствуют интегральные кривые (показаны сверху), по сути аналогичные «кривым отгонки» (см. рис. 7)

бумажек, естественно, стоит предпочесть работу с быстродействующей электроникой. Вдобавок, если хроматограф современный, с микропроцессором, то интегрирование в нем выполняется, можно сказать, само собой.

На рис. 21 показаны хроматограммы нашей смеси, записанные с помощью разных детекторов. Легко заметить, что пламенно-ионизационный детектор содержание вещества Y в них явно завышает. Почему так получается, удастся разобраться тогда, когда свойства Y будут изучены поподробнее. Для этого, однако, Y тоже нужен в чистом виде. Придется выделить и его. Может быть, воспользоваться уже освоенным методом ГЖХ?

Опытный специалист, пожалуй, поостерегся бы такого решения. Раз вещество склонно забивать трубопроводы, оно может создать немало лишних хлопот и при сборе его в охлажденную ловушку. Положение трудное, но не безвыходное (похоже, для современной хроматографии безвыходных вообще нет). Ведь кроме газовой и газо-жидкостной

ее разновидностей существует еще и просто жидкостная, которая разделяет не сами вещества, а их растворы. Раствор же более покладист и в трубке застывать не будет.

Для решения нашей проблемы, возможно, подошел бы и простейший классический вариант хроматографии с колонкой безо всякой автоматики, на какой работал создатель метода М. С. Цвет. При этом не обязательно даже ждать, пока нужные компоненты выйдут из колонки. Сам Цвет поступал проще. Увидев, что смесь разошлась на отдельные окрашенные зоны, он аккуратно вынимал сорбент из трубки и разрезал его столбик по этим зонам на «ломтики». Такое удобство, однако, возможно лишь тогда, когда вещества окрашены. А видим ли глазом наш Y , предсказать нельзя (забегая вперед, скажу, что он бесцветен и на колонке, по крайней мере, при обычном освещении не виден).

Поэтому предпочтем современный жидкостный хроматограф. Подобно газовому, он может быть выполнен как в аналитическом, так и в препаративном варианте. И набор электроники при нем возможен не менее богатый: устройства для дозировки исходной смеси, регулирования скорости потока, автоматической смены ловушек... Когда разделение будет выполнено, а летучая жидкость, в которой растворен Y , упарена, останутся белые, остро пахнущие кристаллы. Температура их плавления $80,3^{\circ}\text{C}$. Температуру кипения (218°C) определить тоже можно, хотя и не без затруднений. Вещество (не случайно его запах чувствуется издали) легко испаряется и при более скромной температуре. При этом на холодных стенках прибора вырастают красивые пластинчатые кристаллы.

Примем к сведению: такая особенность позволяет легко и эффективно очищать Y от нелетучих примесей с помощью *возгонки*. Впрочем, характер у этого вещества вообще довольно покладистый. Не менее успешно оно очищается кристаллизацией из спирта (растворите его побольше в кипящей жидкости, потом остудите ее — вырастут те же красавцы-кристаллы) или зонной плавкой. Теперь-то, зная кое-какие его свойства, можно сказать, что тратить силы на хроматографическое выделение было не обязательно. Вполне можно было извлечь Y из богатой им фракции с помощью кристаллизации. Однако чтобы предсказать такую возможность заранее, требуется немалый опыт, а у нас его пока нет.

О зонной плавке, кстати, стоит сказать несколько слов. Это прием, позволяющий получать кристаллические веще-

ства исключительно высокой чистоты. Столбик вещества помещают в лодочку из кварцевого стекла, продетую в кольцевой, не соприкасающийся с ее стенками электрический нагреватель. Нагреватель, медленно продвигаясь вдоль лодочки, «ведет» за собой узкую зону, в которой вещество расплавлено. То, что происходит в этой зоне, сходно с жидкостной хроматографией: малейшие примеси растворяются в расплаве и вместе с ним сгоняются на конец стержня. Процедуру можно повторять десятки раз, пока все загрязнения не соберутся на этом конце, который потом отрезают. Таким способом очищают полупроводники и прочие твердые вещества, выращивают монокристаллы, нужные современной технике в состоянии с минимальным содержанием примесей (не более одного атома на миллион, даже на миллиард...). Зонную плавку веществ, подобных нашему Y, лучше выполнять в запаянном сосуде — иначе они будут теряться из-за испарения. С ее помощью можно удалить даже такие незначительные примеси, которые «не заметила» бы всемогущая хроматография.

Предварительные итоги

У нас в руках набор, состоящий из пяти химических соединений: A, B, C, X и Y. Относительно каждого из них, хотя и с разной степенью уверенности, можно утверждать, что он чистое. Строение их молекул пока неизвестно, с ним еще предстоит разбираться.

Получены сведения о способах разделения смесей, очистки веществ и доказательства их химической индивидуальности. Особого внимания заслуживают разные варианты хроматографии. Не стоит обольщаться: в главе, которую вы прочитали, изложены лишь самые поверхностные сведения о необъятном, быстро развивающемся мире хроматографии. Ни охватить их целиком, ни уследить за всеми новостями хроматографии, появляющимися чуть ли не ежедневно, одному человеку в наши дни, думаю, не по силам.

В заключение перечислю наиболее впечатляющие, рекордные достижения, зафиксированные к началу 1987 г.

Температура колонок. Газовые хроматографы, предназначенные для анализа металлов или солей, работают при температурах колонок до 1350 °C.

Эффективность колонок достигла 16 миллионов теоретических тарелок. Именно такой показатель характеризует капиллярную колонку, созданную сотрудниками Институ-

та органической химии АН СССР для разделения очень близких по природе веществ, содержащих дейтерий. Чтобы добиться его, смесь пропускают через капилляр многократно, применяя так называемую рециркуляцию, так что суммарный путь, проходимый веществом внутри колонки, измеряется несколькими километрами.

Удельная эффективность капиллярных колонок в расчете на метр длины достигла 50 тысяч. В жидкостной хроматографии установлен еще более впечатляющий рекорд — 150 тысяч. Это позволяет разделять смеси веществ, почти не отличимых по свойствам, например, соединения редкоземельных или трансурановых элементов.

Чувствительность детектора (флуориметрический, предназначенный для определения аминокислот, получаемых в результате гидролиза белков) достигла 10^{-16} моль. Проще говоря, датчик откликается на появление в среде растворителя всего нескольких миллионов «инородных» молекул.

Скорость анализа. Жидкостный хроматограф позволяет разделить до 13 компонентов в минуту, газо-жидкостный — до 400 в час (с установлением формул большинства компонентов при помощи быстродействующей спектроскопии, о которой еще будет рассказано).

Количество разделяемой смеси. От миллионных долей миллиграмма (нанограммов) до тонн. Промышленные хроматографические колонны, применяемые для очистки воды на особо деликатных производствах, достигли огромных размеров и производительности. Рекорд — газо-жидкостная колонка длиной 1,5 м и диаметром 0,6 м с эффективностью около 2000 теоретических тарелок, разделяющая в год до 200 т смеси. Жидкостные колонны достигают, при том же классе эффективности, еще более впечатляющих диаметров — до 2 м (в отличие от газовых они не теряют ее с ростом диаметра).

Несколько слов об экономике. Серийно производимый хроматограф — прибор, на фоне других, не слишком дорогой, примерно в цене автомобиля. Доход же, приносимый, в среднем, каждым отработавшим свой срок хроматографом, как минимум вдвое превышает его цену. Известны случаи, когда затраты на покупку хроматографа окупались в несколько минут: прибор использовали для очистки чрезвычайно дорогих биологических препаратов, получаемых методами генной инженерии.

ВЕСЫ ДЛЯ МОЛЕКУЛ

Для начала полезно договориться об определении. Что такое молекула? Традиционная формулировка: «наименьшая частица сложного вещества, сохраняющая его свойства», подходит не для всех случаев. Возьмем общеизвестную поваренную соль, хлористый натрий. Будет ли представительно отражать хоть какие-нибудь ее свойства двухатомная частица, отвечающая формуле NaCl ? Я не говорю о таких свойствах, как плотность, температура кипения или плавления — ясно, что они характеризуют не одиночную молекулу, а скопление молекул, *фазу* (твердую или жидкую).

Обратимся к химическим свойствам. Хлористый натрий, как известно, растворяется в воде, реагирует с сильными кислотами, но инертен по отношению к щелочам, слабым кислотам, аммиаку и большинству органических растворителей. Однако если приготовить доступную только в условиях высокого вакуума частицу, состоящую из одного катиона натрия и одного аниона хлора, она окажется в высшей степени активной и будет реагировать, образуя довольно устойчивые комплексы, практически с любыми молекулами. Ионы, вырванные из окружения кристаллической решетки, будут стремиться разделить свой заряд с чем попало. Поэтому и невозможно существование «молекул» NaCl вне вакуума: сталкиваясь с себе подобными, они очень быстро срастутся в кристаллы или их зародыши.

Привычное определение молекулы, следовательно, относится не к любым веществам, а только к тем, в которых атомы связаны *ковалентными связями*. Образующие такую связь электроны, пусть не всегда в равной степени, но охватывают своими орбиталями все соединяемые ими атомы, а не переносятся полностью на атомы более электроотрицательных элементов, как это происходит при образовании ионных соединений типа хлористого натрия. Свойства же последних определяет строение кристаллических решеток, и вопрос о том, каков наименьший размер частицы, которую

можно еще считать «представительной», не так прост. Такая частица уж как минимум на порядок массивнее набора ионов, соответствующего простейшей формуле вещества.

Впрочем, соединения, за которые мы взялись в предыдущей главе, вряд ли принадлежат к числу ионных. Уж больно они легко плавятся — это говорит о слабости взаимодействий, удерживающих их простейшие частицы в составе кристаллической фазы. А раз так, то *A*, *B*, *C* так же, как *X* и *Y*, вероятно, состоят из вполне конкретных «наименьших» частиц со строго определенными характеристиками, в том числе и с конкретной, поддающейся измерению массой.

Попробуем же ее определить.

Гениальное прозрение

Один из способов грубой, весьма приблизительной оценки молекулярных масс, в сущности, нам уже известен. В предыдущей главе упоминалась особенность одной из неподвижных фаз для газовой хроматографии: время удерживания близких по свойствам веществ в колонке с этим сорбентом примерно пропорционально массе их молекул. Вещество *A* выходит на такой колонке, к примеру, на 6-й, а *X* (при той же температуре) — на 9-й минуте после ввода в прибор. Следовательно, молекулы *X* примерно в полтора раза массивнее.

Применимость такого приема весьма ограничена. Во-первых, если с его помощью попытаться оценить, насколько *A* легче, чем *B* или *C*, можно получить несуразные результаты (эти вещества принадлежат к другим классам). Во-вторых, даже для *X* нам удалось получить лишь относительную оценку молекулярной массы, а не абсолютное значение, которое все равно останется неизвестным, пока не установлена молекулярная масса *A*.

Принцип, позволяющий без особого труда определять для газов и абсолютные значения, известен с начала прошлого века — он основан на законе Авогадро. Еще в 1811 г. замечательный итальянский физик, один из создателей атомно-молекулярного учения, предположил, что объем газообразного вещества практически не зависит от размера его молекул и определяется лишь их количеством. Логика, которая привела к этому великолепному открытию, была довольно проста: превращаясь в пар, жидкость увеличивается в объеме в сотни и тысячи раз. Следовательно, расстояния между молекулами газа, минимум, во столько же раз

превышают их собственные габариты. А раз так, то масса, заключенная в единице объема газа (его плотность), измеренная при определенной температуре и давлении, прямо пропорциональна массе его молекулы m :

$$M = Nm,$$

где N — число молекул.

Вытекающие отсюда следствия, несмотря на свою простоту, чрезвычайно значительны. Первое из них: *моль* любого идеального газа занимает при нормальных условиях ($T=293,15$ К, $P=101325$ Па) один и тот же объем $V=22,4$ дм³. Второе: число молекул, заключенных в таком объеме, равно $N_A=6,022 \cdot 10^{23}$ моль⁻¹ (постоянная Авогадро).

На основе этих закономерностей и конструируется несложный эксперимент, для которого требуется лишь взвесить порцию газа, занимающую определенный объем. Простейшим «прибором» для этого мог бы послужить воздушный шарик, надутый изучаемым газом лишь слегка — чтобы давление в нем не превышало атмосферное. Если взвесить его на достаточно точных весах, а потом вычестить из полученной величины массу того же шарика, надутого до такого же объема воздухом, полученная разность позволит вычислить плотность газа по воздуху. А поскольку молекулярная масса воздуха составляет в среднем 29, нетрудно будет определить эту величину для неизвестного газа. Если он легкий, по плотности мало отличный от земной атмосферы, точность результата, вероятно, будет невелика. Однако для веществ потяжелее — например, фреонов, которыми снабжаются бытовые холодильники, в иных случаях может пригодиться и такой примитивный, но быстрый способ.

Более строгие измерения, разумеется, требуют более серьезного оборудования: газовых бюреток для точного измерения объемов при строго фиксированной температуре (рис. 22), аналитических весов, измеряющих массу с погрешностью не более миллиграмма... С экспериментом такого класса исследователи освоились, впрочем, еще когда не было таких весов — в 60-е годы прошлого века; тогда закон Авогадро, наконец, получил всеобщее признание. Измерение плотности газов и паров летучих соединений стало применяться повсеместно — и именно тогда химия окончательно перешла в разряд точных наук, основанных на количественных измерениях.

С помощью газовой бюретки можно, хотя и не без труда, оценить молекулярные массы веществ A и X . Не стоит останавливаться подробно на том, как это сделать, — очень

скоро будет рассказано о методе, действующем куда точнее и надежнее. Тем не менее нужно упомянуть, что уже вещество *B*, несмотря на достаточную его летучесть, окажется для такого измерения неподходящим: оно растворимо в воде, которой наполняется бюретка. Температура же кипения вещества *C* слишком высока. В прошлом веке, правда, иногда применяли бюретки, заполнявшиеся вместо воды ртутью

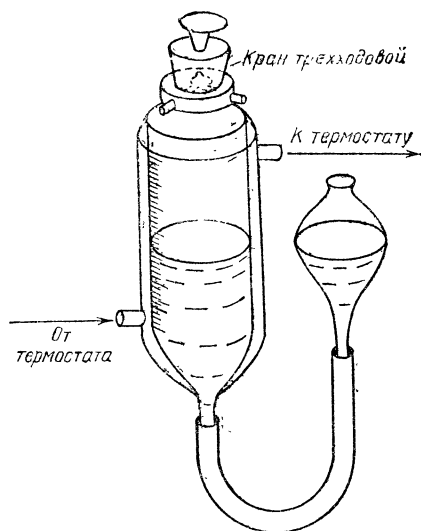


Рис. 22. Газовая бюретка, предназначенная для точного измерения объемов газа или пара при заданной температуре. Мерный сосуд, помещенный в стеклянную «рубашку», в которой циркулирует вода, проходящая через термостат, связан с уравнивающей склянкой. Склянка нужна для того, чтобы давление внутри бюретки соответствовало атмосферному. Сверху — трехходовой кран

(их можно было греть до более высоких температур), но если бы мы раздобыли такую старинную бюретку и попытались нагреть в ней порцию вещества *C*, последовала бы новая, неожиданная неприятность: химическая реакция между этим веществом и рабочей жидкостью...

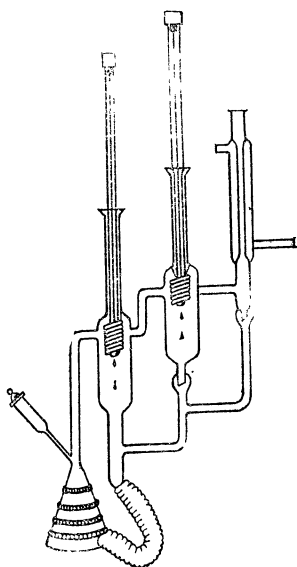
Дальнейшее развитие способов «взвешивания» молекул, как видите, было бы невозможно, если бы продолжали держаться методов, выросших из чисто химических опытов. На каждом этапе выявлялись все новые трудности, связанные с «пристрастиями», капризами химических процессов. Требовались методы более объективные — физические. Возможности для этого были. Они скрывались в фактах давно известных, но установленных лишь качественно. Так, в прошлой главе говорилось, что температура плавления твердого вещества (или, соответственно, замерзания жидкости) снижается при появлении в нем примесей. А если оценить эффект количественно? Французский физик Ф. Ра-

уль, изучив это явление в 70-е годы прошлого века, пришел к выводу: если концентрация примеси невелика, снижение температуры замерзания пропорционально этой концентрации и обратно пропорционально молекулярной массе того, что растворено (в уравнение входила молекулярная масса — значит, процесс годился для создания экспериментального метода ее измерения):

$$M = \frac{Kg}{G\Delta t},$$

где M — искомая молекулярная масса, g — масса растворенного вещества, G — масса растворителя, а Δt — снижение температуры замерзания раствора по сравнению с

Рис. 23. Схема прибора Свентославского. Жидкость, кипящая в «кубе», попадает на левый термометр в виде брызг и пены, а на правый — лишь в виде паров. Поэтому левый показывает температуру кипения *раствора*, а правый — *чистого растворителя*. В формулу для расчета молекулярной массы растворенного нелетучего вещества подставляется разность показаний термометров



чистым растворителем. Коэффициент пропорциональности K («криоскопическая константа») — величина, характерная для каждого растворителя и не зависящая от природы «примеси». Чем больше K , тем выше чувствительность метода и возможная точность измерений. Само же измерение делается так. В отвешенной порции растворителя растворяют отвешенную порцию изучаемого вещества и с помощью точнейшего (работающего с погрешностью $\pm 0,005^\circ\text{C}$) термометра измеряют, насколько понизилась температура замерзания.

Такой метод называют криоскопией — от греческих слов *kryos* (холод, лед) и *skoréo* (смотрю, наблюдаю). С его помощью можно было бы определить молекулярные массы веществ *B*, *C* и *Y*. Газы *A* и *X*, естественно, для него бы не подошли. Не помог бы разобраться с ними и еще один, родственный по природе метод, измеряющий не снижение температуры замерзания, а повышение температуры кипения растворителя. Приrost определяется сходной закономерностью, открытой тем же Ф. Раулём. Прибор для таких измерений — в сущности, слегка видоизмененная перегонная установка — показан на рис. 23. Этот метод — эбулиоскопия (буквально: наблюдение кипения) — не применим ни к одному из наших веществ, потому что все они обладают заметной летучестью. В ходе опыта они испарялись бы вместе с растворителем, что искажало бы результат измерения. Тем не менее для работы с нелетучими веществами метод довольно удобен, и иметь о нем представление полезно.

Пора, однако, перейти к методу истинно физическому, универсальному, свободному от ограничений, свойственных крио- или эбулиоскопии.

Электронный удар

Нет в мире совершенства... Истинно молекулярные соединения состоят из частиц с конкретной, строго определенной массой — но эти частицы трудно уловимы. А вот ионы, на которые распадаются «ненстипные» вещества, куда удобнее: они несут заряд, взаимодействуют и с электрическим полем, и с магнитным... Нельзя ли эти достоинства объединить?

Намек на такую возможность встречался в предыдущей главе — там, где говорилось о работе пламенно-ионизационных детекторов. Упоминалось, что, попадая в огонь, молекулы превращаются в ионы. Там это свойство использовалось грубо: измеряли ионный ток — и ладно. Но почему бы не присмотреться к природе этих ионов повнимательнее? Ведь их можно получать не только в адских условиях пламени, но и в другом, более управляемом режиме.

Как его создать — не проблема. Чтобы превратить молекулы в ионы, достаточно испарить их в вакуумной камере, в которую помещены два электрода, и подать на эти электроды постоянное напряжение. С тех пор как замечательный петербургский экспериментатор В. В. Петров догадался поместить «вольтову дугу» под колокол воздушного

насоса (а произошло это еще в 1802 г.), электрический ток в вакууме приносит физикам открытие за открытием...

Идеальный вакуум невозможно создать и сейчас. В прошлом же все, когда возможности насосов были куда скромнее, экспериментаторы часто обнаруживали всевозможные «лучи», по природе совершенно не похожие на летящий от катода к аноду электрический ток (поток электронов). Некоторые виды «лучей» оказались даже заряженными противоположно, а по свойствам — зависимыми от природы остаточного газа, содержавшегося в вакуумной камере.

В начале XX века было установлено, что это — ионы, соответствующие молекулам газа или их осколкам. Была доказана казавшаяся парадоксальной способность электронов выбивать из молекул новые электроны и сообщать молекулам положительный заряд. Как отделить такие ионы от электронов и прочих отрицательно заряженных частиц, додумались быстро — использовать свойства электрического или магнитного поля к тому времени научились...

На электрический заряд, движущийся поперек силовых линий магнитного поля, действует сила Лоренца, пропорциональная величине этого заряда, скорости его движения и напряженности поля. У ионов, в которые перерождаются молекулы под действием *электронного удара*, заряд чаще всего равен единице. Поэтому если их пучок пропустить через поле постоянного магнита, то при равенстве их скоростей будут равны и отклоняющие силы. Однако если в составе пучка есть ионы, различающиеся по массе, ускорение для каждого из них будет свое — равное этой силе, деленной на массу. И прямолинейная траектория сменится другой, близкой к параболической, да притом индивидуальной, отличной от траекторий, характерных для более легких или более тяжелых ионов. Таким способом и удалось их «рассортировать», разделить по массам.

Если на пути пучка поставить фотопластинку, то до магнита он запечатлелся бы на ней как единое пятно, но после — как набор пятен, каждое из которых отвечает ионам определенной массы: как *спектр масс*, он же масс-спектр.

Первые приборы такого рода, построенные в 1910-е годы англичанином Ф. Астоном, использовали именно этот «метод парабол», предложенный его учителем, великим физиком Дж. Томсоном. Сам Астон тоже был удостоен Нобелевской премии: разработка не была лишь механическим приложением теории. Создатель масс-спектрографа (так назывался прибор Астона) остроумно справился с главной труд-

ностью — большим разбросом в скоростях ионов, возникающих после электронного удара. Если бы не его схема, выравнивающая скорости, пятна на фотопластинке получались бы весьма расплывчатыми, а скорее всего вообще сливались бы в сплошную полосу — прибор отличался бы неприемлемо низкой разрешающей способностью. Находка Астона состояла в том, что на пути к магнитному полю он

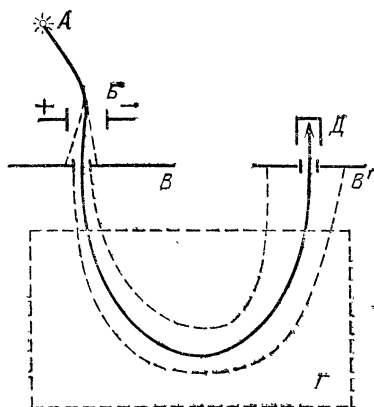


Рис. 24. Принцип действия масс-спектрометра. Ионы, полученные в результате электронного удара в источнике A , после отделения от потока электронов попадают в электрическое поле B . Те из них, что попали в щель коллиматора B , оказываются в магнитном поле Γ . В щель второго коллиматора B' , а за ней в приемник D проникают лишь ионы строго определенной массы

пропустил поток положительных ионов, предварительно отделенных от частиц противоположного заряда, через другое поле — электрическое, силовые линии которого направлены под углом как к силовым линиям магнитного поля, так и к траектории ионов.

Заряды ионов одинаковы; сила, действующая на них в электрическом поле, не зависит ни от массы, ни от скорости, но те ионы, что летят быстрее, проведут в зоне действия меньше времени и, следовательно, слабее отклонятся от первоначальной траектории (рис. 24). В щель же коллиматора (устройства, назначение которого — формировать из потока лучей или ионов узкий пучок), расположенную перед «сортирующим» массы магнитным полем, попадут только ионы, летящие с некой стандартной скоростью. При удачном подборе напряженностей электрического и магнитного полей, а также угла между ними, получалось разрешение, достаточное для того, чтобы уверенно различать массы, отличающиеся на единицу. Такое — по современным меркам очень скромное — разрешение позволило Астону не только изучить изотопный состав многих простых веществ, но и впервые выделить многие изотопы

препаративно. Для этого он подолгу накапливал спектры на специально подготовленных фотопластинках.

Современные *масс-спектрометры* обходятся без фотопластинок, да и не разворачивают масс-спектр во всю его ширину. Взамен этого применяются переменные, регулируемые поля, управляющие ионным потоком так, чтобы создавался эффект «вращаемой призмы».

Стекланную призму, разлагающую белый свет в спектр лучей от красного до фиолетового, можно поворачивать так, чтобы лучи попали в щель оптического прибора поочередно (так издавна делалось в спектроскопии). Того же эффекта добиваются и конструкторы масс-спектрометров: в датчик, присоединенный к фотоумножителю, поочередно влетают ионы всех масс, от наименьшей до самой тяжелой из доступных. Способ регистрации, легко заметить, таков, что никаких преобразований сигнал не требует — он сразу представляет собой электрический импульс, пропорциональный количеству ионов соответствующей массы. Его остается лишь усилить.

Электромагнитную призму можно вращать чрезвычайно быстро, так что «прогон» любого масс-спектра, независимо от его сложности, завершается за доли секунды. Специальные варианты метода удовлетворяются даже микросекундами. Это открывает перед масс-спектрометрией широчайшие области применения, однако и самый скоростной самописец, «рисующий» пики световым лучом по фотобумаге, за такой срок запечатлеть полный спектр не успеет. Поэтому при работе с самописцем применяют более медлительную развертку. Новейшие же разновидности масс-спектрометров снабжают ЭВМ, которая успевает запомнить сигналы датчика при любой требуемой скорости. Такие приборы выдают информацию в виде цифровой распечатки.

Чтобы оценить содежительность этой информации, нужно сказать о чувствительности и разрешающей способности таких приборов. Чувствительность такова, что для полного исследования вещества в стандартных случаях хватает миллионных, даже миллиардных долей грамма. Разрешение же масс-спектрометров, в принципе, не ограничено. Одна из фирм, производящих приборы, в свое время рекламировала их так: гарантируем столько единиц разрешающей силы, сколько долларов заплатит заказчик. Хоть миллиард...

Единица разрешения в приборах последних лет обходится в десятки раз дешевле, но все равно цена лучших из них измеряется сотнями тысяч.

Подобных денег у читателей этой книги, скорее всего, не найдется, но и более скромное разрешение помогает извлекать из масс-спектров данные незаменимой ценности. Например, точную молекулярную формулу вещества.

Если записать масс-спектр вещества *A* (вернемся к нашим задачам), то наиболее существенным в нем окажется пик, соответствующий массе, округленно равной 28. Осмотрительные масс-спектрометристы пишут иначе: не масса, а отношение массы к заряду (m/e), но заряд, напомним, почти всегда единица. Если бы m/e измерялось с разрешением времен Астона, однозначное заключение о формуле вещества было бы затруднительно. Атомную единицу массы (а. е. м.) ныне принимают равной $1/12$ массы атома углерода ^{12}C — главного изотопа этого элемента. Значения атомных масс других элементов никогда не равняются целому числу единиц — при точном измерении почти всегда «набегают» какая-нибудь дробь. Так, масса водорода ^1H в такой (углеродной) шкале равняется 1,00782, азота ^{14}N — 14,00307, кислорода ^{16}O — 15,99491. Поэтому любая комбинация атомов оказывается обладающей своим, уникальным значением массы.

Молекулярную массу, приблизительно равную 28, имеют три газообразных вещества: азот N_2 , оксид углерода CO и этилен C_2H_4 . Однако точные значения масс не одинаковы: N_2 — 28,00614, CO — 27,99491, а C_2H_4 — 28,0313. Следовательно, чтобы однозначно выбрать формулу, требуется прибор, различающий массы с разницей хотя бы в 0,01 а. е. м. — разрешающей силой около 3000. Но серийно производимые масс-спектрометры дают и 10, и 100 тысяч. Измерение m/e для молекулярного иона вещества *A* даст значение 28,0313. Как называется вещество, ясно: этилен.

Чувствительность и точность метода также приносят чрезвычайно богатые плоды, потому что дают возможность следить за малейшими колебаниями в изотопном составе веществ. А это позволяет использовать масс-спектрометрию, например, в палеонтологин.

Чем холоднее вода, тем меньше изотопа ^{18}O содержится в известняке, который образует панцири морских моллюсков *). Значит, если взять «чертов палец» — ископаемую раковину белемнита, жившего 120 млн лет назад, — и, соскабливая слой за слоем известняк, измерять его изотопный

*) «Тяжелые» молекулы воды менее подвижны, и при пониженной температуре включаются в состав осадка медленнее, чем «легкие».

состав, можно получить ее «температурную историю». Известняк — простейшее неорганическое соединение, углекислый кальций (из него же состоит и школьный мел). При прокаливании он выделяет углекислоту CO_2 — ее-то и вводят в масс-спектрометр... Поскольку белемнит — существо, целиком зависящее от температуры окружающей его воды, полученная информация будет и достаточно исчерпывающим его жизнеописанием. По кривой, показанной на

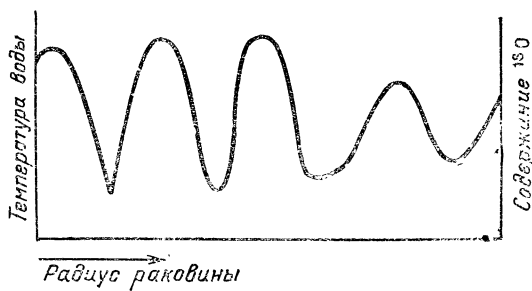


Рис. 25. Масс-спектрометрическое «жизнеописание» белемнита

рис. 25, нетрудно установить, что наш моллюск появился на свет весной (восходящая ветвь кривой), прожил четыре года (четыре полных цикла колебания температуры) и весной же скончался. Что особенно удивительно: вся эта подноготная выясняется благодаря возможности измерять небольшие изменения в содержании ^{18}O , которое в среднем составляет всего 0,2 % общей массы кислорода. Вот что дает высокая точность...

Много пиков — много информации

«Весы для молекул» с разрешающей силой 100000 равносильны обычным весам, которые могли бы определять массу предмета порядка 10 г с погрешностью не более 0,1 мг. Но для масс-спектрометрии 100000 — далеко не рекорд. И молекулярная формула вещества, выдаваемая ЭВМ сразу после записи его спектра прямо на цифровой распечатке, — далеко не все, что может дать этот метод.

На рис. 26 показаны два спектра (для пущей наглядности они даны не в виде распечаток, а так, как их записал бы самописец). Оба относятся к веществу Y, хотя и несколько отличаются. О причинах различий будет сказано позже, пока же отметим некую песообразность: в прибор вводилось од-

но-единственное, тщательно очищенное вещество, а пиков на спектрах — несколько. Это всегда смущает тех, кто поверхностно разбирается в физических методах исследования. Сохранилось даже предание о руководящем работнике, знакомом только с хроматографией и запомнившим: сколько в смеси веществ — столько должно быть и пиков. Этот деятель лишил премии сотрудника, который принес ему спектр, содержащий несколько линий... Не будем уподобляться этому администратору и сообразим, что под действием электронного удара (или другого ионизирующего

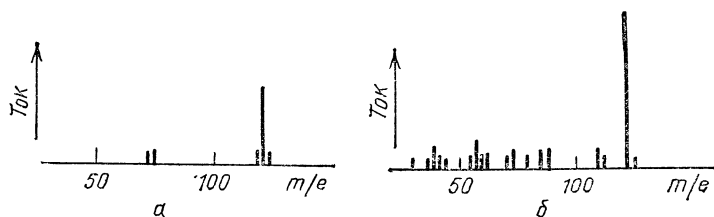


Рис. 26. Два варианта масс-спектра вещества Y

воздействия) молекула могла не только потерять электрон, но и приобрести избыточную энергию, достаточную для разрыва связей между атомами. Может быть, это явление — вредное, мешающее разобраться в спектре? Не стоит спешить с заключениями...

Для начала попытаемся установить формулу вещества Y по точной массе наиболее интенсивного в обоих спектрах иона. Она равна 128,0626, формула — $C_{10}H_8$. Никаких элементов, кроме углерода и водорода, выходит, Y не содержит. В том, что молекулярным следует считать именно этот ион, можно было бы убедиться, понижая энергию ионизирующего воздействия; если речь идет об электронном ударе — уменьшая разность потенциалов, ускоряющую электроны. Когда энергия их пучка упадет до 9—10 эВ, в спектре скорее всего останется только этот пик — и еще один, соответствующий массе около 129 и будто бы отвечающий формуле $C_{10}H_9$. Однако молекулярным он быть не может — масса молекулы любого углеводорода измеряется четным числом. К природе этого пика придется вернуться позднее, пока же стоит задуматься: нельзя ли «хрупкость» молекулярных ионов также обратить на пользу?

Связи между атомами, очевидно, рвутся не как попало, а закономерно. В первую очередь — те, что послабее. И фрагменты, осколки, на которые распадаются «молекулярники», вероятно, тоже пригодны для характеристики строе-

ния молекул. Не надо забывать, что мы научились определять лишь молекулярную формулу — то, чем удовлетворялись ученые лишь в первую половину прошлого века, пока А. М. Бутлеров и другие химики не разработали теорию строения органических соединений. Характеристика вещества на современном уровне требований — будь оно хоть органическим, хоть минеральным — невозможна без доказательства точного места, занимаемого каждым атомом в молекуле, и природы связей между атомами. А по содержательности это отличается от брутто-формулы примерно так же, как детальный чертеж машины — от сообщения, что она состоит из двух центнеров стали и центнера пластмассы.

Чтобы выяснить строение машины, ее разбирают сначала на узлы, потом — на детали и винтики. Фрагментация ионов в масс-спектре открывает, в принципе, сходные возможности.

Рассмотрим масс-спектр вещества X , записанный не в «щадящем», а в стандартном режиме — после удара электронным пучком с энергией 70 эВ (рис. 27). Молекулярным придется признать и ион с $m/e=42,0469$ (расположенные рядом пики «41» и «43» хоть и изрядно высоки, но оба нечетны). Измеренному значению массы отвечает формула C_3H_5 — не случайно, значит, X выходил из хроматографической колонки в полтора раза позже, чем A — C_2H_4 ! Пик же «41» (точную массу измерять в данном случае не обязательно) весьма велик — это говорит о высокой устойчивости и, соответственно, высокой вероятности образования иона с формулой $C_3H_5^+$. Появиться на свет он может, вероятно, в результате потери «молекулярником» атома водорода. Пик, подобный ныне наблюдаемому «43» («молекула плюс протон»), уже попадался в спектре вещества Y ; к таким ионам еще придется вернуться.

Если же двигаться по спектру X в сторону меньших масс, замечен пик «29», а рядом с ним — 28,0313. Хорошо знакомый, отвечающий молекулярному иону A . Не подтверждает ли это глубокое родство обоих веществ? Ведь если молекулярный ион A мог образоваться в результате распада молекулы X , не могла ли, наоборот, соорудиться эта молекула на основе вещества A в процессе химических превращений, происходивших в реакторе на комбинате? Запомним этот вопрос — он достаточно глубок.

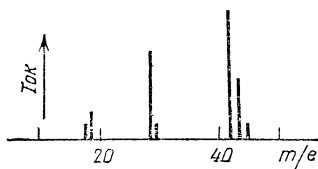


Рис. 27. Масс-спектр вещества X

Масс-спектр вещества *B* (рис. 28). Молекулярный ион: $m/e=60,0621$, формула — C_3H_5O . Фрагменты: «43», «42», «41», «29», «28»... Те же, что в спектре *X*. О чем это говорит? Ну, ясно же: *B* получено непосредственно из *X*. Теперь очевидно, что произошло при реакции *X* с серной кислотой — к молекуле газа присоединилась молекула воды. А при фрагментации молекулярного иона *B* она снова отщепилась. Можно, если угодно, заменить обозначение: писать не *B*, а $X+H_2O$. Суть дела, однако, это не проясняет — строение молекулы *X* пока не установлено, так что обозначения можно и сохранить.

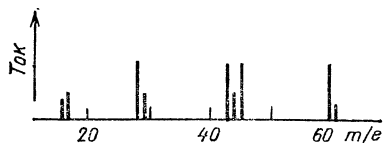


Рис. 28. Масс-спектр вещества *B*

Масс-спектр вещества *C*. Первые осложнения: какой из пиков считать относящимся к молекулярному иону — «202», «204» или «206» (рис. 29)? Интенсивность у всех трех — одного порядка, по высоте они относятся как 1 : 2 : 1... Недоумение можно разъяснить, заглянув в таблицу атомных масс. Бром при средней массе 79,904 представлен в

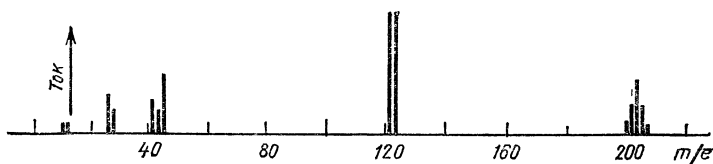


Рис. 29. Масс-спектр вещества *C*

природе двумя устойчивыми изотопами — ^{79}Br и ^{81}Br . Ионы, содержащие разные изотопы, должны различаться по массе на две единицы. Но здесь пиков не два, а три. Нетрудно догадаться, что это означает: в составе молекулы (и, соответственно, молекулярного иона) — два атома брома, отсюда и «триплет». По таким группировкам пиков масс-спектрометристы ориентируются с большим удобством. Тем более, что следующие, меньшие по массе ионы, отраженные в спектре, — «121» и «123». Ясно, что молекулярная формула вещества *C* — $C_3H_5Br_2$ (« $X+Br_2$ »), и первое, что происходит с молекулярным ионом, несущим избыток энергии, — потеря атома брома. Дальнейшие фрагменты спектра — «43», «42», «41»... Знакомо: это масс-спектр вещества *X*.

В реальной ситуации ни строение X , ни структурная формула Y никакого затруднения не составляют. Они находятся автоматически. В память ЭВМ закладывают «библиотеку» спектров, характерных для нескольких сотен, а то и тысяч наиболее распространенных соединений, и машина, не тратя времени на подробный анализ данных, попросту фиксирует совпадение «отпечатка пальцев» изучаемого вещества с одним из ей известных. Результатом становится структурная формула или точное название вещества, выдаваемое ею в распечатке. Ни X , ни Y не принадлежат к числу экзотических соединений, так что на этом месте наша игра могла бы и завершиться. Но поскольку мы договорились «не знать» химии, придется отказаться и от услуг чересчур осведомленного компьютера.

В более сложных случаях, однако, масс-спектрометрия все равно помогает доказать прямое родство тех или иных ионов, зафиксированных в спектре. Если более легкий ион получен из некоего более тяжелого, в одну стадию — прямым отщеплением какого-то, возможно, даже и не отмеченного в спектре, незаряженного фрагмента, может появиться так называемый пик метастабильного иона. Дело в том, что распад тяжелой частицы не всегда происходит мгновенно. Если этот процесс затягивается и часть «тяжелых» продолжает распадаться, когда они, миновав регулирующее электрическое поле, влетели в зону действия управляющего их траекторией магнитного, то оказывается, что сила Лоренца действует на тело с меняющейся массой. Не влиять на траекторию это изменение не может. Но поскольку момент распада не зафиксирован — одни ионы распадаются чуть раньше, другие, точно такие же, — чуть позже, то в траекториях метастабильных ионов наблюдается изрядный разброс.

Обычные пики в масс-спектре высокого разрешения весьма узки — самописец изображает их как простые палочки. Пик же метастабильного иона виден сразу: он выглядит как расплывчатая выпуклость. Положение ее вершины связано с массами исходного иона и продукта его распада приближенным соотношением, вытекающим из закона сохранения импульса:

$$m_m = \frac{m_{\text{оск}}^2}{m_{\text{исх}}},$$

где m_m — «масса» метастабильного иона (положение максимума), $m_{\text{исх}}$ и $m_{\text{оск}}$ — массы исходного иона и осколка,

образуемого из него — гарантировано! — прямо, в одну стадию.

В спектрах, которые здесь приводились, пиков метастабильных ионов не было. Разработан специальный прием их выявления (так называемая самофокусировка). Когда этот прием применяли к веществу Y , была обнаружена примечательная картина. Малопонятный пик $m/e=63$ оказался «отпечатком» иона — прямого предшественника двух других: с $m/e=39$ и ...87. Как из меньшего мог получиться больший? Здесь-то и пора воздать должное предусмотрительности масс-спектрометристов, никогда не упускающих возможность уточнить: их прибор меряет не просто массу, а отношение массы к заряду. Ион «63» оказался двухзарядной частицей $C_{10}H_8^{++}$, которая образуется из молекулы Y в результате потери ею двух атомов водорода. Она же распадается на два однозарядных иона — $C_3H_3^+$ и $C_7H_5^+$. Непосредственно, в одну стадию, что было подтверждено наличием соответствующего метастабильного иона.

При столкновении электронного пучка с молекулами образуются не только положительные, но и отрицательные ионы. Их масс-спектрометрия стала развиваться не так давно — когда преодолели технические трудности, связанные с «сортировкой» частиц, несущих тот же заряд, что и ионизирующий пучок. Спектры отрицательных ионов редко содержат «молекулярники»; в них вообще сравнительно мало пиков. Зато во многих случаях их набор очень характерен. Так, спектр вещества B содержит всего два основных пика — с m/e , равным 59 и 57. Их образование — результат потери молекулой C_3H_8O соответственно одного и трех атомов водорода. Специалист по трактовке масс-спектров по одному лишь отношению их высот (оно немалого превышает десяток) надежно установил бы структурную формулу вещества.

Чем пахнет сыр?

«Это был изумительный сыр, острый и со слезой, а его аромат мощностью в двести лошадиных сил действовал с ручательством в радиусе трех миль и валил человека с ног на расстоянии двухсот ярдов».

«Изумительный сыр» преследовал героев знаменитой повести Дж. Джерома до тех пор, пока они тайно не закопали его на берегу моря. В результате воздух той местности приобрел репутацию целебного... Мог ли знать английский юморист прошлого века, что своей шуткой он предвосхи-

тит тематику многих современных лабораторий? Запах объекта создается набором летучих веществ, которые он выделяет. Значит, его можно измерить, разложить на компоненты, создать искусственно. Этим широко пользуются исследователи, связанные с пищевой или парфюмерной промышленностью. Но не только они, а и те, кто борется с инфекциями, с насекомыми, уничтожающими урожай, наконец, с преступностью... Физические приборы здесь незаменимы. В отличие от самого чувствительного (например, собачьего) носа они позволяют охарактеризовать запах не расплывчатым эмоциональным восприятием, а точным анализом количества и строения веществ, составляющих его «букет». Так, оказалось, что непосредственные виновники бедствий, обрушившихся на героев Джерома, знакомы химикам испокон века: сыр пахнет широко применяемыми растворителями — пиридином и ацетоном, причем в старом сыре пиридиновых соединений больше, чем в молодом. Конечно, это только те компоненты запаха, которых особенно много по массе, — в целом же композиция «сырного духа» включает сотни веществ.

Как установить их природу, читатели, возможно, уже догадываются — им знакомы возможности масс-спектрометрии и хроматографии. Но как эти возможности объединить?

Методика должна быть, к примеру, такой. Нужно собрать компоненты запаха в достаточном для анализа количестве. Для этого можно прокачать несколько литров «целебного воздуха» через сорбент. А потом испарить их оттуда, подключая трубочку с сорбентом к входу хроматографа (вход, напоминая, обогревается в потоке газа-носителя). Если режим подобран правильно, хроматограф разделит компоненты запаха. Зафиксировать их выход из колонки можно и с помощью стандартного детектора — но он, как правило, сообщает лишь о факте появления да относительно количестве каждого вещества. Вот если бы он мог вдобавок разобраться в строении сотен веществ — разнородных, вылетающих друг за другом с секундными интервалами...

Что требуется от такого детектора? Чтобы он срабатывал быстро, обходился малыми долями миллиграмма вещества — да притом опознавал индивидуальность каждого из них. На уровне «чистой» хроматографии мы перед такой задачей пасовали — но теперь-то известно, что такой прибор существует. Он, правда, не так миниатюрен, как катарометр (можно, впрочем, сделать и миниатюрный) — но

разве это препятствие так уж принципиально? Чтобы быстро и надежно опознать по одиночке компоненты сложной смеси, надо бы присоединить масс-спектрометр непосредственно к выходу хроматографической колонки.

Технически это не так просто. В колонке поддерживается повышенное давление — в масс-спектрометре царит высокий вакуум; остаточное давление — десятитысячные доли паскаля. Значит, необходима такая система напуска газов в масс-спектрометр, которая гарантировала бы, что давление при ее срабатывании не будет «прыгать» ни в нем, ни в хроматографе. Иначе нельзя будет обеспечить воспроизводимый режим работы обоих. Не останавливаясь на подробностях, скажу, что такая система существует. Реальны и хромато-масс-спектрометрические «комбайны», для краткости именуемые хромасами. И хотя стоят такие агрегаты недешево, фантастические возможности, которые они открывают перед исследователями, как правило, окупают любые затраты.

Если смесь состоит из не слишком редких веществ, после их разделения и записи масс-спектров ЭВМ (конечно, здесь никак не обойтись без ЭВМ) сразу же выдаст их список по «отпечаткам пальцев». Потом, по мере надобности, любой из пиков хроматограммы можно подвергнуть более детальному изучению — если соответствующее ему вещество машине «незнакомо» или есть подозрение, что в составе пика было несколько веществ (прибор вполне успевает, пока выходит пик, записать серию масс-спектров).

Детальный анализ смеси ЭВМ может дополнить и сводной, «интегральной» характеристикой — опознать, какому сорту сыра соответствует запах; из какого месторождения происходит данный образец нефти, наконец, с какого завода похищен данный образец вина или одеколона...

Родство слов «детектор» и «детектив» оказывается исполненным глубокого смысла. Криминалисты начинают применять «хромасы» не только для торговой экспертизы. Если из помещения, где недавно совершено преступление, отобрать пробу воздуха и обстоятельно ее проанализировать, можно составить характеристику «букета» запаха, характерного для определенного, конкретного человека, побывавшего там. Такая смесь тоже очень не проста. Исследование, выполненное в 1987 г., выявило в составе летучих веществ, попадающих в воздушную среду из выделений человеческого организма, 137 соединений — от метана до многообразных производных азота, серы, хлора... И если вам случится встретить газетное сообщение о приборах,

превосходящих собак-ищеек по части поиска наркотиков, контроля спортсменов на применение допинга, не думайте, что это бессовестная «утка». Хромас ведь не только улавливает запах (в этом с тренированной ищейкой все-таки сравняться трудно), но и запоминает его, позволяет объективно сопоставить с запахом другого объекта, отделить от других, маскирующих запахов. Кроме того, показания прибора выдаются в виде точного, юридически достоверного документа, незаменимого при борьбе с преступностью или, скажем, с неспортивным поведением иных чересчур тщеславных «звезд».

Другое, более приятное для упоминания, «место работы» хромасов — космос. Специально разработанный миниатюрный хромас был одним из первых аналитических приборов, побывавших на других планетах. Именно с его помощью были получены сведения о составе атмосферы на Венере.

Сказанного, пожалуй, достаточно, чтобы подтвердить ту важнейшую роль, которую в любом приборе играет «входное устройство». Хромас — это масс-спектрометр с хроматографом на входе. А разве нельзя пристроить что-нибудь и к входу хроматографа? Один из вариантов такого устройства помог бы, к примеру, обойтись без экскурсии на нефтехимический комбинат. Смесь, из которой выделены вещества А, Х и У, без труда можно было бы получить в миниатюрной трубке, подключенной к входу хромаса. Создавая в ней режим, моделирующий производственный (температуру, давление, скорость потока...), можно было бы сразу изучить все множество соединений, получающихся в промышленном реакторе. А изучив — заняться подбором условий, при которых выход целевых, нужных нам веществ наибольший. Каждый опыт отнимал бы считанные минуты, и ЭВМ обрабатывала бы результаты столь же быстро. Трудно даже подсчитать, сколько времени и сил сэкономил бы такой метод работы сотрудникам прикладных институтов, занятых поиском наилучших технологических режимов для выполнения той или иной химической реакции. Он и экономит — разумеется, тогда, когда институт имеет такое превосходное оборудование (а так бывает, увы, далеко не всегда).

Другая разновидность усовершенствованного входного устройства позволяет «вычеркивать» из смеси веществ компоненты, которые по тем или иным причинам нежелательны. Для этого хроматограф предваряют трубкой с катализатором или реагентами, с которыми эти компоненты вступают в быстрые реакции. Изобретательный человек может придумать десятки других разновидностей такой увлека-

тельной исследовательской «игры» — хромас настолько совершенен и гибок по своим возможностям, что заранее предсказать все, на что он способен, не может никто.

Те из читателей, кто стремится любые экспериментальные возможности реализовать собственноручно, хотя бы в упрощенном варианте, могут задаться вопросом: а можно ли сделать такой прибор в домашних условиях? Относительно масс-спектрометра, боюсь, придется их огорчить: прибор требует высокого вакуума, который вряд ли можно создать с помощью подручных средств. А самодельный хроматограф — это вполне реально *). Такое устройство сделать совсем не сложно. Возможно, кому-то из читателей этой книги удастся создать и более изощренную конструкцию. В некоторых промышленно развитых странах уже налажен выпуск несложных в эксплуатации «школьных» хроматографов, некоторых видов спектрометров (о масс-спектрометрах, правда, еще слышать не приходилось). Нечего и говорить, насколько это полезно для быстрого приобщения подростков к методам, к стилю мышления, характерному для настоящей науки. Остается лишь пожалеть о том, что в нашей стране многочисленные рекомендации ученых создать производство учебной исследовательской техники пока не вышли за рамки благих пожеланий.

Возвращаясь к недоступной в домашних условиях масс-спектрометрии, отмечу, что и в ней самой «игра» с входным устройством открывает богатейшие возможности. Почти все спектры, показанные в этой главе, получены при стандартном режиме ионизации: электронный удар с энергией 70 эВ. Стандартизация необходима, чтобы получать типовые, воспроизводящиеся при повторной записи «картинки». Но если энергию удара уменьшить, они упрощаются (об этом уже говорилось). А если вообще отказаться от такого способа ионизации?

Молекулы превращаются в положительные ионы при действии жестких ультрафиолетовых лучей, инфракрасного, но очень интенсивного (лазерного) облучения, при взаимодействии молекул с активными ионами. Каждый из таких «нестандартных» способов ионизации имеет свои преимущества. С помощью ультрафиолета, например, иногда удается многократно повысить и без того высокую чувствительность метода — так, вещество Y в одном из эксперимен-

*) Упрощенная конструкция хроматографа, разработанная школьниками, была описана в журнале «Химия и жизнь», 1982, № 2, с. 72.

тов удалось обнаружить, когда в зоне действия луча находились всего четыре его молекулы. Кроме того, ультрафиолет гораздо легче дозировать по энергии, чем электронный удар. Тем и отличались два спектра Υ , приведенные на рис. 26: первый из них получен при плотности лазерного облучения втрое меньшей, чем при записи второго. Отсюда и почти полное отсутствие осколочных ионов на первом. И, кстати, гарантированное отсутствие «лишних» пиков, порождаемых почти неизбежными следами воздуха и других газов, попадающих в ионизационную камеру вместе с образцом вещества. Под электронным ударом все равны — а ионизация облучением гораздо более избирательна, молекулы воздуха ей подвержены куда слабее.

Строгое дозирование ионизирующей энергии полезно и при физических измерениях, для которых масс-спектрометрия применяется не менее успешно, чем для химических исследований. Например, при измерениях энергии ионизации молекул — важнейшей характеристики, которую с особой точностью получают при помощи именно масс-спектрометрии.

Не менее перспективна так называемая химическая ионизация. При ней электрон «отбирается» у молекулы не физическим воздействием пучка электронов или квантов, а при окислительно-восстановительной реакции с активнейшим ионом гелия, аргона или иного инертного газа. Сами эти ионы создаются стандартно — электронным ударом. Но для того чтобы они могли столкнуться с исследуемыми молекулами, приходится идти на ухудшение одной из важнейших характеристик масс-спектрометра — вакуума. При тысячных или десятитысячных долях паскаля остаточного давления, обычных в таких приборах, свободный пробег частиц измеряется метрами. Значит, их столкновения практически исключены. Если остаточное давление повысить на два порядка, свободный пробег сократится до миллиметров и откроется возможность изучать продукты столкновений.

При давлении инертного газа в десятые, минимум, сотые доли паскаля его концентрация в сотни раз больше, чем вводимая в масс-спектрометр концентрация вещества. Короткий электронный импульс в таком приборе «высокого давления» (так их называют, и как тут не вспомнить, что все на свете относительно) практически полностью бьет именно по инертному газу. А уж его ионы потом находят дорогу к «примесным» молекулам. Преимущество такого способа очевидно: ионы газа, пока доберутся до них, наверняка расте-

ряют избыток энергии в столкновениях с подобными себе атомами. Ионизация получится предельно «мягкой», сохраняющей в целости даже такие молекулярные ионы, которые не выживают ни при каких иных способах их генерации.

Другое преимущество «химической» ионизации прямо связано с хромато-масс-спектрометрией. Ведь обычные газы-носители в хроматографии — те же, что удобны для такой ионизации. Значит, со временем, когда она распространится пошире, гелий, аргон, азот будут исполнять полезную работу не только в первой, но и во второй половине «комбайна», именуемого хромасом.

Бег по спирали

Если уж речь зашла о масс-спектрометрии «высокого» давления, нельзя умолчать и о новом способе регистрации ионов, который находит распространение в последние годы. Он основан на известной из электродинамики формуле

$$\omega = \frac{eB}{m}.$$

Смысл уравнения несложен. Если частица с зарядом e и массой m влетит в постоянное магнитное поле с напряженностью B перпендикулярно его силовым линиям, то она начнет вращаться в нем с частотой ω . Для экспериментатора в этом скрыта еще одна возможность измерения масс. Заряд ионов чаще всего единица, напряженность можно сделать величиной постоянной, заранее заданной (постоянный магнит), а частота поддается измерению с высочайшей точностью при помощи радиотехнических средств. Для этого достаточно подать на систему переменное электромагнитное поле и дожидаться момента, когда его частота совпадет с собственной частотой вращения частицы (ω). Энергия поля начнет поглощаться, а ион — раскручиваться в магнитном поле по спирали. Сохранение постоянства ω требует роста v — линейной скорости иона и, следовательно, радиуса его вращения r , так как $r = v/\omega$.

Принцип циклотрона известен давно. Его с 30-х годов применяют для ускорения элементарных частиц. В ускорителях частицы фиксировали просто: когда линейная скорость, а с ней и радиус вращения достаточно возрастут, они наткнутся на мишень, установленную вблизи стенки камеры (рис. 30). В масс-спектрометрии можно действовать так же, но в последние годы стали прибегать к импульсным

методам, обходящимся без мишени. В спектрометре ион-циклотронного резонанса (так называется эта разновидность метода) по веществу, находящемуся в виде паров в кубической ячейке, наносится ионизирующий электронный удар. Две противоположные стенки ячейки представляют собой полюса мощного электромагнита с чрезвычайно однородным полем. По ионам, которые возникают между ними, наносится еще один удар — импульс переменного поля, включающий весь набор возможных резонансных частот, соответствующих траекториям ионов разных масс. По окончании импульса «раскрученные» им ионы начинают возвращать поглощенную энергию в виде радиосигналов, каждый вид ионов — со своей частотой. Их улавливает другая пара стенок — полюса приемника. Импульсы повторяются многократно, а регистрирующая система накапливает отклик ионов для последующего фурье-анализа (о нем рассказывалось в гл. 1).

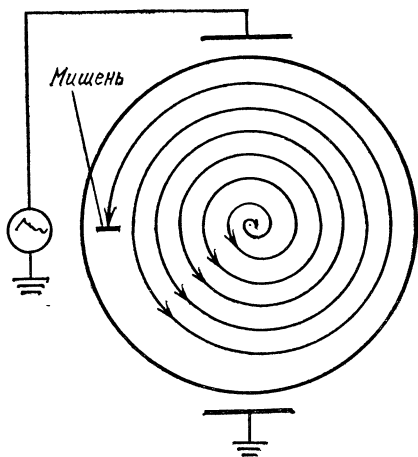


Рис. 30. Принципиальная схема циклотрона

Третья пара стенок — «удерживающие электроды». На них подается заряд того же знака, который несут ионы, что не дает частицам вырваться из ячейки. Такое устройство позволяет «держат» однажды генерированные ионы в кубической ловушке, накапливая их сигналы, хоть сутками. Разумеется, на самом деле оно куда сложнее, чем может показаться из моего поверхностного описания, и все эти «стенки» управляются ЭВМ высокого класса — объем перерабатываемой прибором информации настолько велик, что рядовой микропроцессор с ним не справится. Зато возможности накопления сигналов оказываются настолько богатыми, что в иных опытах по ИЦР (сокращенное название метода) экспериментаторы умудряются обойтись несколькими десятками ионов.

Счастливая, хотя и парадоксальная особенность ИЦР — в том, что как раз при работе с малым числом частиц

достигается наивысшая точность измерений. Один из лучших в мире на сегодняшний день приборов построен в Таллинне, в Институте химической и биологической физики АН Эстонской ССР. Там с его помощью была измерена разность масс между ионами «сверхтяжелого» водорода трития ^3H и изотопа гелия ^3He , который получается при радиоактивном распаде ^3H с потерей β -частицы (электрона).

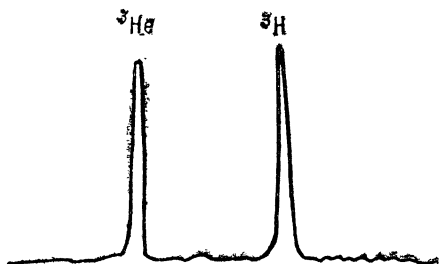


Рис. 31. Рекордный по разрушению спектр ИЦР: дублет ^3He — ^3H

На рис. 31 показан полученный в Таллинне дублет — два четких пика, расстояние между которыми, если выражать его в привычных атомных единицах массы, равно 0,0000199.

Чтобы оценить рекордную точность этого эксперимента, удобнее пользоваться не массовыми, а энергетическими единицами. Расстояние между пиками составляет 18599 эВ с гарантированной погрешностью не более ± 2 эВ. Опыт эстонских физиков был поставлен не ради достижения рекорда. Точное значение разницы масс между ионами ^3H и ^3He — базовая величина для оценки массы покоя нейтрино, также выделяемого при распаде трития.

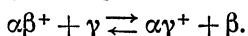
А проблема массы покоя нейтрино носит весьма фундаментальный характер. Если эта масса окажется не равной нулю, возможно, придется уточнять ныне принятую модель Вселенной *).

Примечательно, что если уровень разрешения приборов удастся повысить еще хотя бы на порядок (а ничего нереального в этом нет), откроется возможность точно измерять даже энергетические эффекты химических реакций. При обычной экзотермической реакции выделяется энергия, измеряемая несколькими эВ. Если сложить массы продуктов реакции и вычесть из полученной величины сумму масс исходных веществ, получится крошечный «дефект», который согласно известной формуле Эйнштейна $E=mc^2$ есть мера выделившейся энергии...

*) Подробнее об этом см. в книге: Новиков И. Д. Как взорвалась Вселенная. — М.: Наука, 1988. — Библиотечка «Квант», вып. 68.

Опыт с тритием, впрочем, делался в высочайшем вакууме — 10^{-4} Па остаточного давления, и перспективы дальнейшего повышения класса этого суперприбора связаны именно с возможностью снизить давление еще сильнее. А начинали мы, напомним, с ИЦР «высокого давления» (от сотых долей паскаля до целых паскалей). Он тоже приносит бесценную информацию, поскольку позволяет не только регистрировать спектры высокого разрешения, но и точно измерять энергию, выделяемую при химических реакциях с участием ионов.

Представим такую реакцию в самом общем виде: комплекс, образованный ионом α^+ и молекулой β ($\alpha\beta^+$) сталкивается с молекулой γ . Быстро устанавливается равновесие:



Слово «равновесие» встречалось на страницах этой книги уже не раз, что закономерно: это одно из важнейших понятий термодинамики, равно применимое к описанию как физических, так и химических процессов. К равновесию (помните?) стремятся жидкость и пар в ректификационной колонке; равновесие устанавливается в определенных условиях между углекислотой и оксидом кальция, с одной стороны, и распадающимся на эти компоненты известняком, с другой. Для равновесных систем характерна обратимость — сосуществование двух взаимно противоположных и идущих когда с малой, а когда и с очень большой, но всегда равной скоростью процессов: испарения и конденсации, кристаллизации и плавления, распада молекул — и их синтеза.

В только что написанном уравнении реакции это равенство скоростей символизируют две равные по длине, но противоположно направленные стрелки.

Если какое-то внешнее воздействие (например, добавка одного из компонентов смеси) нарушает равновесный состав, система «релаксирует» — возвращается к нему с быстротой, определяемой константами скоростей «прямой» и «обратной» реакции. Константа же равновесия K , равная отношению этих констант, а также пропорциональная концентрациям участвующих в равновесии веществ, сохраняет свое неизменное значение, которое определяют только внешние условия: температура, давление, напряженность электромагнитного поля... Это значение описывается одной из разновидностей уравнения Больцмана

$$K = \exp(\Delta S/R) \cdot \exp(-\Delta E/RT),$$

где ΔE — изменение внутренней энергии системы, ΔS —

изменение ее энтропии, R — газовая постоянная, T — температура *).

Примечательная особенность равновесных систем: в них как бы отсутствует ход времени, который можно обнаружить лишь при наличии каких-либо необратимых превращений.

Вернемся, однако, к нашему равновесию. Концентрации обоих заряженных комплексов (их обозначают формулами веществ, заключенными в квадратные скобки: $[\alpha\beta^+]$ и $[\alpha\gamma^+]$) измеряются спектрометром ИЦР; концентрация $[\gamma]$ задается условиями опыта (давлением пара «подпущенного» в прибор вещества γ); концентрация нейтральных вытесненных молекул $[\beta]$ равна разности между начальной и установившейся после добавления концентрацией исходного комплекса $[\alpha\beta^+]_0 - [\alpha\beta^+]$. Все это позволяет без труда вычислить константу равновесия для приведенной выше реакции. Она по определению равна

$$K = \frac{[\alpha\gamma^+] \cdot [\beta]}{[\alpha\beta^+] \cdot [\gamma]}.$$

Но поскольку K связана с ΔE , можно, зная энергию связи β с ионом α^+ , вычислить такую же энергию и для молекулы γ . Вот принцип, на котором основаны многие впечатляющие опыты, выполненные за последнее десятилетие с помощью ИЦР. Берут ионы и молекулы с известной энергией и сталкивают с новыми, до тех пор не изученными веществами. Результатов, часто неожиданных, порой начисто переворачивающих привычные для химиков теоретические представления, за этот срок было получено очень много.

Попробуем применить такой количественный подход и к нашим веществам. В масс-спектрах X и Y (помните?) были замечены ионы, которые по массе превосходили «молекулярники» на единицу. Не означает ли это, что молекулы X и Y склонны присоединять протон, т. е. обладают свойствами оснований?

Исходная посылка этой гипотезы, скажу сразу, неверна, пики масс « $X+1$ » и « $Y+1$ » имеют совсем иное происхождение, которое разъяснится чуть позже. Однако ревностный экспериментатор, вооружившись сомнительной гипотезой (так бывает нередко), может действительно обнаружить нечто замечательное. Так и оказалось бы, решился он ввести X , а потом и Y в ячейку ИЦР-спектрометра (такие опыты и

*) Подробнее об этом можно прочесть в книге: Пурмаль А. П., Слободецкая Е. М., Травин С. О. Как превращаются вещества. — М.: Наука, 1985. — Библиотечка «Квант», вып. 36.

в самом деле ставились, но на совсем иной теоретической базе). Опыт же показывает, что и X , и Y действительно способны «бороться» за протон даже с такими молекулами, которые «цепляются» за него с немалой силой. В пересчете на моль присоединение протона к X дает довольно значительный энергетический выигрыш: около 730 кДж. Y — еще более активное основание (830 кДж/моль).

Тому, кто проходил лишь начальный курс химии и слышал только о неорганических щелочах, подобное поведение углеводов не может не показаться странным. Однако самое поразительное впереди. Даже опытному химику, если он далек от новейших теорий, трудно взять в толк новые факты, выявленные с помощью того же ИЦР. X , Y , да и любые вещества сходной природы довольно прочно связываются не только с протонами, но и с ионами металлов. В ходе нашей «игры» можно допустить, что это свойство открыто случайно, по наивности экспериментатора.

Ионы лития, к которым «подпущен» X или любое его производное (можно брать B или C — все равно в ходе опыта возникнет и сам X), образуют с ним хорошо фиксируемые комплексы $\langle XLi \rangle^+$. Чтобы разорвать связь между молекулой и ионом, необходимо затратить не такую уж малую энергию — около сотни кДж/моль. Связь в комплексе $\langle YLi \rangle^+$ еще прочнее — около 160 кДж/моль. Комплекс с ионом лития, правда, менее устойчивый, образует и «вещество A » — этилен.

Особого внимания достоин тот факт, что ионы так называемых переходных металлов — железа, никеля, кобальта — тоже образуют подобные комплексы с углеводородами, и притом заметно более прочные. Так, при соединении этилена с ионами Ni^+ выделяется около 200 кДж/моль! Этот факт следует запомнить, он еще пригодится.

В заключение остается рассказать, откуда все-таки брались в масс-спектрах пики $\langle X+1 \rangle^+$ и $\langle Y+1 \rangle^+$. Вакуум, при котором их получали, слишком высок, чтобы допустить столкновение молекул с протонами. И несмотря на то, что X и Y действительно обладают свойствами оснований (догадка оказалась справедливой), происхождение загадочных ионов совсем другое.

В составе природного углерода содержится 1,1 % изотопа ^{13}C . Молекула, в состав которой попал такой атом, на единицу тяжелее своей стандартной «сестры». А интенсивность пика, отвечающего такому утяжеленному, но тоже молекулярному иону, тем выше, чем больше в составе молекулы... атомов углерода. Несложный расчет показывает:

если таких атомов пять, то и вероятность появления в молекуле атома ^{13}C — около 5 %, если десять — около 10 %. В масс-спектре Y высота пика «129» — около 10 % высоты пика «128». Значит, и без точного измерения массы, отвечающей последнему, можно было заключить: молекула содержит ровно десять атомов углерода. Это еще одна из «маленьких хитростей», хорошо знакомых масс-спектрометристам и несказанно облегчающих им жизнь.

Первые результаты

Изучение веществ, добытых во время путешествия на нефтехимический комбинат, заметно продвинулось. Установлены их молекулярные формулы, выяснилось происхождение веществ B и C . Первое образовалось в результате присоединения к X воды, второе — брома. Однако точную структурную формулу мы пока можем приписать лишь одному соединению — A (этилену): $\text{CH}_2=\text{CH}_2$. Она очевидна, так как брутто-формуле C_2H_4 не может соответствовать никакая другая, в которой не нарушались бы правила валентности. Структурные формулы остальных веществ остаются пока неясными — придется оставить их рассмотрение до знакомства с другими методами исследования *).

Добавлю лишь несколько слов о пределах возможностей масс-спектрометрии. Восхищенный ее могуществом знаток, возможно, сказал бы о них так же, как один писатель — о кавказских долгожителях: «Если хотите знать, продолжительность их жизни вообще беспредельна». Отчасти это верно — ранее уже отмечалось великолепное быстроедействие, экономность в расходовании вещества, наконец, почти неограниченная разрешающая способность этого «самого физического» из физических методов. Однако одно слабое место у него есть, вернее, до недавних пор было: масс-спектрометрия была мало применима к изучению веществ, не обладающих хотя бы небольшой летучестью. Конечно, кое-что с ее помощью удавалось узнать даже о полимерах — но только по изучению «обломков», фрагментов их нелету-

*) Такое решение может вызвать энергичный протест со стороны химиков, следующих заветам известного американского исследователя К. Джерасси и потому иногда именуемых в шутку «джерассистами». Они считают, что молекулярных структур, недоступных для полной расшифровки с помощью масс-спектрометрических ухищрений, в природе нет.

чих молекул, разрушенных каким-нибудь грубым физико-химическим воздействием.

Массы выше тысячи в масс-спектрах до недавних пор попадались редко. И лишь недавно группой советских физиков разработан принципиально новый способ ввода веществ в прибор — путем сильнейшего распыления его растворов с помощью ультразвукового сопла. При такой технике в «парообразное» состояние переводятся даже биополимеры, которые, вдобавок (речь идет о водных растворах), после испарения жидкости оставляют себе «на память» некоторое количество протонов — приобретают положительный заряд. После этого, не разрушая вещество ионизирующим излучением, можно направлять ионы прямо в систему регистрации. Измеряемая величина m/e после оценки доступными методами заряда (здесь-то e — далеко не единица) дает величину молекулярной массы, сколь бы она ни была велика.

Рекорд, достигнутый изобретателями новой методики: определение «молекулярной массы» одного из вирусов, измеряемой сотнями тысяч. То, что результат соответствовал именно вирусу, было доказано остроумным биологическим способом: объект измерения был «уловлен» в охлаждаемой ловушке, а потом размножен на питательной среде. Его жизнеспособность от путешествия через масс-спектрометр не пострадала.

Так может, и в самом деле возможности этого метода беспредельны?

МОЛЕКУЛА И КВАНТ

Даже то небольшое, что было рассказано в предыдущих главах, убеждает: ухищрения, к которым прибегают исследователи, чтобы разбираться в строении молекул, достаточно сложны и нередко опираются лишь на косвенные показания приборов. Неизбежно приходят в голову наивные вопросы: так ли уж необходимо это утомительное многообразие методов и приемов; неужели нельзя сделать один-единственный универсальный прибор, который позволял бы напрямую разглядывать молекулы во всех подробностях? К примеру, микроскоп с многомиллиардным увеличением...

К сожалению, один-единственный — нельзя. Если говорить об обычных, действующих с помощью видимого света микроскопах, то достижимому для них увеличению объектов, да и разрешающей способности самой природой поставлен почти неодолимый предел. Его происхождение объяснить несложно, однако предварительно стоит напомнить о двойственной природе света. С одной стороны, он представляет собой поток частиц — фотонов (квантов), которые хоть и обладают нулевой массой покоя, но все же несут энергию. Свет — это электромагнитная волна, распространяющаяся с предельно возможной в нашей Вселенной скоростью $c = 2,998 \cdot 10^8$ м/с (в вакууме). Волне можно приписать те же характеристики, какие свойственны обычным механическим колебаниям — морским волнам, колебаниям струны: частоту, длину волны, фазу; порой даже можно задать плоскость, в которой совершаются электромагнитные колебания.

Их частота ν связана с длиной волны λ обычным, естественным соотношением: $\nu = c/\lambda$.

Энергия же светового кванта пропорциональна частоте:

$$E = h\nu,$$

где h — постоянная Планка, равная $6,626 \cdot 10^{-34}$ Дж·с.

С момента, когда было открыто последнее уравнение (а он совпал с началом XX века), началась, как принято говорить, революция в физике. И задачи любого исследования, связанного с микрообъектами, осложнились необходимостью постоянно учитывать, с какой из сторон двойственного, *корпускулярно-волнового* поведения света приходится сталкиваться в каждом конкретном случае.

Если говорить о пределе возможностей оптического микроскопа, то можно, впрочем, ограничиться простым, допланковским объяснением. Понятно, что прибор может уловить, преобразовать и донести до глаза наблюдателя лишь те световые волны, которые отразились от объекта. Но если размер этого самого объекта меньше, чем длина световой полуволны ($\lambda/2$), отражения не будет: волна попросту «перешагнет» через него. Поскольку видимый свет имеет длину волны примерно от 380 нм (фиолетовый край видимого спектра; границы указаны неточно, так как не у всех людей они одинаковы; некоторые наблюдатели видят чуть «дальше» других) до 780 нм (красный край; $1 \text{ нм} = 10^{-9} \text{ м}$), а размер молекул — порядка нескольких нм, увидеть их даже в самый совершенный оптический микроскоп практически невозможно *).

Естественный ход мысли: разве обязательно освещать молекулы именно видимым светом? Конечно, он удобен, потому что воспринимается природными датчиками электромагнитного излучения, заключенными у нас в глазах. Тем не менее полный спектр электромагнитных волн отнюдь не ограничивается видимыми лучами (см. таблицу). Известны также ультрафиолетовые (λ от 10 до 380 нм), рентгеновские, они же «икс-лучи» (10^{-5} —10 нм), и, наконец, гамма-излучение, у которого длина волны еще меньше. Например, рентгеновские лучи должны отражаться от атомов и молекул. Так почему бы их не собрать, не сфокусировать и не получить таким образом прямое изображение атомов и молекул?

Собирать и фокусировать рентгеновские или гамма-лучи пока, к сожалению, почти не умеют: нет материалов, способных преломлять столь жесткие виды излучения. В пос-

*) Оговорка, заключенная в слове «практически», подразумевает, что некоторые, пока остающиеся гипотетическими, возможности все же есть. Недавно изобретены первые прототипы микроскопов, действующих на принципах нелинейной оптики и способных получать изображения объектов, размер которых меньше $\lambda/2$. Не исключено, что дальнейшее их совершенствование позволит добраться и до молекулярного масштаба.

ледние годы, правда, появились особые многослойные зеркала, которые могут управлять движением рентгеновского луча и фокусировать его — но только тогда, когда он падает на их поверхность под очень малым углом. Если это изобретение удастся усовершенствовать, со временем можно будет говорить о создании рентгеновской оптики.

Спектр электромагнитных волн

Вид излучения	Длина волны	Частота, с ⁻¹	Волновое число, см ⁻¹	Энергия, кДж/моль	Энергия, эВ
Гамма-излучение	10 ⁻⁵ нм	3·10 ²²	10 ¹²	1,2·10 ¹⁰	1,24·10 ⁸
Рентгеновское излучение					
Ультрафиолетовое излучение	10 нм	3·10 ¹⁶	10 ⁶	1,2·10 ⁴	124
	380—400 нм	7,5·10 ¹⁴	2,5·10 ⁴	300	3,1
Видимый свет	780—800 нм	3,7·10 ¹⁴	1,25·10 ⁴	150	1,55
Инфракрасное излучение	6·10 ⁻⁴ м	5·10 ¹¹	16,6	0,19	2·10 ⁻³
Микроволновая область					
Радиоволны	0,3 м	10 ⁹	0,033	4·10 ⁻⁴	4,1·10 ⁻⁶

Однако на сегодня ее нет. Тем не менее (в который уже раз приходится повторять эти оптимистические слова?) положение не безвыходно; изображения атомов и молекул в «икс-лучах» получают давным-давно. Как это делается — будет рассказано в свое время, когда читатель окончательно убедится, что методы исследования сильны именно своим многообразием, бесконечным спектром открываемых ими возможностей. Да, кстати, и получит представление о реальном механизме далеко не простых, хотя и общеизвестных явлений, которые называются отражением и рассеянием электромагнитных волн.

Кроме этих исходов, взаимодействие подобных волн с молекулами может приводить к другим. Волны могут пог-

лощаться, а могут и просто (на самом деле — тоже не так просто) проходить сквозь вещество.

В рамках этой главы удастся разобраться, да и то не очень глубоко, лишь с одним из таких событий.

Исход первый: поглощение

Представление о световых квантах, созданное М. Планком, помогло решить вопрос, который волновал физиков десятилетиями: почему атомы поглощают не какие попало, а лишь «подходящие» для них световые лучи? Экспериментаторы установили это обстоятельство еще в середине прошлого века с помощью спектроскопа — первого истинно физического прибора, нашедшего широкое применение

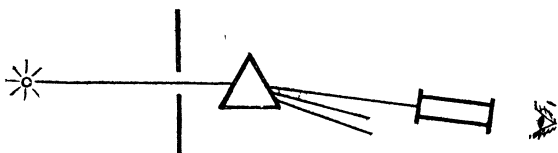


Рис. 32. Схема спектроскопа Бунзена и Кирхгофа

в химии и смежных с ней науках благодаря усилиям Р. Бунзена и Г. Кирхгофа. Метод, созданный этими замечательными исследователями, — спектральный анализ — берет свое начало от давних наблюдений химиков, которым было известно, что соединения многих элементов способны придавать пламени характерный, строго определенный цвет. Например, соли натрия делают пламя желтым, стронция — красным, галогенов в присутствии меди — голубым. Особенность, успевшая найти широкое применение как для быстрого качественного опознания многих элементов, так и для изготовления цветных фейерверков, стала объектом точного измерения после того, как Бунзен и Кирхгоф изобрели несложный оптический прибор, схема которого показана на рис. 32. Свет пламени, в котором сжигают изучаемое вещество, через щель коллиматора направляется на призму, разлагающую его в спектр. Призму вращают синхронно с перемещением шкалы, на которой обозначены длины волн, выполняя таким образом *сканирование* (вспомните вводную главу) спектра в поле зрения наблюдателя, который смотрит в окуляр. Полоса цвета, характерного

для того или иного элемента, попадала в поле зрения вместе с соответствующим ей делением шкалы *).

Представление о том, насколько прост и эффективен этот метод, дает один из анекдотов о знаменитом американском экспериментаторе Р. Вуде. Будучи аспирантом, этот остроумный человек уличил хозяйку пансиона, у которой столовался вместе с товарищами, в том, что она готовит им

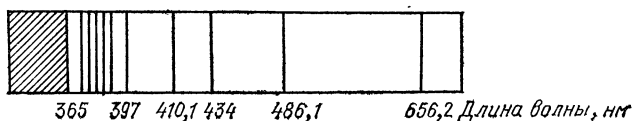


Рис. 33. Спектр испускания атомарного водорода

жаркое к завтраку из недоеденных накануне бифштексов: «посолил» огрызок мяса хлористым литием, а наутро обнаружил в спектре жаркого интенсивную красную линию, типичную для лития **).

Разрешающая способность даже такого несложного оборудования была достаточной для того, чтобы уверенно различить очень близкие друг к другу линии, например, в левой части показанного на рис. 33 спектра атомарного водорода.

Бунзен и Кирхгоф исследовали спектры *испускания*, свечения веществ, нагретых до высокой температуры. Это позволило открыть немало новых элементов, а также положить начало изучению состава небесных тел. Однако вскоре было установлено, что точно такими же узкими, расположенными в тех же точках спектра линиями атомы и поглощают направляемый на них свет (рис. 34).

Современный вариант спектрального анализа — его называют атомно-абсорбционным — использует именно спектры *поглощения*, которые более чувствительны. Наиболее эффективный вариант метода: вещество «атомизируют», испаряя его в графитовой трубочке, обогреваемой электричеством до 1500—2000 °С. Через окошки в торцах трубки на пары направляют свет с длиной волны, которая соответствует характерной для искомого элемента спектральной линии. Создать такой свет нетрудно: нужна лишь лампа с катодом из того же самого материала (такой анализ чаще

*) Простейший спектроскоп нетрудно сделать даже в домашних условиях (см., например: Химия и жизнь, 1981, № 10, с. 75).

**) См. книгу: *Сибрук В.* Роберт Вуд. — М.: Наука, 1985.

всего применяют для поиска металлов). Современные, снабженные микропроцессорами приборы для атомно-абсорбционного анализа обычно укомплектованы набором ламп с катодами из всех мыслимых металлов и позволяют быстро определить состав любого образца руды или минерала. А измеряя интенсивность поглощения света — и количественно определять содержание всех элементов в широчайшем диапазоне концентрации начиная с почти неощутимых,

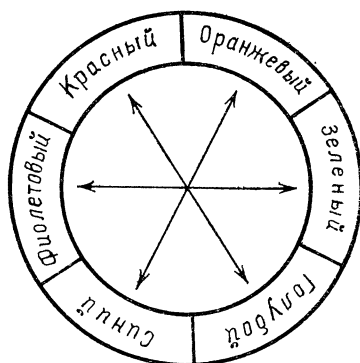


Рис. 34. Отличие поглощения света от его испускания веществом: белый луч, прошедший сквозь слой вещества, окрашивается не в цвет поглощаемых лучей, а в другой — дополнительный. Понять это помогает «цветовой круг», изобретенная еще в эпоху Возрождения схема, на которой спектр белых лучей свернут в кольцо. Поглощая некий его участок, объект окрашивает прошедший сквозь него «остаток» в цвет, расположенный на круге напротив. Так, атомарный водород, у которого в спектре излучения наиболее интенсивна линия в сине-зеленой области спектра ($\lambda = 656,2$ нм), окрашивает проходящий сквозь него луч в красный цвет

измеряемых миллионными долями процента следов. Такие приборы недешевы, но чрезвычайно удобны при изучении природных объектов, в которых могут попадаться примеси непредсказуемого состава.

Изучение атомных спектров привело не только к таким, чисто утилитарным результатам. Оно помогло сделать огромный шаг вперед в понимании строения атомов и природы химической связи. Сначала, в 1913 г., Н. Бор создал «планетарную» модель атома. Последующее развитие квантовой механики привело к отказу от чрезмерно упрощенного представления о траекториях, по которым будто бы вращаются вокруг атомного ядра электроны. Тем не менее на страницах учебников нередко приходится встречать

изображения «солнечной системы» атома, помогающие наглядно объяснить некоторые начальные понятия.

Попробуем все же обойтись без архаичных схем, сразу введя представление об *энергетическом уровне*.

Отрицательно заряженный электрон, находящийся в поле притяжения атомного ядра, которое несет положи-

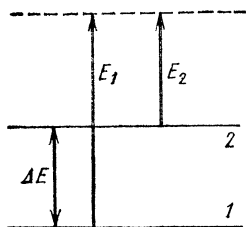


Рис. 35. Ионизация атома и возбуждение его электрона: схема энергетических уровней

тельный заряд, обладает некоторым запасом потенциальной энергии. Этот запас тем меньше, чем ближе они друг к другу. Электрон, как и фотон, обладает волновыми свойствами, так что точное его положение в каждый момент времени установить невозможно (принцип неопределенности Гейзенберга). Тем не менее можно найти энергию, которую необходимо затратить, чтобы удалить электрон из «сферы влияния» ядра (осуществить ионизацию). Для этого пригоден любой квант, энергия которого равна или превышает

E_1 для уровня 1 (соответственно, E_2 для уровня 2), см. рис. 35. Понятно, что энергия, нужная для ионизации, тем больше, чем ниже энергетический уровень ($E_1 > E_2$), а в атоме или молекуле со многими электронами легче всего удалить те из них, что расположены выше всех. Однако точное соответствие энергии ионизирующего кванта величине E_1 или E_2 не обязательно. Квант может быть и «избыточным» — лишнюю энергию электрон унесет с собой в виде кинетической; чем больше излишек, тем быстрее он полетит. Поэтому и появляется в показанном на рис. 33 спектре водорода «континуум» — область с длиной волны ниже 365 нм; в ней поглощение или излучение света — сплошное, не квантованное.

Другая, более тонкая характеристика энергетических уровней электрона связана с энергией, необходимой для его перехода между ними без ионизации (ΔE на рис. 35). Главный постулат квантовой механики: ΔE не может быть произвольной величиной, потому что расположение уровней (1 и 2), а следовательно, и соответствующая им энергия (E_1 или E_2) однозначно обусловлены природой атома.

При переходе с уровня 1 на уровень 2 (возбуждении атома) потенциальная энергия электрона возрастает. Источником прироста может стать поглощаемый системой квант, но на этот раз его энергия жестко обусловлена —

она обязана строго равняться ΔE . Если же система возбуждена — электрон находится на уровне 2, а уровень 1 свободен, то она может «успокоиться», понизить свою потенциальную энергию, отбросив ее избыток в виде кванта с той же энергией $h\nu = \Delta E$.

Сказанное легко и удобно применять к атому, имеющему один-единственный электрон — водородному. Первоначально, кстати, создатели квантовой механики и занимались преимущественно водородом. Но у любого другого атома электрон не один; их столько же, сколько протонов в ядре, т. е. их число соответствует порядковому номеру соответствующего элемента в таблице Менделеева. Не оставившись на других, весьма важных подробностях квантового описания атома, их можно найти во многих книгах *), обсудим лишь важнейший вопрос: сколько электронов в нем может обладать совершенно одинаковой энергией? Не более двух. Сейчас придется ввести еще один термин — *орбиталь*. Убедительная просьба: не путать орбиталь с орбитой. Орбиталь — это не линия, по которой движется мифический точечный электрон, а часть пространства, в которой сосредоточен весь заряд этой частицы-волны, соответственно и вся (стоит оговориться: практически вся) вероятность где-либо ее обнаружить. Электроны, располагающиеся на одном энергетическом уровне и обладающие общей орбиталью, тождественны во всех отношениях, кроме одного: ориентация вектора спина **) у них противоположна (принцип Паули). Спин электрона так же, кстати, как и протона, и нейтрона, может принимать лишь два значения: $+\frac{1}{2}$ и $-\frac{1}{2}$. Обитание же электронов в рамках общей орбитали, несмотря на их одинаковый заряд, энергетически выгодно. Это кажется парадоксальным, но не стоит забывать, что они находятся в особом, не подвластном нашим житейским меркам условиях.

Именно невозможность разместить на одной орбитали более двух электронов вынуждает по мере роста заряда ядра строить над ним все более удаленные, богатые потенциальной энергией атомные орбитали с закономерным по-

*) См., например, книги: Компанеев А. С. Что такое квантовая механика? — М.: Наука, 1977; Дмитриев И. С., Семенов С. Г. Квантовая химия — ее настоящее и прошлое. — М.: Атомиздат, 1980.

**) Момент количества движения элементарной частицы, он же угловой момент, измеренный в единицах, равных постоянной Планка \hbar ($\hbar = h/2\pi$). Спин, как и прочие характеристики электрона, квантован. Отсюда и единица измерения.

вторяющейся симметрией. Последовательное их заполнение приводит к последовательному же, закономерному изменению химических свойств атома, которые определяются

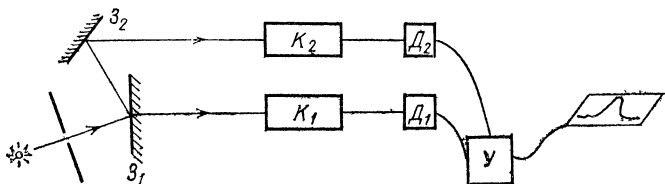


Рис. 36. Принципиальная схема спектрофотометра. Свет от источника, пройдя щель коллиматора, попадает на полупрозрачное зеркало Z_1 , после которого раздваивается. Часть его идет прямо — через кювету K_1 , а часть — после непрозрачного зеркала Z_2 — через K_2 . В одну из кювет помещают раствор исследуемого вещества, в другую — чистый растворитель. Детекторы D_1 и D_2 включены в мостовую схему. Сигнал после усилителя $У$ попадает на самописец

свойствами лишь самых верхних, валентных электронов. Это и служит физической основой Периодического закона, открытого Д. И. Менделеевым задолго до того, как было выяснено строение атома.

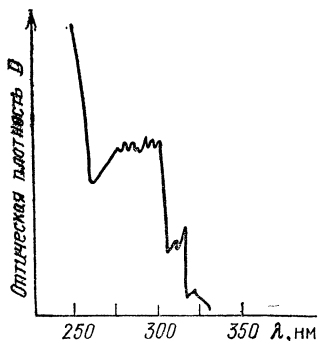


Рис. 37. Молекулярный спектр $У$

В рамках данной книги едва ли стоит это детализировать — о Периодическом законе подробно рассказывается в учебниках химии. Прошу лишь запомнить ключевые для понимания дальнейшего текста слова: энергетический уровень, орбиталь, симметрия, электронная пара.

А теперь обратимся к прибору, который по схеме мало отличается от любого другого устройства для спектрального анализа (рис. 36): источник света; монохроматор, который действует подобно классической призме; коллиматор — узкая щель, выпускающая свет в виде узкого пучка; пара зеркал — полупрозрачное и непрозрачное, с помощью которых свет делится на два параллельных пучка; пара кювет: в одну помещают раствор изучаемого вещества, в другую — чистый растворитель. Далее — регистрирующая часть: два фотоэлемента, включенные в мостовую схему. Если раствор поглощает некую часть спектра сильнее, чем чистый раст-

воритель, появляется разбаланс моста, и перо самописца отклоняется... С помощью такого прибора — спектрофотометра — посмотрим, как поглощает свет вещество Y , имеющее, напомним, молекулярную формулу $C_{10}H_8$. Спектры углерода и водорода — элементов, из которых оно состоит, — представляют собой наборы чрезвычайно узких линий, расположенных как в видимой, так и в ультрафиолетовой части спектра электромагнитных волн *).

Картина, которая откроется перед нами после записи *молекулярного* спектра, ничего общего с этим иметь не будет (рис. 37). В видимой части спектра — никаких линий (это, в общем, понятно: вещество же не окрашено). Но и в ультрафиолете — не линии, а две широкие полосы, одна заметно интенсивнее другой. Как же быть с жесткой обусловленностью энергетических уровней, квантованием поглощаемой при возбуждении энергии? Неужели постулаты квантовой механики теряют силу, едва мы от атомов переходим к молекулам?

Попробуем в этом разобраться.

Связывающие и разрыхляющие

Любую электронную орбиталь можно охарактеризовать волновой функцией. Эта функция настолько содержательна, что если бы ее можно было в точности рассчитать для каждого случая, большинство химических экспериментов попросту потеряло бы смысл. Однако, не знаю уж, к счастью или на горе химикам, расчет получается достаточно точным далеко не всегда, а во многих случаях он практически невозможен. Физический смысл таков: квадрат модуля этой функции в каждой точке пропорционален плотности «электронного облака» и характеризует вероятность нахождения электрона в данной точке. Это свойство открывает возможность графически изобразить изменение вероятности встречи с каждым электроном по мере удаления от ядра, а на основе этого — получить представление о форме каждой орбитали. Что и сделано на рис. 38, где показаны графики радиальных волновых

*) На рис. 33 показана лишь видимая часть спектра излучения водорода — так называемая серия Бальмера: линии, создаваемые переходами возбужденных электронов не на самый нижний (первый), а на второй, тоже возбужденный энергетический уровень. Самые же интенсивные, обусловленные переходами на стационарный уровень $1s$, линии (серия Лаймана) находятся в ультрафиолетовой области.

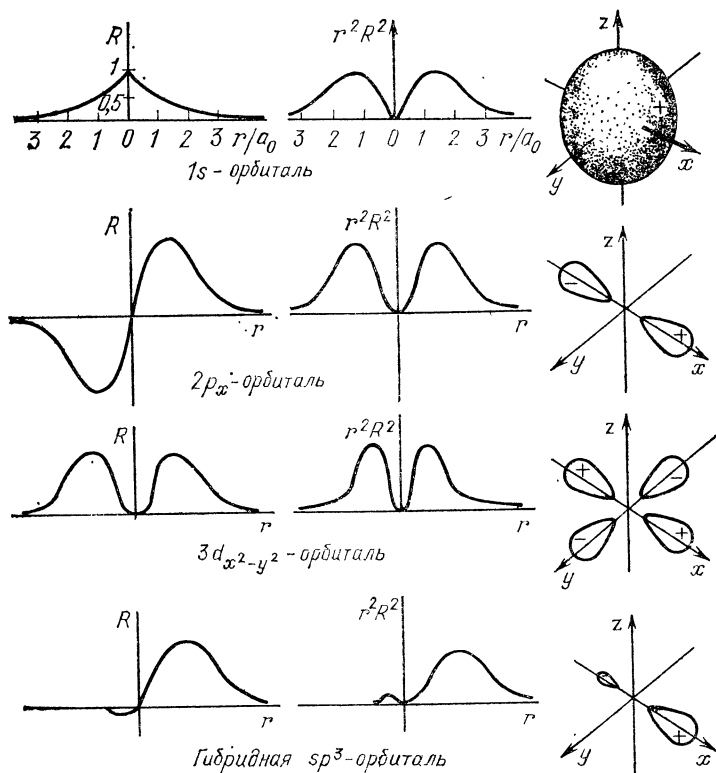


Рис. 38. Виды атомных орбиталей. Для простейших — ближайших к ядру $1s$ -электронов по оси абсцисс отложена относительная величина r/a_0 , где a_0 — радиус орбиты, рассчитанный по теории Бора. Максимум радиальной волновой функции наблюдается именно тогда, когда $r=a_0$, что дает представление о неплохой точности боровского приближения. Однако тот же график свидетельствует: некоторая, не равная нулю вероятность встречи с $1s$ -электроном существует и тогда, когда расстояние до ядра равно $3a_0$. Реальная картина атома значительно сложнее, так как здесь отражены результаты расчетов «водородоподобного» — содержащего всего один электрон — атома. В многоэлектронном же атоме надлежит учесть еще и взаимное влияние электронов, в частности, «смешивание», гибридизацию орбиталей, представляющих собой подуровни одного и того же энергетического уровня. Один из важнейших случаев гибридизации показан внизу. Орбиталь « $2s$ », частично перекрываясь с тремя $2p$ -орбиталями, порождает четыре совершенно не перекрывающиеся друг с другом — «ортогональные» — гибрида, sp^3 -орбитали. Они уже направлены по отношению друг к другу не под прямым углом, а под углом $109^\circ 28'$, который соответствует реально существующему углу между связями в тетраэдрических молекулах типа CH_4 (метан)

функций R , распределения плотности вероятности для основных типов атомных орбиталей (она пропорциональна $r^2 R^2$, где r — расстояние до ядра), а рядом — форма так называемых граничных орбиталей (поверхностей, внутри которых заключен «почти весь» заряд данного электрона).

Самое существенное, на что стоит обратить здесь особое внимание, — закономерно меняющееся по мере усложнения орбитали число элементов симметрии. У простейших, подобных самой нижней в атоме, s -орбиталей есть центр симметрии, совпадающий с ядром, и можно вообразить бесконечное множество плоскостей симметрии (любая плоскость, проходящая через центр). Орбитали p -типа имеют лишь одну, а d -орбитали — две плоскости симметрии, проходящие через ядро и не несущие электронной плотности (на этих плоскостях волновая функция, меняя знак, становится равной нулю).

А теперь попытаемся рассмотреть ситуацию, при которой сближаются два активных атома или молекулярных осколка, каждый из которых владеет одиночным (не спаренным) электроном. Реальное взаимодействие между ними возможно лишь тогда, когда орбитали этих электронов имеют сходный характер симметрии — иначе им трудно будет «состыковаться» в пространстве. Еще одно требование к орбиталям: они не должны слишком уж различаться по энергетическому уровню — иначе электрон атома с высоким уровнем сможет попросту «перетечь» ко второму атому, уровень которого более выгоден. Подобный исход события тоже весьма распространен — так можно описать элементарный акт многих реакций окисления-восстановления, которые к тому и сводятся: к перемещению электрона от одного атома (молекулы) к другому (другой). Тривиальный пример: столкновение атомов натрия и хлора, при котором одиночный (валентный) электрон с $3s$ -орбитали натрия переходит на сходную орбиталь хлора и между партнерами образуется ионная связь.

Допустим, однако, что выполнено и второе требование: орбитали близки по энергетическому уровню. При этом столкновение атомов все равно не обязано приводить к однозначному результату. Если спины их электронов параллельны (имеют одинаковую ориентацию), то столкновение хоть и породит новую, общую для двух атомов орбиталь, но ее энергетический уровень окажется более высоким, чем уровень атомных орбиталей, т. е. не выигрышным по сравнению с исходным состоянием. Понятно, что в та-

ком случае атомы не станут держаться друг за друга и с миром разойдутся. И лишь в том случае, когда спины электронов антипараллельны, на новой орбитали, охватывающей сразу два атомных ядра, образуется электронная пара, участники которой будут обладать *меньшей* потенциальной энергией, чем в несвязанном состоянии. Лишь при таком сочетании обстоятельств атомам будет выгоднее не расходиться, а остаться в положении, когда их охватывает общая *связывающая* орбиталь. Ее с полным на то основанием называют также *молекулярной*.

Молекулярной орбиталью, впрочем, является и та неудачная, не давшая атомам соединиться из-за параллельности электронных спинов. Ей тоже стоит присвоить имя, потому что многие превращения, связанные с возбуждением или восстановлением новообразованной молекулы, *не* обходятся без участия такой *разрыхляющей* орбитали. Существенное различие между связывающими и парными и *им* разрыхляющими орбиталями — тоже в симметрии. Связывающая всегда сохраняет симметрию такой же, какой отличались породившие ее атомные орбитали. Если они принадлежали к *s*-типу или были гибридными с вкладом *s*-орбиталей (см. рис. 38) и имели ось симметрии, то *связывающая* тоже будет характеризоваться осевой симметрией, а ее ось — проходить через ядра связанных атомов. В таком случае орбиталь обозначают греческой буквой σ , дубликатом латинской *s*, и называют сигма-орбиталью. Разрыхляющая же орбиталь σ^* будет иметь дополнительную плоскость симметрии, распотроженную перпендикулярно этой оси где-то на полпути между атомами. На плоскости волновая функция меняет знак и, следовательно, электронная плотность равна нулю (рис. 39).

Если неспаренные электроны в составе атомов имели орбитали *p*-типа (с плоскостью симметрии, проходящей через ядро), то такую же плоскость сохранит и связывающая орбиталь, относимая, по тому же принципу обозначения, к π -типу. Следующая за ней, как тень, разрыхляющая (π^*) будет, соответственно, владеть двумя плоскостями симметрии и напоминать атомные *d*-орбитали. Графически это также изображено на рис. 39, где, кроме того, представлено важнейшее отличие молекулярных π -орбиталей: способность охватывать не только два, но и три, и любое число атомов. Единственное требование, которое при этом должно соблюдаться, — все ядра обязаны лежать в одной плоскости, она же плоскость симметрии связывающей орбитали.

Парадоксально, но факт: эта вполне невинная особенность электронов — способность охватывать своими орбиталями более двух атомов — с трудом усваивалась многими исследователями. Одно время в гипотезах, пытавшихся это объяснить, усматривали тяжкое преступление

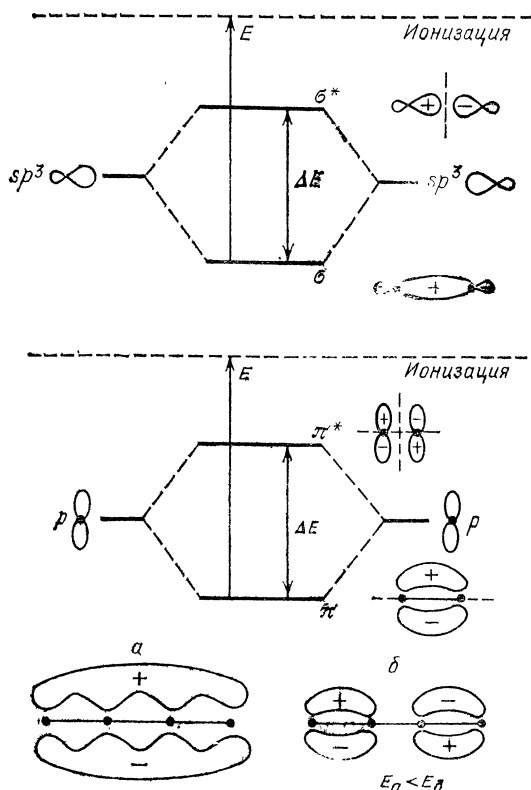


Рис. 39. Схемы образования молекулярных орбиталей σ - и π -типа (см. текст)

против материалистической философии, хотя, если разобраться, что в этом зазорного? Если энергетический уровень орбитали, связывающей четыре атома разом, ниже, чем у двух орбиталей, связывающих атомы попарно, так почему бы не образоваться именно такой, четырехцентровой? Устойчивые молекулы с подобными — сопряженными — системами двойных связей известны химикам издавна, а с по-

мощью многоцентровых π -орбиталей их описание получается достаточно достоверным.

Вообще следует уточнить: учение об орбиталях следует считать не столько объяснением, сколько описанием, помогающим объединить и осмыслить многочисленные факты, установленные экспериментально. Вряд ли стоит смотреть на это как на недостаток. К примеру, закон всемирного тяготения тоже не объясняет, почему тела притягиваются друг к другу, а лишь описывает это явление, но с такой точностью, что делаемые с помощью формулы Ньютона прогнозы до сих пор были безошибочными. И по сей день он считается одним из фундаментальных законов физики.

Важнейшее достоинство квантовой механики — открываемая ею возможность «заочно» рассчитывать свойства веществ, которых, случается, не видел ни один экспериментатор. Поэтому при первом же знакомстве с *квантовой химией* нельзя не воздать должное ее непостижимым талантам. В сравнительно недавние времена, когда точность расчетов ограничивалась скромными возможностями тогдашней вычислительной техники (объем счетной работы здесь колоссален; число интегралов, которые вынужден по ходу дела брать компьютер, растет пропорционально не самому числу принимаемых во внимание электронов, и даже не его квадрату, а четвертой степени!), «квантовые химики» считали приемлемыми результаты, совпадающие с опытными данными хотя бы по порядку величины. Если бы речь шла, к примеру, об оценке среднего человеческого роста, они сочли бы успешным расчет, приводящий к значению 5 ± 1 метр. Экспериментаторы над этим посмеивались, но те, кто вникал в суть дела поглубже, сознавали, что недостаток точности — беда преходящая. Качественное совпадение с опытными данными подтверждает: модели работают, адекватно отражают реальность.

В последние годы на улице квантовых химиков пришел праздник: точность расчетных результатов все чаще стала достигать уровня, почтительно именуемого «химическим». Применение мощных ЭВМ, прогресс в теории — все это привело к резкому росту точности и надежности прогнозов. Почти в каждом номере престижных химических журналов ныне можно найти статьи об успешном вычислении параметров все более сложных молекул, выполненные *ab initio* («с самого начала») — без использования каких-либо опытных данных, кроме табличных величин: размеров атомов, зарядов их ядер, стандартных длин связей... С равным успехом удастся «вычислять» как стабильные, доступ-

ные для экспериментаторов системы, так и эфемерные промежуточные частицы реакций, которые зафиксировать в опыте трудно, а порой и вовсе невозможно.

Энтузиасты квантовой химии уже начинают поговаривать, что «неквантовая», традиционная часть этой науки в XXI веке начнет отмирать. Лично мне, однако, хочется верить, что именно этот их прогноз окажется неудачным...

Первичная продукция квантово-химического расчета — волновые функции, функции распределения электронов, энергетические уровни. Другие, более привычные для химиков параметры определяются лишь в результате дополнительной обработки этого «сырья». Понятно, что надежность выкладок лучше контролировать на самой первой стадии. Для этого и применяется широко распространившийся в последние десятилетия метод фотоэлектронной спектроскопии.

Суть его настолько же проста, насколько сложно аппаратное оформление. Однако прежде чем сказать о ней, должен предостеречь читателя от путаницы в названиях. Обычные, традиционные спектры поглощения света — такие как на рис. 38 — называют молекулярными, или *электронными*, поскольку они появляются в результате возбуждения электронов. *Фотоэлектронные* спектры поглощения фиксируют результаты не возбуждения, а полного удаления электронов из молекулы — ее ионизации. Они измеряют орбитальные (соответствующие каждой молекулярной орбитали) потенциалы ионизации по принципу, который уже упоминался.

Вещество, вводимое в прибор в виде газа или паров, освещают жестким ультрафиолетовым (бывает, и рентгеновским) излучением со строго фиксированной энергией квантов $h\nu$. По давней традиции оптиков такое облучение называют монохроматическим (одноцветным). Энергия расходуется на то, чтобы выбить электроны с занимаемой им орбитали — совершить работу, равную орбитальному потенциалу ионизации I_n — и сообщить электрону некоторую кинетическую энергию E . Ее и измеряют, получая спектр скоростей фотоэлектронов (их так называют потому, что с веществом происходит не что иное, как классический фотоэффект). Применяемые для этого приборы в принципе сходны с масс-спектрометрами и работают в столь же высоком вакууме. Величина I_n , получаемая в них для каждого вида электронов на основе уравнения энергетического баланса

$$I_n = h\nu - E,$$

представляет собой непосредственную характеристику энергетического уровня их орбиталей. А спектр в целом — если говорить лишь об электронах, выбиваемых с самых верхних, связывающих, молекулярных орбиталей, — есть пря-

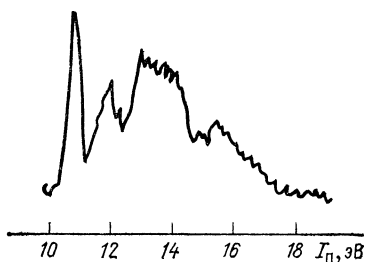


Рис. 40. Фотоэлектронный спектр вещества *B*

мая количественная проверка достоверности квантово-химического расчета. Не знаю, как для других, но лично для меня то, что орбитали действительно обнаруживаются там, где предписано вычислителем, не менее удивительно, чем хрестоматийное открытие планеты Плутон, предвзительно найденной «на кончике пера».

На рис. 40 показан фотоэлектронный спектр вещества *B*. Он получен при облучении образца гелиевым источником, излучающим под действием тлеющего разряда кванты с энергией 21,2 эВ (так называемая полоса HeI; 1 эВ эквивалентен 96,49 кДж/моль). Первая полоса в спектре *B* с максимумом около 10,5 эВ заметно отличается от остальных своей узостью. Зато она весьма сходна с так же расположенными полосами в спектре воды и других соединений, содержащих кислород. Это не удивительно: расчет показывает, что так и должно быть: орбиталь с таким потенциалом ионизации, в сущности, не является молекулярной — на ней помещается пара электронов, остающаяся в нераздельном владении атома кислорода (таких пар у него две).

Фотоэлектронный спектр вещества *A* (этилена) начинается с полосы, состоящей из набора других, более узких. На рис. 41 показана и отдельная, более «растянутая» запись этой полосы. Соответствующий ей I_n , близкий к 10,5 эВ, тоже «правильен» — он совпадает с прогнозом, сделанным квантово-химическим расчетом для π -орбитали этилена. Непонятно только, почему эта полоса расщеплена, а три остальные, показанные на спектре, да и полосы спектра *B* так широки.

Фотоэлектронный спектр *Y* (его рисунок можно и не приводить) позволяет понять, почему это вещество так легко обнаружить пламенно-ионизационным детектором или масс-спектрометром: первая полоса в нем — тоже, кстати, заметно расщепленная — отвечает гораздо меньшему I_n : около 8 эВ.

Снова всплывает вопрос, возникавший по поводу ширины полос электронного — обычного, молекулярного спектра У. Почему они такие? Где неизбежная, строгая однозначность, предписанная квантовой теорией?

Ответить трудно, если не осмыслить, что результатом соединения атомов в молекулу становится качественно новое явление, с которым не приходится сталкиваться, изучая отдельные атомы: появляется система с каркасом из связей, который нельзя считать жёстким. Его чертёж — структурная формула, которую мы привычно записываем на бумаге или доске, строго соответствует истине разве что тогда, когда одиночная молекула находится в вакууме

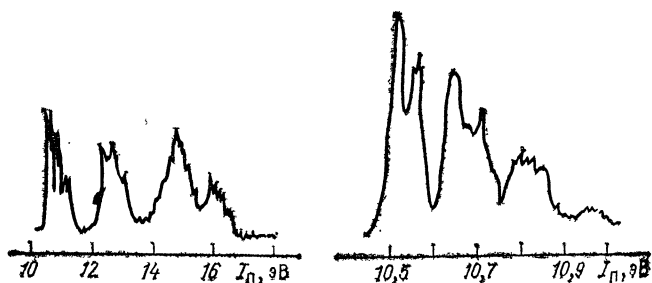


Рис. 41. Фотоэлектронный спектр этилена (слева). Справа — «растянутая» первая полоса

при температуре, равной абсолютному нулю, и полном отсутствии каких-либо электромагнитных полей. В реальных же обстоятельствах формула отражает лишь усредненное, мгновенное положение атомов, которые постоянно колеблются, вращаются, в результате чего меняются и длины связей между ними, и углы между связями. В большинстве случаев перемещения не столь велики, чтобы можно было говорить о принципиальном изменении строения молекулы (хотя бывает и такое), однако, если не учитывать, что молекула «дышит», понять все особенности ее поведения трудно.

Самое же существенное и, пожалуй, приятное для поклонника строгой теории во всем этом — то, что быстрые пертурбации, непрерывно совершаемые связанными атомами и сопряженные, естественно, с изменением энергетических уровней молекулы, тоже *квантованы*. И энергия, которая при этом поглощается или выделяется, хоть она и гораздо меньше, чем при электронном возбуждении или ионизации, но расходится строго закономерными порциями.

Снова о поглощении

Молекулярные орбитали и описывающие их волновые функции настолько многообразны в своих проявлениях, что напоминают марсиан из рассказа Р. Бредбери. Их истинный облик никому не доступен, но каждому они видятся такими, какими их хотят видеть. Не стоит воспринимать эту шутку как свидетельство непознаваемости химической связи — я хотел лишь сказать, что каждый метод исследования воспринимает только ту часть безмерно многообразной реальности, которая для него постижима. При расчете сложных молекул порой получаются загадочные, парадоксальные результаты: орбиталь, охватывающая много разнородных атомов, на одном своем участке может оказаться безусловно связывающей, на другом — «до некоторой степени разрыхляющей». Не спешите укорять тех, кто это утверждает, в фантазерстве — может быть, природа связи в иных случаях еще причудливее, чем мы можем додуматься.

Вообразите, насколько возросла бы трудность работы «квантовых химиков», если бы им пришлось для каждой молекулы рассчитывать волновые функции не только основного, стационарного состояния, но и те, что возникают после любого колебания или «вздоха». В том, что при каждом таком микрособытии меняются волновые функции, можете не сомневаться, но учесть это полностью вряд ли по силам даже самой могущественной ЭВМ. К счастью для тех, кто озабочен судьбой молекул, подвергать компьютеры таким испытаниям не обязательно. Есть примитивная, но надежная модель молекулы, которая позволяет, отвлекаясь от прочих свойств этого неисчерпаемого объекта, описать лишь его колебания. Для этого оказывается достаточным «захотеть», чтобы объект принял облик конструкции, состоящей из шариков, которые соединены пружинками.

Два шарика массы m_1 и m_2 , если растянуть или сжать пружину, начнут колебаться с частотой $\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{f}{\mu}}$, где μ — приведенная масса, равная $\frac{m_1 \cdot m_2}{m_1 + m_2}$, а f — силовая постоянная, характеризующая свойства пружинки. Такое традиционное, классическое уравнение гармонического осциллятора довольно успешно предсказывает частоту, с которой должна колебаться двухатомная молекула: химическая связь также обладает упругими свойствами. Притяжение атомов, если их отдалить друг от друга, возрастает

из-за искажения связывающей орбитали, приводящего к росту ее потенциальной энергии, а при излишнем сближении начинают отталкиваться друг от друга внутренние электронные оболочки, оставшиеся в индивидуальном владении каждого атома.

Если молекулу «раскачать» посторонним воздействием, например, возбудив ее электроны, она начнет излучать электромагнитные волны с этой, характерной для нее частотой ν . Если же, наоборот, направить на нее поток электромагнитных квантов этой частоты, она начнет их поглощать, и при этом возбудятся ее колебания. Картина в общем аналогичная той, что наблюдается при электронном возбуждении, — квантовая. Вероятность поглощения при этом оказывается тем выше, чем сильнее меняется дипольный момент молекулы — величина, равная произведению заряда электрона на расстояние между центрами масс положительного и отрицательного заряда. Дипольный момент — мера полярности молекулы. Значит, молекула «раскачивается» тем легче, чем она полярнее. Если же полярности нет и дипольный момент равен нулю как до возбуждения, так и после него, поглощение практически не наблюдается: колебательный переход, как говорят спектроскописты, *запрещен по симметрии*. Такое же «табу», напоминающее некоторые пункты правил уличного движения, играет существенную роль и при электронном возбуждении молекул.

На практике, однако, даже простейшая двухатомная молекула не всегда оказывается строго гармоническим осциллятором, и у нее появляется свойство, характерное для хороших музыкальных инструментов: кроме основной «струны» начинают откликаться созвучные, колеблющиеся во сколько-то раз чаще, — в спектре появляются дополнительные линии: обертоны с удвоенными или утроенными частотами. Если переходить от двухатомных к более сложным молекулам, то здесь модель «шариков и пружинок» хоть и не всегда позволяет точно предсказать частоту каждого колебания, но помогает заранее вычислить возможное их число.

Суммарное число степеней свободы — и, соответственно, мыслимых движений системы из N связанных шариков равно $3N$. Поскольку три из них относятся к движению системы в целом по трем декартовым координатам (поступательному движению молекулы в пространстве), а еще три — к ее возможным угловым перемещениям (вращению), на долю внутренних движений системы остается $3N - 6$ степеней свободы. Теоретически каждой из них может соответство-

вать своя колебательная частота. Однако если в системе обнаружатся элементы симметрии, то атомы или их группы, занимающие равноправные, неотличимые положения, будут колебаться с одинаковыми частотами; их колебания окажутся также неотличимыми друг от друга, вырожденными.

Опираясь только на одну эту закономерность, можно однозначно и без труда установить структурную формулу

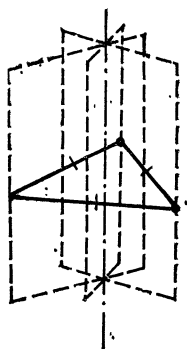
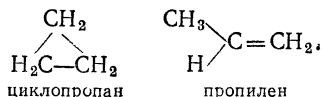


Рис. 42. Элементы симметрии правильного треугольника: ось и три плоскости

вещества X. Его молекулярная формула C_3H_6 , если принимать в расчет только устойчивые вещества, может соответствовать лишь двум соединениям — циклопропану или пропилену:



Первый вариант содержит немало элементов симметрии: ось третьего порядка (три атома углерода лежат в одной плоскости на равных расстояниях друг от друга), а также три пересекающиеся по ней плоскости симметрии (рис. 42). При такой ситуации число отличимых друг от друга колебаний этой девятиатомной молекулы составит не 21 ($3 \times 9 - 6$), а всего 16, причем дипольный момент может меняться лишь при 6 из них. Между тем колебательный спектр сжиженного X*), показанный на рис. 43, явно содержит больше шести полос. Их точное число даже не обязательно считать, достаточно лишь удостовериться, что кратные друг

*) Спектры газообразных веществ дополнительно усложнены, о чем вскоре будет рассказано.

другу частоты (обертоны) в нем встречаются лишь однажды. Таким образом, не зная еще, как получают такие спектры, какой диапазон электромагнитных волн для этого используют, мы уже можем уверенно сказать: вещество X не может быть циклопропаном, это — пропилен.

Такой подход не стоит считать чересчур облегченным. Даже специалист не обязан знать все. Важно лишь отчетливо представлять, без каких сведений ему не обойтись. И вполне можно вообразить обделенного любознательностью теоретика, который блестяще анализирует спектры с точки зрения симметрии, не имея понятия об устройстве записывающего их прибора.

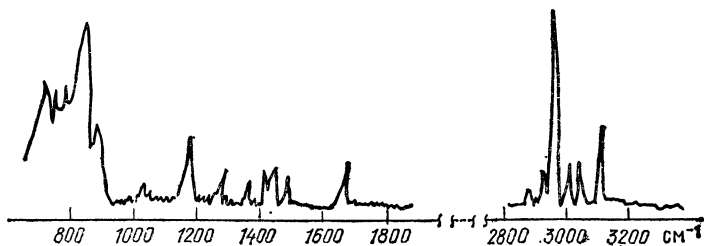


Рис. 43. Колебательный спектр вещества X

Ни в коей мере не призывая читателей уподобляться этому, в общем-то фантастическому, персонажу, добавлю, что установить соответствие спектра именно пропилену можно было и без всяких расчетов. Особенность колебательных спектров состоит в том, что они еще более индивидуальны для каждого вещества, чем масс-спектры. Электронный спектр может, в принципе, отвечать любому из широкого круга родственных соединений. Но колебательный по справедливости называют «отпечатком пальцев»: полная его картина со всеми пиками и изгибами никогда не повторяется даже у очень похожих веществ. Поэтому и не очень искушенный в физических методах исследования химик, взглянув на рис. 43, а потом в каталог, мог бы уверенно заявить: это пропилен. Такую же работу современные спектрометры, снабженные ЭВМ, мгновенно проделывают без помощи человека: в их памяти хранятся «отпечатки пальцев» тысяч веществ.

Теперь — о конкретных деталях дела. По горизонтальной оси на рис. 43 отложена характеристика, с которой до сих пор сталкиваться не приходилось: измеряемое в обратных сантиметрах (см^{-1}) волновое число; величина, обрат-

ная длине волны. По смыслу она аналогична частоте, но численно меньше ее в c раз (c — скорость света). Волновое число прижилось в этой области спектроскопии потому, что измеряется удобными числами — сотнями или тысячами. Освященный традицией разноречивой усугубляется тем, то любой спектр предпочитают записывать так, чтобы измеряемая величина росла слева направо. Поэтому в электронных спектрах слева направо растет длина волны, а энергия поглощаемого света *падает*. А в колебательных в том же направлении нередко растут волновое число и энергия, но падает *длина волны*.

Обычная для колебательных спектров длина волны составляет тысячи или десятки тысяч нм, чему соответствует энергия порядка единиц или десятков кДж/моль, по величине близкая, как говорят физики, к «катэ» — kT , энергии теплового движения молекул при комнатной температуре. Это отнюдь не случайность: колебания атомов в молекуле — тоже тепловой процесс *), а лучи, поглощаемые или выделяемые при этом, находятся в инфракрасном (тепловом) диапазоне.

После такого разъяснения сразу становится понятным «неповиновение», которое будто бы оказывают законам квантовой механики электронные и фотоэлектронные спектры. Молекулы, изучаемые при комнатной температуре, могут находиться не только в застывшем, ничем не возмущенном состоянии, но и в разнообразных колебательно-возбужденных ипостасях. Энергетический уровень, на котором находится каждая из молекулярных орбиталей, в результате этого дробится, распадается на набор подуровней, отличающихся друг от друга на величины, равные энергиям соответствующих инфракрасных квантов. В результате мощный квант видимого или ультрафиолетового света вынужден иметь дело с не совсем одинаковыми партнерами —

*) Средняя кинетическая энергия поступательного движения любой молекулы равна $\frac{3}{2}kT$, где k — постоянная Больцмана, равная $1,381 \cdot 10^{-23}$ Дж/К; T — температура (в кельвинах). В пересчете на моль это выражение преобразуется в $\frac{3}{2}RT$, где R — газовая постоянная, равная 8,314 Дж/(моль·К). При $T \approx 300$ К, следовательно, средняя энергия поступательного движения молекул — примерно 3,6 кДж/моль. В случае газа, состоящего, подобно гелию или неону, из одноатомных частиц, теплоемкость полностью определяется этими величинами и равна $\frac{3}{2}R$. У газов, содержащих молекулы из нескольких атомов, теплоемкость выше. Чтобы поднять их температуру, приходится не только ускорять полет молекул, но и «раскачивать» связи. В принципе, простейшая характеристика — теплоемкость, которая растет тем сильнее, чем больше связей, тоже может кое-что сказать о строении молекул.

каждый из них выбирает для возбуждения своих электронов лишь строго подходящую ему порцию энергии.

Впрочем, если говорить о возбужденном уровне, то нетрудно догадаться, что молекула будет колебаться и тогда, когда попадет на него. Там, наверху, тоже появится свой набор подуровней. Потому-то полоса поглощения — это вовсе не одиночная полоса, а набор слившихся, наложенных друг на друга переходов между колебательными подуровнями связывающей и занимаемой электроном после возбуждения, парной ей разрыхляющей орбитали. На рис. 37, если приглядеться, можно различить отдельные «макушки» более узких линий.

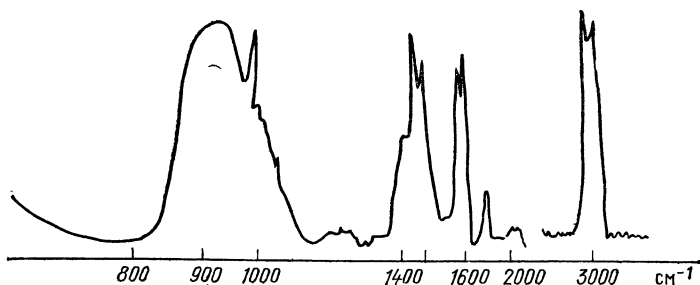


Рис. 44. ИК-спектр газообразного пропилена

На фотоэлектронном спектре (рис. 41) картина еще очевиднее: полоса ионизации π -орбитали этилена откровенно распадается на набор линий, расстояние между которыми менее 0,1 эВ, несколько кДж/моль. «Катэ»! При некотором усердии по этому расстоянию можно было бы даже измерить волновое число, характерное для колебательного возбуждения π -связи этилена. Получается, что названия этих спектров не полны. По справедливости их следовало бы величать «колебательно-электронными» и «колебательно-фотоэлектронными». Однако такое уточнение, во-первых, чересчур утяжелило бы терминологию, а во-вторых, все равно бы не спасло дело, потому что даже такое название оказалось бы неполным: колебания не единственный вид внутренних движений, свойственных молекулам.

Взгляните хотя бы на инфракрасный спектр пропилена (рис. 43). Разве его линии можно признать идеально узкими? Нет, они заметно шире, чем в атомных спектрах. Пожалуй, это тоже не линии, а полосы.

О том, насколько это верно, можно убедиться, взглянув на рис. 44. На нем изображен инфракрасный спектр того же

пропилена, но взятого в виде газа. Что случилось? Почему одни линии раздвоились, а другие слились в широчайшие полосы, сходные с полосами электронного спектра? Дело в том, что в газе создаются условия для проявления так называемой вращательной структуры. Ну конечно, не стоит удивляться. Атомы не только колеблются, но и вращаются относительно соединяющей их связи, и этот процесс тоже квантован. Кванты, правда, потребляются совсем слабые — из микроволновой области, с энергией, не превышающей десятых долей кДж/моль. Но их энергию тоже можно измерить по расстояниям между линиями вращательной структуры.

Таким образом, полностью ИК-спектры следовало бы называть «вращательно-колебательными», а УФ-спектры — «вращательно-колебательно-электронными».

Вращательный спектр может быть и самостоятельной, а не побочной продукцией эксперимента. Для этого требуется довольно сложный прибор, работающий в микроволновой области (частоты порядка гигагерц — 10^9 Гц). Образец газа помещают в нем внутрь волновода. Измеряемая частота вращения напрямую связана с вращательным моментом, который, в свою очередь, зависит от момента инерции системы. А в уравнение момента инерции входит масса атома и... расстояние между ним и партнером по молекуле — длина связи. Для простой, состоящей из малого числа атомов, молекулы благодаря этому удастся получать полную структуру — точные значения длин связей и углов между ними. А на базе так называемого эффекта Штарка — расщепления линий в электрическом поле — и измерять дипольные моменты молекул (если дипольный момент равен нулю, вращательный спектр вообще не наблюдаем). Для более сложных веществ, таких, как наши В, С или У, микроволновые спектры пока изучают редко: полная их расшифровка требует огромного объема счетной работы.

...Я написал эти слова в конце 1987 г. — и тут же встретил в только что вышедшем номере одного американского журнала сообщение о том, что к этому виду спектроскопии также удалось применить всемогущее фурье-преобразование. Это сразу привело к впечатляющему результату. Удалось измерить все длины связей и углы — фактически «сфотографировать» молекулу малоустойчивого комплексного соединения, которая состоит из 16 атомов. Прибор на первый раз был применен самодельный, но при нынешних темпах научного приборостроения не исключено, что к

моменту выхода этой книги из печати станут доступны и серийные. Это может в корне изменить ситуацию на «рынке» методов исследования.

Чтобы не возвращаться далее к этой весьма перспективной разновидности спектроскопии, отмечу, что с ее «точки зрения» молекулы можно рассматривать как конструкции из шариков, скрепленных не пружинками, а обычными жесткими стержнями. И такая незатейливая модель тоже оказывается работоспособной. Почему? Дело в том, что атомы вращаются гораздо медленнее, чем колеблются — не случайно соответствующие кванты «въезжают» в микроволновую область.

Этим и отличаются точки зрения методов — *шкалой времени*. За единицу молекулярного «микровремени» можно принять фемтосекунду (фс) — 10^{-15} с. Эта величина уступает нашим привычным мерам времени на столько же порядков, на сколько молекула меньше какого-нибудь небольшого небесного тела. И это снова оказывается не случайным. Человеческий темп жизни согласован с событиями земного и космического масштаба. Если же рассматривать возбуждение электрона в единицах микровремени, то оно совершается за фемтосекунды (фс), колебания атомов — за десятки и сотни фс («минуты» или «часы»), а вращение — за «сутки». В колебательной шкале времени электронные переходы мгновенны и незаметны; во вращательной столь же несущественны колебания. Поэтому и работает модель жесткого стержня: за «сутки» всякие минутные изменения его длины благополучно усредняются.

Колебательная спектроскопия, со своей стороны, не чувствует динамики весьма резкого, в обыденной точке зрения, вращения атомов и фиксирует по-разному повернутые молекулы, как моментальная фотография. В точно таком же амплуа — моментальной фотографии — выступают по отношению к колебаниям молекул электронная и фотоэлектронная спектроскопия.

Еще одно, чисто практическое последствие склонности газообразных веществ давать усложненные ИК-спектры: тенденция спектроскопистов-профессионалов избегать их записи в газовых кюветах. Даже если вещество кипит при низкой температуре, они стремятся сконденсировать его с помощью охлаждения или растворить в какой-нибудь нейтральной жидкости. Последнее время, кстати, в качестве удобнейших, принципиально не поглощающих никакого инфракрасного излучения растворителей научились при-

менять состоящие из одиночных атомов сжиженные инертные газы: ксенон или криптон.

Логика рассказа привела нас к разговору о практических проблемах. Ему лучше посвятить отдельную главу. Что же касается этой, завершенной, то ее итоги можно не подводить. Они сводятся лишь к некоторому прояснению сути одного-единственного, но важнейшего природного явления — поглощения света молекулами. Попутно, впрочем, удалось добиться и одного реального результата: выяснить структурную формулу вещества X.

ЛАБОРАТОРНЫЕ БУДНИ

Начать лучше всего с оптических материалов, пригодных для разных диапазонов электромагнитных волн. Обычное лабораторное стекло «пирекс» хорошо пропускает видимый свет, так что и кюветы, и оптику для спектрофотометров, записывающих электронные спектры, можно было бы делать из этого вполне доступного стекла. Но те же приборы, как правило, работают и в ультрафиолете. А здесь прозрачно лишь кварцевое стекло, да и то для волн не короче 200 нм. Более жесткий ультрафиолет поглощается и обычным кварцем, и парами воды, содержащимися в воздухе. Поэтому для нужд электронной спектроскопии свет с длиной волны меньше 200 нм используют сравнительно редко, применяя приборы, в которых поддерживается вакуум, а оптика изготовлена из фторидов лития или кальция. Эту область (в ней работают, кстати, и фотоэлектронные спектрометры) так и называют — вакуумной.

Кварц — в его составе содержатся остатки воды — поглощает и часть спектра инфракрасного излучения. Поэтому при изучении колебательных спектров применяют оптику из каменной соли, бромистого калия или того же фторида лития. Первые два материала дешевы, но неудобны из-за своего безразличия к атмосферной влаге. «Окошки» из КВг даже приходится хранить в специально осушенной атмосфере.

Словом «кювета» (оно встречалось уже не раз) спектроскописты обозначают сосуд с парой прозрачных параллельных стенок (окон). Спектрофотометры для записи электронных спектров обычно снабжены кварцевыми кюветами, имеющими форму стаканчиков прямоугольного сечения, в которых на пути луча создается слой жидкости толщиной 1—10 мм. В ИК-спектроскопии приходится прибегать к сборным конструкциям, в которых толщина слоя жидкости регулируется размером стеклянного вкладыша — его зажимают винтами между двумя прозрачными окошками.

Она здесь, как правило, поменьше: доли миллиметра (ИК-спектры записывают, используя неразбавленные образцы жидких веществ или довольно концентрированные их растворы).

Твердые вещества при этом можно не растворять, а, тщательно растерев в ступке, перемешать с прозрачным для ИК-лучей бромистым калием и спрессовать из такой смеси таблетку. Линии спектра у таких образцов иногда несколько уширяются, но зато можно не опасаться лишних линий, принадлежащих растворителю.

Газовые кюветы, которых избегают придиричивые спектроскописты, на самом деле весьма удобны. Такая кювета представляет собой отрезок широкой стеклянной трубки длиной 10—15 см с двумя приваренными к нему кранами. Торцы трубки закрыты заглушками, в которые запрессованы соляные окошки. Кювету перед работой откачивают вакуум-насосом, а потом напускают в нее газ или пары летучей жидкости. Удобство же состоит в том, что здесь очень легко регулировать концентрацию. Если она окажется чрезмерной, избыток газа ничего не стоит откачать. Усложнение же спектров из-за вращательной структуры линий, к счастью, мешает не всегда.

Технические подробности обсуждаются здесь потому, что электронная и колебательная спектроскопия — самые массовые, применяемые воистину повсеместно методы исследования. Простота и надежность приборов, легкость интерпретации получаемых результатов помогают все более широкому распространению спектрофотометров и их упрощенных разновидностей не только в физических или химических лабораториях, но и на заводах, в клиниках, в криминалистических учреждениях. Этому способствует еще одно обстоятельство: четкая информационная направленность этих методов, их способность поставлять только те сведения о веществе, которые требуются.

Полезный эмпиризм

Поясню сказанное выше на примере веществ, вовлеченных в нашу «игру». Если в кювету для записи электронных спектров поместить жидкость *B*, результат получится, на первый взгляд, мало интересный: прибор запишет ровную нулевую линию, которая лишь слегка «задирается» вверх на границе вакуумного ультрафиолета — при длинах волн около 200 нм. Спектр *C* окажется примерно таким же. Не стоит огорчаться: отрицательный резуль-

тат может принести не меньше пользы, чем положительный. Отсутствие поглощения в данном случае означает, что ни те, ни другие молекулы не содержат легко возбуждаемых электронов.

В молекулах *B* и *C*, вероятно, нет связывающих орбиталей, которым соответствовали бы расположенные достаточно близко по энергии разрыхляющие. Можно, конечно, допустить, что они все же есть, но переход на них электрона «запрещен по симметрии». Однако (это уж надо знать) запрет не абсолютен: электронные спектры настолько чувствительны, что даже запрещенные переходы проявляются в них, хоть и очень слабыми полосами. Еще одно, практическое следствие из нашего отрицательного результата: жидкости *B* и *C* можно применять в качестве растворителей для этого вида спектроскопии.

Газы *A* (этилен) и *X* (пропилен) поглощать ультрафиолет должны — в их молекулах налицо π -связи. Однако запись спектров, для которой потребуется экзотический прибор, работающий в вакуумной области, покажет, что в обоих случаях максимум полосы находится в области очень коротких волн с длиной около 160 нм. Это соответствует энергии порядка 700 кДж/моль — вот сколько надо ее затратить, чтобы «поднять» электрон со связывающей два атома π -орбитали на π^* -орбиталь (разрыхляющую)!

Обо всем этом можно, конечно, пожалеть, но ведь здесь и проявляется избирательность метода: он регистрирует только то, что для него «пригодно» — зато уж регистрирует на совесть. Вернемся к уже знакомому нам спектру вещества *Y* (рис. 37). Пришло время сказать, как он был получен. Бесплезно было бы искать показанные на нем полосы, если бы в кювету был налит 10 %- или даже 1 %-ный раствор нашего пока остающегося загадочным вещества. Спектрофотометр в таком случае изобразил бы «сплошное поглощение» — ровную линию, идущую в верхней части листа вместо нижней, где рисуется нулевая. И лишь при концентрации раствора порядка 10^{-3} моль/л (сотые доли процента) получилось бы то, что мы видим. Отклонение пера самописца в современных спектрофотометрах обычно бывает пропорционально оптической плотности раствора (*D*). Эта безразмерная величина представляет собой десятичный логарифм дроби, обратной относительной убыли светового потока в результате поглощения квантов исследуемым веществом. Если обозначить интенсивность света, который доходит до регистрирующего фотоэлемента, минув

кювету с веществом *), через I_0 , а света, потерявшего часть квантов в кювете с раствором, через I , то

$$D = \lg \frac{I}{I_0}.$$

Согласно установленному опытным путем закону Ламберта — Бера оптическая плотность пропорциональна концентрации растворенного вещества c и длине пути луча в его растворе (толщине слоя) l :

$$D = \varepsilon \cdot c \cdot l,$$

где ε — молярный коэффициент поглощения (экстинкции), который тем больше, чем выше вероятность поглощения соответствующего кванта молекулой вещества — эффективному сечению этого процесса. Если измерять c в моль/л, а l в дм, размерность ε выражается в точно отражающих это обстоятельство единицах: дм²/моль.

В спектре вещества Y максимуму широкой полосы (285 нм) соответствует довольно значительный коэффициент: $\varepsilon = 5600$ дм²/моль. Второй полосе ($\lambda_{\max} = 313$ нм) отвечает коэффициент куда более скромный, около 300 дм²/моль. Такими очень слабыми полосами обычно проявляются переходы, которые формально запрещены.

Что же за информацию несут все эти разрешенные и запрещенные полосы? Много ее или мало? Повторим пройденное. Давайте назовем энергетический уровень абсолютно спокойной молекулы нулевым. Тогда в составе полосы, очевидно, должны найтись линии, соответствующие поглощению квантов, которые забрасывают электрон как на нулевой, колебательно не возмущенный подуровень разрыхляющей орбитали, так и на первый, слегка возмущенный, на второй, третий... Короче, на все подуровни, какие только там, наверху, найдутся. Но молекула с невозбужденными электронами также может находиться на первом, втором, десятом колебательно и вращательно возбужденных подуровнях. А с каждого из них также можно вознестись на нулевой, первый, второй и все остальные подуровни электронно-возбужденного состояния.

Таким образом, широкая и не больно-то изящная полоса электронного спектра несет колоссальный объем информации обо всех подуровнях как связывающей, так и разрыхляющей орбитали, между которыми только возможны

*) На его пути ставят кювету с чистым, прозрачным растворителем; как раз в данном случае пригодна, например, жидкость В.

электронные переходы. И беда метода не в недостатке, а в избытке сведений, в которых не так-то просто разобраться. Конечно, когда строение молекулы известно, а в распоряжении экспериментатора есть приборы, позволяющие записывать спектры не только жидких, но и замороженных при криогенной температуре («застеклованных») растворов, да притом спектры не только поглощения, но и испускания, то полосу порой удастся расщепить на составляющие ее линии, отыскать те из них, что соответствуют переходу «О—О», вычислить время жизни возбужденных состояний и многое другое. Но применительно к молекулам неизвестного строения эти ухищрения дают немного.

Что же остается на долю исследователя, записывающего обычные, традиционные спектры с помощью заурядного серийного прибора? Измерять длину волны, которой отвечает максимум поглощения (случайную, в общем-то, величину, появляющуюся в результате наложения нескольких «подуровневых» переходов, при которых особенно сильно меняется дипольный момент), да вычислять соответствующий ей коэффициент мольной экстинкции. Для практических нужд, однако, и эти крохи от общего обилия информации, заключенного в полосе, дают чрезвычайно много.

Так, по спектру Y , даже не заглядывая в каталог, не выясняя, какой конкретной системе π -связей соответствуют полосы с такими значениями λ_{\max} и ϵ (иначе задача расшифровки формулы Y была бы сразу решена), можно заключить, что молекула содержит плоскую группировку углеродных атомов, объединенных общей π -орбиталью. Их число, вероятно, не так уж мало: спектр этилена представил случай убедиться, что, когда таких атомов всего два, возбуждение требует изрядных энергетических затрат. По мере же удлинения сопряженной системы, в которой двойные связи чередуются с ординарными, появляются все новые связывающие орбитали, делающие молекулу более стабильной. Их энергетический уровень закономерно понижается, однако «возбудимость» под действием света нарастает.

Объясняется такой парадокс просто: энергетический уровень парных им разрыхляющих орбиталей падает еще быстрее. И хотя точный его расчет для квантовой химии затруднителен (есть-таки и у нее слабое место), общая тенденция соблюдается неукоснительно: перепад энергии ΔE , равный энергии необходимого для возбуждения системы светового кванта, для таких π — π^* -переходов становится все меньше. А длина волны — больше.

Как видите, качественный, эмпирический подход к электронной спектроскопии тоже дает не так уж мало. Возвращаясь к спектру Y , можно еще отметить, что если записать его при совсем малой концентрации кристаллов в растворе, то обнаружится третья, очень сильная полоса в коротковолновой области: $\lambda_{\max} = 220$ нм, $\varepsilon = 110\,000$ дм²/моль (на рис. 37 эта полоса зашкалена, а на рис. 45 показан другой способ записи спектра — по оси ординат отложен десятичный логарифм ε ; тут уж видны все полосы сразу). Теперь, зная, как выглядит полный спектр вещества, можно заключить, что в его молекуле есть не менее трех видов π -орбиталей с разной «глубиной залегания» и симметрией.

Еще одно, чисто «житейское» удобство: концентрацию Y в растворах можно без труда и с большой точностью измерять в широких пределах, примерно от 10^{-1} до 10^{-4} моль/л. Поскольку закон Ламберта — Бера равно соблюдается для всех трех полос спектра и все значения ε известны (чтобы измерить их, не обязательно знать структурную формулу вещества — необходима лишь его молекулярная масса, а ее мы знаем), то для определения концентрации достаточно измерить высоту любой из полос — той, которая при данной концентрации не окажется ни зашкаленной, ни слишком маленькой.

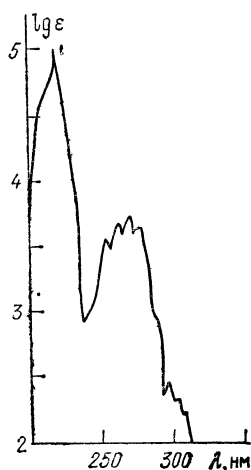


Рис. 45. Молекулярный спектр Y , записанный в координатах « $\lg \varepsilon - \lambda$ »

Благодаря простоте таких измерений спектроскопия в ультрафиолетовой или видимой области становится удобнейшим инструментом быстрого определения concentra-

ции любых веществ — лишь бы они поглощали свет. Мало того, если положение полосы поглощения известно заранее, прибегают к упрощенному варианту метода — колориметрии (от латинского *color* — цвет). Здесь уж годятся совсем недорогие приборы без монохроматора: его заменяют набором светофильтров. Такие устройства — колориметры широко распространены в заводских, медицинских или криминалистических лабораториях. С их помощью, в частности, делают некоторые разновидности анализа крови или, к примеру, быстро опознают краситель, которым окрашена ткань, найденная на месте преступления.

Впрочем, и сам спектрофотометр по сравнению с масс-спектрометром или другими, более изощренными приборами изделие недорогое и простое в обращении. Современные химики, как правило, работают на спектрофотометрах сами, не прибегая к помощи спектроскопистов. Тем более, что для решения многих рутинных задач спектрофотометр фактически используют в режиме колориметра, следя лишь за изменением интенсивности одной-двух полос в спектре смеси веществ. С помощью такого несложного приема получают те же сведения об энергетике взаимодействия ионов и молекул, которые добывались усилиями хитроумного спектрометра ион-циклотронного резонанса (см. гл. 3).

Разумеется, одиночные, путешествующие без всяких препятствий в газовой фазе ионы таким способом не исследуешь, но в большинстве реальных химических процессов ионы и молекулы реагируют в жидкой среде, в окружении «шубы» из молекул растворителя. Такие-то обыденные, но весьма актуальные для химиков ситуации и изучают с помощью спектроскопии. Если реакция идет не слишком быстро, в кювету попросту заливают смесь реагентов в строго отмеренных, очень незначительных количествах, и напрямую, по убыли концентрации исходных веществ и росту концентрации конечных продуктов, измеряют константу скорости взаимодействия. Если же реакции быстры, но в результате их устанавливается равновесие — например, сходное с тем, какое изучали методом ион-циклотронного резонанса, — то таким же способом мгновенно определяют константу равновесия. Возбуждение молекулы, напомним, совершается за 10^{-15} — 10^{-16} с, и, как бы резво ни шли их взаимопревращения, спектр оказывается «моментальной фотографией» реагирующей смеси. Единственное усовершенствование прибора, которое при этом требуется, — термостат, помогающий поддерживать стандартную, строго постоянную температуру раствора. Его можно пристроить к спектрофотометру собственноручно. Ограничение одно: исходные и конечные вещества должны хотя бы незначительно различаться по положению полос поглощения.

Другое широко распространенное приложение метода — разработка датчиков для хроматографии. Ранее рассказывалось, что выходящее из хроматографической колонки вещество можно обнаружить по изменению плотности, тепло- или электропроводности жидкого или газообразного носителя, по масс-спектру. Не менее успешно действуют датчики, измеряющие поглощение света.

Так работает, к примеру, превосходный жидкостный микрохроматограф «Милихром», разработанный в Новосибирском академгородке. Миниатюрная, длиной всего в несколько миллиметров колонка, набитая высокоэффективным сорбентом, присоединена в нем к кварцевой микроювете, через которую светит луч водородной лампы. Программное устройство может по заданию экспериментатора переключать длину волны этого света настолько быстро, что пока из колонки выходит некий компонент разделяемой смеси, можно успеть измерить поглощение света в четырех-пяти точках спектра и получить, в сущности, упрощенный УФ-спектр. Впрочем, создателями прибора предусмотрена возможность записать его и полностью, если компонент особенно интересен. Для этого движение растворителя в колонке приостанавливают, задерживая нужное вещество в ювете.

«Милихром» способен разделить и исследовать сложнейшую смесь, содержащую десятки компонентов, при общем ее количестве, измеряемом микрограммами. Вся добываемая информация фиксируется на магнитном диске «состыкованной» с ним ЭВМ. Это один из самых совершенных аналитических приборов, освоенных отечественной промышленностью.

Поглощение видимого или ультрафиолетового света удобно использовать как сигнал о появлении вещества в любых экспериментах, связанных с перемещением молекул в потоке газа или жидкости. Один из самых распространенных экспериментов такого рода выполняется при измерении молекулярных масс полимеров, которое масс-спектрометрии, хоть она и всемогуща, до недавних пор не удавалось.

В принципе, задача решалась с помощью классических методов криоскопии или эбулиоскопии, о которых говорилось в начале гл. 3. Однако их точность тем ниже, чем выше M — измеряемая молекулярная масса: величина Δt , фиксируемая в эксперименте, обратно пропорциональна M . Поэтому более применимыми на практике оказались методы, основанные на иных свойствах растворов — в частности, на способности макромолекул «выпадать в осадок» под действием силы тяжести.

В обычных условиях сила тяжести недостаточна — силы межмолекулярного взаимодействия и теплового движения молекул заставляют макромолекулы распределяться по объему раствора равномерно. Однако если «всемирное тяготение» резко усилить, например, с помощью центрифуги, макромолекулы начнут «отползать» от оси вращения тем

быстрее, чем больше их масса, и начнется *седиментация* (осаждение). Задачей экспериментатора при этом становится измерение скорости их движения к внешней стенке сосуда. Здесь-то и используют способность многих полимеров поглощать ультрафиолетовое излучение.

Ротор современной ультрацентрифуги вращается со скоростью, измеряемой десятками, порой даже сотнями тысяч оборотов в минуту. Это весьма сложное и капризное устройство требует строжайшей центровки: центробежное ускорение на его периферии достигает величин, близких к ускорению свободного падения на поверхности Солнца, так что малейшая неравномерность в распределении массы относительно оси вращения может привести к разрушению и самой установки, и всего, что находится по соседству с ней...

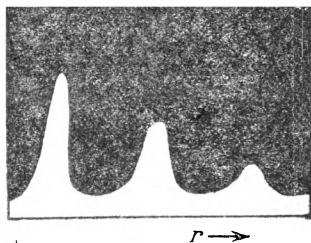


Рис. 46. Седиментация смеси полимеров

Раствор полимера, налитый в кювету, которая на этот раз имеет форму кругового сектора, просвечивают лучом видимого или УФ-света. Луч «прогуливается» вдоль радиуса, от оси вращения к периферии. Внизу, под кюветой, помещены фотоэлементы или фотопластинка. Если последовательно, скажем, несколько раз в час, фотографировать зону, в которой собирается поглощающее свет вещество, получится ряд изображений постепенно сползающего к наружной стенке кюветы, уширяющегося при этом пика, по форме близкого к гауссовой кривой. Нечто весьма сходное с хроматограммой. По сути дела, это и есть хроматограмма, только обусловленная не силами адсорбции, а центробежным ускорением. Сходство усиливается, если в растворе оказывается смесь нескольких полимеров, резко различающихся по молекулярной массе. На фотографии появляется набор пиков (рис. 46).

Скорость смещения максимума каждого пика, как правило, невелика — миллиметры в час, так что центрифугу для каждого измерения нередко приходится гонять часами. Измеряя эту скорость и зная скорость вращения ротора, можно рассчитать молекулярную массу. Таким методом (или одной из многочисленных его разновидностей) можно определить, к примеру, молекулярную массу дезоксирибонуклеиновой кислоты (ДНК) — вещества наследствен-

ности *). При этом используют интенсивное поглощение лучей с длиной волны около 260 нм, свойственное входящим в состав этого «сверхполимера» нуклеотидам.

Химики и биологи начали осваивать методы, основанные на поглощении молекулами света всевозможных диапазонов, еще в конце прошлого века. Начиная с 40-х годов стали выпускаться серийные, простые в обращении приборы. За прошедшие десятилетия, естественно, было изобретено множество приемов и методик, особенно «богатых» в инфракрасной области.

Каждой полосе инфракрасного спектра, как уже говорилось, обычно соответствует некое внутримолекулярное движение атомов или их группировок: растяжение-сжатие связей (валентно-симметричное колебание); одновременное смещение связанных атомов в одном и том же направлении (валентно-асимметричное колебание); колебания, при которых меняются углы между связями («ножничные», «крутильные», «веерные»...). Как правило, каждое из них происходит с частотой, *характеристичной* — так привыкли выражаться спектроскописты — для тех или иных атомных группировок.

Следовательно, если по электронному спектру чаще всего удастся опознать лишь систему ненасыщенных связей, заложенную в каркасе молекулы, то по инфракрасному спектру — установить наличие в молекуле тех или иных (не всех) разновидностей межатомных связей. Строго ради спектроскописты говорят, что в нем отражаются колебания, в которые данная связь «вносит преимущественный вклад» (колеблется-то в действительности система пружинок-связей). Однако в лабораторном обиходе выражаясь проще: в спектре, мол, видны колебания связи C—H или C=C.

Вернемся к спектру пропилена, показанному на рис. 43. Его полосы легко разбить на несколько групп. Самые высокочастотные (3090, 3013, 2991, 2954, 2932 см⁻¹), очевидно, относятся к колебаниям, в которых участвуют группы атомов с наименьшей приведенной массой. Вспомните формулу для расчета частоты колебаний гармонического осциллятора: приведенная масса там стоит в знаменателе (под знаком корня). Иными словами, в данном случае это должны быть колебания связей C—H. Так оно и есть: об-

*) Об этом веществе подробно рассказано в книге: Франк-Каменецкий М. Д. Самая главная молекула. — М.: Наука, 1988. — Библиотечка «Квант», вып. 25.

ласть спектра от 2500 до 3200 см^{-1} нередко называют «водородной». В ней чаще всего встречаются полосы валентно-симметричных колебаний, в которых участвуют связанные с теми или иными партнерами атомы водорода *).

Другой выделяющийся среди прочих компонент молекулы пропилена — двойная связь. В спектре же видна одиночная, резко отличная от прочих полоса с $\bar{\nu}=1650 \text{ см}^{-1}$. Она и впрямь встречается в ИК-спектрах большинства веществ с одиночными двойными связями, отклоняясь от

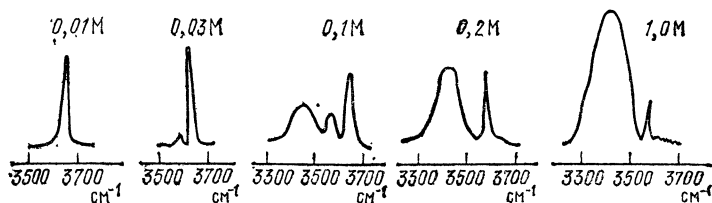


Рис. 47. Изменение спектра вещества *B*, растворенного в CCl_4 , в зависимости от концентрации (*M* — иногда применяемое обозначение размерности моль/л)

этого значения не более чем на 20—30 см^{-1} , и считается характерной для олефинов. Знарок спектроскопии уверенно опознал бы на рис. 43 и другие полезные для доказательства строения вещества полосы, но особенно типичными считаются те, что я назвал. Ими пока можно ограничиться.

Перейдем к ИК-спектру вещества *B*. Напомню: оно образовалось из *X* (пропилен) в результате присоединения к его молекуле молекулы воды. Наиболее существенны в этом спектре полосы в «водородной» области, на которых мы и сосредоточим внимание (рис. 47). Очевидно, что они относятся к валентно-симметричным колебаниям связей О—Н (похожие полосы есть и в спектре воды). Но почему в одном случае — при малой концентрации *B* в подходящем для данного опыта неполярном растворителе, четыреххлористом углероде, — полоса О—Н всего одна и притом отличается похвальной узостью? По мере же роста концентрации — удваивается, утраивается, становится неизящно широкой?

Свойства молекулы как таковой никак не могут зависеть от концентрации раствора — это следует помнить твердо. Если же какая-то зависимость наблюдается, это может говорить о наличии межмолекулярных взаимодействий.

*) Для валентно-асимметричных колебаний типичны меньшие значения силовых постоянных и, соответственно, меньшие частоты, которые считаются не столь характеристичными.

Тут-то и подошло время поговорить о расплывчатой сущности понятия «химическая связь». Химику, привыкшему произносить эти слова ежедневно, редко приходит в голову сомневаться в этом интуитивно ясном для него явлении. Сомнения всегда лежат на границе понятия. Бывает ведь, что связь слаба и при небольшом нагреве вещество распадается. Так происходит, например, с оксидом формально четырехвалентного азота. Пока он жидкий, в нем наблюдаются молекулы N_2O_4 . Испаряясь же (что происходит при температуре, близкой к комнатной), это вещество нацело превращается в «половинки» — NO_2 . Как считать, существует в веществе связь между атомами азота или нет? Каждый ответит без колебаний: конечно, существует, но ее энергия мала.

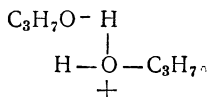
Другой оксид азота — NO . При обычных условиях ничего подобного с ним не происходит, но если изучать его при криогенных температурах, то обнаруживаются димерные молекулы N_2O_2 . Спросите любого химика, существует ли химическая связь в данном случае, и он, скорее всего, ответит: нет, наблюдается лишь слабое межмолекулярное взаимодействие.

Между тем суть явления в обоих случаях одна и та же: сближаются две частицы, владеющие неспаренным электроном, и возникает общая, связывающая орбиталь. Различие лишь количественное. В одном случае энергетический выигрыш превышает «катэ» — энергию теплового движения, в другом уступает ей.

Еще одно небесполезное напоминание о том, что все основополагающие понятия науки о веществе сложились в конкретных условиях нашей жизни и накрепко с ними связаны. На другой планете — с иной температурой, с другим составом атмосферы — представления о том, какое вещество устойчиво, а какое нет; какое соединение активно, а какое пассивно, были бы совсем иными. И формулу оксида формально двухвалентного азота на Юпитере, к примеру, писали бы N_2O_2 . А наше вещество *B*, вероятно, считали бы... полимером.

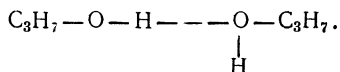
Как может стать полимером соединение, в котором нет ни одной краткой связи, ни одной ненасыщенной валентности, на первый взгляд, неясно. Но полезно вспомнить, что в его составе есть атом кислорода, который (об этом уже упоминалось) владеет неподеленной парой электронов. Наличие такой пары придает веществу свойства основания, иногда слабого, иногда довольно сильного. С другой стороны, в соединении *B* есть связь $O-H$, придающая ему свой-

ства хотя и слабой, но кислоты. Будь хоть одно из этих свойств выражено более резко, вещество смогло бы существовать в виде своеобразной соли, формулу которой можно записать так:



Однако фактически дело до подобной крайности не доходит, и между молекулами образуются лишь зыбкие, распадающиеся под действием теплового движения комплексы. Энергию такой, обычно обозначаемой штриховой линией, водородной связи можно предсказать заранее: она не превышает «катэ» — одного-двух десятков кДж/моль. На моментальной фотографии, которую нам дает ИК-спектр (рис. 47), сравнительно медленные явления — образование и распад межмолекулярных комплексов — не видны, и фиксируется лишь текущее состояние системы. При малой концентрации (0,01 моль/л) растворенное в четыреххлористом углероде вещество *B* состоит в основном из одиночных молекул, в которых колебания связей О—Н соответствует узкая полоса с $\bar{\nu}=3620 \text{ см}^{-1}$.

Если концентрация повышается втрое, рядом с этой полосой появляется полоса димера, формулу которого можно записать так:



У этой полосы, характеризующей колебания атома водорода между двумя атомами кислорода, свое волновое число: 3485 см^{-1} . Дальнейший рост концентрации приводит к появлению три-, тетра- и прочих олигомеров, характеризующихся все более широкой (составной) полосой, максимум которой «сползает» все дальше в длинноволновую область: $3360, 3350, 3320 \text{ см}^{-1}$...

Как видите, ИК-спектроскопия оказывается инструментом изучения не только самих молекул, но и взаимодействий между ними. В этом — ее серьезное преимущество, но одновременно и некоторое неудобство. При больших концентрациях, обычно применяемых во время записи таких спектров, закон Ламберта — Бера нередко нарушается, и высота полосы оказывается не прямо пропорциональной концентрации. Это вынуждает в случаях, когда требуется измерять содержание веществ в растворах, предваритель-

но *калибровать* прибор по растворам с заранее заданной концентрацией. Причина ясна: межмолекулярные взаимодействия, которые выражаются не только в водородных связях, — это лишь самая распространенная и ярко выраженная их разновидность.

Что же касается структурной формулы *B*, то однозначно вывести ее нам все-таки не удастся. ИК-спектр помог нам установить, что это вещество содержит ОН-группу и,

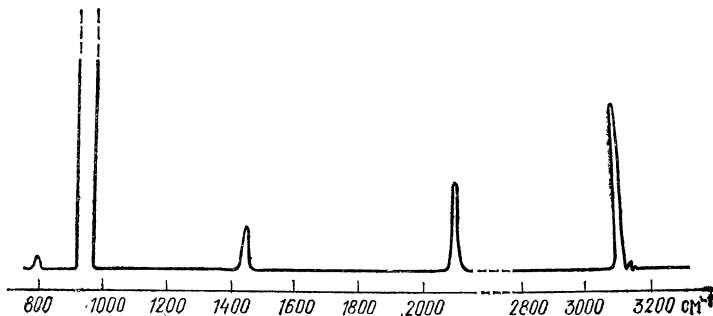
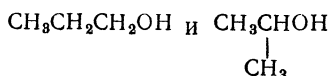


Рис. 48. Инфракрасный спектр вещества *A*

следовательно, относится к классу спиртов. Однако уверенно выбрать формулу из двух возможных вариантов



без помощи таблиц или «обученного» этому делу компьютера все же не удастся.

Столь же неоднозначна была бы трактовка спектра вещества *C* ($\text{C}_3\text{H}_6\text{Br}_2$). Ему можно приписать целых четыре структурных формулы, и уверенный выбор между ними возможен лишь на основе недоступных нам эмпирических сведений. По этой причине спектр *C*, как и не поддающийся «априорной» трактовке спектр *Y*, подтверждающий лишь ненасыщенную природу последнего, я не привожу.

ИК-спектр вещества *A* — этилена можно предъявить напоследок, в педагогических целях. Тот, кто прочитал эту главу наспех, не вникая в подробности, усомнится: зачем это нужно? Ясно же, что самой характеристичной в спектре должна быть полоса около 1650 см^{-1} — полоса валентно-симметричных колебаний двойной связи. Взгляните на рис. 48. Ничего подобного на нем не видно. Что за притча? Может быть, *A* — вовсе не этилен?

Если причина конфуза не стала вам ясной сразу — вернитесь еще раз к написанному ранее. Или переждите несколько страниц, мы вернемся к этой проблеме.

Исход второй: со светом ничего не происходит

А как еще обозначить такое событие? Луч просто прошел сквозь вещество, практически не изменившись ни длиной волны, ни интенсивностью... Разве может он при этом «захватить с собой» какую-то информацию о строении молекул?

Оказывается, может. Кванты, которые ничем не поглощаются и ничего не возбуждают, тем не менее не могут миновать тесно расположенные молекулы жидкого или твердого тела. Они сталкиваются с ними, образуя эфемерные, распадающиеся менее чем за 10^{-16} с виртуальные состояния и теряя из-за этого часть своей скорости, меняя направление.

Наблюдаемый результат такого хитроумного, объясненного теоретиками лишь в нашем веке взаимодействия, прост и известен с глубокой древности. Луч, который падает на поверхность жидкости или прозрачного твердого тела под углом, отличным от прямого, преломляется и выходит из слоя вещества вовсе не там, где следовало бы, если бы он продолжал идти по начальной прямой.

Количественная мера этого явления, введенная еще Ньютоном, называется показателем преломления n . Она равна отношению синусов углов падения и преломления (рис. 49), или, что то же самое, отношению скоростей света в двух средах: в воздушной и исследуемой. Поэтому если перед вами поставят «сложнейшую» задачу — измерить скорость света в любой неведомой жидкости, беритесь за дело без страха. Хитроумного оборудования для этого не потребуется: скорость света в воздухе давным-давно известна, а показатель преломления нетрудно определить с помощью простого оптического устройства, именуемого рефрактометром.

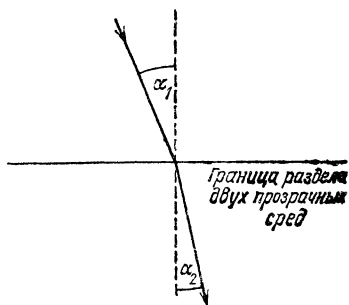


Рис. 49. Преломление луча на границе жидкость — воздух

Точность измерений n на серийных, имеющихся в большинстве химических лабораторий рефрактометрах достигает четвертого знака после запятой. Усовершенствованные же приборы позволяют добраться и до седьмого. Чтобы добиться воспроизводимых результатов, показатели преломления, которые зависят и от температуры, и от длины волны света, измеряют в стандартных условиях: при 20 °C с использованием желтой линии D в спектре излучения натрия. Обозначение величины, полученной с такими ограничениями, — n_D^{20} . Чтобы привести ее значение к стандарту — скорости света в вакууме, результат измерения, выполненного в воздушной среде, следовало бы умножить на показатель преломления воздуха, который равен, в среднем, 1,00027. Однако на результат «рядовых» измерений такая поправка практически не влияет. Когда же требуется высокая точность, приходится учитывать и температуру воздуха, и его давление, и влажность...

Чем может помочь такое незатейливое измерение тому, кто изучает строение молекул?

Прежде всего тем, что его результат чрезвычайно чувствителен к чистоте образца. Если n_D^{20} , измеренный для синтезированной вами жидкости, в точности совпадает с величиной, записанной против ее формулы в справочнике, можете быть уверены: вам удалось получить совершенно чистый образец. Показатель преломления меняется при наличии малейших, совершенно не влияющих, скажем, на температуру кипения, примесей. Ну, а если не совпадает?

На принципе «несовпадения» действует еще одна разновидность датчиков для жидкостной хроматографии. При появлении в потоке растворителя примесей — компонентов разделяемой смеси — меняется его показатель преломления. Это и фиксируется.

Связь строения вещества, а также его плотности с показателем преломления удобно описывается функцией, которую называют *молекулярной рефракцией* (R).

Для ее расчета со времен Ньютона было придумано несколько эмпирических уравнений, из которых ныне чаще других используется формула, одновременно предложенная в 1880 г. двумя физиками с почти одинаковыми фамилиями — Г. А. Лорентцом и Л. Лоренцом. Формула Лорентца — Лоренца выглядит так:

$$R = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{M}{\rho},$$

где n — показатель преломления жидкости, ρ — ее плотность при тех же условиях, а M — молекулярная масса.

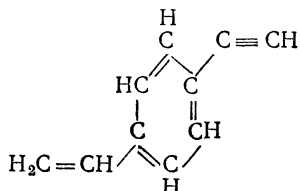
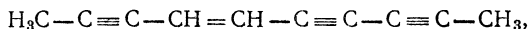
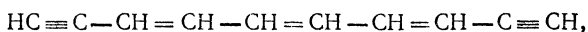
Классическая, разработанная в прошлом веке теория взаимодействия электромагнитного поля с веществом доказала, что рефракция прямо пропорциональна *поляризуемости* молекул — свойству, которое на современном языке можно было бы назвать пластичностью, деформируемостью их электронных оболочек. Несмотря на кажущуюся простоту, этот легко вычисляемый параметр помогает приблизиться к чрезвычайно глубокому пониманию многих физических, да и химических особенностей молекул.

Рефракция помогла исследователям опробовать в деле модель молекулы, подкупающую своей простотой. Молекулу попытались представить как простую сумму атомов, и, как ни странно, во многих случаях — с успехом. Накапливая эмпирический материал, химики стали составлять таблицы значений рефракции, характерных для атомов, входящих в состав тех или иных молекулярных группировок. Или связей между определенными атомами. Или для наиболее ходовых атомных группировок в целом.

Какие при этом открывались возможности — покажу на знакомом читателю примере. Числовое значение молекулярной массы вещества B (C_3H_8O) — округленно 80, плотности — 0,7851, а $n_D^{20}=1,3773$. Эти величины измеряются без особого труда. Рассчитанная на их основе по формуле Лорентца — Лоренца молекулярная рефракция равна 17,518. А если взять таблицу и вычислить ее другим путем — задавшись формулой $CH_3CH_2CH_2OH$ (наличие OH -группы подтверждено ИК-спектром) — получится превосходно совпадающее значение: 17,511 (для группы $CH_3CH_2CH_2$ и D -линии натрия в таблице приведено значение 14,965; для OH -группы спиртов — 2,546, остается их сложить). Следовательно, вещество B , вне всяких сомнений, пропиловый спирт. Одна беда: нормальным строением обладает его молекула или мы имеем дело с изомером $(CH_3)_2CHON$, различить не удастся. Расчет молекулярной рефракции для второго изомера даст почти не отличающееся значение — 17,521. Метод с равным успехом «подтвердит» обе альтернативные структуры.

Такой же результат получился бы и с веществом C . Измерение рефракции станет дополнительным аргументом в пользу брутто-формулы $C_3H_6Br_2$, но ничем не поможет в выборе между четырьмя возможными в данном случае структурными. С веществом Y , правда, произойдет осечка. Несмотря на усложненность эксперимента (вещество-то

твердое, придется вычислять его показатель преломления после измерения этой величины для нескольких растворов заданной концентрации; потом добывать рефракцию косвенным путем), ни один из вариантов структурной формулы, какие удастся измыслить для соединения $C_{10}H_8$ —



— не приведет к успеху. Расчетные значения все время будут получаться на несколько единиц ниже опытного. Значит, истинная поляризуемость Y превышает любые прогнозы...

Не стоит смотреть на эти неуспехи свысока. Мы-то добрались до рефракции, предварительно изучив масс-спектры, электронные и колебательные спектры своих веществ. А каково приходилось химику прошлого века, который, понятия не имея обо всей этой роскоши, оставался один на один с веществом. И не знал о нем ничего, кроме простейших физических свойств. Рефракция, позволявшая в иных случаях мгновенно «отсечь» хотя бы некоторые из возможных вариантов структурной формулы, была для него большим подспорьем. Ну, а если она пасовала при выборе между несколькими изомерами или при изучении молекул о системами сопряженных связей — так это не удивительно. Больно уж примитивна лежащая в основе метода модель молекулы, которая, если разобраться, представляет собой шаг назад даже по сравнению с разработанной еще раньше, в 60-е годы прошлого века, теорией строения органических соединений, поскольку простое суммирование атомных рефракций учитывает взаимное влияние атомов лишь косвенно.

Чтобы принимать его в расчет получше, иногда прибегают к более подробным таблицам, в которых значения каждой атомной или групповой рефракции приводятся с особой точностью в разных вариантах, в зависимости от строения прочих частей молекулы. Чрезмерное углубление в эти усовершенствования, однако, оказывается для *рефрак-*

тометрии (таково «официальное» название метода) самоубийственным: выясняется, что лучше всего было бы ввести отдельную табличную величину R для каждого атома в каждой разновидности молекул *).

Рефракцию удастся определить, если луч падает на вещество под острым углом. Ну, а если перпендикулярно его поверхности? После пробега сквозь слой, похоже, ничего не меняется. Уж здесь-то жадным до информации исследователям, надо думать, не достается ничего.

Как бы не так.

Эти изобретательные люди хитрят, чтобы взять свое даже при таком бесперспективном ходе событий.

Первые указания на такую возможность появились еще в начале прошлого века, когда выяснилось, что некоторые минералы пропускают свет своеобразно. Так, пластинка, вырезанная определенным образом из кристалла исландского шпата (разновидность кальцита CaCO_3), оказывается хоть и прозрачной, но не при всех условиях. Луч света, пройдя сквозь нее, заметно слабеет. При этом у него появляется загадочное свойство. Вторая такая же пластинка оказывается для него прозрачной лишь при точно таком же расположении (ее кристаллографических осей), как у первой. В этом случае луч проходит сквозь нее, почти не слабея. Но стоит хоть немного повернуть вторую пластинку, сохраняя ее положение перпендикулярно лучу, как прозрачность полностью теряется.

Причина необычного поведения исландского шпата и других твердых веществ, образующих асимметричные, гемиздрические кристаллы, а также оптических изделий, полувыведенных в наш век название *поляроидов*, выяснена

*) Подобная же *аддитивная* (суммирующая) система «индексов удерживания» позволяет оценить молекулярное строение веществ на основе параметров газо-жидкостной хроматографии. Вначале колонку калибруют смесью насыщенных углеводородов нормального строения, оценивая приведенное время удерживания каждого в $100n$, где n — число атомов углерода в его молекуле. Потом получают в тех же условиях хроматограмму изучаемой смеси, рассчитывая по ней в тех же единицах индексы удержания компонентов, каждый из которых обычно выходит в промежутке между двумя углеводородами. Таблица индексов, характерных для тех или иных атомов и их групп, позволяет — так же, как при расчете рефракции, — определить индекс, который отвечает предполагаемой формуле, и сравнить его с полученным на опыте. Уровень достоверности результатов, добываемых таким несложным путем, достаточно высок и порой помогает разобраться в составе весьма сложных смесей. В последние годы эту процедуру поручают ЭВМ, работающей в блоке с хроматографом.

давным-давно. Она состоит в том, что эти объекты обладают *анизотропными* оптическими свойствами и *поляризуют* проходящий сквозь них свет, пропуская лишь те лучи, в которых вектор напряженности электромагнитного поля колеблется в определенной плоскости. Источником анизотропии в данном случае оказалась асимметрия кристаллических решеток. Поэтому большинство подобных веществ, будучи расплавлено или растворено в жидкости, теряет свои загадочные свойства.

Некоторые же вещества, в частности, многие органические соединения, входящие в состав живых клеток, сохраняют *оптическую активность* и в жидком, и в парообразном состоянии. Она выражается в том, что плоскость поляризации луча (та самая, в которой совершаются колебания вектора напряженности электрического поля) после прохождения сквозь слой такого вещества поворачивается на некоторый угол. Это нетрудно установить с помощью вто-

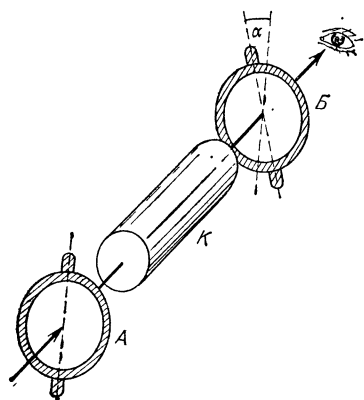


Рис. 50. Принципиальная схема поляриметра

рого поляроида, который пропустит луч не ранее, чем его ось будет повернута на этот угол относительно оси первого (рис. 50).

Вот принцип, на котором работают классические поля-

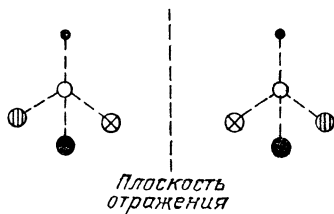


Рис. 51. Простейший случай оптической изомерии

риметры — приборы, с помощью которых изучают оптическую активность всевозможных веществ уже полтора века. Эта активность сводится к различию показателей преломления и коэффициентов поглощения света данным веществом в зависимости от ориентации плоскости поляризации луча. Причиной же их различия у жидкостей или газов оказывается асимметрия молекул. Если молекула построена так, что в ней нельзя выявить плоскость симметрии, центр симметрии или ось вращения — например, подобную той, что обнаружилась в молекуле циклопропана, — то ее

структура оказывается несовместимой с собственным зеркальным отражением. Пример такой *оптической изомерии* — любое органическое соединение, в котором есть атом углерода, связанный с четырьмя неодинаковыми атомами или их группами. Два возможных в этом случае изомера, схематически изображенные на рис. 51, тождественны во всех отношениях, кроме одного: взаимодействовать с поляризованным светом или другими оптически активными веществами *) они могут по-разному. Традиционное название подобной пары молекул-близнецов — оптические антиподы.

Каждый из антиподов, взятый по отдельности, можно охарактеризовать свойственным ему значением удельного (мольного) вращения $[\alpha]$,

$$[\alpha] = \frac{\alpha}{cl},$$

где α — измеренный угол вращения растворенного вещества (здесь также используется D -линия натрия); c — концентрация раствора в моль/л, а l — толщина его слоя в дм. Если плоскость поляризации вращается влево, вещество зовут левовращающим и считают величину $[\alpha]$ отрицательной. У его антипода, вращающего плоскость вправо, $[\alpha]$ такое же по абсолютной величине, но положительно. Полезно обратить внимание на размерность этой величины. Она измеряется в $\text{К} \cdot \text{дм}^2/\text{моль}$ — единицах, сходных с размерностью коэффициента экстинкции. Сходство преисполнено глубокого смысла. Удельное вращение также характеризует эффективное сечение процесса и, кроме того, зависит от длины волны применяемого света, причем в области, где вещество поглощает лучи, зависимость нередко принимает «особый» характер.

Оптические антиподы, взятые по отдельности, не отличаются друг от друга ни температурой кипения или плавления, ни плотностью или ИК-спектром. Столь же неотличима от них по этим признакам невращающаяся, *рацемическая смесь*, в которую антиподы входят в равных количествах. Любой синтез подобных веществ, выполненный без участия оптически активных реагентов или катализаторов, приводит

*) Такие вещества называют еще *хиральными* — от греческого «хейр» (рука). Термин основан на популярном сравнении оптических антиподов с человеческими ладонями, которые тоже представляют собой пару несовместимых друг с другом «зеркальных отражений».

лишь к такой, не отклоняющей плоскость поляризации луча, смеси *).

Как же различить и разделить этих неуловимых близнецов? Читатели уже знакомы с одним из методов, который пригоден для такого эксперимента. Помните описанный в гл. 2 опыт, который поставил нас в тупик? Вещество С было разделено на два совершенно неотличимых вещества. Пришло время признаться, в чем состоял секрет: хроматографическая колонка была набита неподвижной фазой, содержащей оптически активные соединения, например, природные белки или выделенные из их состава аминокислоты. Один из антиподов оптически активного вещества «цепляется» за нее сильнее, чем второй. Различие между «близнецами» мгновенно выяснилось бы, если бы мы догадались поместить их в кювету поляриметра. Один из них повернул бы плоскость поляризации луча влево, другой — на такой же угол вправо.

На какой именно?

Придется признаться еще в одном грехе. Точное значение удельного вращения для вещества С отыскать в литературе не удалось. Ни один экспериментатор не собрался с силами, чтобы выделить антиподы этого несложного соединения в абсолютно чистом виде. Нашлась лишь одна публикация, датированная 1942 г., в которой сообщается, что в результате разложения комплекса, состоящего из данного вещества и оптически активного алкалоида бруцина, выделена жидкость, имеющая удельное вращение $+0,81 \text{ К} \cdot \text{дм}^2/\text{моль}$. Второй антипод также выделен, но с характеристикой, отличающейся еще меньшей абсолютной величиной: $-0,24 \text{ К} \cdot \text{дм}^2/\text{моль}$. Скорее всего, оба образца были не совсем чисты. Но сам факт наличия оптической активности позволяет установить структурную формулу вещества С. Из четырех возможных вариантов $\text{CHBr}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$, $\text{CH}_3\text{CBr}_2\text{CH}_3$, $\text{CH}_2\text{BrCH}_2\text{CH}_2\text{Br}$ и $\text{CH}_3\overset{*}{\text{CH}}\text{BrCH}_2\text{Br}$ хиральный центр — атом углерода, связанный с четырьмя неодинаковыми группами, можно выявить лишь в последнем (этот центр помечен звездочкой).

Разумеется, ту же структуру можно было приписать веществу и опираясь на простую логику: каков, мол, еще

*) Кстати, поляризованные лучи весьма удобны для получения объемных изображений. Например, фотографируя под микроскопом в поляризованном свете волокна обрывков ткани, найденных на месте преступления, криминалисты безошибочно определяют сорт волокна и даже конкретную марку ткани.

может быть результат присоединения брома к пропину? Но вековой опыт показывает, что логика, не подкрепленная конкретными доказательствами, нередко приводит к конфузу. Теперь доказательство налицо.

Что же касается хроматографического разделения антиподов вещества С — 1,2-дибропропана, то его тоже пока никто не выполнил. Причина тому достаточно уважительная. Оптически активные вещества действительно применяются в качестве неподвижных фаз и нередко добиваются успеха не только в аналитическом, но даже и в препаративном разделении антиподов. Однако это удастся лишь тогда, когда вещество вступает с неподвижной фазой в достаточно сильное межмолекулярное взаимодействие. Если бы, скажем, в соединении С содержались не атомы брома, а гидроксильные группы ОН, опыт был бы вполне реальным. В нашем же случае он пока остается недосыгаемой мечтой: существующие хиральные неподвижные фазы вряд ли обладают разделяющей способностью, достаточной для различения антиподов столь неполярного вещества.

Недостаток места не позволяет мне рассказать о замечательных свойствах асимметрических молекул поподробнее. Упомяну лишь, что вопрос об их возникновении в природе напрямую связан с проблемой происхождения жизни. В естественных условиях *хирально чистые*, т. е. представленные только левой или только правой формой органические вещества, встречаются лишь в составе живых организмов, и загадка зарождения жизни во многом сводится к тому, откуда взялись эти чистые формы. Существуют доказательства того, что *абиогенным* путем — без помощи живых организмов — биополимеры с достаточно высокой молекулярной массой могли сформироваться лишь в хирально чистой среде. А организмам, в свою очередь, неоткуда было взяться без таких полимеров.

Одно из самых увлекательных направлений *синергетики* — науки, которая изучает самоорганизацию сложных систем, занято решением как раз этой «проблемы проблем». Как возникла на Земле асимметрия молекул? Сама собой, быстро, в результате случайного нарушения симметрии — или постепенно, под влиянием каких-либо космических воздействий?

Эти вопросы настолько глубоки и трудны, что некоторые из читателей моей книги имеют шанс приложить руки к их разрешению, когда закончат учебу и станут профессиональными исследователями.

Исход третий: рассеяние

Вернемся к жидкостям, состоящим из обыкновенных, не обделенных симметрией молекул. Снова, с некоторой навязчивостью, поставим тот же вопрос: что происходит с лучом, проходящим сквозь слой такой жидкости перпендикулярно? Ничего? Совсем-совсем ничего?

В идеальных условиях, когда вещество химически чисто, а температура (и, следовательно, плотность, показатель преломления) во всем его объеме строго постоянна, действительно, ничего. Но идеальные условия в природе редкость. Даже когда жидкость содержит при формально постоянных условиях, в отдельных ее точках возможны микроскопические случайные изменения (флуктуации) температуры. В этих участках объема столь же случайным образом меняется показатель преломления. А поскольку нельзя гарантировать, что свет всегда будет падать на них перпендикулярно, часть его квантов, возможно, слегка отклонится. Результатом этого станет некоторое уширение луча на выходе из раствора — рассеяние света, которое во многих случаях настолько мало, что с трудом поддается измерению.

К такому же результату — уже не «возможно», а наверняка — приводит появление в жидкости посторонних веществ, особенно высокомолекулярных. Растворенная молекула — это, можно сказать, искусственно созданная флуктуация. Она вместе со своим ближайшим окружением представляет собой микрозону с измененной плотностью и показателем преломления. Свет на таких зонах будет рассеиваться, и притом по-разному в зависимости от длины волны: ведь с длиной волны меняется и показатель преломления. Теорию этого процесса разработал в XIX веке известный английский физик Дж. Рэлей, который установил, что интенсивность света, рассеянного жидкостью или газом, обратно пропорциональна четвертой степени длины волны *). Интенсивность же света, прошедшего среду без рассеяния, определяется одной из разновидностей записи закона Бера

$$I = I_0 \exp(-\tau l),$$

где I_0 — интенсивность обычного, не поляризованного света, падающего на раствор, l — толщина слоя, а вот

*) Именно этой особенностью рассеяния белого света объясняется голубой цвет неба (коротковолновые синие лучи рассеиваются сильнее других), а также красный цвет закатного солнца (сквозь толстый слой воздуха «прямее других», не рассеиваясь, проходят длинноволновые красные лучи).

τ (мутность) представляет собой величину, особенно интересную для экспериментаторов. Интерес состоит в том, что она пропорциональна концентрации раствора и молекулярной массе растворенного вещества.

Синтетические полимеры, в том числе и те, которые миллионами тонн производятся на основе знакомых нам веществ A и X (полиэтилен, полипропилен), отличаются от природных тем, что представляют собой смеси макромолекул с различными молекулярными массами. Распределение этих масс бывает весьма широким: от десятков тысяч до миллионов. Несложный эксперимент с рассеянием света не позволяет установить пределы такого распределения (для этого более удобны седиментация, измерения вязкости растворов), но некую среднюю величину дает быстро и надежно. А средняя величина молекулярной массы — тоже весьма полезная техническая характеристика, широко применяемая при изучении полимеров. Так, для одного из образцов полипропилена средняя молекулярная масса, измеренная по рассеянию света раствором в высококипящем растворителе, составила около 450 тыс. Пределы же молекулярно-массового распределения, вычисленные по изменению вязкости тех же растворов, простирались от 100 тыс. до 1,7 млн.

Если макромолекулы очень велики, рассеяние света может предоставить информацию и о форме их «упаковки» (клубок или «палочка»). Такие же сведения можно получить и с помощью седиментации, но вспомните, какое сложное там требуется оборудование. Оно едва ли доступно рядовой промышленной лаборатории, занятой химией или физикой полимеров. Между тем таких лабораторий сейчас сотни, если не тысячи. Мировое производство этих важнейших материалов по масштабу приближается к производительности в черной металлургии, и добрая половина химиков, ныне живущих на свете, занимается именно полимерами.

До сих пор обсуждалось рассеяние света, не сопровождаемое изменением длины волны. Но ведь она иной раз и меняется. Напомню: столкновение любого светового кванта с молекулой сопровождается кратковременным виртуальным взаимодействием. После него квант отлетает, а молекула возвращается, как правило, на свой исходный «нулевой» энергетический уровень. Есть, однако, некоторая вероятность, что она вернется не на нулевой, а на один из колебательно возбужденных подуровней, похитив нужную для этого толику энергии у того самого, вроде бы безразличного ей кванта.

Результатом такого «противозаконного» деяния оказывается не-рэлеевское, *комбинационное* рассеяние света, после которого длина его волны уже не остается неизменной. Этот эффект, открытый в 1928 г. индийским физиком Ч. Раманом и, одновременно, Г. С. Ландсбергом и Л. И. Мандельштамом в СССР, выражается в том, что в спектре монохроматического луча после его прохождения сквозь жидкость рядом с основной линией появляется дополнительная — *стоксова линия* *); точнее — набор *стоксовых* линий разной интенсивности, соответствующих различным колебательным подуровням молекулы. Чтобы определить их энергию, достаточно измерить в спектре расстояния между соответствующими «стоксами» и основной линией. Вероятность же появления (интенсивность) каждого «стокса» тем выше, чем сильнее меняется в процессе соответствующего колебательного возбуждения *полярность* молекулы.

Хорошо знакомое читателям слово выделено намеренно. Вспомните: в ИК-спектре, тоже несущем информацию о колебательном возбуждении молекул, интенсивностью полосы управляет изменение *полярности* (дипольного момента), а здесь — совсем другого параметра, порою ярко выраженного и у совершенно не полярных молекул. Вот причина, по которой спектроскопия комбинационного рассеяния (КР), именуемая также Раман-спектроскопией, стала великолепным дополнением к инфракрасной. Рутинным, широко применяемым в химических лабораториях методом исследования ей суждено было стать не так давно — после появления лазеров.

Только лазеры, излучающие строго монохроматический и притом очень интенсивный свет, смогли сделать *стоксовы* линии достаточно сильными, чтобы их легко фиксировали обычные фотозаписывающие элементы. Вдобавок резко возросла разрешающая способность приборов: расстояния между идеально узкими линиями можно измерять с куда большей точностью. Для этого уже не надо, как это делали создатели метода, фотографировать основную линию вместе со всеми «стоксами», а потом мерить расстояния линейкой. Современный

*) Названа в честь замечательного английского физика Дж. Стокса. По другую сторону от основной линии, симметрично «стоксу», появляется и «антистокс» — линия, обусловленная комбинационным рассеянием света молекулой, которую квант встал в колебательно-возбужденном состоянии, а оставил в «нулевом», похитив избыток энергии. Вероятность такого события и, соответственно, интенсивность «антистокса» — значительно ниже.

прибор сам выдает набор пиков, каждый из которых соответствует волновому числу колебательного перехода, а по высоте пропорционален интенсивности «стокса».

Разрешение, достигаемое новейшими КР-спектрометрами с голографическими решетками, составляет $0,2\text{--}0,3\text{ см}^{-1}$ (здесь его предпочитают выражать в величинах $\Delta\bar{\nu}$). Вещества для записи спектра требуется совсем немного — доли микрограмма (рекорд — 10^{-12} г). Кроме того, в КР-спектроскопии отпадают некоторые досадные ограничения,

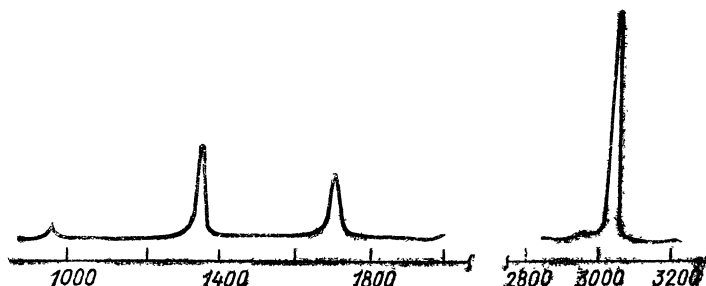


Рис. 52. КР-спектр этилена

которые затрудняют жизнь владельцам ИК-спектрометров. Так, для лазерного луча прозрачны кристаллические образцы сами по себе — нет надобности растирать их с бромистым калием. Спектры КР можно получать и в растворах, которые поглощают инфракрасные лучи, например, в воде.

Ну, и наконец, что же дает спектр КР?

В спектре этилена мгновенно находится полоса валентно-симметричных колебаний двойной связи, утерянная было в ИК-спектре. Объясню причину того конфуза на случай, если читатель не додумался до нее сам. Речь идет о колебаниях молекулы с нулевым дипольным моментом, который не меняется и после растяжения или сжатия двойной связи. Прямое поглощение квантов инфракрасного света при этом невозможно («запрет по симметрии»), но поляризуемость при таком возбуждении меняется. Вот и результат: полоса с $\bar{\nu}=1622,6\text{ см}^{-1}$. Всего же в спектре (рис. 52) четыре полосы, и лишь одна из них совпадает по частоте с одной из полос ИК-спектра. В сумме же оба спектра дают полный набор колебательных частот, характерных для молекулы, — тот самый набор, который нетрудно рассчитать заранее из соображений симметрии.

В этом и состоит главное достоинство спектроскопии КР: в сочетании с привычной ИК-спектроскопией она дает исчерпывающий «колебательный портрет» молекулы.

Новые времена

Вызов, брошенный изобретателями нового лазерного метода, был принят конкурентами, преданными ИК-спектроскопии. В последние десятилетия ее технический уровень резко повысился. Вместо традиционных приборов с постепенным, медленным сканированием спектрального диапазона появились интерферометры, использующие фурье-преобразование. Это стало возможным лишь после появления достаточно мощных мини-ЭВМ. К примеру, чтобы получить таким способом спектр вещества в диапазоне от 400 до 4000 см^{-1} (обычный «химический» интервал) со сравнительно скромным разрешением 2 см^{-1} , необходим расчет, включающий около 26 млн операций сложения и умножения. Между тем разрешение лучших ИК-спектрометров с фурье-преобразованием достигло 10^{-3} см^{-1} , а точность измерения частот — 10^{-4} см^{-1} . Эти приборы вторглись в ранее недоступную длинноволновую область (ν — до 10 см^{-1}) и достигли чрезвычайно высокой чувствительности. Так, в 1978 г. этим методом по спектрам испускания веществ, содержащихся в атмосфере Юпитера, там были обнаружены водородные соединения фосфора и германия — PH_3 и GeH_4 ; газы, загрязняющие земную атмосферу, — сероводород, окись углерода, оксиды азота — этот метод обнаруживает при их концентрации, измеряемой миллиардными долями (одна молекула на 10^9 молекул воздуха). Что же касается традиционных, «рутинных» спектров, то прибор с компьютером способен фиксировать их чрезвычайно быстро, не более, чем за секунду. Это превратило ИК-спектрометр в датчик для хроматографии, уникальный тем, что он по мере выхода из колонки компонентов смеси фиксирует однозначно трактуемые «отпечатки пальцев».

Именно таким способом был установлен рекорд, о котором сообщалось в заключительном параграфе гл. 2: разделение и полная идентификация в течение часа 400 веществ, входящих в состав бензина.

Со своей стороны, спектроскопия КР резко повысила чувствительность, освоив лазеры с перестраиваемой частотой излучения. Теперь уже можно светить на вещество не одним и тем же красным или зеленым лучом лазера (рубинового или неодимового), а подстраиваться так, чтобы свет

был поближе к полосе поглощения конкретного вещества. Это позволяет использовать открытый советским исследователем П. П. Шорыгиным эффект резонансного комбинационного рассеяния (РКР). Поляризуемость молекул возрастает по мере приближения к полосе поглощения *), что приводит к резкому — в тысячи, десятки тысяч раз — росту интенсивности стоксовых линий. Поэтому спектроскопия РКР достигает феноменальной чувствительности, позволяя напрямую измерять концентрацию некоторых веществ в стратосфере (в частности, в важнейшем для существования земной жизни озоновом слое) или — непосредственно с борта вертолета — в океанской воде.

Еще более впечатляющих, приближающихся к абсолютным, рекордов достигают другие варианты лазерной спектроскопии: РФС (резонансно-флуоресцентная спектроскопия) и ВЛРС (внутрирезонаторная лазерная спектроскопия).

Чтобы понять суть первой из них, полезно обсудить, что происходит с атомом или молекулой после возбуждения электрона квантом подходящей для этого энергии. Если избыток энергии не удастся израсходовать, например, в столкновении с посторонней частицей (тушении), то квант — точно такой же или чуть «похудевший» из-за потерь энергии на колебательное возбуждение излучится снова. При этом он полетит уже не обязательно в том же направлении, что и возбудивший частицу луч, а куда попало. Такое событие — флуоресценция — совершается довольно быстро, спустя не более чем 10^{-8} с после возбуждения. И если к «успокоенному» атому без промедления поспеет следующий квант, он тут же снова возбудится, а спустя 10^{-8} с «высветит» квант обратно. Всего, таким образом, за секунду можно до 10^8 (сто миллионов раз!) возбудить частицу и заставить ее столько же раз «засветиться». Для этого требуется лишь источник света, излучающий подходящие кванты узким и притом чрезвычайно «плотным» пучком, например, лазер с перестраиваемой частотой.

Реальный объем изучаемого вещества (как правило, газа) при таком эксперименте может быть гораздо меньше,

*) Это обстоятельство порождает и дисперсию света — изменение показателя преломления с длиной волны, результатом которого становится, в частности, разложение белого света призмой. Меняется также разность показателей преломления лево- и правовращающих форм оптически активных молекул. На этом основаны эффективные методы их исследования, в частности, спектроскопия кругового дихроизма.

чем содержащий его сосуд, и составлять всего 10^{-4} см³. В условиях же высокого вакуума в столь малом объеме может находиться всего один-два атома или иона. Интенсивность флуоресценции при энергичной «накачке» лазером бывает исключительно высокой. И хотя миллионы квантов излучаются в самых разнообразных направлениях, существенную их долю можно собрать в неширокий пучок с помощью простого, но остроумного устройства, именуемого «рогом Вуда» (рис. 53). В результате один-единственный атом удастся зафиксировать не только с помощью прибора,

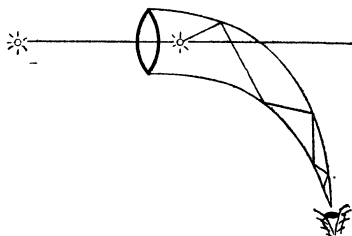


Рис. 53. Принцип действия «рога Вуда»

но и собственными глазами. Прошу не удивляться. В физической литературе действительно встречались описания рекордных экспериментов, в ходе которых наблюдатель отчетливо видел вспышки флуоресценции, вызванные свечением одиночного атома. Вот и толкуйте после этого, что атом разглядеть нельзя...

При такой непревзойденной чувствительности метода в отдельную проблему вырастает необходимость постоянно удерживать на линии луча единичные частицы. Для ионов, возможно, были бы применимы электромагнитные ловушки, сходные с теми, которые применяют в ион-циклотронном резонансе. Там, как уже говорилось, приходится крутить заряженные частицы в магнитном поле долгими часами. Молекулы или незаряженные атомы в экспериментах, не имеющих цель поставить рекорд, приходится дозировать более щедро: сотнями или тысячами. Чтобы уточнить, что эта щедрость довольно ограничена, напомним: шесть тысяч молекул — это 10^{-20} моль. Именно в такой концентрации были обнаружены в одном из экспериментов атомы натрия на высоте 90 км (металл распылили там с помощью ракеты). Прибор, действующий по принципу лидара (оптического радара), уловил лишь ничтожную долю квантов резонансной флуоресценции, возникшей там, в ближнем космосе, под действием лазерного луча, направленного с Земли. И этой доли хватило для получения надежного сигнала.

В земных условиях этот перспективнейший метод иногда обходится и без лазера. На небольших расстояниях тот же натрий можно облучать сфокусированным светом нат-

риевой лампы — так, как это делают при атомно-абсорбционном анализе. Именно таким способом впервые наблюдал резонансную флуоресценцию создатель метода Роберт Вуд.

Второй, также не ставший пока «рутинным», сверхчувствительный метод (ВЛРС) использует так называемые многомодовые лазеры.

Не всякий лазер излучает монохроматический свет. Некоторые из них выдают целую «гребенку» близко расположенных спектральных линий, составляющих в сумме довольно обширную полосу. Сама по себе генерация луча выполняется при этом обычным способом *). Газообразное рабочее вещество в кювете длиной несколько десятков сантиметров помещают между двумя параллельными зеркалами, одно из которых полупрозрачно, и «накачивают» его с помощью импульсной лампы или второго лазера. После этого между зеркалами начинает метаться постепенно набирающий мощь поток вынужденного излучения, который в конце концов прорывается сквозь полупрозрачное зеркало в виде узкого пучка — лазерного луча.

Метод ВЛРС был открыт благодаря счастливой случайности. В 1970 г. сотрудники Физического института им. П. Н. Лебедева АН СССР Э. А. Свириденков и А. Ф. Сучков, исследуя спектр излучения одного из лазеров, обнаружили пропажу части линий, составляющих широкую полосу его излучения. Поиск причин этого казуса привел к небольшому жирному пятну на одном из зеркал — отпечатку пальца, оставленному кем-то из экспериментаторов. Утраченные частоты соответствовали спектру поглощения смеси органических веществ. Это навело на мысль, что если к рабочей среде лазера целенаправленно подмешивать немного вещества, подлежащего изучению, получится как бы спектроскопическая кювета невиданной длины. Ведь луч, прежде чем вырваться из трубки лазера, успевает пробежать от зеркала к зеркалу сотни тысяч раз, проделывая путь длиной в десятки километров! Именно это обстоятельство придает методу ВЛРС рекордную чувствительность. В иных спектрах с его помощью удастся отыскать линии, отвечающие полностью запрещенным переходам, вероятность которых практически не отличается от нуля.

Не знаю, ставился ли такой эксперимент, но думаю, что ВЛРС без труда отыскала бы, к примеру, полосу двойной связи в ИК-спектре этилена.

*) Подробнее об этом можно прочесть в книге: *Тарасов Л. В. Лазеры: действительность и надежды.* — М.: Наука, 1985. — Библиотечка «Квант», вып. 42.

Пока, к сожалению, приборы для РФС или ВЛРС серийно не выпускаются. Немногочисленные же лабораторные самоделки, которые имеются в нескольких исследовательских центрах (в частности, в Институте химической физики АН СССР), используются для поиска свободных радикалов и других промежуточных частиц реакций в тех случаях, когда их концентрация слишком мала для стандартных методов.

С помощью РФС, например, были внесены важные уточнения в механизм горения белого фосфора — реакции, изучение которой в конце 20-х годов привело академика Н. Н. Семенова к открытию разветвленно-цепных процессов (в 1956 г. он был удостоен за это Нобелевской премии).

Исход четвертый: отражение

Что происходит, если луч падает на слой вещества, под которым находится зеркало, только что говорилось: луч отразится за вычетом той части квантов, которая успеет поглотиться. А если он был монохроматическим, не совпадающим с полосой поглощения? Потери все равно не исключены: часть энергии может быть похищена из-за комбинационного рассеяния, и после отражения в приемник попадет, кроме основного луча, набор «стоксов». И в том, и в другом случае отражение также оказывается информативным событием, несущим сведения об электронных или колебательных спектрах того, что «намазано» на зеркало. Это помогает создать весьма удобные варианты спектральных методов.

Читатель может, конечно, придраться: автор, мол, лукавит, не все ли равно, с зеркалом получать спектры поглощения или без него. Само по себе отражение луча здесь информации не дает. Чтобы оправдаться, сразу же скажу, что зеркало совсем не обязательно, луч может с тем же результатом отражаться и от поверхности самого вещества — жидкого или твердого. Но особенно эффективные методики основаны на использовании именно зеркал.

Преимущество их состоит в том, что зеркальную поверхность можно охладить до криогенной температуры и намораживать на нее даже самые неустойчивые в обычных условиях молекулы или их осколки. Чтобы умирить безжалостную активность, которую иные частицы, проявляют даже при температуре жидкого азота, их конденсируют на металлическую поверхность, охлаждаемую жидким

гелием. Да притом конденсируют в «матрицу», состоящую из атомов твердого при этих условиях инертного газа, аргона или криптона, который прозрачен для любого света. Площадь, на которой разыгрывается последующее действие, может быть ничтожно малой, равной сечению лазерного луча. В устройствах, получивших название «лазерные зонды», луч направляют на вещество под углом 45° и фиксируют происшедшие с ним изменения после отражения. Такой зонд, кстати, весьма удобен для изучения неоднородных по составу поверхностей любых реальных объектов, например, минералов или вещественных доказательств, найденных на месте преступления. При этом обходятся и без зеркал, и без жидкого гелия. Нам, однако, более близок пример, требующий гелиевой температуры.

Строение веществ A и X уже выяснено, но непонятно, каким образом в заводском реакторе, предназначенном для получения A (этилена), в ходе простейшей химической реакции — отщепления водорода от этана — получился X (пропилен). Брали молекулу, в которой было два атома углерода — получилась новая, в которой таких атомов три. Возможен, конечно, опыт, воспроизводящий производственные условия в точности. Струю исходного газа можно нагреть до температуры белого каления и тут же направить на охлажденное зеркало. Но лучше действовать более утонченно. Предварительно выяснив, какие частицы получают в ходе реакции, приготовить их из других веществ, помогающих создать более удобные для наблюдений условия. Ниже будет рассказано об опыте, выполненном именно в таких, модельных условиях.

Вещество, которое выделяет интересующие нас частицы (диазометан), было предварительно заморожено при 6 К на матрицу вместе с аргоном. После этого его облучали полтора часа ультрафиолетом, а потом перешли к измерениям. В видимой области спектра была обнаружена полоса, характерная для свечения этилена. Когда же перешли в инфракрасную область, наличие этилена подтвердили все пять характерных для него полос. Наиболее интересной, однако, была «сверхплановая» полоса 1115 см^{-1} . Наблюдать ее удавалось лишь при температуре не выше 15 К ... Что происходило после ее исчезновения, авторы данного опыта прекрасно знали и потому не исследовали. Нам же небезынтересно уточнить, что в экспериментах, специально посвященных этому вопросу, давным-давно был обнаружен спектр некоего нового вещества, состоящий всего из шести полос. Было выделено и само это вещество — циклопропан...

Вернемся, однако, к опыту в криогенных условиях. Кто же был «хозяином» полосы 1115 см^{-1} ? Авторы этого исследования, выполненного в 1981 г. и подводившего итоги более чем двадцатилетним спорам, уверенно утверждали: частица, состоящая из одного атома углерода и двух атомов водорода, — метилен, простейший представитель ряда активных промежуточных частиц, именуемых карбенами. Если в свободных радикалах — фрагментах молекул, в которых атом углерода владеет одним неспаренным электроном, его валентность формально равна трем, то в карбенах электронов, не затраченных на образование связей, два, и валентность углерода равняется двум. Как располагаются эти электроны?

В принципе, они могут составить пару, занимающую одну из наличных орбиталей атома углерода, а вторую такую орбиталь оставить свободной. Другой вариант: каждый электрон, подобно неуживчивому постояльцу гостиницы, предпочитает занять отдельный «номер». В первом случае гибридизацию орбиталей углерода (придется читателям вспомнить это понятие) можно отнести к sp^2 -типу (пустой останется «чистая» p -орбиталь), и угол между двумя связями C—H составит 120° . Во втором же варианте каждый электрон займет p -орбиталь, частица обретет свойства «дважды радикала» (бирадикала), а на долю связей C—H останутся гибриды sp -типа, и частица приобретет форму палочки, в которой связи C—H как бы продолжают одна другую. Какая форма предпочтительна в действительности?

Эксперимент 1981 г. окончательно подтвердил, что жесткого предпочтения нет. Энергетическая разница между обеими формами при комнатной температуре близка к «катэ». Колебательный же переход, связанный с непрерывным изменением электронной гибридизации метилена, очевиден: это «ножничное» колебание, при котором меняется угол между связями C—H.

Можно понять и то, в какой форме реагирует метилен в ходе возникновения молекулы циклопропана. С чем реагирует — думаю, читателям уже ясно: с молекулой этилена, разрушая ее π -орбиталь. Если вспомнить о главном условии, при котором химические реакции становятся возможными, — сходстве симметрии взаимодействующих орбиталей, то становится очевидным, что успешно «напасть» на π -связь этилена может лишь бирадикальный «триплетный» метилен (рис. 54). Но из заводской-то смеси был выделен не циклопропан, а пропилен. Откуда же взялся он? Этот вопрос уже несложен. Молекула циклопропана со-

держит кольцо из трех атомов, в котором нормальные углы между связями С—С сильно искажены. Такая молекула термодинамически невыгодна и при нагревании до нескольких сотен градусов превращается в молекулу пропилена. Эту реакцию, заодно с изучением ее энергетики, также можно с немалым удобством исследовать методом ИК-спектроскопии.

Вот и ответ на вопрос, откуда в реакторе, изготавлиющем этилен, взялся пропилен. При температуре белого каления этилен частично распадается на «половинки» — метилены, которые энергично атакуют его молекулы, наращивая каждую новым атомом углерода. Экспериментальное доказательство этого — прямую спектральную фиксацию этих активнейших частиц — можно получить с помощью криогенной техники.

Сходным путем можно изучить и другие крайне нестойкие образования — комплексы этилена с металлами. Когда речь шла об ионах металлов, комплексы удавалось «поймать» с помощью техники ион-циклотронного резонанса. Но незаряженные атомы, оказывается, тоже присоединяются к этилену. Чтобы убедиться в этом, достаточно на-

морозить на ту же аргоновую матрицу вместе с этиленом пары металла. Чтобы испарить металл даже в высоком вакууме, его нередко приходится греть электрической дугой или лазерным лучом до нескольких тысяч градусов. Пролетев несколько сантиметров вакуума, атомы попадают на стенку, в условия отчаянного холода. Предназначенную для таких опытов установку иногда шутя называют финской баней. Лабораторный жаргон в данном случае скорее уменьшает, чем преувеличивает...

Атом металла, вырванный из кристаллической решетки, оказывается еще более активным, чем ионы поваренной соли, о которых в этой книге уже говорилось. С почти любыми молекулами — что органическими, что неорганическими — он реагирует даже при температуре жидкого гелия. Да и при отсутствии молекул, хотя бы при незначительном нагреве, когда появляется возможность слегка пе-

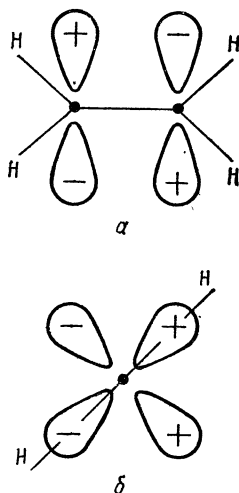


Рис. 54. Сходство симметрии разрыхляющей π^* -орбитали этилена (а) и p -орбиталей триплетного метилена (б)

реместаться в матрице, быстро избавляется от тягостного одиночества, добираясь до себе подобных и срастаясь с ними в «кластеры» (буквально — рои), зародыши кристаллической структуры.

Как выглядит ИК-спектр этилена в аргоновой матрице, можно не изображать: он таков же, как и в растворе. Но вот в ту же матрицу подпустили немного атомов никеля. Рядом с полосой «угловых» колебаний CH_2 -групп

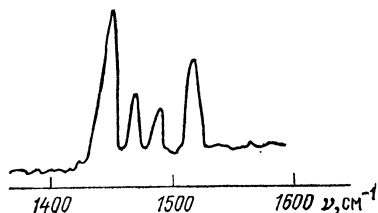


Рис. 55. Участок ИК-спектра этилена с добавкой атомов никеля (аргоновая матрица)

(1442 см^{-1}) сразу появляются три новые полосы: 1466 , 1499 и 1517 см^{-1} . На рис. 55 они сравнительно невелики, но не следует забывать: никеля добавлено против этилена совсем немного, менее 1 %. Так что на самом деле новые полосы — чрезвычайно сильные. Какие же колебания их вызывают?

Неумолимый анализ приводит к ответу, который кажется парадоксальным: валентно-симметричные колебания двойных связей $\text{C}=\text{C}$. Тех самых, которые в ИК-спектре этилена совершенно не проявляются. В данном же случае они сильны потому, что принадлежат молекулам этилена, *координированным* с атомами металла. Образование такой своеобразной связи, обусловленной тем, что металл имеет электроны, занимающие d -орбитали, которые по симметрии также сходны с разрыхляющими π^* -орбиталями этилена, нарушает симметрию и снимает запрет на прямое поглощение квантов инфракрасного света. Смещение полосы в длинноволновую область (в пропилене, напомним, она располагается при 1650 см^{-1}) говорит лишь об изменении силовой постоянной. Тот же факт, что наблюдаются сразу три полосы, говорит об образовании трех комплексов: с одной (1517 см^{-1}), двумя (1466 см^{-1}) и тремя (1499 см^{-1}) молекулами этилена на один атом никеля. Все эти комплексы малоустойчивы: при $25\text{--}30\text{ К}$ полосы слабеют, при дальнейшем нагреве вовсе исчезают. При 70 К с матрицы испаряется этилен.

Способность металлов к образованию таких подвижных, легко разрывающихся связей с этиленом и другими нена-

сущенными соединениями представляет не только академический интерес. Если бы ее не было, мы вряд ли могли бы так широко использовать в технике и в быту полимеры. В частности, полиэтилен и полипропилен, которые производят именно с помощью металлокомплексных катализаторов. О том, как это делается, я попытаюсь рассказать в следующей главе, в которой пойдет речь о методе, позволяющем изучить природу подобных комплексов более детально. Теперь же пришел момент подвести некоторые итоги.

Богатство оптических методов

В главе, которая подошла к концу, с вынужденной краткостью было описано около двух десятков методов и приемов, объединяемых тем, что для исследования вещества в них применяется свет — от ультрафиолетового до инфракрасного. Наивно было бы надеяться, что такой лаконичный обзор позволит читателям обрести исчерпывающее представление о возможностях техники, над созданием которой тысячи ученых и изобретателей трудились веками. Тем не менее можно полагать, что изучивший эту главу усвоит, в каком диапазоне проявляется возбуждение электронной системы в целом, а в каком — колебания отдельных связей; научится разбираться в физической природе эффектов, позволяющих получать информацию о природе молекул. И это поможет ему в случае необходимости легче ориентироваться в обширной литературе, в которой каждый из перечисленных здесь методов описан с подобающей доскональностью. На большее автор и не претендует.

Многообразие и разносторонность «дарований», свойственных этим методам, делают мало резонной сводку рекордных показателей, достигнутых ими в разных обстоятельствах. Говоря в общем, оптические методы не ограничены ни масштабом объектов исследования (от единичных атомов до небесных тел), ни скоростью изучаемых процессов (от колебаний, длящихся менее триллионной доли секунды, до образования горных пород, которое тянется миллионами лет), ни объемом получаемой в каждом опыте информации (здесь следует воздать хвалу все шире внедряемым методам ее машинной обработки). Поэтому в заключение вместо перечня рекордов, о которых немало говорилось внутри главы, кратко скажу о возможностях еще одной группы методов, основанных на эффекте люминесценции. В последние годы они приобретают для человечества жизненно важную важность.

Флуоресценция, о которой говорилось при описании метода РФС, представляет собой частный случай этого эффекта — наиболее кратковременную люминесценцию. В более широком смысле к ней относятся любые виды свечения вещества, обусловленные физическими или химическими причинами: сияние гнилушек, морских микроорганиз-

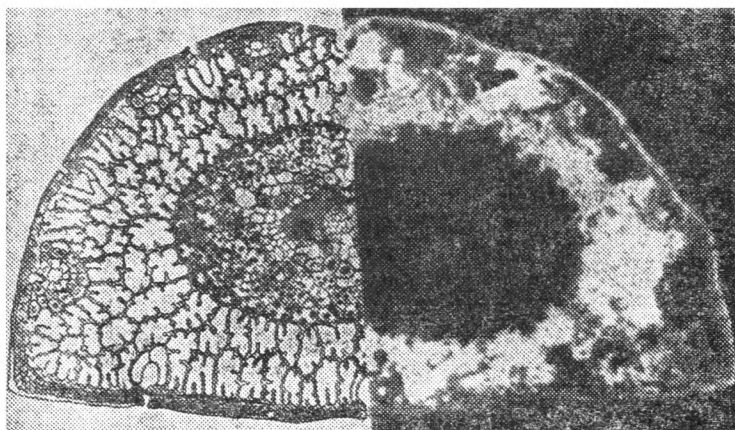


Рис. 56. Поперечный срез сосновой иглки. Слева — схема расположения клеточных слоев и каналов, справа — их люминесцентное изображение, полученное при облучении под микроскопом ультрафиолетовой лампой. Наружный слой — так называемая складчатая паренхима — особенно чувствителен к загрязнению окружающей среды: по мере его роста падает интенсивность люминесценции заключенного в ней хлорофилла

мов, белого фосфора... Если описывать механизм люминесценции в самом общем виде, можно сказать, что она представляет собой способ, помогающий молекулам избавиться от избыточной энергии, приобретенной после поглощения квантов видимого, ультрафиолетового или рентгеновского диапазона или в результате химической реакции. Сложная молекула, содержащая много π -орбиталей с разными энергиями возбуждения, может, к примеру, поглотить квант УФ-света, а потом перераспределить его энергию так, что существенная ее часть уйдет на колебательное возбуждение. Квант же, который «высветится», будет уже принадлежать видимому диапазону и соответствовать самой возбужденной из орбиталей.

Это обстоятельство позволяет не только фиксировать по видимому свечению объекта наличие в нем такого вещества, но и — при соответствующем оборудовании — получать картину распределения этого вещества в объеме предмета, как бы он ни был мал. Например, микроспектрофлюориметр (так длинно пришлось назвать прибор, разработанный в Институте биофизики АН СССР, что в Пущино под Москвой) позволяет не только обнаружить люминесценцию хлорофилла и других органических веществ, входящих в состав сосновой иголки, но и получить полный спектр их распределения по всему срезу этого, согласитесь, весьма малого объекта (рис. 56). А отклонения от нормы в таком распределении служат надежным и весьма чувствительным индикатором загрязнения окружающей среды. Другие области применения этого довольно простого (его можно использовать и в полевых условиях) прибора: токсикология, иммунология, онкология, криминалистика, геология...

Еще более прост биолуминометр, разработанный в Красноярске, в Институте биофизики Сибирского отделения АН СССР. Здесь обошлись даже без ультрафиолетовой лампы, используемой в приборе пущинцев. Источником света служат микроорганизмы или извлекаемые из них ферментные системы. Интенсивность же свечения (ее измеряет несложная электронная схема) «сигналит» о концентрации в жидкой среде перекиси водорода, солей или кислот, промышленных загрязнений — любых веществ, помогающих внутриклеточному дыханию или, наоборот, угнетающих его. Систему можно специализировать, нацеливая только на те или иные соединения.

Подобные приборы нетрудно производить в любых количествах (пока, к сожалению, это не делается). Они должны помочь наладить повсеместный контроль за состоянием окружающей среды. Можно надеяться, что центр экологического приборостроения, который решено организовать в Иркутске, вблизи Байкала, нуждающегося в неотложной помощи и охране, поможет поставить это дело и в масштабах всей нашей страны.

Возвращаясь к нашим задачам, отмечу, что три из них к настоящему моменту решены полностью, одна близка к завершению (осталось выбрать одну из двух возможных формул вещества *B*), но одна не решена вовсе. Таковы утилитарные итоги наших стараний. Что же касается методических... На этом месте лучше остановиться, иначе возникнет соблазн рассказать еще о каком-нибудь замечательном оптическом приборе, например, с многофотонным возбужде-

нием (квант, необходимый для электронного возбуждения молекулы, оказывается, можно «составить» из двух-трех более мелких квантов — лишь бы они поступали достаточно оперативно, быстрее, чем молекула успеет излучить первый. Подходящие условия можно создать в «плотном» лазерном пучке).

«Научное исследование нельзя кончить, его можно лишь прервать». Этими словами крупнейшего советского химика, академика А. Е. Арбузова, я и закончу главу: они в равной мере применимы и к рассказу о науке.

ОХОТА НА ЛИС

В одной веселой детской книжке мальчик спрашивает бабушку, случалось ли ей видеть лису. А она отвечает: врать, мол, не буду, лису не видела, а вот петуха, которого лиса несет, однажды встретила; гляжу — плывет по воздуху петух кверху лапками.

Методы, о которых рассказывалось до сих пор, при всем их великолепии в чем-то подобны наблюдению правдивой бабушки. Они почти никогда не дают возможности полюбоваться непосредственно «лисами» (атомами), помогая лишь созерцать «петухов» — косвенные свидетельства их деятельности. Пора бы добраться и до прямых наблюдений.

Одну из богатейших возможностей для этого открывает эффект, который торопливому догматику мог бы показаться незаконным, ибо речь идет об энергиях, далеко не дотягивающих до рокового рубежа «катэ». Тем не менее эффект существует, и ничего предосудительного в этом нет. Чтобы потолковать о нем, придется еще раз вспомнить об универсальном понятии равновесия. Для большинства систем оно — наиболее устойчивое, но не стоит забывать о том, что состав равновесной смеси зависит от конкретных условий, в которых она находится.

В гл. 4 говорилось, что у протонов и электронов есть спин, численно равный $1/2$, который может иметь две ориентации: положительную и отрицательную по отношению к вектору внешнего магнитного поля. Эти ориентации не вполне равноправны в энергетическом смысле. В условиях постоянного магнитного поля равновесная смесь не должна состоять из строго одинаковых количеств частиц со спином $+1/2$ и $-1/2$. Частицы, склонные к «конформизму», — проекция их спинов на направление внешнего поля совпадает с этим направлением — попадут в положение, энергетически несколько более предпочтительное, чем другие, с противоположной ориентацией. И ранее единый энергетический уровень, на котором находились все частицы в отсутствие сильного поля, расщепится на два подуровня (так называе-

мое зеемановское расщепление). Энергетический перепад между ними равен энергии «обращения» ориентации спина. Она же хоть и пропорциональна магнитной индукции B_0 :

$$\Delta E = \frac{\gamma}{2\pi} \hbar B_0,$$

(\hbar — постоянная Планка, γ — гиромагнитное соотношение), но все же очень невелика, менее 1 Дж/моль. Несмотря на это положение равновесия все же изменится: смесь будет содержать некоторый (тоже очень небольшой) избыток частиц-«конформистов». Впрочем, их переход в стан «оппозиции» и обратно будет совершаться без особого труда и притом очень быстро — вектор спина каждой частицы будет колебаться между двумя положениями с так называемой ларморовой частотой, которая также квантована и пропорциональна B_0 :

$$\Delta E = \hbar \nu_0; \quad \nu_0 = \gamma B_0 / 2\pi.$$

Если B_0 весьма высока — измеряется целыми единицами Тл (тесла, единица индукции магнитного поля, названа в честь великого изобретателя Николы Теслы; размерность — кг/(с²·А) или В·с/м²; 1 Тл = 10⁴ Гс), то ν_0 измеряется десятками или сотнями МГц, в зависимости от природы изучаемой частицы. Для протонов — ядер водорода — $\gamma/2\pi = 42,58$ МГц/Тл. Иными словами, резонансные частоты, характерные для подобных переходов, находятся в области коротковолновых радиочастот привычного для владельцев радиоприемников метрового диапазона.

Приведенные до сих пор выкладки, вероятно, показали читателю хоть и любопытными, но имеющими малое отношение к исследованию молекул. Тем не менее именно на этой теоретической базе основана своеобразная «охота на лис» — метод исследования, не менее увлекательный, чем знаменитая радиоигра.

Продуктивный конформизм

Представьте, что кроме мощного постоянного поля на образец вещества наложено еще одно — переменное, радиочастотное. Если его частота попадет в резонанс с «колебаниями» частиц между двумя спиновыми состояниями, то энергия переменного поля начнет поглощаться. Результатом станет его противоборство с постоянным. Постоянное поле будет стремиться поддерживать неравноправие между «конформистами» и их оппонентами, а перемен-

ное — восстанавливать термодинамическое равновесие частиц независимо от направления их спина. Разность *заселенностей* нижнего и верхнего подуровня усилиями радиочастотного поля уменьшится, хотя и не до нуля, а до некоторого «квазиравновесного» состояния, именуемого состоянием насыщения. Скорость же, с которой система может приблизиться к насыщению, определяется важнейшим для этого раздела физики параметром — временем спин-решеточной релаксации T_1 .

В твердых телах T_1 измеряется минутами или часами. В 30—40-е годы теоретики считали, что в жидкостях эта величина столь же велика. Поэтому предсказывалось, что зафиксировать поглощение энергии радиочастотного поля на опыте безнадежно. Выдающемуся советскому экспериментатору академику Е. К. Завойскому удалось доказать, что это не так — теоретикам осталось лишь внести в свои построения соответствующие коррективы. Оказалось, что резонансное поглощение радиоволн парамагнитными частицами, содержащими неспаренные электроны, превосходно фиксируется независимо от того, в какой среде они находятся: жидкой, твердой или газообразной. Метод исследования, созданный на этой основе Завойским в 1944 г., — электронный парамагнитный резонанс (ЭПР) будет рассмотрен несколько позже. А пока займемся ЯМР — ядерным магнитным резонансом, основанным на поглощении энергии радиочастотного поля атомными ядрами. Впервые этот эффект также наблюдал Завойский в мае 1941 г. Исследовать его подробнее тогда не удалось: началась война, а в 1946 г. ЯМР был заново открыт в США.

Как же обнаружить ЯМР?

На рис. 57 показана схема простейшей пригодной для этого установки. Между строго параллельными полюсами мощного постоянного магнита перпендикулярно направлению поля (оси x) помещена стеклянная ампула с жидкостью. По второй горизонтальной оси (y) направлено создаваемое катушкой генератора радиочастотное поле с частотой ν_0 . Напряженность поля магнита несколько ниже той, которую требуют условия резонанса, и для «подгонки» к ним перед полюсами находится пара катушек, создающих плавно меняющееся поле. Оно и обеспечивает *сканирование* спектра. Напряженность этого поля меняется линейно и синхронно с движением пера самописца, выписывающего нулевую линию. Скорость при этом подбирается так, чтобы в момент резонанса соответствующие ядра успели возбудиться, но не добрались до состояния насыщения. После чего, возвра-

щаяся к состоянию истинного для данных условий равновесия, они начнут излучать избыток энергии, похищенный у переменного поля, в виде радиоволн, которые улавливаются высокочувствительным датчиком. Это — третья, измерительная катушка, ось которой вертикальна и совпадает с осью вставленной внутрь нее ампулы.

Сигнал, фиксируемый датчиком, в каждый момент пропорционален концентрации излучающих ядер. Чтобы гарантировать стабильность работы схемы, ее помещают в

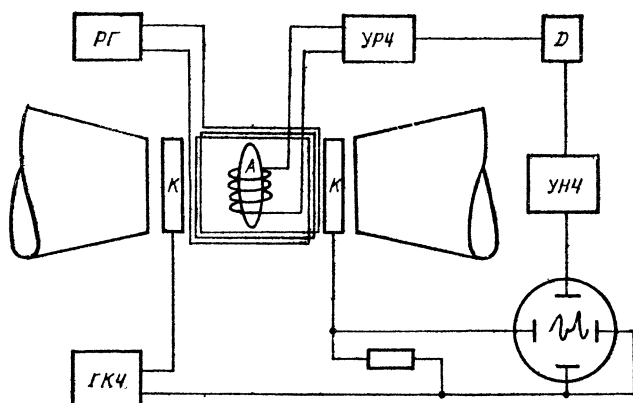


Рис. 57. Блок-схема спектрометра ядерного магнитного резонанса. Ампула *А* окружена двумя катушками: возбуждающей, которая связана с радиочастотным генератором *РГ* (ее ось в действительности горизонтальна), и измерительной, соединенной через усилитель радиочастоты (*УРЧ*) с детектором *Д*. Генератор качающейся частоты (*ГКЧ*) связан с управляющими катушками *К*, расположенными перед полюсами мощного постоянного магнита, а также — наряду с детектором — с осциллографом или самописцем

термостат. Стандартная температура записи ЯМР-спектров — около 30 °С, однако нередко появляется необходимость изучить поведение охлажденного или, наоборот, разогретого образца, так что в современных приборах термостат делается регулируемым на любую температуру от —150 °С до +180 °С и даже шире.

Сигнал поступает в усилитель, а потом — на перо самописца, которое отклонится тем сильнее, чем больше ток на выходе усилителя. Таким образом, линия, вычерченная на бумаге, будет в некотором отношении сходна с пиком хроматограммы: общее число «сигнализирующих» в данных усло-

виях ядер пропорционально площади под кривой — интегралу.

Сказанное дает лишь отдаленное представление о сложности и высочайшем техническом совершенстве, которым должен обладать работоспособный спектрометр. Не следует забывать: разность заселенностей между двумя энергетическими подуровнями очень мала — реально «работают» лишь тысячные доли процента от общего числа ядер. Поэтому регистрирующая часть прибора должна отличаться высочайшей чувствительностью — но при этом не откликаться на мощные поля, создаваемые магнитом и генератором. Генератор, в свою очередь, должен отличаться строжайшей стабильностью частоты, а магнит — рекордными параметрами.

Начнем с того, что он обязан быть чрезвычайно прецизионным. Чем выше B_0 , тем больше разность заселенностей — доля частиц, вовлекаемых в дело, и, следовательно, чувствительность установки. Это еще не все. Выше B_0 — выше и рабочая частота ν_0 , и достижимая разрешающая способность. Однако разрешение не может превышать погрешностей в однородности поля внутри образца так же, как полоса в оптическом спектре не может быть уже спектральной линии, используемой для возбуждения. Даже если отклонения от однородности ($\Delta B/B_0$) порядка 10^{-6} (миллионные доли!), а это совсем немного, толку от прибора будет мало.

Достаточно совершенные магниты, достигшие $\Delta B/B_0$ порядка 10^{-7} , а потом и лучше, стали доступны лишь в 50-е годы нашего века. Поначалу это были громоздкие машины массой в несколько тонн (приборы можно было устанавливать лишь в подвалах; они откликались на малейшие сотрясения не хуже сейсмографов), изготовленные из особой мелкозернистой стали, которую умели варить лишь на немногих металлургических предприятиях мира. Наконецники магнитов приходилось шлифовать до 12-го, а то и 14-го класса — чистота обработки на уровне оптических стекол, параллельность же их установки выверять с точностью до 2—3 микронетров...

Не буду далее пугать читателя техническими сложностями. С ними приборостроители давно разобрались, и ЯМР-спектрометры производятся во многих странах серийно. Разрешение лучших образцов достигает 10^{-12} , а магниты весят сравнительно немного: изготовители приборов перешли на электромагниты со сверхпроводящими обмотками. Некоторое неудобство здесь состоит в том, что

эти обмотки приходится содержать при температуре жидкого гелия *). Однако криогенное снаряжение современных приборов настолько совершенно, что одной заливки гелия хватает на полгода, а то и на год.

Результаты, которых удается добиться с помощью столь превосходной техники, лучше рассматривать на конкретных примерах. Начнем с вещества *B*, о котором известно,

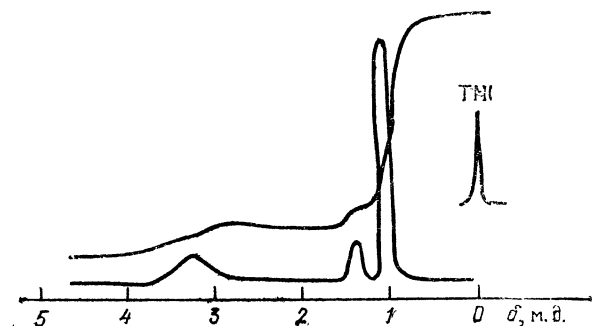


Рис. 58. ЯМР-спектр вещества *B* (низкое разрешение)

что оно представляет собой один из двух возможных изомеров пропилового спирта C_3H_7OH . Какой именно — установить с помощью ранее описанных методов не удавалось. Даже самый «первобытный» ЯМР-спектрометр справился бы с этой проблемой без малейшей натуги. Поместим ампулу с образцом жидкости в датчик прибора образца начала 50-х годов. Напряженность магнитного поля в них еще не достигала 1 Тл, а рабочая частота для протонов (ядер водорода) составляла около 30 МГц. Прибор недвусмысленно подтвердит наличие в веществе водорода: сигналы будут налицо. Примечательно не это, а другое: сигналов окажется три (рис. 58).

Расстояние между их линиями составит 20—60 Гц, миллионные доли (м. д.) величины рабочей частоты. Сразу становится понятным жесткое требование к минимально допустимой неоднородности поля. Если отклонения от однородности превысят эти самые м. д., никакого различия меж-

*) Высокотемпературная сверхпроводимость, открытая в 1987 г., во время написания этой книги еще не была освоена техникой. Однако фирмы, занимающиеся ЯМР-спектроскопией, работают настолько оперативно, что к моменту выхода книги из печати не исключено появление приборов, обходящихся более доступным жидким азотом,

ду линиями не будет — прибор сможет лишь свидетельствовать о наличии в образце водорода, что нетрудно установить другими, куда более простыми способами. Разберемся, однако, откуда взялись эти три сигнала.

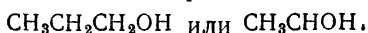
Не все атомы водорода в молекуле находятся в равноправном положении. Электронная плотность на одних из них больше, на других — меньше. Это уж зависит от партнеров, с которыми они связаны. Из-за таких различий в *химическом окружении* атома — того, что классическая теория строения молекул называет взаимным влиянием атомов, в формулу, определяющую резонансную частоту каждого «сорта» протонов, приходится вводить поправку

$$\nu_i = \nu_0 (1 - \sigma_i),$$

где σ_i — константа, характеризующая химическое окружение i -го атома и определяющая *химический сдвиг* его сигнала.

Он же, «хим. сдвиг», как привычно сокращают ЯМР-спектроскописты, измеряется в м. д. — уже знакомых нам безразмерных, относительных величинах. Абсолютная величина химического сдвига, выраженная в герцах, легко понять, тем выше, чем больше рабочая частота прибора (в этом и выражается рост его разрешающей способности), но относительная, в м. д., от нее не зависит и сохраняется при любом классе приборов.

Проблему вещества *B* можно разрешить уже на этом этапе, пользуясь самым примитивным спектрометром. Линии спектра, как уже говорилось, при интегрировании позволяют определить число соответствующих им частиц. Интегратор (им снабжали ЯМР-спектрометры даже 30 лет назад) покажет: восемь атомов водорода, входящих в состав молекулы *B*, распределены на три «сорта» в соотношении 6 : 1 : 1. Напомню структурные формулы, между которыми нам надлежит выбрать:



В первом случае налицо не три, а четыре «сорта» протонов. И даже если бы, допустим, разрешение прибора оказалось недостаточным для полного их различения, соотношение интегральных интенсивностей получилось бы 3:4:1 или 5:2:1, но никак не такое, как у нас. То же, что получилось, в точности соответствует второй формуле.

Итак, даже при низком разрешении ЯМР дает нам однозначный ответ на вопрос о структурной формуле *B*:

это изопропиловый спирт. Наше заключение станет более надежным, попросту неоспоримым, если перейти на прибор с рабочей частотой 60 МГц (стандартная техника конца 60-х годов *). Три сигнала останутся на своих местах, «интегралы» также не изменятся, но в двух линиях обнаружится *тонкая структура* — расщепление на несколько более узких линий. Большой, расположенный справа сигнал расщепится на две, а малый, самый левый, — на целых

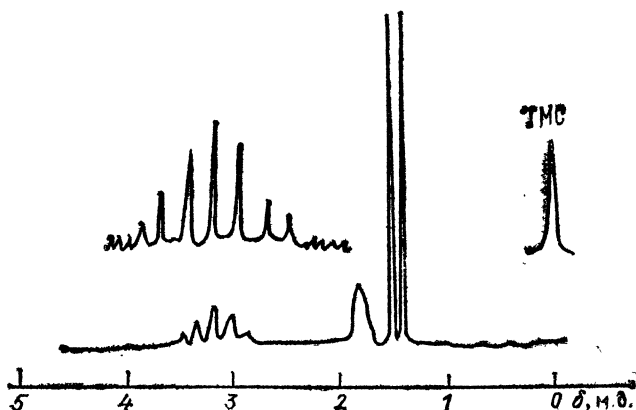


Рис. 59. ЯМР-спектр вещества *В* (прибор с рабочей частотой 60 МГц)

семь составляющих. Чтобы выявить их все до единой, сигнал придется даже переписать с большим усилением, растянув по горизонтальной оси (рис. 59).

Откуда же они взялись?

Чтобы понять это, придется сообразить, что каждый протон не только находится под действием того поля, что создается мощным магнитом, но и сам порождает в окружающем пространстве свое поле. Оно хоть и очень слабо, но достаточно, чтобы на него отреагировали ближайшие соседи со спином, равным $1/2$. Если протон «одинок», как в

*) Приборы с такой и более высокой частотой приходится снабжать еще одним устройством — небольшим компрессором, который подает струю воздуха для вращения ампулы. Вращение помогает избавиться от остаточной неоднородности магнитного поля B_0 , из-за которой линии уширяются. А создатели ЯМР-спектрометров — горячие борцы за узость линий. Поэтому на ампулу надевается пластмассовая турбинка, и струя вращает образец со скоростью несколько оборотов в секунду.

составе СН-группы молекулы *B*, то все шесть протонов расположенных рядом групп СН₃ поведут себя одинаково: у них появятся две возможные проекции спина на направление этого микрополя. Каждой из них будет отвечать свой энергетический подуровень и своя резонансная частота. Поэтому сигнал СН₃-групп расщепится надвое — в *дублет*. Мерой интенсивности эффекта, который к этому привел, — спин-спинового взаимодействия — может служить расстояние между линиями дублета, в данном случае составляющее около 7 Гц.

Поле, создаваемое двумя группами СН₃, несколько сложнее. Ориентации спинов шести входящих в их состав протонов могут комбинироваться по-разному, причем общее число сочетаний равно 7, а их вероятности относятся как 1 : 6 : 15 : 20 : 15 : 6 : 1. Любитель математики без труда узнает в этих числах коэффициенты из формулы бинома Ньютона, что не случайно: ситуация, о которой идет речь, как раз и подчиняется правилам комбинаторики... Именно в таком числе (7) и с таким соотношением высот прибор запишет линии, составляющие *мультиплет* (в таких случаях нередко не называют точное числительное — гептет, он же септет, а говорят подобно первобытным охотникам, не знавшим счета далее двух-трех, произнося произвольное от латинского корня «мульти» — много). Расстояние между любыми соседними линиями мультиплета то же самое: около 7 Гц.

Эта величина — константа спин-спинового взаимодействия (*J*) — помогает сразу отыскать в спектрах сигналы взаимодействующих друг с другом и, следовательно, близко расположенных в молекуле групп. Она не зависит от напряженности поля, создаваемого магнитом. Если бы протонный спектр вещества *B* — изопропилового спирта, отныне пишем это с полной уверенностью — был запечатлен на приборе с рабочей частотой 200, 400, 500 МГц (в 1986 г. на мировом рынке появились серийные установки и на 600 МГц), расстояние между сигналами — абсолютная величина химического сдвига — все время бы возрастала. Но константа *J* оставалась бы неизменной. Эта особенность тоже удобна: она помогает отличать расщепленные из-за спин-спинового взаимодействия сигналы от не разрешившихся, наложенных друг на друга.

Эффект взаимодействия ядер дает нам в руки весьма мощный инструмент, который позволяет фиксировать не только ту или иную атомную группу, но и ее соседей. Да вдобавок определять их число. Правило здесь очень

несложное: число равноправных между собой соседей на единицу меньше, чем число линий мультиплета *). Проверим это на спектре вещества С, строение которого нам уже известно (рис. 60). В спектре снова виден высокий, расщепленный на две линии сигнал вблизи сигнала ТМС. Интегрирование спектра покажет, что он относится к сумме остальных сигналов, содержащихся в спектре, как 1:1. Картина

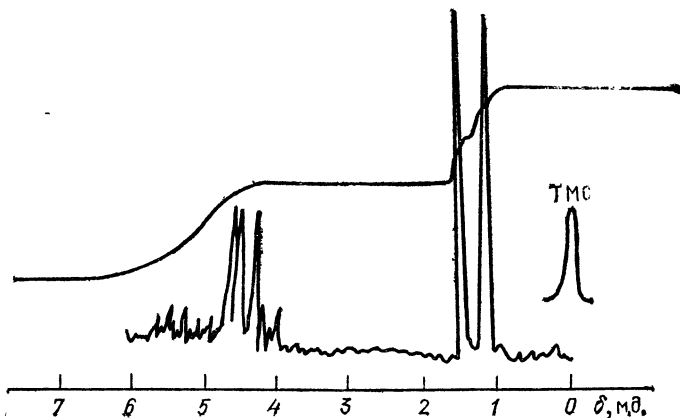


Рис. 60. ЯМР-спектр 1,2-дибромпропана

этих остальных потребует отдельной расшифровки, но и без нее можно сообразить, что раз в молекуле есть шесть протонов, а половина из них приходится на этот сигнал, расположенный в сравнительно *сильном поле*, то ему соответствует одна CH_3 -группа. А поскольку ее сигнал расщеплен в

*) Химики, с привычной легкостью трактующие эти удобнейшие спектры, порой и не вспоминают о счастливой особенности ЯМР, которая заключается в его медлительности. Шкала времени ЯМР, о которой еще придется поговорить, такова, что метод «не замечает» вращения атомных групп вокруг связей. Именно поэтому в принципе существующая неэквивалентность протонов в составе CH_3 - или CH_2 -группы усредняется, и они выступают как идентичные частицы. Это помогает избавиться от избыточной в данном случае информации об их индивидуальных особенностях. Отметим, кстати, еще одну особенность ЯМР, роднящую этот метод с ИК-спектроскопией. У большинства атомных групп есть свои «любимые» области спектра. Если отсчитывать химические сдвиги от ТМС — тетраметилсилана (в так называемой дельта-шкале), то группы CH_3 проявляются вблизи ТМС ($\delta=0-1,5$ м. д.); CH_2 — подальше: $\delta=1-3,5$ м. д.; CH — еще дальше. Это говорит о слабеющем в данном ряду электронном экранировании протонов и росте параметра σ_i .

дублет, значит, рядом с ней в углеродной цепи помещается группа CN . Фрагмент же $\text{CN}_3\text{—CN}$ может содержаться лишь в одном из мыслимых изомеров с общей формулой $\text{C}_3\text{H}_6\text{Br}_2$ — в 1,2-дибромпропане.

Трактовка этих простейших спектров обсуждается так подробно не без умысла: такие случаи широко распространены. Ну, а для более сложных ситуаций придумано множество технических приемов, на которые этот вид спектроскопии весьма горазд. К примеру, «частокол» линий, отвечающий группам CN_2 и CN в последнем спектре, явно не поддается интерпретации на основе простейшей схемы с биномиальными коэффициентами. Это — тоже весьма распространенный случай: разность химических сдвигов между сигналами близка по абсолютной величине к константам спин-спинового взаимодействия. Появляется, как говорят спектроскописты, «система», на этот раз трехспиновая. С утилитарной точки зрения ею можно было бы и пренебречь: ведь формула вещества и так ясна. Но квалифицированное прочтение спектра подразумевает точное *отношение* каждого сигнала — измерение всех химических сдвигов и констант. Это справедливо: вдруг образец загрязнен и некоторые линии — попросту лишние?

В последнем случае, кстати, можно было бы отделить сигналы примеси, установить ее строение, а по «интегралу» — и содержание в смеси.

Если же образец чист, то для упрощения картины спектр можно переписать на приборе более высокого класса. Если рабочая частота возрастет, вырастет и абсолютная величина разницы химических сдвигов; наложившиеся друг на друга сигналы могут «разъехаться» *). Можно и не менять прибор, а попросту «вычеркнуть» часть линий. Технически это не менее реально, чем «вычеркивание» пиков на хроматограмме. Если снабдить прибор еще одним генератором, способным подать на образец мощный импульс с частотой, в точности равной резонансной частоте одной из атомных групп, ее сигнал исчезнет из спектра. Импульс подавит действие постоянного поля, начисто устранив энергетические преимущества «конформистов» и различия в заселенностях подуровней.

*) Еще один оригинальный прием, иногда помогающий увеличить разность химических сдвигов без изменения рабочей частоты: в образец вводят добавку парамагнитного вещества, вступающего в межмолекулярное взаимодействие с полярными атомными группами. Результат действия таких *сдвигающих реагентов* бывает подобен повышению частоты: сигналы этих групп резко смещаются,

В спектре *C* таким приемом легче всего устранить отдаленный от прочих сигнал группы CH_3 . Это было бы полезно, так как сигнал CH стал бы проще, избавившись от расщепления на четыре линии из-за взаимодействия с этим самым CH_3 . Но трехспиновая система осталась бы сама собой. Более утонченное решение: подавить сигнал CH . Если импульсом генератора удастся «попасть» в его частоту так, чтобы не затронуть расположенный рядом сигнал группы CH_2 (указанием на то, что попасть удалось, послужит исчезновение расщепления в сигнале CH_3), то, казалось бы, от CH_2 должна остаться одиночная линия — синглет.

А на самом деле получится куда интереснее. Как — скоро узнаете. Пока же обратимся к единственному веществу, структура которого осталась нерасшифрованной: *Y*. Растворим его кристаллы в какой-нибудь не содержащей

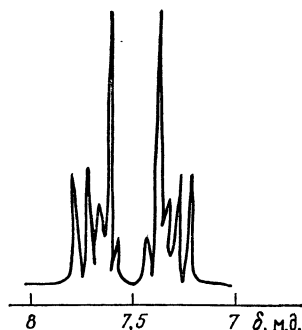


Рис. 61. ЯМР-спектр вещества *Y*

водорода жидкости (например, в CCl_4) и запишем спектр. Решительного облегчения он нам, увы, не принесет. Если нам достанется прибор невысокого класса, удастся заключить лишь одно: все протоны молекулы C_{10}H_8 входят в состав групп CH . Единственный сигнал, из которого состоит спектр, имеет химический сдвиг $\delta = 7,5$ м. д. Ни CH_3 , ни CH_2 -группы в таком слабом поле не проявляются.

Более современный прибор, скажем, на 200 МГц, позволит выявить тонкую структуру сигнала — довольно изящную, но, увы, не больно-то вразумительную (рис. 61). Ее тем не менее можно полностью расшифровать с помощью машинной «симуляции» — приема, который применяется не только в хроматографии, но и при анализе сложных ЯМР-спектров. Это поможет сделать некое умозаключение. Восемь протонов молекулы *Y* распадаются на две группы, по четыре протона каждая, что возможно лишь тогда, когда налицо две оси симметрии. В сочетании же со сделанным ранее, на основе электронного спектра, заключением, что молекула *Y* плоская, это позволяет предложить три, в сущности, очень схожих варианта расположения протонов относительно двух взаимно перпендикулярных осей. Четвертый вариант, показанный на рис. 62, подтверждает, что при наличии всего одной оси протоны разделились бы

на *четыре* неэквивалентные группы, которые, очевидно, дали бы совсем иную картину в ЯМР-спектре. Причина же сложности зафиксированных нами двух сигналов в том, что каждый протон, очевидно, не одинаково удален от каждого из четырех не эквивалентных ему партнеров и взаимодействует с ним по-своему, с отличной от других константой. Следовательно, каждый из двух сигналов представляет собой действительно сложную пятиспиновую систему.

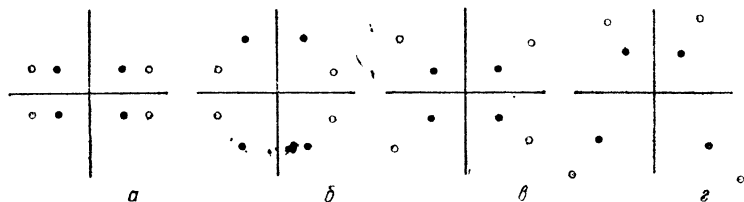


Рис. 62. Способы размещения восьми протонов относительно двух осей симметрии (см. текст)

Единственное заключение, к которому можно прийти на этом основании: молекуле *У* не соответствует ни одна из формул, предлагавшихся при попытках рассчитать рефракцию этого вещества. Любой из тех вариантов давал бы куда больше сигналов в спектре ЯМР. Ну, а чтобы добыть окончательный, верный ответ, придется еще поработать.

Универсальный Ответчик

В рассказе американского фантаста Р. Шекли земляне вступают в контакт с порожденным сверхразвитой цивилизацией Ответчиком, который знает все. Люди поначалу радуются: вот жизнь-то начнется! Он же может разрешить любую проблему. Но никакой выгоды из всеобъемлющей мудрости Ответчика извлечь не удастся. Земляне не могут его ни о чем спросить, не умеют корректно сформулировать свои вопросы.

Эта философская притча достаточно глубока и имеет прямое отношение к методу, о котором идет речь. Возможности ЯМР поистине безграничны, но нужно очень много знать для того, чтоб хотя бы поставить большинство из тех вопросов, на которые он умеет отвечать. Поэтому ограничусь лишь тем, о чем мы можем спросить.

Изучение сигнала CH_2 -группы в спектре *С* было предметом особого исследования, выполненного в 1977 г. Этот сигнал даже после того, как его избавили от спин-спинового

взаимодействия с группой CH , не остался синглетом. Он состоит из четырех линий, в которых опытный глаз сразу узнает так называемую систему AB — два дублета, у которых «внутренние» линии повыше крайних (рис. 63). Такая система всегда появляется при наличии двух ядер, которые не совсем эквивалентны друг другу, мало отличаются по

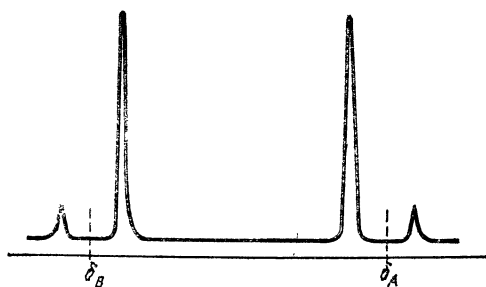


Рис. 63. Сигнал CH_2 -группы в спектре вещества C (система AB)

химическому сдвигу и взаимодействуют с константой, по величине близкой к абсолютной величине разности сдвигов. Какова же причина внезапно проявившейся неодинаковости этих «близнецов»?

Да та самая, которую до сих пор не удавалось подтвердить надежными современными методами: асимметрия молекулы. По соседству с группой CH_2 расположен хиральный центр — атом углерода с четырьмя неодинаковыми заместителями. И группа CH_2 , оказывается, способна такое соседство «чувствовать». Чтобы оно проявилось в спектре ЯМР, правда, требуется, чтобы вращение этой группы вокруг связи C—C было — в шкале данного метода — медленным. Но здесь мы сталкиваемся именно с таким случаем: вокруг этой связи размещены довольно объемистые группы CH_3 и CH_2Br да вдобавок большой атом брома. Благодаря им и проявляются различия в химическом окружении двух протонов группы CH_2 (на рис. 64 молекула C показана в виде трех так называемых ньюменовских проекций: наблюдатель смотрит на молекулу вдоль оси связи C—C ; в каждом случае окружение протонов разное). А измеряемый на опыте результат — константа спин-спинового взаимодействия между протонами CH_2 -группы, которая при 38°C равна 20,8 Гц, а при -20°C , когда вращение вокруг связи замедлено еще сильнее, — 23,8 Гц.

Вот вам и первый из неожиданных талантов Универсального Ответчика: он умеет, не разделяя рацемическую смесь на антиподы, находить в молекулах центры асимметрии.

Другой талант можно выявить на примере вещества *B*. В его спектре (помните?) кроме сигналов групп CH_3 и CH был третий, довольно широкий, принадлежащий «водному остатку» OH . Подобные сигналы в спектрах бывают довольно подвижны. Изменить его химический сдвиг или ширину не так уж трудно. Добавьте к образцу крошечное количество кислоты — он станет весьма узким (иногда даже удастся проявить его расщепление на соседней группе

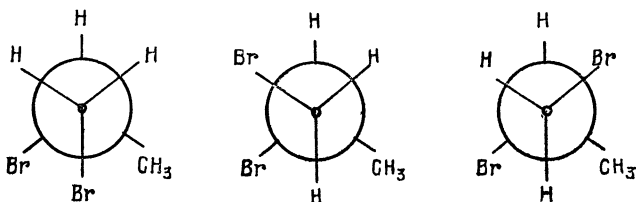


Рис. 64. Вращательные изомеры 1,2-дибромпропана (см. текст)

CH). Капните в ампулу тяжелой воды D_2O — этот сигнал исчезнет. Понижьте температуру образца — он станет заметно шире.

Причина всех этих метаморфоз понятна тому, кто внимательно читал предыдущую главу. Связи O—H полярны, их протон слегка «кислый», подверженный межмолекулярному взаимодействию. Поэтому молекулы вещества *B* объединяются водородными связями; при добавлении кислоты межмолекулярный обмен протонами ускоряется (вот и сужение сигнала), а при введении тяжелой воды протоны OH -групп обмениваются на ядра дейтерия, которых прибор «не видит».

Скорость образования и распада водородных связей не так уж велика, и сравнительно «скорострельный» ИК-спектрометр фиксировал полосы OH -групп индивидуальных молекул *B* отдельно от полос, принадлежащих объединениям (ассоциатам), которые содержат по две-три молекулы. ЯМР, как уже упоминалось, медлителен. Каждое колебание вектора ядерного спина, если вспомнить шкалу «микровремени», в которой за секунду принималась фемтосекунда (10^{-15} с), длится, в среднем, еще на порядок больше, чем вращение атомов. Можно сказать, «неделями». Однако сильнейшее преимущество ЯМР — в том, что,

в отличие от всех других видов спектроскопии, его шкала времени не фиксирована. Ею можно управлять.

Скорость любого межмолекулярного процесса зависит от температуры. Если ее постепенно снижать, сигнал участвующей в обмене группировки уширится, в некий момент «растекается» настолько, что, случается, становится

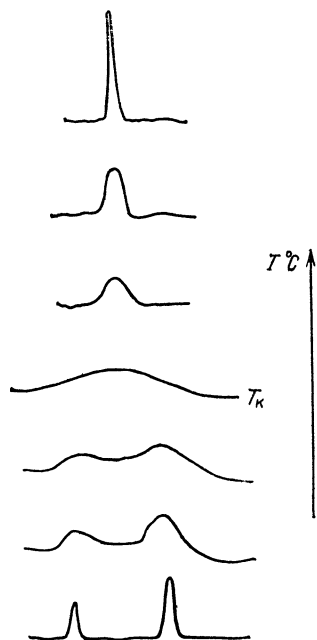


Рис. 65. Изменение сигнала в ЯМР-спектре с изменением температуры (межмолекулярный обмен)

почти неотличимым от нулевой линии, а при охлаждении ниже этой точки (коллапса) внезапно появляются четкие, отдельные сигналы каждой из форм вещества, участвующих в обмене. На рис. 65 показана типичная картина такого рода, которая может наблюдаться и при изучении водородной связи, и при обмене группами, связанными с атомом металла. Закономерность здесь единая и простая. Раздельно можно наблюдать те сигналы, у которых разность химических сдвигов — абсолютная, выраженная в герцах, — больше, чем частота обменного процесса при данной температуре. Вот почему прибор с большей рабочей частотой имеет большее разрешение также и по времени.

В недавно вышедшей книге А. Д. Чернина «Физика времени» *) перечислены многие разновидности часов — к этому списку можно прибавить еще одну, едва ли не самую оригинальную: ЯМР-часы, предназначенные специально для измерений «молекулярного времени».

Эта счастливая способность радиоспектроскопии позволяет точно определять не только скорость, но и энергетику межмолекулярных процессов. Так, изопропиловый спирт (наше вещество В) был детально изучен в 1976 г. группой польских физиков, применивших превосходный по тому

*) См.: Чернин А. Д. Физика времени — М.: Наука, 1987.— Библиотечка «Квант», вып. 59.

времени прибор с рабочей частотой около 500 МГц. Используя тот же растворитель, который использовался и при исследовании ИК-спектра этого соединения (CCl_4), и работая примерно в том же диапазоне концентраций, авторы измерили температурную зависимость константы равновесия между мономером и связанными формами в интервале от -20°C до $+70^\circ\text{C}$. А на этом основании вычислили энергию водородной связи, которая оказалась равной 22,1 кДж/моль. Закономерная, недалекая от «катэ» величина.

Другой поворот темы. Тот же изопропиловый спирт можно избавить от сигнала ОН-группы и не прибегая к тяжелой воде. Если растворять вещество в сильных кислотах, то сигнал исчезнет. А по мере роста концентрации и активности протонов в среде — после перехода к так называемым сверхкислотам, жидкостям, по отношению к которым даже H_2SO_4 или HNO_3 проявляют свойства оснований, начнутся метаморфозы и с сигналами углеводородных групп. Они начнут смещаться в слабое поле, сохраняя между собой спин-спиновое взаимодействие.

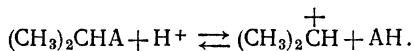
Особенно бурно реагирует на «сверхкислоту» группа СН. Сигнал этой группы фиксируется в области, где углеводородные фрагменты вообще никогда не проявляются, — около 13,5 м. д. Сигнал групп CH_3 смещается не столь разительно, но тоже заметно: химический сдвиг становится равным 5,06 м. д. И что самое удивительное: точно такой же спектр можно наблюдать, если в сверхкислоте растворить пропилен или изомерный нашему В пропиловый спирт линейного строения.

Как же это получается?

Рассудим здраво. Спектр несомненно отвечает изопропильной группе $(\text{CH}_3)_2\text{CH}$ — об этом свидетельствуют и соотношения интенсивностей сигналов, и их расщепление. Но с чем эта группа связана? Каким атомом занята последняя, четвертая валентность центрального атома углерода? Чтобы облегчить ответ, признаюсь: полностью разрешенные мультиплеты в этом спектре удастся наблюдать лишь при невысокой температуре. Выше картина «смазывается», но если нагрев был не слишком силен, по охлаждению восстанавливается. Значит, налицо некий обменный процесс. С чем же?

Посмотрим на проблему с другой стороны. Протон группы СН внезапно стал очень слабо экранированным, будто с него вовсе сняли «электронный щит». А может, так оно и есть? Не несет ли связанный с ним атом углерода положительный заряд?

Лучшее объяснение изобрести не удастся. То, что наблюдается в этом спектре, действительно не что иное, как карбениевый ион, частица с положительно заряженным атомом углерода. В «недостаточно кислой» среде или при высокой температуре он находится в равновесии с молекулой $(\text{CH}_3)_2\text{CH}-\text{A}$, где A — анион сверхкислоты:



Повышение кислотности среды смещает равновесие вправо, а охлаждение образца замедляет как прямую, так и обратную реакцию. Карбениевый ион становится наблюдаемым. Химики десятилетиями предполагали, что такие ионы могут участвовать во многих реакциях, — масс-спектрометрия подтвердила, что они легко появляются в газовой фазе, — ЯМР эти частицы окончательно узаконил и для жидкофазных превращений.

Одну из подобных реакций читатели уже знают: присоединение воды к пропилену. Почему после продувания газа сквозь серную кислоту получился именно изопропиловый спирт, а не его изомер? Теперь можно ответить: потому что пропилен, присоединяя протон (энергетика этого процесса была измерена — припомните — методом ион-циклотронного резонанса), образует именно такой, разветвленный ион, а не другой — линейный $\text{CH}_3\text{CH}_2\overset{+}{\text{C}}\text{H}_2$. И даже если в сверхкислой среде растворен спирт $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$, такой катион все равно заметить не успеешь: он немедленно перегруппируется в тот же, разветвленный, который энергетически более выгоден.

Продолжим восхваление нашего Универсального Ответчика. С его помощью возможна «охота на лис» всевозможных пород. До сих пор говорилось лишь о спектрах на ядрах водорода. Но ЯМР можно наблюдать для любых магнитных ядер с «полуцелым» (равным $1/2$) спином. А они весьма многообразны: ^{19}F , ^{31}P , ^{57}Fe , ^{195}Pt , ^{199}Hg . . . Почти в каждой клетке таблицы Менделеева можно найти если не основной, так примесный изотоп обозначенного в ней элемента, который пригоден для фиксации методами радиоспектроскопии *). Такие важные для химии элементы, как

*) Ядра со спином более $1/2$ обладают еще так называемым электрическим квадрупольным моментом, который приводит к уширению сигналов ЯМР. Иногда оно не слишком сильно, и на ядрах дейтерия, азота ^{14}N или кислорода ^{17}O спектры ЯМР все-таки получают с достаточно высоким разрешением. Для других же ядер такого рода чаще применяют метод ЯКР — ядерного квадрупольного резо-

углерод, кислород или сера, представлены, правда, в основном «немыми» изотопами с нулевым спином. Но в небольшом количестве природа припасла для нас углерод ^{13}C , кислород ^{17}O да, кстати, и азот ^{15}N . И хотя концентрация их очень невысока, чувствительность современных приборов такова, что ее оказывается более чем достаточно.

Особую ценность для решения задач, подобных нашим, представляет ЯМР на ядрах ^{13}C . Резонансная частота таких ядер при равной напряженности магнитного поля примерно вчетверо ниже, чем у ^1H . Зато диапазон химических сдвигов гораздо шире. Если весь протонный спектр, как правило, укладывается в интервал 10 м. д., то в углеродных обычными считаются сдвиги и в 100, и в 150 м. д. от эталона (как правило, того же ТМС). Это позволяет выявлять тончайшие различия в химическом окружении любого углеродного атома и, соответственно, безошибочно разбираться в строении того, что прежде всего интересует химика-органика при изучении неизвестного вещества, — углеродного скелета молекулы.

Разбирая ИК-спектры, строят рассуждения на основе симметрии молекул. Здесь действуют аналогично, но работа упрощается настолько, что, как правило, структурные задачи решаются «на пальцах».

Например, будь наше вещество *X* циклопропаном, все три его атома углерода были бы химически неотличимы и давали бы один сигнал. На самом же деле в его спектре ЯМР ^{13}C три сигнала. Можно даже не вникать в изящнейшую картину спин-спинового взаимодействия с протонами (при записи на приборе высокого класса каждый углерод взаимодействует с каждым протоном): и так очевидно, что вещество *X* — пропилен. Столь же элементарно решается проблема вещества *B*: в его углеродном спектре два сигнала, а не три, как было бы у его изомера. И соотношение их интенсивностей — 6:1. Выгода при этом извлекается даже из того, что изотоп ^{13}C — редкий, его в природе всего 1,1 %. Благодаря этому спин-спиновое взаимодействие между углеродными атомами не проявляется: почти неве-

нанса. Спектры ЯКР, получаемые при изучении твердых образцов, охлажденных до температуры жидкого азота, несут информацию о межатомных и межмолекулярных взаимодействиях в кристаллической фазе и по внешнему виду напоминают ЯМР низкого разрешения. Так, выбор структурной формулы вещества *C* можно было бы сделать на основе того факта, что ядра брома (что ^{79}Br , что ^{81}Br) дали бы по два сигнала с резко отличающейся резонансной частотой.

роятно, чтобы в молекуле столь редкостный атом попал в соседство с себе подобным.

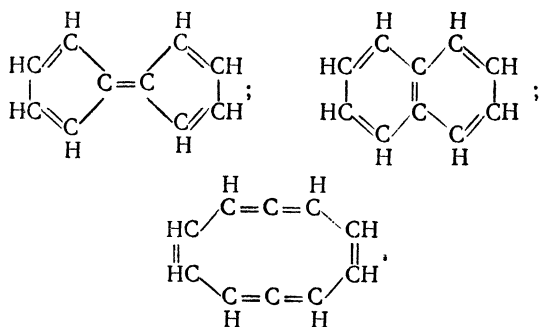
Ну, а как насчет непостижимого вещества Y?

В его спектре ^{13}C — три сигнала, один вдвое меньше двух остальных. Эти два вдобавок расщеплены из-за спин-спинового взаимодействия с протонами. Его, впрочем, можно устранить с помощью уже знакомого нам приема: «задавить» все мыслимые протонные переходы, подав на образец мощный импульс — пучок радиоволн, перекрывающий сразу всю область протонного резонанса. Итак, атомов углерода в молекуле Y — десять, из них восемь имеют при себе по атому водорода и распадаются на две чем-то отличающиеся друг от друга группы по четыре в каждой... Два атома углерода с протонами не связаны. Наличие двух осей симметрии, выведенное на основе протонного спектра, заставляет заключить, что оба «голых» углеродных атома помещаются на одной из осей и притом расположены симметрично относительно второй. Иначе нарушилась бы симметрия всей системы.

Дополним схемы, показанные на рис. 62. Теперь зачерненные и белые кружочки (к ним пришлось добавить еще и заштрихованные) обозначают атомы углерода (рис. 66).

Сразу появляется возможность отметить первый и третий (рис. 62) варианты размещения атомов: формулы, сооружаемые на их основе, явно «нежизнеспособны».

На базе же второго можно построить три вероятные структурные формулы, в которых соблюдается доказанное на основе УФ-спектра чередование двойных и простых связей:



По меньшей мере от одной из них химик-органик пришел бы в ужас, но мы же не знаем химии, в чем Универсальный Ответчик нисколько не виноват. А наличным сведениям о

веществе Y эти варианты, по поверхностному заключению, не противоречат.

Рисунки всех этих спектров не приведены потому, что для приборов современного уровня они попросту тривиальны. А вот еще один я приведу, хоть и не полностью.

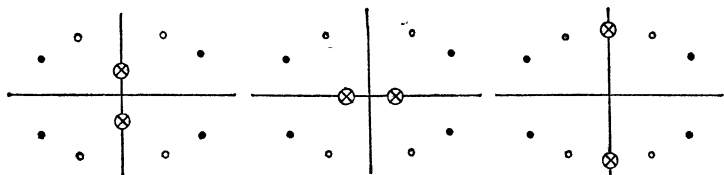
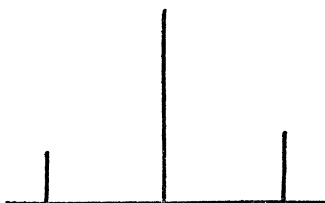


Рис. 66. ЯМР на ядрах ^{13}C уточняет схемы, показанные на рис. 62

Он принадлежит соединению, которое этилен образует с атомом платины, на котором кроме него «сидят» еще две молекулы вещества, содержащего фосфор (их сигналы не показаны). Сигнал ^{13}C этилена здесь представлен после подавления спин-спинового взаимодействия с атомами водорода и

Рис. 67. Спектр ЯМР на ядрах ^{13}C этиленового комплекса платины (фрагмент)



фосфора. Синглет, оставшийся после этого, заметно отличается по химическому сдвигу от того, который принадлежал бы свободному этилену. Самая же любопытная особенность этого спектра — два небольших пика-«спутника», расположенных симметрично по обе стороны синглета (рис. 67). Понять их происхождение трудно, если не вспомнить, что природная платина представляет собой смесь шести изотопов, из которых один — ^{195}Pt — имеет ядерный спин, равный $1/2$. «Спутники», следовательно, представляют собой сигнал ^{13}C тех молекул этилена, которым посчастливилось связаться именно с такими ядрами, которых в составе платины 33,8 %. Он представляет собой дублет с константой спин-спинового взаимодействия, равной 194 Гц. Величина кажется немалой, но для непосредственно связанных тяжелых атомов она довольно скромна: константа «подавленного» взаимодействия ^{13}C — ^1H лишь немногим меньше: 146,5 Гц.

Таким образом, расщепление сигнала на ядрах платины, во-первых, служит недвусмысленным доказательством прямой связи молекулы этилена с атомом металла (другие методы исследования также подтверждали возможность такой связи, но не так зримо). Во-вторых, небольшое значение константы говорит о слабости и подвижности этой связи. Комплекс этилена с платиной устойчив примерно до 70 °С. Другие же металлы (помните никель?) образуют комплексы, которые удастся зафиксировать лишь при криогенных температурах. А при наличии других связанных с металлом органических остатков порой начинается нечто великолепное: молекула этилена *внедряется* в эту связь, удлинняя ее на два атома. Если этилена в среде много, на освободившееся при металле место немедленно «садится» новая его молекула, которая тоже *внедряется*... В результате на атоме металла начинает быстро расти молекула полимера — при невысокой температуре, в мягких условиях, при которых сам по себе этилен никогда не превратится в полезный высокомолекулярный материал. Зафиксировать этот поразительный процесс по стадиям, разумеется, почти невозможно, он идет весьма энергично. Но именно так работают промышленные катализаторы, на которых получают полимеры этилена, пропилена и многих других простых веществ.

Ну, а в качестве моделей, помогающих изучать свойства таких ценнейших катализаторов, как раз и применяются комплексы, подобные только что описанному.

Лет 20 назад почти каждый спектр ЯМР ^{13}C становился событием. Чувствительность спектрометров была несравненно ниже, сигналы приходилось долгими часами набирать в памяти накопителя, дрожа, как бы тем временем не «уползла» настройка прибора. В иных случаях приходилось даже пускаться в направленный, очень трудоемкий синтез веществ, обогащенных изотопом ^{13}C . Последние годы в некоторых странах ЯМР-спектрометры класса тех времен выпускают... для школьников. Это разумно. Метод, помимо прочего, весьма педагогичен и открывает прямой, кратчайший путь к усвоению основ атомно-молекулярной «философии». Приборы же исследовательского уровня стали таковы, что им не хватает, как острил один аспирант, лишь приставки, которая бы самостоятельно печатала диссертации.

Разработчики ЯМР-спектрометров первыми, в конце 60-х годов, отказались от традиционного сканирования, перейдя к импульсной технике и фурье-преобразованию.

Раньше это было попросту невозможно: и ЭВМ соответствующего класса, и экономные программы фурье-преобразования появились лишь за два-три года до того. Новинки оказались на редкость эффективны, чтобы не сказать чудотворны. За разумное время стало реальным накопление в памяти компьютера откликов вещества на тысячи, даже десятки тысяч импульсов. Отсюда и решающий скачок в чувствительности.

Разрешающая способность приборов при этом отнюдь не упала. Ширина линий свелась к 0,05—0,1 Гц, что позволяет измерять даже ничтожные по величине константы спин-спинового взаимодействия и выявлять минимальные проявления взаимного влияния атомов. В результате этого же, правда, спектры до некоторой степени утратили свою первоначальную красоту. Если приказать прибору по старинке запечатлеть спектр на бумаге, вместо прежних изящных пиков, по форме близких к гауссовым кривым, появятся простые палочки, как в масс-спектре. Запись, впрочем, стала не обязательной: ЭВМ хранит спектры в цифровой форме, умеет сличать их с данными своей «библиотеки». Так что распознавание ранее изученных веществ и здесь становится автоматической процедурой, не требующей участия человека.

Приборы образца 1987 г. могут обходиться без помощи человека даже при смене одного образца на другой. Закончив работу с одной ампулой, прибор с веселым шипением выбрасывает ее из недр датчика струей воздуха, и она «плавает» на воздушной подушке, пока ее не заберет оператор или... приставленный к этому делу робот. Робот же может взять из стойки следующую ампулу, осторожно «подвесить» ее на струю, после чего спектрометр мягко стянет ее в датчик и начнет отрабатывать новый спектр, используя ту методику, которая предусмотрена заложенной в его память директивой.

Таким манером Универсальный Ответчик может трудиться круглые сутки, накапливая в памяти информацию о десятках веществ. Его роботизация имеет целью не поощрение сибаритствующих исследователей *), а экономию

*) Представитель одной из фирм, торгующих чрезвычайно быстродействующими приборами для химического анализа, на вопрос, зачем нужна такая скорость, отвечал: чтобы вы могли быстрее разделиться со своей работой — и вставить в компьютер диск с игровой программой. Это была, разумеется, шутка, но комплект подобных программ (в рекламных целях) к некоторым приборам действительно прилагают.

приборного времени. Каждая минута работы этих весьма дорогих устройств стоит немало, но если все их бесчисленные компоненты действуют исправно, экспериментатору остается лишь время от времени контролировать ход работы, не забыв при этом снять часы *).

Новых, поражающих воображение методик ЯМР-эксперимента за последние годы появилось множество. Одна из них получила название «спиновой алхимии»: например, отклики ядер ^1H и ^{13}C при ней смешиваются в датчике прибора, и чувствительность как бы перекачивается от протонов к обделенным ею ядрам углерода. Другой элегантный прием — так называемое редактирование спектров. Компьютер анализирует набор сигналов ^{13}C какой-нибудь сложнейшей молекулы — и, хотя спин-спиновое взаимодействие с протонами подавлено, сортирует сигналы, расписывая отдельно «подспектры» по группам CH_3 , CH_2 , $\text{CH}\dots$

Еще одну методику полезно обсудить поподробнее. В начале главы говорилось, что спектры ЯМР высокого разрешения возможны только для жидких образцов. Это верно. Без машинной обработки информации только так удавалось избавиться от ее избытка. Записанный «попросту» спектр твердого образца представлял собой, как правило, одну широкую, непритязательную полосу. Расшифровать то, что в ней заложено, столь же трудно, как выявить все переходы между подуровнями в составе похожей на нее полосы электронного спектра, которая тоже несет колоссальный запас сведений. Спектры жидких образцов были удобны не только богатством содержащейся в них информации, но и тем, что из них было убрано все лишнее, трудное для трактовки.

Импульсный метод «магического угла» открыл возможность такого же отбора применительно к твердым веществам. Одна из главных причин резкого уширения линий в спектрах таких веществ — взаимодействие ядерных магнитных моментов, которое в жидкой среде счастливым образом усредняется благодаря хаотическому тепловому движению молекул. Функция, которая описывает это взаимодействие, достаточно сложна, и приводить ее здесь не обязательно. Довольно будет указать, что один из сомножителей, входящих в ее состав, таков: $3 \cos^2 \theta - 1$, где θ — угол между направлением магнитного поля и осью ампулы с

*) Поле вокруг электромагнита со сверхпроводящей обмоткой настолько сильно, что механические часы, содержащие стальные детали, намагничиваются и порой теряют точность хода.

образцом. Эта функция обратится в ноль, если $\cos \theta = \sqrt{1/3}$, а $\theta = 54^\circ 44' 8''$. Такой-то угол и назвали магическим. Сделать, чтобы ампула в датчике стояла под таким углом к полю, не так уж трудно.

Трудность состоит в другом. Чтобы добиться реального, резкого сужения линий спектра, необходимо выполнить еще

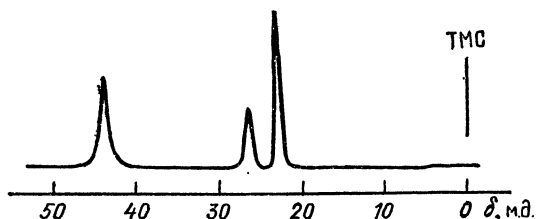


Рис. 68. Спектр ЯМР ^{13}C твердого полипропилена

одно условие: образец должен вращаться чрезвычайно быстро. Вместо нескольких оборотов в секунду, привычных для каждого ЯМР-спектроскописта, требуются тысячи.

Создатели приборов, работающих по методике «магического угла», добились и этого. Она приносит богатейшие плоды. На рис. 68 показан спектр ЯМР ^{13}C твердого полимера. Читателям, надеюсь, без особых разъяснений очевидна его формула: это полипропилен, материал, получаемый в промышленном масштабе из нашего «газа X». Три сигнала — группы CH_3 , CH и CH_2 (справа налево) — по химическому

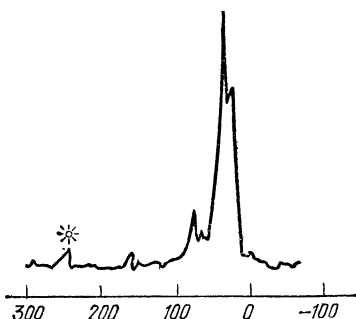


Рис. 69. Спектр ЯМР ^{13}C пропилена на поверхности цеолита

сдвигу мало отличаются от тех, что наблюдаются в спектре того же полимера, растворенного в высококипящем хлорбензоле. Однако здесь мы видим полимер в его натуральном, твердом виде и можем изучить немало подробностей его поведения, связанных, в частности, и с тем, что метильные группы в макромолекулах могут по-разному располагаться в пространстве относительно углеродных цепей.

Еще один спектр, полученный американскими исследователями в 1987 г., помогает понять, почему присоединение воды к пропилену, выполненное нами с помощью серной

кислоты, столь же успешно происходит и при содействии твердого катализатора — цеолита. В промышленности предпочитают применять именно твердые катализаторы, хотя механизм их действия порой с трудом поддается точному описанию. Здесь же сразу все становится на место: пропилен, адсорбированный на поверхности цеолита, не дает обычных для себя сигналов ^{13}C , зато появляется сигнал с чрезвычайно большим химическим сдвигом: около 260 м. д. И да не покажется он читателю пренебрежимо малым (рис. 69). Даже если учесть, что в опыте использован «обогащенный» пропилен, в котором средний атом молекулы в основном представлен изотопом ^{13}C , чувствительность, которую показал метод в этом эксперименте, фантастична. Ведь спектр получен для газообразного вещества, адсорбированного на поверхности твердого слоя толщиной всего в одну молекулу. Остальные сигналы спектра соответствуют продуктам полимеризации пропилена, но этот, около 260 м. д., в точности соответствует сигналу углерода группы CH в спектре ^{13}C ... знакомого нам изопропильного катиона. Методика «магического угла», таким образом, напрямую подтвердила, что пропилен на поверхности цеолита превращается в такой же катион, как и в растворе сверхкислоты. Механизм дальнейших превращений, происходящих на поверхности твердого катализатора, сразу стал ясен.

Рентген без рентгена

Так была названа в популярной публикации еще одна новейшая методика ЯМР. Название было безобидным. Методика же успела приобрести настолько жизненное для многих значение, что о ней стоит поговорить отдельно.

Все разновидности метода, о которых рассказывалось до сих пор, требовали строгой однородности магнитного поля. Это жестко ограничивало зазор между полюсами магнита и размер образца. Для первых ЯМР-спектрометров жидкость заливали в тоненькие ампулы диаметром 2—3 мм. В новейших приборах зазор удалось увеличить до 10—15 мм, и это было крупнейшим достижением тех, кто разрабатывал магниты, поскольку позволяло на порядок повысить количество исследуемых атомов и, следовательно, чувствительность. Методика, о которой пойдет речь, принципиально «враждебна» единообразию поля внутри образца...

Что же путного можно без нее увидеть?

Оказывается, очень многое. Представьте, что B_0 меняется вдоль каждой из трех координат по определенной, например, линейной зависимости, и в объеме образца созданы постоянные *градиенты* магнитного поля:

$$G_x = \partial B_0 / \partial x; \quad G_y = \partial B_0 / \partial y; \quad G_z = \partial B_0 / \partial z.$$

При таких обстоятельствах резонансная частота ЯМР окажется функцией не только B_0 , но и *координат* каждой точки внутри исследуемого объекта. И растворенное, скажем, в нем вещество будет «сигнализировать» лишь из одной точки — той, в которой значение поля отвечает условиям резонанса.

А теперь представьте, что в датчик помещен кусок льда, полученного из морской воды. В таком льде возможны вкрапления незамерзшего рассола. Время релаксации T_1 (пора вспомнить и об этой величине) у замерзшей воды намного больше, чем у жидкой, так что прибор, настроенный на жидкость, обнаружит протонные сигналы лишь тогда, когда «резонирующая» точка попадает в пузырек рассола. Теперь, если градиенты поля плавно менять, поручив это дело должным образом запрограммированной ЭВМ, точка резонанса начнет плавно же перемещаться внутри льдины, но сигнал появится лишь тогда, когда она снова наткнется на вкрапление жидкости. Что и позволит, не разрушая твердый образец, точно установить координаты каждого вкрапления.

Пример выбран, в общем, искусственно — он лишь иллюстрирует возможность применения ЯМР в качестве метода неразрушающего контроля любых реальных объектов, кроме металлических, сильно влияющих на магнитное поле. Тем не менее подвиги, в чем-то сходные с достижениями «лозоходцев», умеющих будто бы отыскивать воду и ценные руды в недрах земли с помощью орехового прутика, для этого метода исследования вполне посильны. Прибор, снабженный ЭВМ с огромным быстродействием, действительно может за несколько минут запечатлеть полную картину внутреннего строения объекта послойно, как будто некий усердный естествоиспытатель срезает один за другим тончайшие, миллиметровые ломтики материала и обстоятельно исследует каждый из них.

Для чего это может пригодиться? Прежде всего — для здравоохранения. Пора сказать, что «объект», к которому эта методика ныне применяется чаще всего, — человеческий организм. Около двух десятилетий назад появилась

методика подобного «послойного» исследования тканей организма с помощью рентгена (этот прием называли томографией, от греческого «томос» — слой). Не успели его создатели получить Нобелевскую премию, как выяснилось: таких же и даже лучших результатов можно добиться, применяя ЯМР. Были сконструированы магниты с полостью диаметром около метра, в которую свободно «въезжает» ложе вместе с пациентом. Были разработаны и машинные программы, позволяющие за несколько минут выполнить колоссальный объем вычислений, необходимых для того, чтобы рассчитать, как меняется во всем изученном объеме время релаксации воды.

В последние год-два длительность расчетов удалось сократить даже до секунд, так что начинают уже поговаривать с томографическим «кино», способном исследовать работающие внутренние органы (сердце, легкие) на каждой стадии их расширения или сокращения.

Что же дает медикам это самое время релаксации?

Организм, напомним, более чем на $4/5$ состоит из воды, как свободной, так и связанной в составе различных тканей. Оказалось, что значение T_1 связанной воды зависит от природы ткани: в кости оно одно, в мышцах — другое, в нервных тканях — третье. Особенно же важным для диагностики стало наблюдение американского врача П. Дамидиана, который установил, что злокачественные опухоли тоже отличаются по значению T_1 от других тканей.

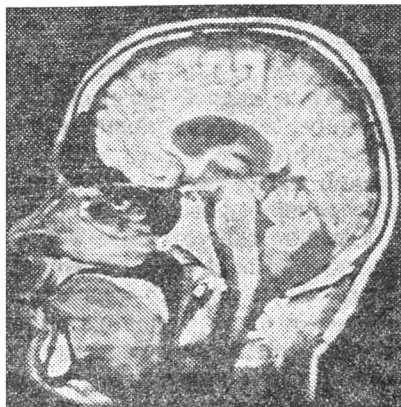
Скромные полиграфические возможности типографии, печатавшей эту книгу, не позволяют передать во всей красе яркие картины, которые выдает на дисплее (а потом и на бумаге) современный ЯМР-томограф. Каждому участку «среза», в зависимости от величины T_1 , ЭВМ придает свой условный цвет. Так что сечение кости может получиться желтым, мышцы — зелеными, нервы — синими. Если же в «поле зрения» томографа, не дай бог, попадет опухоль, ее контуры нередко получают красными...

На рис. 70 показаны черно-белые варианты томографических «срезов», которые ЯМР, в отличие от рентгена, может сделать внутри костной ткани, куда рентген проникает с трудом. Они уступают по информативности цветным, но все же демонстрируют высокое *пространственное* разрешение, которое оказывается тоже не чуждым радиоспектроскопии.

Аналогичным способом можно «искать» не только воду. Применяя другой, еще более изощренный вариант ЯМР-интроскопии (общее название всей группы подобных мето-

дов неразрушающего контроля, буквально: «заглядывание внутрь») — локальную спектроскопию, можно следить за распределением в тканях, скажем, соединений фосфора. Да не смеси фосфорных веществ в целом, которых много в любых тканях, а за конкретными соединениями, спектр которых умудряются записать с почти таким же разрешением, какое лет тридцать назад считали «высоким». Таким способом медики выявляют участки сердечной мышцы,

Рис. 70. ЯМР-томограмма человеческого мозга. Видны детали строения не только мягких, но и костных тканей



пораженные ишемической болезнью, или точно обозначают в объеме мозга места, пострадавшие от рассеянного склероза. Другими способами это сделать пока невозможно, что и не удивительно: техническое совершенство применяемых устройств поражает даже специалистов.

Последнее достижение ЯМР-диагностики, о котором было сообщено в конце 1986 г.: этим методом можно не только находить разросшиеся раковые опухоли, но и выявлять онкологические заболевания на ранних стадиях. Записывая обычный протонный спектр липидов крови, по ширине линий сигнала CH_2 -групп удается уверенно разделить раковых больных от здоровых людей или пациентов, страдающих другими заболеваниями.

К моменту, когда эта книга увидит свет, перечисленные достижения наверняка перестанут числиться в рубрике последних. Медицинская ЯМР-интроскопия развивается такими темпами, что сенсации в ней появляются чуть ли не ежемесячно.

Когда рвутся связи

Ну, а что же дает радиоспектроскопия, когда с ее помощью охотятся на частицы с неспаренными электронами?

Открытый Е. К. Завойским метод ЭПР применяется не менее успешно, чем ЯМР, и притом отличается более высокой чувствительностью. Дело в том, что гиромагнитное отношение γ (оно входит в формулу, приведенную в начале главы) у электрона почти на три порядка выше, чем у протона. По этой причине коэффициент пропорциональности между напряженностью поля и резонансной частотой в ЭПР весьма велик: 28020 МГц/Тл. Это позволяет изучать спектры, обходясь магнитами, создающими сравнительно скромное, не достигающее и 1 Тл, поле. Последнее приходится тем более кстати, что для соответствующих наимощнейшим магнитам миллиметровых волн до недавних пор не было генераторов со строго постоянной частотой.

Серийно выпускаемые ЭПР-спектрометры, как правило, снабжают магнитами, которые создают поле напряженностью 3—4 кГс (0,3—0,4 Тл). Такому полю отвечают резонансные частоты порядка 10 ГГц, попадающие в микроволновой диапазон. Генераторы этого диапазона — клистроны — излучают соответствующие (сантиметровые) волны достаточно стабильно, и датчики для таких волн также вполне доступны.

Большинство химических и биологических задач, решаемых с помощью ЭПР, не требует более экзотического оборудования. Мало того. Спин-спиновое взаимодействие с атомными ядрами, у которых спин равен 1/2 (его в этой области радиоспектроскопии принято почтительно называть «сверхтонким»), здесь тоже проявляется, и притом гораздо сильнее. Если измерять его в единицах частоты, то пришлось бы пользоваться мегагерцами, но специалисты ЭПР предпочитают единицы поля — гауссы или, что равнозначно, эрстеды. Поэтому и требования к однородности поля в ЭПР гораздо менее жесткие, чем в ЯМР. Короче говоря, метод обеспечивает исследователю массу удобств, но регистрирует только те частицы, которые парамагнитны, т. е. несут неспаренные электроны.

Гиромагнитное отношение для таких частиц можно выразить следующим образом:

$$\gamma = g_e \cdot \mu_B,$$

где $\mu_B = 9,2742 \cdot 10^{-28}$ Дж/Гс — магнетон Бора (магнитный

момент электрона на первой боровской орбите, направленный по вектору магнитного поля), а g_e — безразмерный коэффициент пропорциональности, который так и называют: «же-фактор». Для свободного электрона он равен 2,0023. У неспаренных электронов, входящих в состав радикалов, g -фактор играет ту же роль, что и химический сдвиг у ядер в спектрах ЯМР. Однако отклонения от величины, характерной для свободного электрона, как правило, невелики, и если в растворе налицо два радикала совершенно различной природы, их спектры ЭПР чаще всего накладываются друг на друга. Тем не менее определенную информацию о свойствах радикала несет и g -фактор (особенно если сигнал не расщеплен), так что точным измерением этой величины все же не пренебрегают.

Особенно ценную для химиков информацию в спектрах ЭПР дает сверхтонкое взаимодействие. Оно помогает установить точное строение радикала, а также выяснить, на каких его атомах концентрация «спиновой плотности» (неспаренного электрона) особенно велика. Эти атомы и проявляют особую активность в химических реакциях, к которым радикалы в высшей степени склонны. Настолько, что время жизни большинства из них измеряется тысячами, а то и миллионными долями секунды.

Спектр ЭПР, разумеется, фиксируется куда медленнее. Однако он способен улавливать и такие частицы при условии, что скорость их зарождения не уступает скорости исчезновения. Чувствительность ЭПР такова, что при наличии хотя бы ничтожной, измеряемой стомиллионными долями моль/л, «текущей концентрации» радикала прибор уже записывает полноценный спектр. Гибель радикалов можно замедлить, понижая температуру образца вплоть до превращения раствора в твердое «стекло» (что достигается простым погружением ампулы в жидкий азот). На качество спектра это не влияет: сверхтонкое взаимодействие наблюдается в твердых телах не хуже, чем в жидких.

Образование радикалов при распаде молекул — процесс, обратный тому, который обсуждался при описании зарождения химических связей. То, о чем говорилось в гл. 4, химики называют рекомбинацией радикалов. А порождает радикалы разрыв связи, при которой каждый из вовлеченных в нее атомов остается владельцем неспаренного электрона. Только что, при рассказе о ЯМР-спектрах карбениевых ионов, описывался другой, *гетеролитический* способ разрыва связи: при нем оба связывающих электрона отходили к одному из атомов. Этот же вид, порождающий

радикалы, называется *гомолитическим*. И он тоже весьма распространен.

Конкретный пример. Обсуждая реакцию пропилена с бромом, приходилось предостерегать от чрезмерной самоуверенности в предсказании «очевидного» ее результата — образования 1,2-дибромпропана. Оговорка делалась не случайно: слишком многое в химии зависит от условий, в которых выполняется опыт. Реакция пропилена, пусть не с бромом, но с ближайшим, более активным его «родственником» хлором при высокой температуре приводит к продукту, в котором двойная связь остается не затронутой. Хлор лишь замещает один из атомов водорода в составе группы CH_3 .

Пролить свет на такое, непостижимое для того, кто далек от химии, поведение молекул как раз и помогает метод ЭПР. Если поместить в датчик спектрометра ампулу с раствором продукта этой реакции — хлористого аллила (лучше, впрочем, взяв аналогичное ему вещество, содержащее бром), и если в растворе был добавлен источник любых активных радикалов, а в датчике созданы условия для его распада, то прибор запишет спектр несказанной красоты. Скажу конкретнее. Бромистый аллил нужно растворить в каком-нибудь углеводороде или спирте, добавить перекись третичного бутила, а потом несколько раз откачать хорошим вакуумным насосом все, что испарится из образца, охлаждаемого жидким азотом. Последнее необходимо, чтобы устранить из жидкости малейшие следы кислорода, с которым радикалы реагируют мгновенно (он и сам принадлежит к их числу).

Запаяв ампулу в вакууме, ее помещают в датчик и освещают ртутной лампой, излучающей ультрафиолет. Под действием его перекись распадается, порождая радикалы, формулу которых можно не обсуждать: зафиксировать их не удастся из-за быстрой реакции с бромистым аллилом. Ее продукт также будет исчезать, если лампу выключить. Как и все радикалы, если даже реагировать ему будет не с чем, он начнет соединяться с себе подобными, *рекомбинировать*. Если же освещение не прекращать, текущая, все время возобновляемая концентрация окажется вполне достаточной.

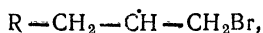
Красоту спектру, показанному на рис. 71, придают не только живописно расположенные группы линий, но и сам способ их записи, принятый в ЭПР. Дело в том, что если в ЯМР отклонение пера от нулевой линии пропорционально первой производной общего числа «сигнализирующих» частиц,

то в ЭПР — второй. «Дифференциальное прохождение» сигнала, принятое в этом методе, помогает дополнительно повысить чувствительность, хотя и затрудняет порой точное определение концентрации радикалов. Впрочем, оно требуется далеко не всегда, и на этот случай есть свои приемы...



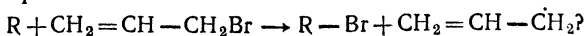
Рис. 71. ЭПР-спектр радикала, образующегося из бромистого аллила

Давайте, однако, рассудим, что могло бы наблюдаться в спектре, если бы радикал образовался в результате присоединения к двойной связи бромистого аллила какого-то другого радикала, порожденного перекисью? Его формула выглядела бы так:



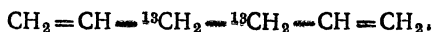
где R — неизвестный нам первичный радикал (точкой обозначен неспаренный электрон). Не вдаваясь в прочие подробности, мы могли бы сразу объявить, что наибольшая константа сверхтонкого взаимодействия должна появиться в результате расщепления сигнала электрона на единственном протоне, который «сидит» при том же атоме углерода. В спектре обязан доминировать огромный дублет, все остальные константы должны быть гораздо меньшими. Но такого дублета здесь не видно.

Стало быть, двойная связь не пострадала? Оторвался атом брома:



Похоже, что так, хотя и при этом допущении в спектре не все ясно. Неспаренный электрон принадлежит группе CH_2 — стало быть, должен доминировать триплет. А его тоже простым глазом не углядишь. В чем же тут загвоздка? Помогу читателю добавочной информацией. Если тот же

радикал готовить из исходного вещества, в котором один из атомов углерода — тот, при котором стоит бром — представлен изотопом ^{13}C , то какое положение будет занимать этот изотоп в молекуле, которая получается после рекомбинации, сдвигания радикалов? На первый взгляд кажется очевидным: срединное. Радикалы соединяются с теми атомами, у которых налицо свободная валентность, она же неспаренный электрон, а как раз эти атомы и «помечены»:



На самом деле все получится не так. Изотоп ^{13}C поровну распределится между срединными и концевыми положениями молекулы (как это установить, ясно: на то есть ЯМР). Мало того, распределение будет в точности таким же, если изотопом пометить другой конец углеродной цепи радикала — группу CH_2 , связанную двойной связью.

Как же так?

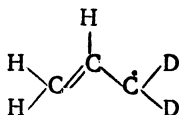
Выходит, что неспаренный электрон в равной степени принадлежит обоим концам:



Опять не сходится. Тогда все четыре протона двух групп CH_2 должны давать одинаковые константы сверхтонкого взаимодействия, пять равноудаленных друг от друга линий. А здесь нет и этого.

Еще один вспомогательный эксперимент. Раздобудем исходное вещество, в котором группа CH_2Br помечена не ^{13}C , а дейтерием. Расщепление на ней должно исчезнуть — и останется триплет в результате взаимодействия спина неспаренного электрона с двумя протонами второй группы CH_2 . Что тут еще можно придумать?

И снова не угадали. На рис. 72 показана картина, которая появилась бы в результате изучения такого меченого дейтерием радикала. Смирим свою гордыню. Угадать, что получится, нам не удалось, зато появилась ясность. Сигнал расщеплен в дублет на одном протоне (константа — 14,77 Гс) в дублет же, но с несколько меньшей — 13,25 Гс — константой на втором, и в еще один, малый дублет (4,25 Гс), на третьем. Всего в частице три протона — и все разные:



В исходном же, с пятью протонами, радикале «сортов» протонов столько же, но два «сорта» включают по паре атомов. Вот схема расщепления, приводящая к картине, показанной на рис. 71: триплет 14,77 Гс, еще триплет с почти такой же константой 13,25 Гс и дублет на центральном атоме водорода (рис. 73). Что мы доказали этим спектром, в котором для начала пришлось довольно долго разбираться (специалисты проделывают такую операцию почти

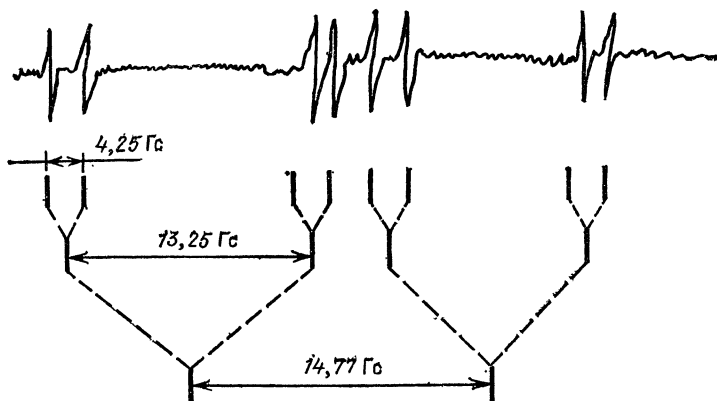
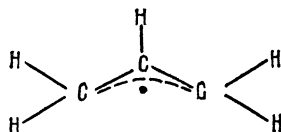


Рис. 72. Такой спектр дает тот же радикал, в котором пара концевых атомов водорода заменена дейтерием

мгновенно)? Да ни много ни мало наличие единой молекулярной орбитали, охватывающей все три атома углерода, входящие в состав аллильного радикала. Орбитали, занятой единственным электроном. Именно она, затрудняя вращение вокруг связей С—С, закрепляет форму радикала, сходную с плоским бумерангом, и делает неэквивалентными между собой протоны, входящие в состав одной и той же группы CH_2 . Как записать истинную формулу аллильного радикала? Можно так:



Возможны и другие способы записи — важно лишь, чтобы они отражали свойства *трехцентрковой* орбитали.

В аллильном катионе, который так упорно проявлялся в масс-спектре пропилена (пик с $m/e=41$), эта орбиталь

пуста, в аллильном анионе — занята парой электронов, но каждая из этих трех частиц стабилизирована по сравнению с такими же частицами насыщенной природы благодаря наличию особой, низко расположенной π -орбитали. Груз заряда или неспаренного электрона, который при отсутствии сопряжения с двойной связью углеродный атом несет в одиночку, здесь распределяется между двумя атомами поровну.

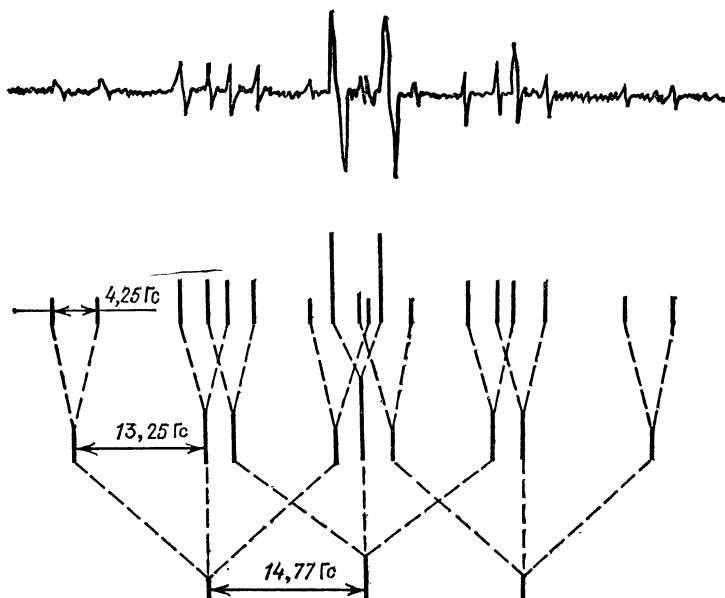


Рис. 73. «Симуляция» спектра, показанного на рис. 71

Отсюда и стабилизация аллильного радикала по сравнению, скажем, с пропильным. Отсюда и легкость отрыва атома водорода от молекулы пропилена под действием активного радикала, каковым является атом хлора. Ибо второе, что нам удалось если не доказать, то подтвердить нашим спектром, — свободно-радикальный характер реакции с хлором, в результате которой из пропилена получается хлористый аллил. А эта реакция используется в промышленном масштабе.

В дальнейшем обязуюсь не обременять читателя даже такими, в общем-то, несложными спектральными проблемами. Это будет тем более обоснованно, что ЭПР подкупает своей прямоотой. Спектров «высшего порядка», в которых

без ЭВМ не разберешься, здесь не бывает. Любая, даже состоящая из сотен линий, картина трактуется на основе простейшей схемы с биномиальными коэффициентами.

Такую картину я и собираюсь представить, но прежде расскажу, как она получена. У нашего неразгаданного вещества Y можно обнаружить еще одно таинственное свойство: способность растворять натрий. Получается это не при всех условиях, а лишь тогда, когда вещество Y растворено в достаточно полярной, не содержащей «кислых» атомов водорода жидкости и раствор полностью избавлен от

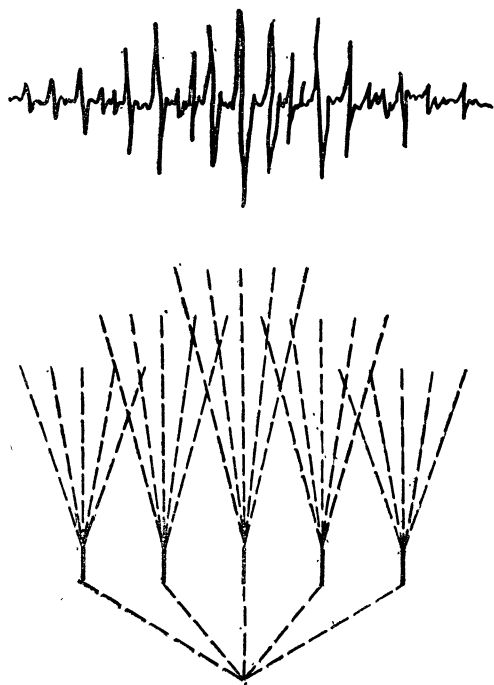


Рис. 74. ЭПР-спектр анион-радикала Y . Внизу — схема расщепления сигнала

кислорода. Но даже и при этих ограничениях растворение металла в углеводороде, который не обладает даже мало-мальски кислотными свойствами, выглядит загадочным. Необычно поведение и образующегося зеленого раствора. При разбавлении неполярной жидкостью, например, он выделяет мелкодисперсный натрий, а в растворе остается Y , с которым будто бы ничего и не происходило.

Ясность появляется мгновенно, если поместить ампулу с таким раствором в датчик спектрометра ЭПР. Появляется спектр, отличающийся чрезвычайным изяществом и симметрией (рис. 74). Трактовка его сравнительно проста. Сигнал неспаренного электрона расщеплен на пять линий, расстояния между которыми равны и составляют 4,95 Гс. А каждая из них, в свою очередь, расщеплена еще на пять — с меньшей константой (1,83 Гс). Интенсивности линий внутри каждого такого квинтета относятся как 1:4:6:4:1 — снова биномиальные коэффициенты. Трактовка спектра неоспорима: электрон вступает в сверхтонкое взаимодействие с двумя четверками протонов, с одними более, с другими — менее сильное. Что это за четверки протонов, нам уже известно. Именно на такие группы распадаются восемь атомов водорода, содержащиеся в молекуле Y. Что же мы наблюдаем? Продукт, который получился в результате перехода электрона от атома натрия к молекуле Y, иного и не придумаешь.

Поразительно? Странно?

Но почему никого не поражает факт перехода электрона от натрия к хлору? Видимо, лишь в силу привычки. Никто не может запретить электрону перебраться от одной частицы к другой, если у той есть энергетически выгодная для этого орбиталь...

Итак, еще один элемент строения вещества Y: оно имеет разрыхляющую (связывающие-то все заполнены) орбиталь, которая лежит настолько низко, что переход на нее электрона от атома натрия выгоден. На наличие такой орбитали, вообще-то, указывал и электронный спектр (иначе молекула не возбуждалась бы так легко), но что она настолько низка, что делает вещество *окислителем* — это, согласитесь, новость. Но где же здесь рвущиеся и заново возникающие связи? Может быть, взаимодействие натрия с Y вообще не стоит считать химической реакцией?

Стоит. Во-первых, налицо образование новой ионной связи — между катионом натрия, который появился после того, как атом металла отдал свой электрон, и *анион-радикалом* — частицей, в которую превратился наш углеводород после того, как этот электрон принял. Именно эту частицу мы и зафиксировали в спектре. Подобно электрону, она несет не только половинный спин, но и отрицательный заряд. Но раз какая-то связь образовалась, то (интуитивно ясно) другой надлежит разорваться. Это тоже налицо, хотя и не так очевидно. Связь, которая разорвалась «во-вторых», точно указать нельзя. Ясно лишь, что раз элект-

рон засел на разрыхляющей орбитали, общий, суммарный *порядок связей* в молекуле понизился. Правило здесь простое. Каждая пара связывающих электронов — это одна связь. Атомы углерода в этилене связывают четыре электрона — связь двойная. Электрон на разрыхляющей орбитали как бы уничтожает результат усилий другого электрона, который сидит на связывающей. «Посадите» на молекулу этилена добавочный электрон (это тоже осуществимо, хотя и не так легко, как в случае Y) — порядок связи понизится на 0,5. И получится, что атомы углерода связаны непостижимой для тех, кто не проникся духом квантовой химии, *полуторной* связью.

Каков порядок связей в молекуле Y, мы еще не знаем, но заранее можем сказать, что в результате реакции с натрием он понизился на 0,5. И длина каких-то связей возросла. А энергия, которую нужно затратить, чтобы их разорвать, — понизилась.

Это еще не последний сюрприз, который может поднести несложное, казалось бы, вещество с формулой $C_{10}H_8$. Если растворить его в жидкости, которая сочетает свойства сильной кислоты и сильного окислителя, то раствор снова станет источником ЭПР-спектра. И расщепление сигнала будет в точности таким же: квинтет квинтетов. Только константы другие. И снова исследователь будет ломать голову над его происхождением, пока не додумается, что электрон можно не только навязать молекуле, но и отнять у нее *).

Частица, которая наблюдается на этот раз, отличается от предыдущей лишь знаком заряда: это — *катион-радикал*, образование которого свидетельствует о наличии связывающей орбитали, расположенной так высоко, что она способна с одним из электронов расстаться. А это придает веществу свойства *восстановителя*. Так что же такое

*) И того и другого можно добиться не только химическим путем, но и с помощью электрического тока. Молекулы могут терять электроны (окисляться), попадая на *анод* с подходящим для этого потенциалом, а могут и приобретать их на *катоде*. Электрохимические *ячейки* пригодны не только для генерации парамагнитных частиц непосредственно в датчике ЭПР-спектрометра, но и для многообразных количественных измерений с помощью *полярографии*, *кулонометрии*, *вольт-амперометрии* и многих других методов. Круг физико-химических приемов, основанных на законах электрохимии, настолько обширен, а их возможности настолько велики, что вряд ли целесообразно сообщать о них скороговоркой. Эти методы заслуживают того, чтобы им посвятили отдельную книгу.

наш Y? Окислитель или восстановитель? А это — смотря по обстоятельствам. Относительно одной среды вещество может быть кислотой, относительно другой — основанием, в одной жидкости окислителем — в другой восстановителем. И трудно продвинуться в понимании химических явлений, пока не усвоишь эту диалектику. Порядок связей в катион-радикале, кстати, парадоксальным образом совпадает с той неведомой величиной, которую мы приписали анион-радикалу. Там электрон был добавлен на разрыхляющую орбиталь, здесь же — похищен со связывающей. Результат и тут и там один: снижение порядка на 0,5.

Из этого следует, что длина и энергия связей в обеих частицах должны совпадать. Интересно, как все обстоит на самом деле? На опыте, насколько знаю, пока это с достаточной точностью не измерено.

Присутствие в образце ион-радикалов, да и «просто радикалов» может также улавливаться с помощью ЯМР. Этот метод фиксирует не электроны, а атомные ядра, но неспаренный электрон вызывает среди взаимодействующих с ним частиц столь сильные возмущения, что появляется немало своеобразных физических эффектов, меняющих вид ЯМР-спектра. Так, свободный радикал даже при межмолекулярном взаимодействии с частицами среды может резко менять как электронное экранирование ядер у приблизившихся к нему атомов, так и разность заселенностей их ядерных подуровней, которая устанавливается под влиянием магнитного поля.

Результатом первого эффекта становится изменение химического сдвига соответствующего сигнала в ЯМР-спектре. На этом и основано действие ранее упоминавшихся «сдвигающих реагентов»: как правило, в их состав входят парамагнитные ионы переходных металлов — те же свободные радикалы, но неорганической природы. В результате второго эффекта сигнал не смещается, но резко меняется (как правило, возрастает) его интенсивность. Это называют эффектом Оверхаузера. Оба явления помогают однозначно установить, каким участком молекула вступает в контакт с радикалом.

Еще разительнее может сказаться хотя бы очень кратковременное появление радикала на атомных ядрах, входивших в его собственный состав. Их сигналы ЯМР порой не только многократно усиливаются, но и начинают «смотреть вниз» от нулевой линии. Это означает, что ядра уже не поглощают, а излучают энергию радиочастотного поля. Такое поразительное явление — химическую поляризацию

ядер (ХПЯ) — иногда удается наблюдать в течение нескольких минут.

Например, если бы удалось каким-то способом (а такие способы есть) создать в растворе существенную концентрацию аллильных радикалов, а прибор заранее настроить на частоту сигнала протонов или атомов ^{13}C их димера — «диаллила», в который радикалы полностью превратятся в течение долей секунды, то быстродействующий самописец мог бы записать картину, сходную с показанной на рис. 75.

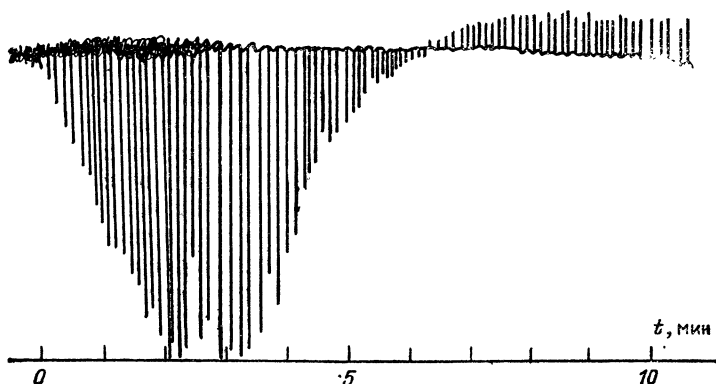


Рис. 75. Химическая поляризация ядер

Сигнал в течение некоторого времени рос бы в «незаконном» направлении (вниз), достиг бы максимума, в десятки раз превышающего его нормальную величину. Потом стал бы падать, упал бы до нуля — и плавно подрос бы до нормальной интенсивности в «положительном» направлении. Обычно такие опыты ставят, смешивая вещества, способные к быстрой радикальной реакции, прямо в ампуле, помещенной в датчик ЯМР-спектрометра.

Этот изящный эффект объясняется сверхтонким взаимодействием ядер с неспаренным электроном. Под его влиянием у ядер появляются новые системы подуровней с довольно значительной ΔE . Электрон действует на них примерно так же сильно, как магнит спектрометра, а ядра со своей стороны как бы управляют суммарным спином пары сталкивающихся радикалов. Рекомбинация их возможна лишь при антипараллельных спинах, но в эту ситуацию при определенных условиях попадают лишь те радикальные пары, у которых заселенность «верхних» ядерных подуровней значительно превышает равновесную. В результате ядра, попавшие в состав новообразованной моле-

кулы димера, как бы запоминают свое «радикальное» происхождение — и сообщают о нем излучением радиоволн. Для них это — способ вернуться к равновесной в данных условиях разности заселенностей.

Эффект ХПЯ был открыт в 1967 г. случайно, при попытке измерить скорость одной из реакций (химики современной школы вообще очень любят «совать» в датчик ЯМР-спектрометра смеси веществ прямо по ходу реакций, чтобы не возиться с выделением продуктов превращения; коллеги старшего поколения их за это сурово порицают); так вот, эта попытка привела к наблюдению сигналов, которые «смотрели вниз». Прибор был заподозрен в неисправности, его долго чинили, пока не поняли, что открыли новое явление природы. Ныне это явление обрело четкую количественную теорию и стало основой одного из удобнейших приемов доказательства радикальной природы того или иного превращения. Если ХПЯ налицо — сомнений в том, что вещество образовалось именно из радикалов, не остается. Правда, если ХПЯ нет, ничего определенного сразу сказать нельзя. Эффект довольно капризен и фиксируется лишь при соблюдении ряда условий. Его трудно наблюдать при слишком быстрых реакциях, в вязкой среде, в газе... Метод ЭПР сохраняет преимущество универсальности, хотя порой текущая концентрация радикалов, возникающая в ходе реакции, оказывается для него слишком малой, и он их «не ловит», тогда как ХПЯ в той же реакции наблюдается превосходно.

Снова налицо подмеченная ранее закономерность: новый прием радиоспектроскопии стал не подавляюще самодостаточным, а лишь полезно дополнил два ранее известных метода — ЭПР и ЯМР.

У метода ЭПР есть множество применений. И не все из них связаны с изучением промежуточных частиц, возникающих в ходе реакций. Существуют же и стабильные радикалы, способные держаться в растворе когда часами, когда и месяцами. Налицо и практические проблемы, которые этим чувствительным методом решаются с завидной точностью. ЭПР применяют, в частности, для изучения полимеров, биологических объектов (при отсутствии в них парамагнитных центров их туда искусственно вводят в качестве «метки» или «зонда»). Попадались в печати и указания на применение ЭПР в катализе, медицине (на его основе также можно создать томографию), даже в криминалистике. Одного только я не встречал в литературе: указаний на то, что возможности этого метода исчерпаны.

Сверхплановый охотничий трофей

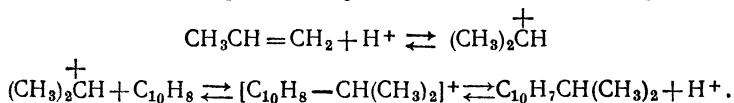
Начиная книгу, я строил повествование так, будто никаких химических сведений у читателя нет. Сейчас они уже накопились, и дело дошло до того, что от попыток разобраться в строении нескольких веществ мы незаметно пришли к тому, что начали вникать в ход реакций, в их механизмы. Такая метаморфоза неизбежно происходит с каждым, кто стремится заниматься химией осмысленно. Эпоха любознательных, но инфантильных экспериментаторов, которые пуще всего любили смешать что-нибудь с чем-нибудь, а потом посмотреть, к каким результатам это привело, близится к концу. Все большее значение играют опыты обдуманые, целенаправленные. По существу, они не менее увлекательны, чем традиционные, недалеко ушедшие от любительских, что я и собираюсь доказать.

Точная формула вещества Y нам до сих пор неизвестна, но сведений о нем накопилось столько, что появляется возможность осуществить (разумеется, на бумаге) первый осмысленный химический синтез. Ион-циклотронный резонанс в свое время подтвердил, что этот углеводород весьма склонен к реакциям с катионами: энергия, которая выделялась в результате взаимодействия его молекулы с протоном, была довольно велика. По здравому рассуждению, это можно использовать как минимум для того, чтобы получать производные Y , в которых обычный водород заменен на дейтерий. Действительно, если ион водорода присоединяется к молекуле легко и обратимо, то нетрудно «посадить» на нее и дейтрон. А отщепляться от того, что получилось, с почти равной вероятностью будут как эта частица, так и протон, изначально входивший в состав молекулы. В результате, если Y попадет в среду сильной кислоты, содержащей вместо обычного водорода дейтерий, некоторые (возможно, даже все) атомы водорода удастся заменить этим изотопом и получить набор веществ с общей формулой $C_{10}H_xD_{8-x}$. Разделить их, напомним, можно с помощью высокоэффективной хроматографии.

Возможен и более эффектный опыт. Если растворить Y в какой-нибудь инертной жидкости (например, в бензине), добавить к раствору кислотный катализатор, а потом пропустить газ X , то после промывки водой нам уже вряд ли удастся обнаружить в жидкости исходный углеводород. Перегонка смеси позволит выделить новое вещество, которое кипит выше, чем он (в интервале от 265 до 270 °C),

а застывает, наоборот, при более низкой температуре. Разобраться в его строении поможет универсальный метод ЯМР. В протонном спектре вещества, растворенного в CCl_4 , обнаружатся три сигнала: дублет $\delta=1,5$ м. д. и два мультиплета с химическими сдвигами около 3,7 и 7,6 м. д. Даже не вникая в структуру двух последних сигналов, а лишь измеряя интегральные интенсивности всех трех (они относятся, соответственно, как 6:1:7), можно понять, как устроены вновь полученные молекулы.

Очевидно, что в результате реакции один из атомов водорода в молекуле C_{10}H_8 заместился на хорошо знакомую нам группу $(\text{CH}_3)_2\text{CH}$. Ясно и то, как это произошло. Пропилен под действием кислоты превратился в изопропильный катион, тот атаковал молекулу Y , которая к таким атакам восприимчива, а завершилась реакция отщеплением протона:



Выявляется, стало быть, еще одна особенность молекулы Y . Несмотря на изрядную ненасыщенность, наличие нескольких двойных связей, она «предпочитает» не присоединять к ним атакующие атомы, что привело бы к появлению продукта насыщенной природы, как, например, при реакции пропилена с бромом. Нет, эта своеобразная система ненасыщенных связей настолько выгодна, что даже при взаимодействии с активным карбениевым ионом происходит не присоединение, а замещение одного из атомов водорода. Загадочно, что и говорить!

Кстати, какой из двух «сортов» водорода предпочитает замещаться? Чтобы разобраться в этом, придется внимательно рассмотреть расщепление мультиплетных сигналов. Сразу скажу: разобраться в том «частоколе», который возник на месте сигнала исходной молекулы (около 7,6 м. д.), будет весьма сложно. А вот наименьший из сигналов, если его усилить (рис. 76), «расскажет» нечто загадочное. Если наш опыт выполнялся при сравнительно высокой температуре (60 °С или выше), сигнал будет прост: семь линий, как в изопропиловом спирте. Придется очень внимательно в него вглядываться, чтобы рассмотреть что-то еще. Но если температура была ниже, скажем, около 40 °С, то обнаружится, что сигнал не одинок. Тщательно расписав его, можно углядеть два примерно равных по интенсивности мультиплета по семь линий в каждом. О чем это говорит, догадаться не трудно: получено не чистое вещество, а смесь

двух изомеров. В одном изопропильной группой замещен один, во втором — другой из двух наличных в исходной молекуле неравноценных «сортов» водорода.

Вот какой сверхплановый охотничий трофей принес нам этот действительно всемогущий вид спектроскопии: осмысленный химический синтез, в результате которого из молекул X и Y получаются новые, как бы суммарные — их можно обозначить « $X+Y$ ». Мало того, установлено, что в зависимости от условий опыта может замещаться то один, то другой атом водорода. Можно заранее, не ставя опытов,

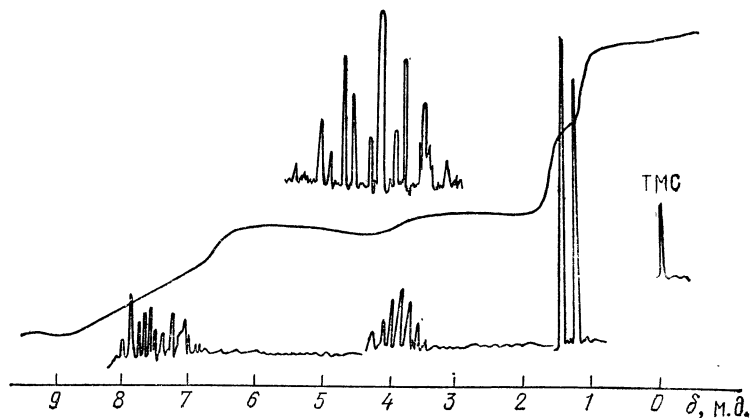


Рис. 76. ЯМР-спектр вещества « $X+Y$ »

предсказать, к каким результатам приведет исследование продукта « $X+Y$ » с помощью хроматографии, масс-спектрометрии или УФ-спектроскопии. Первая покажет, что он представляет собой смесь, состав которой зависит от условий опыта, вторая же и третья — что « $X+Y$ » содержит ту же ненасыщенную систему, что исходный Y .

Замечательный метод, что и говорить... И пусть никогда не удастся получить спектр ЯМР от отдельной молекулы, даже от нескольких сотен молекул (чтобы заселенности ядерных подуровней отличались хотя бы на единицу, необходимы, как минимум, около 10 тысяч частиц). Не думаю, что это обстоятельство можно рассматривать как крупный недостаток метода. Едва ли найдется на свете человек настолько жадный, чтобы у него нельзя было выпросить миллион-другой молекул...

Впрочем, если говорить всерьез, названное ограничение не позволяет применять ЯМР, например, для изучения ис-

кусственных изотопов, которые нередко удается получить лишь в количестве считанных атомов. Но для этого существуют десятки других методов. ЭПР, кстати, в своих новейших вариантах все-таки приближается к абсолютному рекорду: применяя оптическую регистрацию спектров, удается зафиксировать некоторые, особенно удобные для этого, радикалы или ион-радикалы в количестве нескольких сотен, порой даже десятков экземпляров.

Последнее, что я хотел сказать в этой главе, печально. Рассказывая о других методах, иной раз удавалось посоветовать: несложный прибор для этого дела, мол, можно сделать самолично. Применительно к радиоспектроскопии такой рецепт невозможен. Она требует весьма изысканного оборудования.

По ходу рассказа упоминалось, что кое-где за границей уже выпускают спектрометры для школьников. А в нашей стране?

Отечественные ЭПР-спектрометры доступны, хотя класс их уступает уровню мировых стандартов. Что же касается ЯМР, то (об этом приходится сообщить не без горечи) не только школьные — вообще никакие приборы для исследований данным методом в СССР на сегодня не выпускаются. Их производство действовало в 1965—1980 гг. Поначалу приборы не уступали зарубежным, но в конце 60-х годов в мировой технике началась компьютеризация, отказ от ламповых схем. Отечественное производство не смогло за этим угнаться, и ЯМР-спектрометры с фурье-преобразованием освоить так и не удалось. Старые же образцы изготавливать перестали. Советским экспериментаторам приходится либо работать на импортных, как правило, не самых новых спектрометрах, либо вообще обходиться без этого эффективнейшего метода. Остается лишь надеяться на свойственную ему динамичность: может быть, хоть в ближайшие годы это злосчастное производство, наконец, удастся наладить?

ЛИСЫ В КЛЕТКЕ

Читателю, который добрался до этой главы, видимо, уже ясно, что любую конкретную задачу можно решить только ценой известного самоограничения. Исследователь, как бы он ни был любознателен, вынужден строго сортировать поступающую к нему информацию, отбрасывая ее избыток. Припоминая историю с лисой и петухом, которой начиналась предыдущая глава, можно сказать, что охота за рыжей разбойницей — дело увлекательное, романтическое, но не дешевое и порой обременительное. Во многих случаях практичнее не гоняться за лисой, следя за всеми ее причудами и хитростями, а поступить грубее: жестко зафиксировать положение наблюдаемого объекта («посадить зверя в клетку») — и созерцать его в спокойных условиях.

Применительно к методам, о которых пойдет речь, сравнение с клеткой уместно потому, что свойственная им единица времени чрезвычайно мала — порядка 10^{-15} с. Подобный миг настолько краток, что ни один атом в молекуле не успевает и шелохнуться — система наблюдается как бы в замороженном состоянии. Это удается благодаря применению квантов или частиц, несущих достаточно высокую энергию. Если говорить о квантах, то нам предстоит переместиться на участок спектра электромагнитных волн, противоположный радиодиапазону, и обсудить применение рентгена и гамма-излучения.

Жесткие кванты взаимодействуют с веществом, в принципе, так же, как и всякие иные — законы квантовой механики универсальны. Столкновение рентгеновского кванта с атомом или молекулой приводит к результатам, уже известным читателю: к поглощению (возбуждению электрона), ионизации (его удалению), отражению, в результате которого квант изменяет направление полета, или флуоресценции — выбросу нового кванта. Кроме того, лучи, разумеется, могут и пройти сквозь вещество, внешне не

изменившись. Конечно, высокая энергия излучения окрашивает каждое из этих событий своей спецификой, но их информативность от этого, пожалуй, ничуть не снижается.

Исход первый: поглощение

Прежде чем обсуждать его, полезно вспомнить, как действуют источники рентгеновского излучения. Схема события в принципе аналогична той, что была показана на рис. 35. Квант выделяется атомом в результате перехода возбужденного электрона с высоко расположенной орбитали на низкую, стационарную. Понятно, что для зарождения кванта высокой энергии перепад между этими уровнями должен быть достаточно велик, и едва ли стационарный

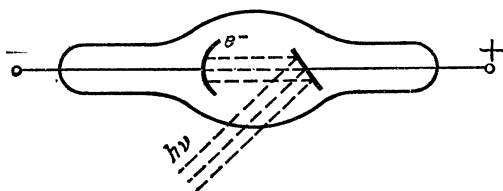


Рис. 77. Схема рентгеновской трубки

уровень может соответствовать верхней, валентной оболочке. Гораздо резоннее предполагать, что для генерации рентгеновского кванта электрону нужно опуститься на самый нижний, ближайший к ядру K -уровень или, на худой конец, на второй снизу L -уровень. Но как сделать один из этих уровней вакантным? Естественно, ценой энергетических затрат, как минимум, не меньших, чем энергия выделяемого рентгеновского кванта. Возвести электрон с K -или L -уровня на высоко расположенную вакантную орбиту может лишь такой же рентгеновский квант либо разогнанный в электрическом поле, богатый энергией электрон.

Классические рентгеновские трубки используют именно электроны. Такая трубка представляет собой запаянный в высоком вакууме сосуд, в который помещена пара электродов (рис. 77). Если подать на них достаточно высокое — несколько кВ — постоянное напряжение, то электроны, вырывающиеся из катода, ускоряются настолько, что начнут «выбивать» из атомов металла, расположенного на аноде, кванты «икс-лучей».

Еще в 1913 г. было установлено, что частота генерируемого таким путем излучения зависит от природы этого ме-

талла: пропорциональна квадрату заряда его ядер, уменьшенного на некое целое число. Установивший это молодой английский физик Г. Мозли (два года спустя он погиб на фронте) тем самым подтвердил гипотезу Бора о «планетарном» строении атомов. Сверх того, закон Мозли (так стали называть установленную им зависимость) стал экспериментальным, физическим подтверждением Периодического закона Менделеева. И это еще не все. Измерение частоты характерного для каждого элемента рентгеновского излучения стало эффективным методом анализа. Элементы стали опознавать по линиям рентгеновского спектра точно так же, как по линиям видимого света в спектроскопе Бунзена.

В современном варианте метод рентгеновской спектроскопии преобразился в том же направлении, что и атомная спектроскопия. Вместо эмиссии (излучения) предпочитают измерять поглощение квантов (абсорбцию). Это обеспечивает существенно большую чувствительность. Рентгеновские спектры позволяют не только опознать атомы, входящие в состав образца, но и сделать кое-какие заключения по поводу их окружения.

Если энергия возбуждающих квантов подобрана достаточно точно, глубинный электрон атома, входящего в состав молекулы, «возносится» на самую нижнюю из наличных вакантных орбиталей — а ею оказывается разрыхляющая орбиталь, характеризующая природу связи, в которую вовлечен атом. Точность измерений, которую при этом удается достигнуть, к сожалению, оставляет желать лучшего. Дело в том, что рентген пока удастся генерировать лишь в виде сравнительно широких спектральных линий. Причина этого коренится в квантовой природе излучения. Одна из форм упоминавшегося ранее соотношения неопределенностей выглядит так:

$$\Delta E \tau \geq \hbar,$$

где ΔE — ширина линии, τ — время жизни вакансии на нижнем электронном уровне, \hbar — постоянная Планка. Поскольку τ очень мало, не более 10^{-15} с, обусловленная этим соотношением ΔE , например, для K -уровней не может быть (в зависимости от природы атома) менее 0,5—1,0 эВ. Стало быть, и ширина линий в спектрах, получаемых с использованием такого излучения, не может быть меньше. Этот общий для всех рентгеновских методов недостаток не удастся устранить, пока не будет создан рентгеновский лазер.

Гамма-излучение, даже самое «мягкое», взаимодействуя с электронами, может вызывать лишь ионизацию атома: больно уж велика его энергия. Тем не менее есть в атоме фрагмент, способный им в иных случаях и возбуждаться — речь идет о ядре. Дело в том, что некоторые изотопы железа, олова, сурьмы или теллура (^{67}Fe , ^{119}Sn , ^{121}Sb , ^{125}Te) обладают счастливой способностью, находясь в составе твердого тела, излучать γ -кванты без потерь энергии на «отдачу» — разогрев кристаллической решетки *). Точно так же, без потерь, они могут это излучение и поглощать. Луч, кстати, получается при этом способе генерации в виде довольно узкой спектральной линии: ее ширина составляет лишь 10^{-14} — 10^{-13} общей энергии квантов (у рентгена — не менее 10^{-8}). Это открыло возможность создать новый вид спектроскопии с чрезвычайно высокой разрешающей способностью.

Резонансная частота зависит от «химического окружения» поглощающего γ -квант атома. В зависимости от строения кристаллической решетки, валентного состояния атома она может несколько меняться — появляется химический сдвиг (в этом виде спектроскопии тоже используют термин, принятый в ЯМР).

Этот эффект открыл в 1958 г. молодой физик из ФРГ Р. Мессбауэр, удостоенный спустя три года Нобелевской премии. Чтобы скомпенсировать изменение резонансной частоты атомов изучаемого образца по сравнению с такими же атомами, заключенными в источнике γ -излучения, он использовал эффект Доплера — сдвиг частоты, возникающий при движении объектов друг относительно друга. Кстати, с помощью этого эффекта — по сдвигу характерных линий оптического спектра — измеряют скорости удаления от Земли звезд и галактик. В случае ядерного гамма-резонанса (ЯГР, еще одно название эффекта Мессбауэра) оказывается достаточно сдвигать или раздвигать источник и изучаемый объект со скоростью несколько см/с. Точное значение скорости, при которой возникает резонанс (поглощение γ -квантов), позволяет сделать немаловажные выводы о строении вещества, в состав которого входит данное ядро: определить валентное состояние атомов, устройство окружающей их кристаллической решетки. Химический сдвиг поэтому измеряют в необычных единицах: мм/с.

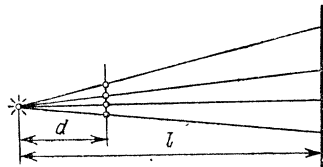
*) Энергия подобного излучения сравнительно невелика; у ^{67}Fe , к примеру, — 14,4 кэВ.

Превосходный метод, очень удобный — жаль только, что ЯГР наблюдается лишь у очень ограниченного круга ядер. Иногда, кстати, эти ядра вводят в инородные им кристаллические решетки как «зонды» — это тоже помогает извлечь ценную информацию. Сходный прием применяют и к свободным радикалам, вводя в биологические объекты, например, «парамагнитные метки». Основа здесь та же, что у метода меченых атомов: если есть сверхчувствительный способ обнаруживать те или иные частицы (в случае радикалов — ЭПР, меченых атомов — радиохимические приемы), эти частицы можно вводить в объект как метки. Если, разумеется, они не слишком влияют на его свойства.

Исход второй: луч проходит сквозь вещество

Вероятность такого события тем выше, чем легче атомы образца. Известно, что рентгеновское излучение слабо поглощается органическими веществами, но заметно «застревает» в средах, содержащих хотя бы кремний или фосфор, не говоря уже о железе или свинце. Ведь именно на этом основано его применение как в медицине,

Рис. 78. Принцип действия простейшего рентгеновского микроскопа



так и при обследовании багажа в аэропортах и таможнях. К сожалению, использовать проникающий сквозь вещество рентгеновский луч для измерения чего-то, подобного рефракции, нельзя: обычные жидкости или твердые тела его не преломляют. Это же обстоятельство пока затрудняет и создание рентгеновских микроскопов. Ранее уже упоминалось, что первые прототипы оптики для этого вида лучей уже появились, но до настоящих линз дело еще не дошло.

Ныне существует лишь одна разновидность рентгеновских микроскопов — простейшие, действующие «на просвет» (рис. 78). Значительного увеличения объектов с их помощью достигнуть не удастся: определяющее его отношение l/d (расстояние от источника излучения до экрана, деленное на расстояние между источником и объектом)

не может быть особенно велико. Ясно, что с помощью такого «микроскопа без оптики» увидеть, к примеру, атомы нельзя.

Более обнадеживающих результатов удастся добиться, облучая так же — «на просвет» — тончайшие пленки вещества электронами. Эти частицы обладают волновыми свойствами, причем длина волны тем меньше, чем больше энергия электрона, разогнанного в электрическом поле. Вот как зависит λ от ускоряющего напряжения: если $U = 80$ кВ, $\lambda = 0,0041$ нм; при $U = 500$ кВ λ втрое меньше. Как видите, длины волн намного меньше атомных размеров — между тем электроны, в отличие от рентгеновского излучения, сфокусировать в принципе нетрудно: они заряжены и отклоняются электромагнитным полем. А о фокусировке заряженных частиц с помощью поля уже рассказывалось, когда речь шла о масс-спектрометрии.

Практическая реализация принципа, однако, не так проста. Не случайно ученые, которым впервые удалось ее добиться полвека назад, в 1986 г. были удостоены Нобелевской премии по физике. Десятилетия развития электронной микроскопии породили множество эффектных конструкций — как с «электронными линзами», так и без них. Просвечивающие микроскопы хоть и отличаются очень высоким разрешением, но все же не свободны от недостатков. Один из них — необходимость готовить образец вещества в виде тончайшего среза толщиной не более 100 нм, что технически довольно сложно. Тем не менее, особенно при исследовании биологических объектов, идут и на это, для чего разработаны деликатнейшие способы микротомирования — нарезки образцов на такие неощутимые ломтики.

Другие электронные микроскопы — растровые — фиксируют электроны, отраженные поверхностью объекта. Они тоже позволяют добиться увеличения в десятки, даже сотни тысяч раз и, что особенно ценно, получать объемное, стереоскопическое изображение поверхности. Картины при этом нередко отличаются несказанной красотой (рис. 79) и поставляют бесценную информацию как о строении твердых тел, так и о быстрых изменениях, происходящих на их поверхности под влиянием, например, химических превращений. Тем не менее разрешение на уровне атомных или молекулярных размеров, особенно вожделенное для химиков и биологов, достижимо с помощью либо просвечивающих, либо комбинированных — растрово-просвечивающих микроскопов. Тут уж увеличение достигает миллионов, а пространственное разрешение — 0,2—0,3 нм и доступны для прямого созерцания атомы не слишком легких элементов.

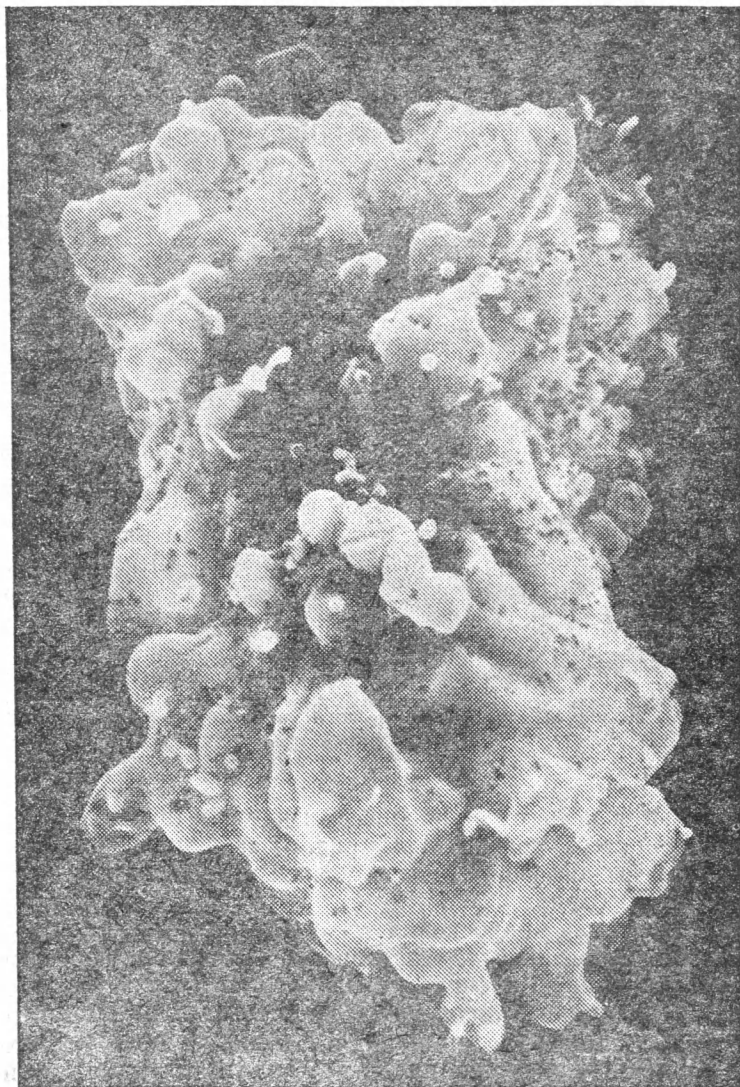


Рис. 79. Драма, запечатленная в 1987 г. с помощью растрового электронного микроскопа: гибель клетки Т-лимфоцита под напором вирусов СПИД (выглядят как темные пятнышки)

На рис. 80 показаны полученные с помощью такого рекордного по параметрам микроскопа изображения молекул фталоцианинового красителя, содержащего атомы хлора и меди. «Тени» этих атомов видны достаточно четко и отдельно, однако более мелкие объекты (атомы углерода, водорода, азота) фиксируются лишь общим контуром. Не менее великолепна картина, полученная в 1987 г. при

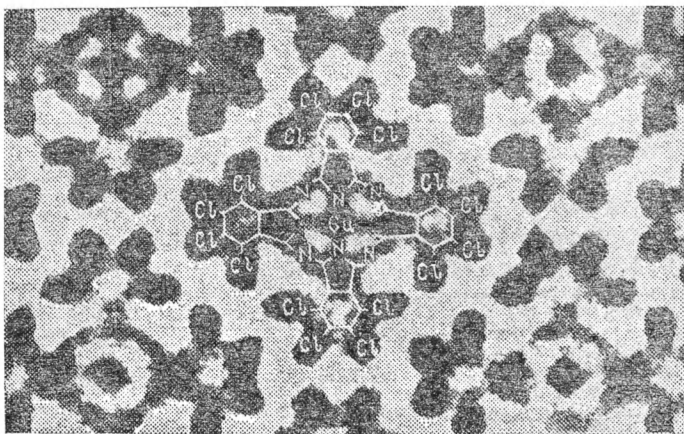


Рис. 80. Молекулы фталоцианинового красителя (электронный микроскоп)

изучении образца иттрий-бариевой керамики (высокотемпературный сверхпроводник). На рис. 81 ясно видны «столбики», отвечающие парам атомов меди, и упакованные между ними ионы бария.

Электронная микроскопия может давать не только изображения неподвижных, «застывших» атомов или плоских срезов материи. Высоковольтный вариант метода (применяются электроны, ускоренные напряжением до 3000 кВ) позволяет получать сведения о трехмерной структуре замороженных клеток; скоростная съемка с помощью стробоскопической техники дает «электронное кино» с чрезвычайно малым интервалом между кадрами. Временное разрешение, достигнутое на сегодня, составляет 10^{-10} с и позволяет фиксировать даже самые быстрые изменения, происходящие, например, на поверхности катализаторов.

Эти изменения, впрочем, можно «ловить» и в устройствах, начисто лишенных оптики. Первые образцы таких

устройств — полевых эмиссионных микроскопов — появились еще в 60-е годы. Именно они позволили впервые в истории сфотографировать атом.

Схема подобного микроскопа предельно проста. Тончайшее металлическое острие (диаметр — порядка 100 нм) помещают на расстоянии примерно 10 см от экрана или фотопластины в высоком (порядка 10^{-10} Торр) вакууме. Создавая между иглой и экраном напряжение в несколько кВ, делают острие катодом. Вылетающие из него электроны ускоряются электрическим полем и «рисуют» на экране

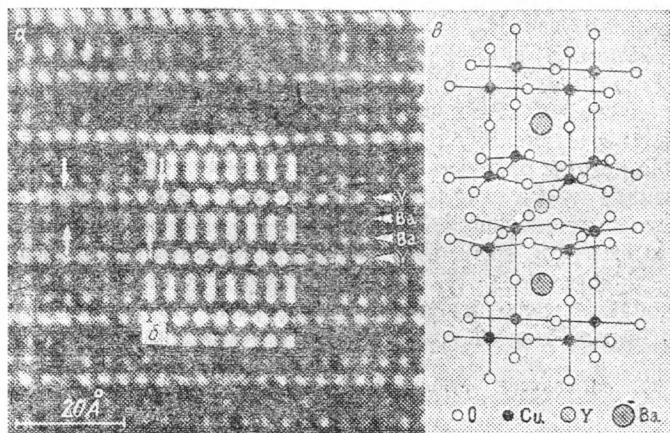


Рис. 81. Иттрий-бариевая керамика (высокотемпературный сверхпроводник); рядом — схема строения ее кристаллической решетки

изображение острия, увеличенное во столько раз, во сколько радиус его кривизны меньше расстояния до экрана. Цифры, приведенные выше, показывают, что увеличение здесь также может измеряться миллионами. Впрочем, из-за волновых свойств электрона добиться разрешения выше 2 нм при этом все-таки трудно. Рекордных показателей помогает добиться другая разновидность прибора — полевой ионный микроскоп. Его отличие — в том, что острие помещают в более скромный вакуум, порядка 10^{-3} Торр, сохраняя в приборе некоторое остаточное давление гелия. Острие делают уже не катодом, а анодом. Атомы гелия, ионизируясь в мощном поле около острия, превращаются в катионы. Долетая до экрана (в данном случае — катода), ионы «рисуют» изображение атомов острия с куда меньшей

расплывчатостью: волновые свойства у них выражены гораздо слабее, чем у электронов.

И тот, и другой микроскоп без оптики позволяют фиксировать не только собственные атомы металла, но и частицы, адсорбированные на его поверхности: в местах, занятых этими частицами, потенциал резко изменяется. Даже менее «зоркому» полевому эмиссионному микроскопу ничего не стоит сфотографировать, например, «лужицу» воды толщиной в одну молекулу, а всего содержащую десяток-другой молекул. Да не только сфотографировать, но и проследить за ее превращениями во времени — испарением, замерзанием, взаимодействием с другими адсорбированными молекулами... Порой удается отснять преисполненное драматизма «кино» о каталитическом акте — о рождении островков адсорбированного вещества, о их преобразовании, развитии, старении, гибели...

Принципы работы этих устройств ошеломляюще просты, добываемые ими результаты чрезвычайно информативны, но технически они даются отнюдь не малой кровью. Особенно показателен в этом отношении туннельный микроскоп — «сверхновая звезда», которая вспыхнула среди методов исследования всего несколько лет назад. Что можно придумать проще? Водить тончайшим острием вблизи поверхности экрана и измерять ток, который просачивается между этими объектами... Однако намерить что-нибудь путное удастся лишь тогда, когда диаметр острия — всего десятки нм, как и в эмиссионном микроскопе, расстояние же до поверхности — всего-навсего несколько нм. Лишь при этих условиях, да притом если движение острия строго параллельно поверхности, можно «увидеть» не только атомы, но и кое-какие детали их устройства.

В этом приборе волновые свойства электронов «работают» на нас, а не на снижение четкости сигнала. Напряжение, подаваемое на острие и объект исследования (поверхность), невелико. Ток, который возникает между ними, обусловлен лишь квантовым туннельным эффектом, действующим только на очень малых расстояниях. Природа этого эффекта связана с тем, что даже в условиях, когда подвижность электрона ограничена жестким энергетическим барьером, существует некоторая вероятность, что эта непоседливая частица-волна окажется «по ту сторону». Туннельный ток резко — экспоненциально! — меняется в зависимости от расстояния. Поэтому малейшие неровности на поверхности объекта сказываются на вероятности прыжка электрона весьма резко (слово «ток» применительно

к этому деликатнейшему прибору, в сущности, грубовато — речь идет о подсчете отдельных электронов). Зато в принципе этот прибор может обходиться без вакуума: зазор между иглой и поверхностью настолько мал, что туда редко попадают атомы или молекулы газообразной среды — другое дело, что эта среда может как-то сказаться на свойствах поверхности.

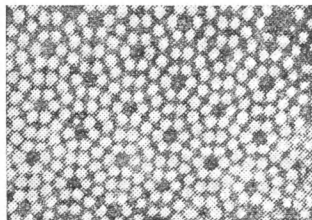


Рис. 82. Изображение, полученное в результате сканирования поверхности кремниевой пластинки размером $17,5 \times 11,5$ нм острием туннельного микроскопа. Отнюдь не крупные атомы кремния при этом изображаются как довольно большие светлые округлости. Уровень разрешения, не достигаемый ни одним из «конкурирующих» методов

На рис. 82 показан образец изображения с субатомным уровнем разрешения, полученного с помощью туннельного электронного микроскопа. Все на этой картинке понятно, кроме одного: как же удастся выдерживать строго постоянным зазор размером всего в несколько атомов при сканировании острием поверхности? Класс точности нужной для этого техники лично для меня непостижим.

Исходы третий и четвертый: рассеяние, отражение

Применительно к электронному пучку эти явления уже обсуждались: на них основана работа растрового электронного микроскопа. Теперь поговорим о рентгеновском излучении, но потом снова вернемся к электронам, а заодно и к нейтронам.

Ранее, рассказывая о работе Мозли, я упомянул, что главной измеряемой величиной была частота рентгеновского излучения, но не сказал, как она определялась.

Любое взаимодействие рентгеновского излучения с веществом сводится к столкновению его квантов с электронами. Помимо ионизации или возбуждения при этом возмо-

жен еще один результат — рикошет, отражение налетевшего кванта, приводящее к дифракции *). Вероятность его тем выше, чем больше в данной точке пространства электронная плотность. Иными словами, рентгеновские кванты особенно интенсивно взаимодействуют с глубинными электронами тяжелых атомов, менее успешно — с их же высоко расположенными электронами и совсем слабо — с электронами, которые принадлежат легким атомам. Поэтому водородом, например, рентгеновское излучение практически не рассеивается. Угол же, под которым луч должен падать на вещество, чтобы отражение можно было зафиксировать, оказывается зависимым не только от длины волны, но и от свойств отражающего его материала. Эта зависимость для кристаллических веществ, в которых атомы всегда располагаются строго регулярно, установлена в 1912 г. английским физиком У. Брэггом. Вот она:

$$n\lambda = 2d \sin \theta,$$

где n — целое число, λ — длина волны, θ — угол между плоскостью, в которой лежат атомы кристалла, и падающим (или, что равнозначно, отраженным) лучом, d — расстояние между соседними плоскостями кристалла.

Несмотря на простоту, уравнение Брэгга оказалось на редкость содержательным. Так, если используется кристалл с точно установленной структурой (d известно), то, измеряя θ , можно определить длину волны рентгеновского излучения, выделяемого тем или иным веществом. Мозли действовал именно так. Другой вариант, нашедший широкое применение начиная с 20-х годов: задать длину волны (облучать неизвестное вещество определенной длиной волны из рентгеновского спектра другого, ранее изученного вещества). В этом случае измерением угла, при котором луч отразится и появится картина его дифракции, можно определить d , характерное для неизвестной кристаллической решетки. Иными словами, измерить расстояние между атомами.

Поначалу такие измерения делали, закрепляя кристалл в гониометре — приборе для измерения углов. Экспери-

*) Полезно напомнить: это явление свойственно всем волнам — как электромагнитным, так и механическим. Волна, набегая на препятствие, размер которого сравним с ее длиной, огибает его, отражается. На этом основано, в частности, действие дифракционных решеток — поверхностей с нанесенными на них через равные промежутки штрихами. Кристаллы, о которых здесь идет речь, играют по отношению к рентгеновскому излучению роль трехмерных дифракционных решеток.

мент, а в особенности расчеты, нужные для определения всех необходимых параметров кристалла, длились месяцами. Рутинным, широко применяемым на практике метод *рентгеноструктурного анализа* стал лишь с появлением ЭВМ. Ныне для него используются автоматические дифрактометры, которые по программе, заложенной в управляющую «бортовую» ЭВМ, вращают кристалл, фиксируя каждый раз наличие (или отсутствие) дифракции, а также интенсивность рассеяния. Потом, обычно на другой ЭВМ, с помощью все того же всемогущего фурье-преобразования выполняют расчеты, позволяющие определить и природу входящих в кристалл атомов, и расстояния между ними (длины связей), и углы между связями. Короче — если речь идет о молекулярных кристаллах, напрямую выявить точное строение молекулы. Можно сказать, что расчеты здесь помогают имитировать результат действия несуществующей пока линзы для фокусировки «икс-лучей».

Последовательность работы обычно такова. Предварительно на любом, даже порошкообразном образце вещества определяют тип свойственной ему кристаллической решетки. Для этого годится и дифрактометр старого образца, без ЭВМ. Затем, однако, уже гораздо удобнее работать хотя бы с небольшим — размером с миллиметр, но идеальным монокристаллом. Это требование понятно. Если единообразие, регулярность строения решетки будут нарушаться, появятся лишние, «сверхплановые» отражения луча. И расчет даст недостоверные результаты.

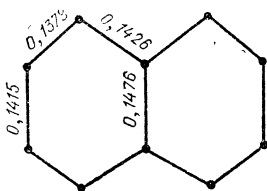
Техника выращивания монокристаллов ныне приближается к совершенству. Умельцы, овладевшие этим искусством, ухитряются делать их даже из жидкостей, а порой и газов, охлаждая вещество в капилляре, если нужно, вплоть до температуры жидкого азота. Закристаллизованы и многие биополимеры — белки, ДНК, из которых в прежние времена получить кристаллы не удавалось.

Когда кристалл готов, сначала определяют размеры его ячейки — измеряют весь набор характерных для нее межплоскостных расстояний. Затем, если известна плотность вещества и его молекулярная масса, нетрудно вычислить и количество атомов, входящих в ячейку. А уж далее начинается самое трудоемкое — определение координат каждого из них. Время, необходимое для полной расшифровки молекулярной структуры средней сложности, за последние два десятилетия, после повсеместного внедрения быстродействующих ЭВМ, сократилось с недель и месяцев до одного-двух дней. Особенно успешно это получается

при наличии в молекуле элементов симметрии. Ведь если она состоит, к примеру, из двух зеркально симметричных частей, достаточно рассчитать координаты лишь половины атомов.

Молекулы *У* — последнего из наших загадочных веществ, которое до сих пор не поддавалось расшифровке, имеют две плоскости симметрии. Об этом нам поведала ЯМР-спектроскопия. Для рентгеноструктурного анализа такая система, следовательно, весьма удобна, и потому изучена она была давным-давно. Помимо прочего, это вещество легко образует превосходные кристаллы. Расшифровка структуры подтверждает сведения, полученные другими методами. Молекула *У* действительно плоская, имеет две плоскости симметрии; два атома углерода из десяти в самом деле лежат на одной из них. Расстояния между парами соседних атомов различаются сравнительно мало — трудно сказать, какая из связей углерод — углерод ординарная, а какая — двойная.

Стандартная длина ординарной связи (например, в молекуле этана) — 0,154 нм, двойной (этилен) — 0,133 нм. Здесь же получаются какие-то промежуточные значения: от 0,1378 до 0,1476 нм. Порядок связи (об этой величине говорилось в предыдущей главе) колеблется где-то около 1,5. И, что для нас немаловажно, оказывается истинным один из трех вариантов структуры, предложенных на основе ЯМР *):

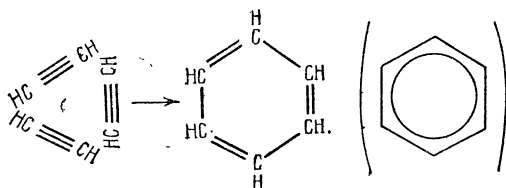


Пора, наконец, назвать вещество, с которым пришлось так капитально поработать. Это — нафталин, известный каждому, кого допинает домовая моль. Углеводород, открытый полтора века назад и выделенный, кстати, из при-

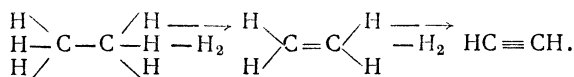
*) Современный дифрактометр изображает атомы не кружками, как здесь показано, а в виде «эллипсоидов вращения». Съемка дифракционной картины длится довольно долго, и в результате получаются изображения не мгновенных состояний «лис», а как бы фотография с большой выдержкой — изображение всей «клетки», по которой гуляет каждая из них. Это, кстати, несет информацию об амплитуде колебаний каждого атома в кристаллической решетке.

родного источника, по природе близкого к нашим «остаткам» этиленового производства — из каменноугольной смолы. Разумеется, для его расшифровки вовсе не обязательно прибегать к рентгеноструктурному анализу — химики справились с этим задолго до открытия «икс-лучей». Изучение нафталина и многих родственных ему веществ, принадлежащих к классу ароматических углеводородов, было одной из самых ярких глав в истории науки, оно привело к созданию промышленности органического синтеза. Тогда же, в XIX веке, был решен и вопрос, которым мы в этой книге даже не успели задаться: откуда такие вещества берутся в сложных смесях, получающихся при высокотемпературной переработке любых углеводородов. Оказывается, их прародителем может быть ацетилен — газ, молекула которого содержит всего два атома водорода и столько же атомов углерода, соединенных тройной связью.

При высокой температуре три молекулы ацетилена могут соединяться в шестичленный цикл, образуя молекулу бензола — родоначальника всего класса «ароматики» *):



Бензол же может далее присоединять ацетилен, превращаясь (с выделением водорода) в так называемые конденсированные системы, простейшая из которых и есть нафталин. Откуда взялся ацетилен в реакторе, предназначенном для синтеза этилена из этана, догадаться нетрудно: отщепление водорода пошло дальше, чем следовало:



Такие побочные реакции в условиях сильного нагрева неизбежны. Ацетилен термодинамически более стабилен при высокой температуре, чем этилен, и если нагреть реактор еще сильнее, он стал бы основным продуктом синтеза.

*) В скобках показана современная запись формулы бензола, подчеркивающая отсутствие в его молекуле истинных ординарных и двойных связей. На самом деле все связи C—C в бензоле строго одинаковы по длине, и порядок их равен 1,5.

Рентгеноструктурный анализ стал в наше время массовым, широко применяемым методом прямой, «лобовой» расшифровки молекулярных структур. Нынешний уровень вычислительной техники позволяет с его помощью «разгрызать орешки» и куда крепче. Комплексные соединения, применяемые в катализе (их многоатомная структура

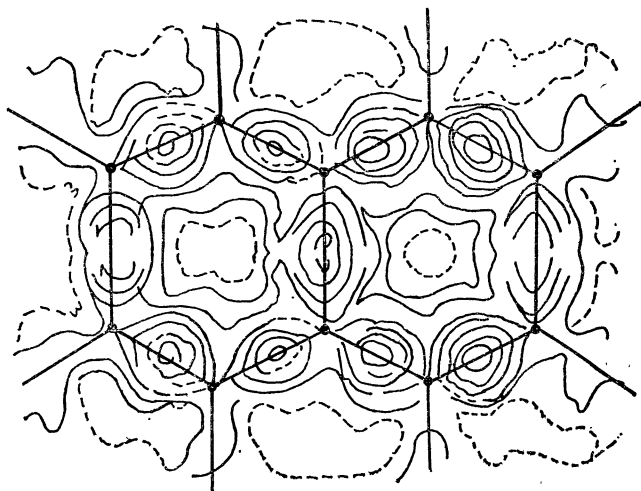


Рис. 83. Карта электронной плотности нафталина

зачастую лишена каких-либо элементов симметрии); биоорганические молекулы, содержащие сотни, даже тысячи атомов — белки, антибиотики... Все эти головоломные объекты стали для «структурщиков» рутинными. Даже сложнейшая из молекул — ДНК их уже не пугает. Именно с помощью рентгена в свое время была обнаружена в ее составе знаменитая «двойная спираль».

Совершенствование метода позволяет избавиться даже от единственного его слабого пункта — «слепоты» на атомы водорода. Если изучить картину дифракции более детально, то можно получить не только каркас молекулы, но и полную карту распределения электронной плотности. Рис. 83 помогает убедиться, что термин «карта» употреблен очень точно: будучи составленной из линий, соединяющих точки с равной электронной плотностью, схема строго соответствует правилам топографии. В контурах же, окружающих на ней шарики — атомы углерода, видны просветы, как в кружевах. Нетрудно догадаться, что именно в этих просве-

тах, удаленных друг от друга на почти одинаковые дистанции: 0,245—0,249 нм, размещаются атомы водорода.

Другой способ их обнаружить — изучить дифракцию не рентгеновского излучения, а нейтронов. Эти частицы также обладают волновыми свойствами, причем тепловым нейтронам, которые излучает ядерный реактор, свойственны длины волн порядка 0,1 нм. Как раз то, что надо для рассеяния на кристаллах. Оно и происходит, подчиняясь тем же правилам, что и рассеяние электронов. Однако нейтроны отражаются в первую очередь не от электронов, а от ядер. Благодаря чему и становится доступным метод исследования (нейтронография), который дополняет рентгеноструктурный анализ примерно так же, как спектроскопия комбинационного рассеяния — инфракрасную.

К дифракционным методам исследования кристаллов примыкает электронография, основанная на рассеянии электронов и тоже использующая волновые свойства этих частиц. Она позволяет измерять межатомные расстояния, но не в кристаллических, а в газообразных объектах. До недавних пор это был единственный способ установить точную структуру летучего вещества, которое трудно превратить в кристалл. Однако в последние годы (об этом уже говорилось) задача стала решаться и с помощью микроволновой спектроскопии.

Исход пятый: ионизация

Рассказывая об оптических методах, я упоминал это событие как бы проходя. Здесь же, сообразно гораздо большей его вероятности при использовании «жестких» квантов, да и большей значимости, оно обсуждается отдельно.

Под воздействием рентгеновского кванта атом теряет электрон довольно легко — не только с верхних, но и с самых нижних, особенно прочно связанных с ядром уровней. В принципе, рентгеновские кванты, испущенные с K -уровня любого атома, достаточны для ионизации такого же уровня любого другого атома с меньшим зарядом ядра. Это еще не все. Согласно уравнению, приведенному в гл. 4, выбитый из атома электрон, как правило, приобретает некоторый избыток кинетической энергии, который можно измерить, определив скорость частицы. Был описан и метод, позволяющий измерять на основе такого эксперимента энергию связи выбитого электрона с ядром: фотоэлектронная

спектроскопия. Естественно, что такую же технику можно пустить в ход, когда электрон изгоняется из атома не ультрафиолетовым, а рентгеновским излучением. На этом и основана разновидность фотоэлектронной спектроскопии, именуемая рентгеноэлектронной. Она измеряет энергию связи с ядром электронов, занимающих K - или L -уровни.

Погрешность собственно измерений здесь, как правило, невелика, но разброс по энергии самих ионизирующих рентгеновских квантов, как уже упоминалось, обычно не менее 0,5 эВ. Такова же, следовательно, наименьшая возможная ширина линий рентгеноэлектронного спектра.

Какие же сведения из него можно извлечь?

Ну, во-первых, точные данные о природе атомов, расположенных на поверхности твердого тела (еще одно ходовое название метода — ЭСХА, электронная спектроскопия для химического анализа). Каждому элементу свойственны свои, не перекрывающиеся с соседями по таблице Менделеева линии K - и L -электронов. Рентгеновское излучение проникает в твердый образец неглубоко — не более, чем на 10 нм. Чувствительность же метода весьма высока. Используя рентгеновские трубки с алюминиевыми (энергия квантов линии AlK_{α} составляет 1486 эВ) или магниевыми (для линии MgK_{α} $h\nu=1254$ эВ) катодами, можно количественно определить, какие элементы находятся на поверхности объекта при общем их содержании, измеряемом миллионными, даже миллиардными долями грамма. После этого, если нужно, делается «травление» поверхности ионными пучками, способными за несколько минут снять слой толщиной несколько нм, и повторное измерение. Так удастся проследить за особенностями строения тончайших поверхностных слоев материала.

Когда исследователи во главе с членом-корреспондентом АН СССР В. И. Нефедовым применили этот прием к изучению природного золота, обнаружилась неожиданная закономерность. Если металл взят в виде самородка, то даже небольшая примесь серебра (она почти всегда есть в золоте) «выползает» на поверхность настолько, что наружный слой оказывается преимущественно серебряным. Поверхность же россыпного золота, песка, намытого в лотке старателем, наоборот, чисто золотая. Секрет здесь прост: песок обычно лежит на дне речки или ручья, постоянно обмывается водой и трется соседними песчинками — они и сдирают с него серебряную оболочку. Эти сведения ценны не столько для золотонискателей, сколько для работников обоганительных фабрик. Чтобы подобрать наилучший реа-

гент для извлечения ценного металла из пустой породы, полезно знать, за что должно лучше «цепляться» это вещество: за серебро или золото.

Рентгеноэлектронная спектроскопия пригодна и для еще более тонких измерений, полезных для химиков-теоретиков. По различиям в положении линий одних и тех же атомов в спектрах веществ разной природы она позволяет непосредственно определять атомный заряд. Не тот формальный, который показан в периодической таблице, а истинный, эффективный. Так, атом углерода во всех органических соединениях числится четырехвалентным и электрически не заряженным. На самом же деле, в зависимости от природы атомов-соседей, его заряд может меняться примерно от $-0,3$ до $+0,7$.

Ширина рентгеновских линий слишком велика, чтобы выявлять очень уж тонкие различия, такие, например, как между ненасыщенными атомами углерода в молекулах нафталина (Y) или пропилена (X). Эти различия налицо, о них свидетельствовали химические, да и спектральные данные, о которых рассказано в предыдущих главах. Однако чтобы их почувствовал рентгеноэлектронный спектр, лучше, чтобы в составе молекулы появились электроотрицательные атомы кислорода, серы или галогенов. Оттягивая на себя электроны, связывающие их с углеродом, такие атомы создают на нем существенный положительный заряд — и порождают в спектре тонкую структуру. На рис. 84 показан спектр, которым издавна гордятся те, кто специализируется на этом методе. Этиловый эфир трифторуксусной кислоты — молекула, содержащая четыре атома углерода, дает спектр $1s$ -электронов, содержащий столько же углеродных линий. Принадлежность каждой из них истолковать нетрудно: энергия связи таких электро-

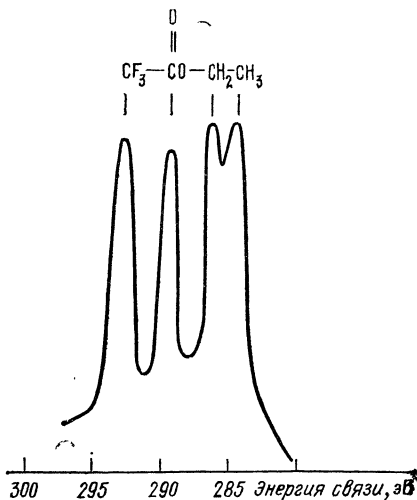


Рис. 84. Рентгеноэлектронный спектр этилового эфира трифторуксусной кислоты

нов с ядром тем выше, чем более выражен на атоме положительный заряд. Зависимость здесь предельно проста. Полной единице заряда соответствует химический сдвиг (здесь тоже применяют этот термин) порядка 20 эВ, если же разность сдвигов меньше, то различные заряды составляет соответствующую долю этой величины.

А надо сказать, что эффективный заряд атомов — такая же «первичная продукция» квантово-химического расчета молекулы, как и энергия орбиталей, и проверить его на такой ранней стадии опытом — значит избежать ошибок на дальнейших, более трудоемких этапах. Не случайно рентгеноэлектронную спектроскопию иногда называют экспериментальной квантовой химией.

Сходная зависимость положения сигналов от эффективного заряда свойственна и спектроскопии Мессбауэра. Перекрестная проверка этих двух методов, выполненная на образцах, содержащих железо или сурьму, дала превосходные результаты. Правда, рентгеноэлектронный метод отличается тем важным преимуществом, что он применим не только к твердым, но и к жидким, и к газообразным веществам.

Энергия связи электронов, которые занимают более высокие орбитали, разумеется, тоже зависит от заряда атома, и даже относительно сильнее, чем у самых нижних. Однако абсолютные, выражаемые в электрон-вольтах, значения химических сдвигов у нижних больше (их энергия связи особенно велика). Это и позволяет в некоторых случаях получать великолепные спектры, подобные только что показанному.

В принципе такие спектры сходны с ЯМР низкого разрешения. К примеру, химические сдвиги в спектрах ЯМР тоже зависят от эффективных зарядов атомов. Однако помимо данного фактора на них влияет такое множество других, что выделить эту зависимость в чистом виде оказывается довольно трудно. ЭСХА же трактуется значительно проще. Кроме того (не стоит забывать), рентген с равным успехом позволяет видеть сигналы не только углерода, но и любых других атомов, кроме водородных: на рис. 84 вынесена лишь часть спектра, в котором есть еще линии и кислорода, и фтора. И если на ядрах последнего ЯМР тоже возможен, то кислород с его нулевым спином для ЯМР «немой». Именно для таких элементов, особенно для серы с ее разнообразными, порой трудно доказуемыми валентными состояниями, рентгеноэлектронная спектроскопия применяется наиболее часто и успешно.

Этот метод основан на прямой ионизации атомов. Но она может происходить и по другому, косвенному механизму. В возбужденном атоме переход электрона с верхней орбитали на вакантную, низко расположенную, как уже говорилось, может приводить к выделению рентгеновского кванта. Однако этот квант может не покинуть атом, а растратить свою энергию на месте — выбить из того же атома другой, выше расположенный электрон. Такой «косвенный»

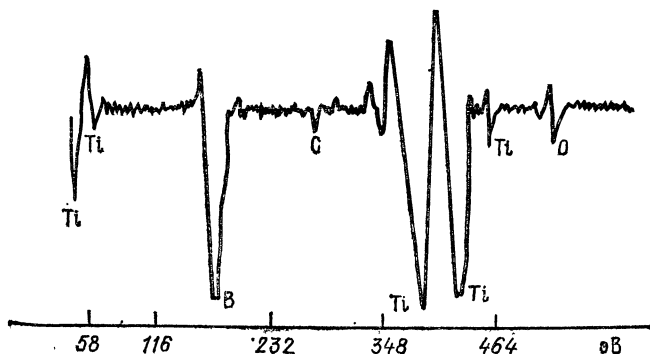


Рис. 85. Оже-спектр соединения TiB_2 ; видны также сигналы примесных атомов углерода и кислорода

механизм ионизации порождает строго характерный для каждого элемента спектр электронов, покидающих разные орбитали. Этот эффект — основа еще одного чрезвычайно удобного метода исследования, который называют (по имени его первооткрывателя) оже-спектроскопией.

Спектр оже-электронов (так их и зовут) позволяет определять строение твердой поверхности еще лучше, чем ЭСХА. Чувствительность метода не менее высока, интенсивность каждой линии строго пропорциональна количеству соответствующих атомов и — это особенно удобно — вид спектра совершенно не зависит от энергии возбуждающего облучения. На рис. 85 показан оже-спектр, с помощью которого американские исследователи в начале 1988 г. доказали природу одного простого, но очень оригинального соединения. Оно образуется в виде тонкой пленки при нагреве комплекса, содержащего титан, бор, водород и, сверх того, молекулу органического растворителя. На спектре отчетливо видны линии, характерные для титана и бора; легко определяется, что соотношение $\text{Ti} : \text{B}$ равно 1:2,07. Формула вещества, значит, не сложна, но экстравагантна: TiB_2

(полезно напомнить, что обычно титан четырех-, а бор трехвалентен). Кроме того, в спектре видны слабые линии углерода и водорода. Летучее органическое вещество в условиях нагрева в высоком вакууме, естественно, испарилось, однако ничтожные его следы все же на поверхности остались. И оже-спектр предоставляет улики в пользу этого.

Словечко «улики» выплыло не случайно. Метод широко применяется для неразрушающего контроля поверхности твердых изделий, в частности, в археологии и криминалистике — когда определяют, например, состав бронзы, из которой сделана старинная статуэтка, или металла, использованного для изготовления самодельного кинжала. В обоих случаях объект надлежит сохранить в целостности — если не для музея, то для суда, в качестве вещественного доказательства.

Столь же «детективен», да и близок по способу регистрации другой метод — нейтронно-активационный анализ. Он основан на фиксации β -излучения (тех же электронов) или γ -излучения, выделяемых ядрами радиоактивных изотопов. Эти ядра готовят на месте, облучая образец нейтронами. Каждый изотоп имеет свой характерный период полураспада, а нередко — и спектр β - или γ -излучения. Преимущество этого, также не разрушающего образец, метода — фантастическая чувствительность. Так, он может обнаружить след монеты, брошенной на лист бумаги. Для криминалистики, естественно, такой «талант» весьма полезен.

Ну, а как быть, если атом излучает рентгеновский квант, но не теряет вторичного электрона? Такой ход событий — при условии, что первоначальное возбуждение вызвано рентгеновским же квантом, — есть не что иное, как флуоресценция. Энергия вылетающего кванта определяется природой атома и, следовательно, может служить его характеристикой. Применяя уже известный читателям способ определения частоты рентгеновских квантов с помощью кристалла-монокроматора (по углу отражения, вспомните формулу Брэгга), можно получить спектр флуоресценции. А по нему можно тоже опознать, какие элементы входят в состав породившего ее вещества.

Сфера действия этого метода элементного анализа — металлургия, геохимия, те же археология с криминалистикой. От применяемых для этих же нужд химических или физико-химических методов РСФА (рентгеноспектральный флуоресцентный анализ) выгодно отличается тем, что

позволяет делать количественные измерения, не взвешивая образец. Рентген проникает в него неглубоко, и если твердый образец достаточно толст, то данный метод, как и ожеспектроскопия, дает количественные данные о составе поверхности вне зависимости от общей массы объекта. Однако аппаратура для РСФА гораздо проще, дешевле и (что немало важно для отечественных исследователей) производится как в нашей стране, так и государствах — членах СЭВ. Потому-то он и применяется во многих промышленных и исследовательских лабораториях, где при массовом выполнении анализов взвешивание образцов — самая трудоемкая часть работы.

Метод, пригодный для одновременного определения всех не слишком легких (от фтора и выше) элементов, также не разрушает образец. Он применим и для жидких веществ, но их уж приходится взвешивать. Так, брутто-формулу нашего соединения В (1,2-дибромпропана) можно было бы установить, измерив содержание брома с помощью РСФА. Количество углерода и водорода при этом, правда, узнать бы не удалось (углерод еще можно было бы определить с помощью некоторых ухищрений, но водород принципиально неуловим). Однако узнав, что в веществе содержится 80,36 % брома, мы без труда рассчитали бы уже известную нам простейшую формулу $C_3H_6Br_2$.

Разработаны и многочисленные приборы «узкой специализации», использующие принцип РСФА. Одни из них помогают искать контрабанду (драгоценные металлы), другие — обнаруживать в воздухе примеси особо вредных соединений металлов. Дело в том, что нередко эти соединения «летают» не в виде паров или грубой, весомой пыли, а в обличье особенно коварных, трудно уловимых аэрозольных частиц ничтожного размера. Их-то и ловит «экологическая» разновидность прибора: воздух продувают над липкой лентой, на которой застревают любые частицы, а эта лента непрерывно подается в анализатор.

Нобелевская премия-88

Редакция Библиотечки «Квант» предоставила мне возможность на стадии корректуры дополнить книгу сведениями о достижениях физических методов исследования молекул, которые успели накопиться к весне 1989 г. Пользуясь этой любезностью, расскажу прежде всего об одной из последних Нобелевских премий, которая была присуждена западногерманским исследователям Р. Ху-

беру, Й. Дайзенхоферу и Х. Михелю за полную расшифровку структуры сложнейшего биологического объекта методом рентгеноструктурного анализа. Однако присуждена она была не по биологии и не по физике, а по химии. Это справедливо: установить пространственное расположение взаимосвязанных атомов, сколько бы их ни было (в данном случае — многие тысячи), значит решить именно химическую задачу.

Объект, о котором идет речь, представляет собой не одиночную молекулу, а сложнейший конгломерат биополимеров с «обычными» органическими и неорганическими веществами. В совокупности он составляет систему, реализующую процесс фотосинтеза в живой бактерии.

Значение фотосинтеза для всего живого вряд ли можно переоценить. Достаточно напомнить, что вся энергия, которая расходуется на поддержание жизнедеятельности земных организмов, от червя до человека, первоначально накапливается растениями или фотосинтезирующими бактериями, а потом уж распределяется «снизу вверх» по пищевым цепям (травоядные питаются растениями, хищники — травоядными...).

Кванты солнечного света, поглощаемые при фотосинтезе, поступают в сложнейший биохимический реактор. Одни его блоки улавливают их энергию за счет возбуждения молекул хлорофилла или каротиноидов, передающих возбуждение тому же хлорофиллу; другие транспортируют ее к активному центру. В последнем же происходит фантастическая, в сущности, реакция разложения воды при обычной температуре на кислород, который поступает в атмосферу, и водород, который включается в состав молекул углеводов. Любой потребитель накопленной таким путем солнечной энергии впоследствии высвобождает ее, «сжигая» углеводы и другие восстановители в своих, тоже биохимических, топках — осуществляя реакцию, обратную фотосинтезу.

Работа западногерманских исследователей позволила представить точный — с указанием координат каждого атома — «чертеж» комплекса, который включает в себя: четыре белковые субъединицы, каждая из которых содержит сотни аминокислотных остатков; четыре молекулы хлорофилла и по две — феофитина и хинона, а также ион железа. Все это смонтировано на мембране, ограждающей бактериальную клетку, и проникает сквозь нее, благодаря чему и осуществляется транспорт внутрь клетки активированных, несущих энергию частиц — электронов, пере-

денных на высокие энергетические уровни за счет энергии поглощенных квантов, и протонов.

Чтобы оценить класс этой работы, полезно вспомнить, что еще десяток-другой лет назад расшифровка структуры хотя бы одного белка или молекулы типа хлорофилла считалась серьезным достижением экспериментаторов. Теперь же совершенствование оборудования и вычислительных методов (и кое-что еще, о чем речь впереди) помогло совершить восхождение к ранее недостигаемому уровню информативности. Подчеркну еще раз: получена не косвенная, допускающая противоречивые трактовки информация, а прямая, однозначная, сразу позволяющая понять, как работает эта хитроумнейшая природная «машина». Незримые объекты удалось как бы разглядеть в некий фантастический супермикроскоп и обмерить со всеми подробностями.

Один из белков, входящих в фотосинтетическую систему бактерий, был изучен столь же детально с помощью метода, применение которого в таком качестве, вероятно, покажется читателям этой книги неожиданным. Речь идет о ядерном магнитном резонансе, описанном в гл. 6. Разработанные в последние годы методы машинной обработки информации, добываемой с его помощью, а также направленного, руководимого ЭВМ эксперимента сделали ЯМР не только методом, пригодным для измерения длин связей и углов между ними, но и инструментом исследования чрезвычайно сложных макромолекул. Как правило, ЯМР не применяют для полной расшифровки их структуры — для этого все-таки удобнее пользоваться дифракционными методами.

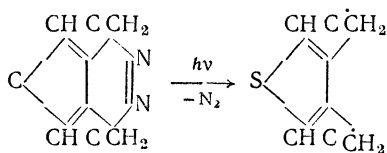
Однако для того, чтобы выяснить точную геометрию ключевых участков макромолекулы в ее нативном — не испорченном в процессе кристаллизации и других процедур виде, метод ЯМР зачастую оказывается незаменимым. Ведь он способен изучать вещество в жидком или «застеклованном», замороженном растворе и вовсе не нуждается в том, чтобы объект превращали в монокристалл.

Именно такие — изоэлектрические, управляемые мощной ЭВМ спектрометры были использованы группой исследователей из Института биоорганической химии АН СССР при изучении бактериородопсина, того самого белка, который входит в состав фотосинтезирующей системы. Его функция — транспортировать через мембрану протоны. И метод ЯМР помог в 1988 г. отыскать в хитро упакован-

ной, свернутой на манер змеевика макромолекуле «протонную дырку» — участок, который выполняет эту главную работу бактериородопсина.

Сходная методика (так называемые двумерные спектры) была применена исследователями из Йельского университета (США) в работе, результаты которой были опубликованы в феврале 1989 г. Ее объект не менее экзотичен для ЯМР, чем бактериородопсин. Речь идет о парамагнитной, очень неустойчивой частице, образующейся при распаде в результате облучения ультрафиолетом молекулы, формула которой показана ниже. Распад сопровождается выделением азота и, вероятно, должен приводить к бирадикалу, показанному рядом. Полезно напомнить, что и неустойчивые, и тем более парамагнитные частицы для традиционных разновидностей ЯМР считались «противопоказанными». Однако методическое совершенствование его продвинулось настолько далеко, что запреты один за другим отпадают. В работе, о которой идет речь, опрокинут, кстати сказать, еще один традиционный запрет — на получение спектров высокого разрешения при использовании твердых образцов. Впрочем, о том, как удастся обойти это «табу», в гл. 6 уже говорилось...

Итак, исследователи из Йельского университета взяли твердый, замороженный жидким азотом раствор азотсодержащего вещества и полтора часа облучали его ультрафиолетом. Первоначальный продукт реакции, который невозможно ни выделить в свободном виде, ни даже хранить в жидком растворе, удалось сохранить достаточно долго, чтобы записать двумерный спектр ЯМР ^{13}C (этим изотопом были обогащены обе CH_2 -группы исходного соединения). Наиболее вероятное уравнение реакции можно было записать так:



Однако подтвердить достоверность формулы полученной частицы помог лишь двумерный спектр. Он позволил измерить длины связей $\text{C}-\text{N}$ и углы между ними. Они оказались именно такими, какими следовало быть у синглет-

ного *) «дважды радикала» указанной формулы, а не у любой из других, изомерных ему частиц, которые можно было бы вообразить. Это один из первых примеров того, как ЯМР успешно конкурирует с родственным ему методом ЭПР, можно сказать, на территории, ранее безраздельно принадлежавшей последнему.

Возвращаясь в область жесткого излучения, расскажу о новом, истинно детективном применении коротковолновой части рентгена или примыкающих к ней «мягких» гамма-лучей. С их помощью научились напрямую обнаруживать в багаже авиапассажиров... взрывчатку. Метод обследования чемоданов или сумок, следующих на конвейере сквозь установку «неразрушающего контроля», нацелен на атомы азота, которым богаты любые взрывчатые вещества. Подсчитано: в составе одного багажного места, принадлежащего честному пассажиру, находится в среднем около 200 г азота. Резкое превышение этой величины, о котором можно судить по простоте интенсивности специфической флуоресценции, может служить основанием для более обстоятельного знакомства с ее источником. Другой вариант метода основан на поглощении электронов. Подобными устройствами, которые далеко не дешевы (цена — порядка миллиона долларов), вероятно, из-за сложных защитных устройств, гарантирующих безопасность при работе с такими жесткими квантами, уже оснащены аэропорты Сеула и нескольких американских городов. Об этом сообщил в начале 1989 г. журнал «New Scientist».

Еще одна новинка, сведения о которой опубликованы тогда же, — позитронный микроскоп, по принципу действия сходный с электронным. Напомню: позитроны при столкновении с электронами аннигилируют, порождая гамма-кванты. Оба позитронных микроскопа, построенных в США, фиксируют это излучение. Те участки объекта, на которых электронная плотность выше, получают на снимках более темными. Пока эти приборы уступают электронным микроскопам по разрешающей способности и используются лишь для исследования поверхности твердых тел. Од-

*) Напомню: синглетной называют пару частиц с антипараллельными спинами. Иными словами, между атомами углерода могла бы завязаться обычная, ординарная связь (замкнулся бы дополнительный четырехчленный цикл). Однако достаточному для этого сближению групп CH_2 препятствует их жесткое закрепление около плоского ароматического (подобно бензольному) тиюфенового кольца. Только его соседство вынуждает частицу сохранять радикальный характер.

нако усовершенствования, которые в них собираются внести, вероятно, помогут приспособить новый метод и для структурных исследований. К примеру, если удастся наладить фокусировку позитронов с такой же точностью, как это делается с электронами, можно будет исследовать тончайшие пленки биополимеров «на просвет». Позитроны смогут проникать сквозь них тем легче, чем ниже электронная плотность на соответствующем участке. Следовательно, при достаточно высоком разрешении удастся напрямую получать карты электронной плотности, которые ныне достаются лишь ценой детальнейшего рентгеноструктурного анализа.

Сложности, связанные с приготовлением сверхтонких образцов, при этом, разумеется, сохраняются; справиться с ними, как и раньше, будет под силу только экспериментатору высокого класса. Но не думают же читатели, будто совершенствование приборов когда-нибудь приведет к тому, что человек с золотыми руками станет ненужным. Здесь-то и подошли мы к проблеме «третьего ингредиента», который позволил западногерманским исследователям стать побелевскими лауреатами 1988 г. Роберт Хубер, руководитель их группы, — признанный всем миром специалист по рентгеноструктурному анализу, Ганс Дайзенхофер — аккуратный экспериментатор и превосходный знаток вычислительной техники. Любая их работа — исследование мирового уровня. Однако для того, чтобы подняться еще на ступеньку выше, потребовались усилия третьего, самого молодого и скромного из всей троицы мастера, Хартмута Михеля. Только он нашел способ вырастить кристаллы (напомню, не индивидуального вещества, а хитроумной их композиции), в которых бы сохранялось природное расположение компонентов друг относительно друга. А надо сказать, что входящие в состав фотосинтетического комплекса белки (их относят к разряду мембранных) считались вообще не способными превращаться в кристаллы, пригодные для рентгеноструктурного анализа.

Именно этот «сюжет», будто нарочно подаренный мне самым ходом текущих событий, может служить наилучшим мостом между тем, что рассказано ранее, и заключительной, самой маленькой, но на мой взгляд самой важной главой этой книги.

Сколько же у нас органов чувств? Если приравнять к таковым любые из ныне доступных методов исследования — наберутся многие десятки, даже сотни. Можно подвести и более скромный баланс. Не надеяясь столь высоким статусом каждую разновидность приборов, брать в расчет лишь регистрируемые эффекты или виды излучения. Тогда все оптические методы, сколько бы их ни было, вкупе с радиоспектроскопией и рентгеновскими методиками зачтутся за единое «чувство электромагнитного излучения». Туда же, кстати, впишется и свойственное нам от природы зрение. Другое чувство можно будет назвать электронным (все приемы, связанные с регистрацией электрического тока), третье — нейтронным, ну, и так далее.

Суть дела, однако, не в этой надуманной казуистике, а в том, что ныне практически не осталось природных эффектов, которые не были бы приспособлены для добывания информации о природе вещества или, шире, окружающего нас материального мира. Последние десятилетия были украшены беспрецедентным продвижением в технике переработки этой информации. Повсеместное внедрение вычислительных машин сделало постижимыми колоссальные ее массивы, которые ранее человеческий разум попросту не успевал осмыслить.

Парадоксальным, хотя и отчасти закономерным побочным результатом этих достижений стало наметившееся ныне отставание... человека — не только потребителя извлекаемой информации, но и самого ее добытчика, исследователя. Не успевая осваивать возникающую ежегодно, ежемесячно техническую новизну так, чтобы обращаться с ней свободно, как подобает хозяину, он попадает в положение телезрителя. Смотреть на бесчисленные экраны он может, сведения, которые на них вспыхивают, отчасти понимает, но перестает осознавать, откуда они берутся и, главное, как управлять их источником.

Это, в сущности, грозная беда — потеря компетентности, приводящая к неоправданным перерасходам рабочего времени, средств и энергии. Исследования становятся все более дорогими, но не всегда это вызвано реальной необходимостью; не каждая единица информации достается по минимально возможной цене.

Образец такого расточительства от незнания — проделанная в этой книге расшифровка структурных формул пяти нехитрых соединений. В ход были пущены сложные, дорогие приборы, вычислительная техника, современнейшие методики — и лишь такой непомерной ценой удалось пробиться сквозь частокोल неосведомленности. В учебных целях выдержать такую баталию, пожалуй, полезно и поучительно, но, к сожалению, такие же расточительные и, скажу прямо, туповатые решения исследовательских задач все чаще появляются и в научных журналах.

В чем их источник? Отчасти — в спешке. Заказчики, выдвигающие перед ученым задачу (промышленность, особенно военная, здравоохранение, экология), нередко требуют решить ее как можно скорее, невзирая ни на что. При такой постановке дела проще «задействовать» установку, у которой час работы стоит многие тысячи, чем сесть и немного поразмыслить. И это входит в привычку, становится стилем работы. Главная же, однако, причина, на мой взгляд, — в утрате преемственности, традиции научных школ. Человек, который прошел выучку у настоящего наставника, никогда не станет позорить себя непродуманной, поверхностной, «некрасивой» работой. Но за исследовательский труд все чаще приходится браться людям невысокой культуры, обученным лишь ремеслу — техническим приемам, набору методик. А то и одной-единственной методике. Они, конечно, тоже трудятся в поте лица, но узость кругозора, отсутствие самостоятельной мысли обедняет работу, низводит ее до уровня унылого исполнительства. Кого тут винить? Думаю, только не тех, кто работает. Наука развивалась экстенсивно, появилось множество новых институтов, оторванных от вековой традиции, торжествовали бюрократические и технократические методы руководства наукой...

Тем из юных читателей, которые выберут профессию исследователя, предстоит выправлять это положение в XXI веке. Трудно предугадать технические чудеса, которые станут для них обиходными, но наверняка можно сказать, что приборы и тогда не заменят творческого человека с его пытливостью, фантазией — и с его нравственностью; не оттеснят своего создателя на второй план. И не сделают

ненужной веками налаженную преемственность научных идей. Наоборот. Чем быстрее меняется мир — тем острее требуется каждому входящему в него Учителю, который помог бы не растеряться, не заблудиться в горах богатств, накопленных человеческим опытом, не одичать от страха, который может внушить их неосвоенность. И не превратиться в бездумного исполнителя, одушевленного робота, который с равным усердием может разрабатывать спасительные лекарства и средства уничтожения людей. Кому же по силам взять на себя роль Учителей, если не истинным ученым?

В будущем, видимо, не будут считать ученым того, кто лишь овладел ремесленными навыками исследования. Поэтому как бы ни были многообразны сведения, собранные в этой книге, прошу не забывать: они представляют собой лишь начальную ступень знания, необходимого ученому XXI века.

СПИСОК КНИГ,

которые могут помочь желающим поближе познакомиться с некоторыми методами исследования (не только описанными в этой книге)

- Даниэльс Ф., Олберти Р. Физическая химия.— М.: Мир, 1978.
- Иоффе Б. В., Костиков Р. Р., Разин В. В. Физические методы определения строения органических соединений.— М.: Высшая школа, 1984.
- Березкин В. Г. Газо-жидко-твердофазная хроматография.— М.: Химия, 1986.
- Хроматография. Практическое приложение метода/Под ред. Э. Хефмана.— М.: Мир, 1986.
- Вульфсон Н. С., Заикин В. Г., Микая А. И. Масс-спектрометрия органических соединений.— М.: Химия, 1986.
- Иоффе Б. В. Рефрактометрические методы химии.— Л.: Химия, 1983.
- Граселли Дж., Снейвилл М., Балкин Б. Применение спектроскопии КР в химии.— М.: Мир, 1984.
- Лундин А. Г., Федин Э. И. ЯМР-спектроскопия.— М.: Наука, 1986.
- Вертц Дж., Болтон Дж. Теория и практические приложения метода ЭПР.— М.: Мир, 1975.
- Порай-Кошиц М. А. Основы структурного анализа химических соединений.— М.: Высшая школа, 1982.
- Нефедов В. И. Рентгеноэлектронная спектроскопия химических соединений.— М.: Химия, 1984.
- Лосев Н. Ф., Смагунова А. Н. Основы рентгеноспектрального флуоресцентного анализа.— М.: Химия, 1982.
- Галюс З. Теоретические основы электрохимического анализа.— М.: Мир, 1974.
- Бонд А. Полярографические методы в аналитической химии.— М.: Химия, 1983.
- Тельеши Ю. Радиоаналитическая химия.— М.: Энергоатомиздат, 1987.

ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие	3
Глава 1. ПРЕДВАРИТЕЛЬНЫЕ РАССУЖДЕНИЯ О СИГНАЛЕ	5
Глава 2. ВЕЩЕСТВО ИКС, ИЛИ НЕУДОБНАЯ НАУКА	17
Первая задача (18). Аргументы в пользу... (23). Загадки размножаются (32). Новые огорчения (37). Предвари- тельные итоги (45).	
Глава 3. ВЕСЫ ДЛЯ МОЛЕКУЛ	47
Гениальное прозрение (48). Электронный удар (52). Много пиков — много информации (57). Чем пахнет сыр? (62) Бег по спирали (68). Первые результаты (74).	
Глава 4. МОЛЕКУЛА И КВАНТ	76
Исход первый: поглощение (79). Связывающие и раз- рыхляющие (85). Снова о поглощении (94).	
Глава 5. ЛАБОРАТОРНЫЕ БУДНИ	103
Полезный эмпиризм (104). Исход второй: со светом ниче- го не происходит (117). Исход третий: рассеяние (126). Новые времена (130). Исход четвертый: отражение (134). Богатство оптических методов (139).	
Глава 6. ОХОТА НА ЛИС	143
Продуктивный конформизм (144). Универсальный От- ветчик (155). Рентген без рентгена (168). Когда рвутся связи (172). Сверхплановый охотничий трофей (185).	
Глава 7. ЛИСЫ В КЛЕТКЕ	189
Исход первый: поглощение (190). Исход второй: луч про- ходит сквозь вещество (193) Исходы третий и четвер- тый: рассеяние, отражение (199). Исход пятый: иони- зация (205). Нобелевская премия-88 (211).	
ТРЕБУЕТСЯ НАСТАВНИК (послесловие)	217
СПИСОК КНИГ	220

Научно-популярное издание
ПОЛИЩУК Валерий Романович
КАК ИССЛЕДУЮТ ВЕЩЕСТВА

Библиотечка «Квант», выпуск 72

Заведующий редакцией *Г. С. Куликов*
Редактор *Л. А. Панюшкина*
Художник *С. Ф. Лукин*
Художественный редактор *Т. Н. Кольченко*
Технический редактор *С. Я. Шкляр*
Корректор *М. Л. Медведская*

ИБ № 32498

Сдано в набор 05.01.89. Подписано к печати 29.08.89. Т-15914. Формат 84×108 $\frac{1}{32}$. Бумага тип. № 2. Гарнитура литературная. Печать высокая. Усл. печ. л. 11,76. Усл. кр.-отт. 12,18. Уч.-изд. л. 12,01. Тираж 80000 экз. Заказ № 9—143. Цена 50 коп.

Ордена Трудового Красного Знамени издательство «Наука»
Главная редакция физико-математической литературы
117071 Москва В-71, Ленинский проспект, 15

Набрано и сматрицировано в ордена Октябрьской Революции и ордена Трудового Красного Знамени МПО «Первая Образцовая типография» Союзполиграфпрома при Государственном комитете СССР по печати.
113054 Москва М-54, Воровая, 28.

Отпечатано в полиграфкомбинате ЦК ЛКСМ Украины «Молодь» ордена Трудового Красного Знамени издательско-полиграфического объединения ЦК ВЛКСМ «Молодая гвардия». 252119 Киев, ул. Пархоменко, 38—44.

ИЗДАТЕЛЬСТВО «НАУКА»
ГЛАВНАЯ РЕДАКЦИЯ
ФИЗИКО-МАТЕМАТИЧЕСКОЙ ЛИТЕРАТУРЫ
117071 Москва В-71, Ленинский проспект, 15

ВЫШЛИ ИЗ ПЕЧАТИ В СЕРИИ «БИБЛИОТЕЧКА «КВАНТ»

- Вып. 1. М. П. Бронштейн. Атомы и электроны.
Вып. 2. М. Фарадей. История свечи.
Вып. 3. О. Оре. Приглашение в теорию чисел.
Вып. 4. Опыты в домашней лаборатории.
Вып. 5. И. Ш. Слободецкий, Л. Г. Асламазов. Задачи по физике.
Вып. 6. Л. П. Мочалов. Головоломки.
Вып. 7. П. С. Александров. Введение в теорию групп.
Вып. 8. В. Г. Штейнгауз. Математический калейдоскоп.
Вып. 9. Замечательные ученые.
Вып. 10. В. М. Глушков, В. Я. Валах. Что такое ОГАС?
Вып. 11. Г. И. Копылов. Всего лишь кинематика.
Вып. 12. Я. А. Смородинский. Температура.
Вып. 13. А. Е. Карпов, Е. Я. Гник. Шахматный калейдоскоп.
Вып. 14. С. Г. Гиндикин. Рассказы о физиках и математиках.
Вып. 15. А. А. Боровой. Как регистрируют частицы.
Вып. 16. М. И. Каганов, В. М. Цукерник. Природа магнетизма.
Вып. 17. И. Ф. Шарыгин. Задачи по геометрии: Планиметрия.
Вып. 18. Л. В. Тарасов, А. Н. Тарасова. Беседы о преломлении света.
Вып. 19. А. Л. Эфрос. Физика и геометрия беспорядка.
Вып. 20. С. А. Пикин, Л. М. Блинов. Жидкие кристаллы.
Вып. 21. В. Г. Болтянский, В. А. Ефремович. Наглядная топология.
Вып. 22. М. И. Башмаков, Б. М. Беккер, В. М. Гольховой. Задачи по математике: Алгебра и анализ.
Вып. 23. А. Н. Колмогоров, И. Г. Журбенко, А. В. Прохоров. Введение в теорию вероятностей.
Вып. 24. Е. Я. Гник. Шахматы и математика.
Вып. 25. М. Д. Франк-Каменецкий. Самая главная молекула.
Вып. 26. В. С. Эдельман. Вблизи абсолютного нуля.
Вып. 27. С. Р. Филонович. Самая большая скорость.
Вып. 28. Б. С. Бокштейн. Атомы блуждают по кристаллу.
Вып. 29. А. В. Бялко. Наша планета — Земля.
Вып. 30. М. Н. Аршинов, Л. Е. Садовский. Коды и математика.
Вып. 31. И. Ф. Шарыгин. Задачи по геометрии: Стереометрия.
Вып. 32. В. А. Займовский, Т. Л. Колупаева. Необычные свойства обычных металлов.
Вып. 33. М. Е. Левинштейн, Г. С. Симин. Знакомство с полупроводниками.

- Вып. 34. В. Н. Дубровский, Я. А. Смородинский, Е. Л. Сурков. Релятивистский мир.
- Вып. 25. А. А. Михайлов. Земля и ее вращение.
- Вып. 36. А. П. Пурмалъ, Е. М. Слободецкая, С. О. Травин. Как превращаются вещества.
- Вып. 37. Г. С. Воронов. Штурм термоядерной крепости.
- Вып. 38. А. Д. Чернин. Звезды и физика.
- Вып. 39. В. Б. Брагинский, А. Г. Полнарев. Удивительная гравитация.
- Вып. 40. С. С. Хилькевич. Физика вокруг нас.
- Вып. 41. Г. А. Звенигородский. Первые уроки программирования.
- Вып. 42. Л. В. Тарасов. Лазеры: Действительность и надежды.
- Вып. 43. О. Ф. Кабардин, В. А. Орлов. Международные физические олимпиады школьников.
- Вып. 44. Л. Е. Садовский, А. Л. Садовский. Математика и спорт.
- Вып. 45. Л. Б. Окунь. $\alpha\beta\gamma\dots Z$: Элементарное введение в физику элементарных частиц.
- Вып. 46. Я. Е. Гегузин. Пузыри.
- Вып. 47. Л. С. Марочник. Свидание с кометой.
- Вып. 48. А. Т. Филиппов. Многоликий солитон.
- Вып. 49. К. Ю. Богданов. Физик в гостях у биолога.
- Вып. 50. Занимательно о физике и математике.
- Вып. 51. Х. Рачлис. Физика в ванне.
- Вып. 52. В. М. Липунов. В мире двойных звезд.
- Вып. 53. И. К. Кикоин. Рассказы о физике и физиках.
- Вып. 54. Л. С. Понтрягин. Обобщения чисел.
- Вып. 55. И. Д. Данилов. Секреты программируемого микрокалькулятора.
- Вып. 56. В. М. Тихомиров. Рассказы о максимумах и минимумах.
- Вып. 57. А. А. Силин. Трение и мы.
- Вып. 58. Л. А. Ашкинази. Вакуум для науки и техники.
- Вып. 59. А. Д. Чернин. Физика времени.
- Вып. 60. Задачи московских физических олимпиад.
- Вып. 61. М. Б. Балк, В. Г. Болтянский. Геометрия масс.
- Вып. 62. Р. Фейнман. Характер физических законов.
- Вып. 63. Л. Г. Асламазов, А. А. Варламов. Удивительная физика
- Вып. 64. А. Н. Колмогоров. Математика — наука и профессия.
- Вып. 65. М. Е. Левинштейн, Г. С. Симин. Барьеры: От кристалла до интегральной схемы.
- Вып. 66. Р. Фейнман. КЭД — странная теория света и вещества.
- Вып. 67. Я. Б. Зельдович, М. Ю. Хлопов. Драма идей в познании природы.
- Вып. 68. И. Д. Новиков. Как взорвалась Вселенная.
- Вып. 69. М. Б. Беркинблит, Е. Г. Глаголева. Электричество в живых организмах.
- Вып. 70. А. Л. Стасенко. Физика полета.
- Вып. 71. А. С. Штейнберг. Репортаж из мира сплавов.

50 коп.

