

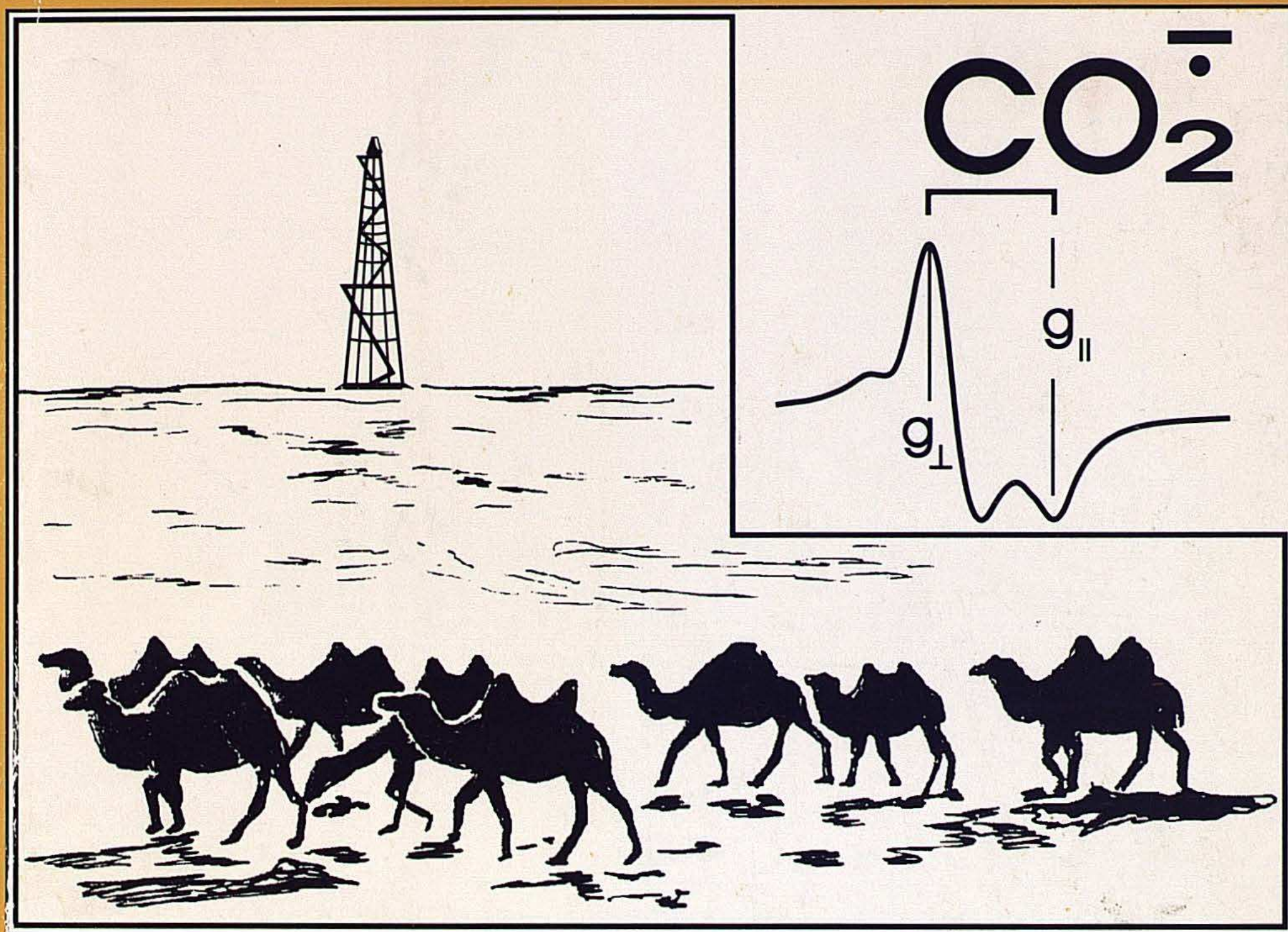
Р. Н. НАСИРОВ, М. Б. КИЛИБАЕВ

553.982.2 К

И 312

Основы метода ЭПР

и его применение в химии и геологии



МОСКВА

Р.Н. НАСИРОВ, М.Б. КИЛИБАЕВ.

**Основы метода ЭПР
и его применение в химии и геологии**

**Издательство «Нефть и газ»
РГУ нефти и газа им. И.М. Губкина
Москва 2000**

~~ББК 26.325.31~~

УДК 553.982.2:537.611.4 (574р.8)

Н-312

Насиров Р. Н., Килибаев М. Б.

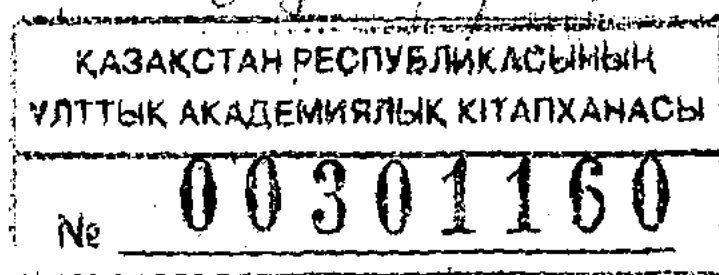
Основы метода ЭПР и его применение в химии и геологии: Монография. — М.: ГУП Издательство «Нефть и газ» РГУ нефти и газа им. И.М. Губкина, 2000. ISBN 5-7246-0141-9.

В монографии впервые систематически рассматривается применение метода электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) для решения геологических проблем. Описывается исследование этим методом нефтеносных пород и природных минералов, на основе которых можно прогнозировать нефтеносность геологических структур Прикаспийской впадины. Большое внимание уделено вопросам датирования по радиационно-индуцированным парамагнитным центрам, накопившимся в костях и зубах ископаемых животных, раковинах морских моллюсков, скорлупе яиц ископаемых рептилий и птиц на территории Казахстана.

Обширный экспериментальный материал, приведенный в книге, позволяет использовать ее в качестве справочника.

Монография может быть полезна специалистам в области органической химии, нефтяной геологии и палеонтологии, а также студентам соответствующих вузов.

Рецензенты — Н.Н. Бубнов, д-р хим. наук, проф., зав. лаб. ЭПР ИНЭОС РАН; О.А. Паренаго, д-р хим. наук, проф., зав. лаб. Института нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева, РАН



ISBN 5-7246-0141-9

© Насиров Р.Н., Килибаев М.Б., 2000.

© Издательство «Нефть и газ» РГУ нефти и газа им. И.М. Губкина, 2000.

СОДЕРЖАНИЕ

Предисловие	6
Литература	8
Глава 1. ФИЗИЧЕСКАЯ ПРИРОДА ЭЛЕКТРОННОГО ПАРАМАГНИТНОГО РЕЗОНАНСА.....	9
1.1. Магнитные свойства электронов и ядер	9
1.1.1. Квазиклассический расчет орбитального магнетизма электрона. Принцип неопределенности Гейзенберга	9
1.1.2. Волновая функция и уравнение Шредингера	11
1.1.3. Линейчатый спектр атома водорода, энергия электрона и вид его волновой функции. Орбитали. Орбитальный магнитный момент μ_{orb}	12
1.1.4. Спин и магнитный момент электрона. Спиновое магнитное квантовое число μ_s	15
1.1.5. Спин и магнитный момент ядра. Ядерное магнитное квантовое число m_I	16
1.2. Условие электронного парамагнитного резонанса	18
1.3. Экспериментальная техника и основные параметры ЭПР-спектров	21
1.3.1. Лоренцева и гауссова формы линий	23
1.3.2. Сверхтонкое взаимодействие	24
1.3.3. Изотропные и анизотропные g-факторы	27
1.3.4. Спин-орбитальное взаимодействие и спин-гамильтониан. Определение анизотропного g-фактора	32
1.4. Теория молекулярных орбиталей.	33
1.4.1. Принцип суперпозиции атомных орбиталей	34
1.4.2. Расчеты МО. Метод Хюккеля	34
1.4.3. Метод МО в применении к 1,3-бутадиену.	37
1.4.4. Упрощенные расчеты на основе свойств симметрии молекулы 1,3-бутадиена.....	42
1.4.5. Расчеты π -электронной плотности, выведенные из теории МО	44
1.4.6. МО ароматических соединений	45
Литература	51
Глава 2. МУЛЬТИПЛЕТНАЯ СТРУКТУРА СПЕКТРОВ ЭПР РАДИКАЛОВ С ИЗОТРОПНЫМИ МАГНИТНЫМИ СВОЙСТВАМИ	52
2.1. Мультиплетная структура, возникающая в результате взаимодействия между не спаренным электроном и несколькими эквивалентными протонами	52

2.2. Сверхтонкая структура спектра ЭПР в случае СТВ не спаренного электрона с двумя различными группами протонов	58
2.3. Динамическая делокализация неспаренного электрона на двух совокупностях неэквивалентных протонов	64
2.3.1. «Медленный обмен» неспаренного электрона в анион-радикале дифенилметана	66
2.3.2. Спектр ЭПР анион-радикала пара-дипенилбензола	71
2.3.3. Анион-радикал трифенилметана.	73
2.4. Сверхтонкое взаимодействие в элементоорганических свободных радикалах	79
2.4.1. Взаимодействие фосфонильных радикалов с пространственно-затрудненными карбонильными соединениями	82
2.4.2. Спектры ЭПР фосфонилтиозамещенных этильных радикалов	92
2.4.3. Исследование механизма распада АР трифенилфосфина	99
2.4.4. Спектры ЭПР 2,2,6,6-тетраметил-4-оксопиперидин-1-оксида в нефтях.	102
2.4.5. Ионные пары анион-радикалов	103
2.4.6. Спектр ЭПР комплекса меди (II) с октаэтилпорфирином	116
2.4.7. Свободные радикалы при взаимодействии пространственно-затрудненных ортохинонов с хлористым ванадилем	117
Литература	120
Глава 3. ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДА ЭПР В НЕФТЯНОЙ ГЕОЛОГИИ	124
3.1. Исследование методом ЭПР-спектроскопии природы парамагнитных центров в нефтях и нефтеносных породах ...	125
3.1.1. Химическая природа свободных радикалов в нефтях Западного Казахстана.	126
3.1.2. Определение ванадия в нефтях	132
3.1.3. Отношение содержания ванадия (IV) к ванадилпорфиринам в нефти-геохимический параметр	141
3.1.4. Использование отношения содержания СР к ванадию (IV) для стратификации нефтей	143
3.1.5. Исследование спектров ЭПР Mn^{2+} в ядрах нефтеносных пород Прикаспия	146
3.1.6. Двухвалентный марганец-спутник нефтеносных горизонтов.	149
3.1.7. Исследование влияния на спектры ЭПР нефтеносных пород экстракции органических веществ	156
3.2. Применение метода ЭПР в поисках месторождений нефти	160
3.3. Изучение геологического строения нефтяных месторождений по ПМЦ добываемых нефтей	169

3.4. Изучение минералогического состава нефтяных пород методом ЭПР	174
Литература	183
Глава 4. МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ВОЗРАСТА ГЕОЛОГИЧЕСКИХ ОТЛОЖЕНИЙ	188
4.1. Радиоизотопный метод	188
4.2. Урановое датирование	189
4.3. Калий-аргоновый ($^{40}\text{K} - ^{40}\text{Ar}$) метод	190
4.4. Радиоуглеродный метод	191
4.5. ЭПР — дозиметрия и датирование	192
4.5.1. Действие ионизирующего излучения и понятия из дозиметрии.....	193
4.5.2. Фоновая естественная радиация и связанные с нею дозы облучения ...	194
4.5.3. Принципы определения дозы радиации методом ЭПР	197
4.5.4. Определение суммарной дозы ионизирующего облучения, накопленной животными Западного Казахстана	202
4.5.5. Применение метода ЭПР для определения возраста ископаемых отложений.....	208
4.5.5.1. <i>Ископаемые раковины морских и солоноватоводных моллюсков Прикаспийской впадины</i>	<i>209</i>
4.5.5.2. <i>Образование биологических карбонатов</i>	<i>209</i>
4.5.5.3. <i>Кристаллические структуры арагонита и кальцита</i>	<i>210</i>
4.5.5.4. <i>Радиационно-индуцированные анион-радикалы</i>	<i>211</i>
4.5.5.5. <i>Методы установления арагонитово-кальцитовой структуры раковин моллюсков</i>	<i>213</i>
4.5.5.6. <i>Особенности спектров ЭПР Mn^{2+} в арагонитово-кальцитовых раковинах моллюсков в отложениях Прикаспия.....</i>	<i>216</i>
4.5.5.6.1. <i>Превращение арагонита в кальцит</i>	<i>218</i>
4.5.5.7. <i>Датирование раковин двустворчатых моллюсков, взятых из морских террас Прикаспийской впадины по их спектрам ЭПР</i>	<i>219</i>
4.5.5.8. <i>Сравнительное изучение методом ЭПР некоторых раковин моллюсков, взятых из синхронных отложений Каспийского и Северного морей.....</i>	<i>227</i>
4.5.5.9. <i>Раннеголоценовое вселение <i>Cerastoderma</i> sp. в Каспий и Арал: вероятный палеогеографический сценарий</i>	<i>230</i>
4.6. Исследование методом ЭПР эмали зубов и костей древних хоботных, мозолоногих и эквидных Казахстана	234
4.6.1. <i>Мастодонты из позднего кайнозоя</i>	<i>235</i>
4.6.2. <i>Исследование методом ЭПР эмали зубов современных и ископаемых верблюдов Казахстана.....</i>	<i>239</i>
4.6.3. <i>Исследование методом ЭПР эмали зубов и костей гиппарионов.....</i>	<i>247</i>
4.6.4. <i>Плейстоценовые мамонты</i>	<i>251</i>
4.6.5. <i>Акулы палеогенового периода</i>	<i>256</i>
Литература	256

ПРЕДИСЛОВИЕ

«Мы собрались на эту конференцию, чтобы отпраздновать открытие электронного парамагнитного резонанса, сделанное доктором Е.К. Завойским в Казанском университете 25 лет назад... Когда вчерашним вечером мы подлетали к казанскому аэропорту, чтобы присутствовать на этой конференции, наш самолет пролетал над Волгой. Увидеть эту реку было для нас волнующим событием. Волга начинается с небольшого источника, растет все больше и больше и, наконец, превращается в громадный поток, многоводный, как море. Так, и парамагнитный резонанс. Он начался с небольшого эксперимента, выполненного здесь, в Казанском университете 25 лет назад. За прошедшие годы он превратился в огромную область исследований и привел к тысячам экспериментов и публикаций. Теперь самое подходящее время оглянуться назад и обозреть совершенное» (Кастлер, 1971).

Читая эти строки из доклада французского физика, лауреата Нобелевской премии А. Кастлера, сделанного им на Всесоюзной юбилейной конференции по парамагнитному резонансу, состоявшейся в Казани 24-29 июня 1969 г. и посвященной 25-летию открытия Е.К. Завойским электронного парамагнитного резонанса (ЭПР), я вспоминаю те летние дни 1969 года. Я был направлен Академией наук Казахстана на двухгодичную стажировку по освоению метода ЭПР-спектроскопии в лабораторию ЭПР ИНЭОС РАН, возглавляемую профессором Н.Н. Бубновым, одним из создателей отечественной аппаратуры ЭПР-спектроскопии. Начало стажировки совпало с возвращением моих будущих научных руководителей и коллег с этой юбилейной конференции.

Только за 25 лет, прошедших со времени этого представительного форума ведущих ученых всего мира в области магнитной радиоспектроскопии, методом ЭПР-спектроскопии получены новые знания о структуре многих органических и неорганических парамагнитных соединений и продемонстрированы уникальные возможности ЭПР-спектроскопии в изучении стереохимии парамагнитных частиц, динамики внутри- и межмолекулярных процессов, триплетных состояний (Вертц и Болтон, 1975; Бубнов и Солодовников, 1976; Герсон, 1973). Метод ЭПР нашел широкое применение в биологии и медицине. С его помощью устанавливают природу промежуточных парамагнитных частиц в процессе клеточного метаболизма, а также при действии проникающей радиации на биологические объекты. С помощью «спиновых меток», привитых к биополимерам, можно получать уникальную информацию о движении окружающих молекул и их сегментной подвижности, о локальных магнитных и электрических полях. Общие аспекты применения ЭПР в биологии рассмотрены в монографиях Шварца и др., (1972), Берлинера, (1979). Являясь одним из самых крупных научных открытий нашего времени, электронный парамагнитный резонанс оказал существенное влияние на развитие физики и техники. Достаточно упомянуть о квантовых парамагнитных усилителях (мазерах), которые существенно расширили возможности радиоастрономии и космической связи.

На XXVII конгрессе Ампера, посвященном 50-летию открытия явления ЭПР и проходившего 21–27 августа 1994 г. в Казани, были сделаны доклады о новых исследованиях, в частности по применению ЭПР-спектроскопии в археологии и геологии (Икея, 1993; Насиров, 1993; Булка и др., 1994).

В первой главе монографии изложены основные принципы метода электронного парамагнитного резонанса и анализа спектров ЭПР на конкретных примерах жидко- и твердофазных систем. В последующих главах книги излагаются экспериментальные результаты по применению ЭПР-спектроскопии для решения некоторых вопросов химии, нефтяной геологии палеонтологии. Объектами исследования являлись, в основном, нефть, нефтяные породы и минералы, кости и зубы ископаемых животных, раковины моллюсков морских отложений, скорлупа яиц ископаемых рептилий и птиц на территории Казахстана. При расшифровке сложных спектров ЭПР исследованных природных объектов нами были использованы данные УФ-, ИК-спектроскопии, рентгеноструктурного и термического анализов.

Считаю своим долгом поблагодарить моих учителей, профессоров Н.Н. Бубнова, С.П. Солодовникова и А.И. Прокофьева за их постоянное сотрудничество и полезное обсуждение материалов этой работы. Считаю также своим долгом выразить признательность недавно скончавшемуся академику М.И. Кабачнику, чье пристальное внимание и интерес стимулировали постановку многих исследований, обсуждаемых в монографии.

Р.Н. Насиров
Астрахань, Астраханский государственный
технический университет, 1998 г.

ЛИТЕРАТУРА

Кастлер А. (1971). К вопросу о предыстории открытия электронного парамагнитного резонанса. В кн.: Парамагнитный резонанс (1944–1969). М., Наука, 304 с.

Вертц Дж., Болтон Дж. (1975): Теория и практические методы применения метода ЭПР. М.: Мир, 548 с.

Bubnov N.N. and Solodovnicov S.P. (1976): Electron paramagnetic resonance. In the book «Modern physics in chemistry». Academic press. London, New York San Francisco p. 53–133.

Герсон Ф. (1973): Спектроскопия ЭПР высокого разрешения. М., Мир, 214 с.

Swartz H., Bolton J.R., Bord D. (1972): Biological Applications of Electron Spin Resonance Spectroscopy, Wiley (Interscience), New York.

Берлинер Л. (1979): Метод спиновых меток. М.: Мир, 639 с.

Икея М. (1993): New applications of electron spin resonance. Dating, Dosimetry and Microscopy. World Scientific. Singapore, 500 p.

Насиров Р.Н. (1993): Парамагнетизм нефтей и пород Прикаспия. М., Недра, 128 с.

Bulka G.R., Muslimov R. Kh., Mukhutdinova N.G., Nizamutdinov N.M., Vinokurov V.M. (1994): XXVII Congress Ampere. Magnetic resonance and related phenomena, Kazan, V.2. p. 698–699. Extended abstracts of the XXVII Congress Ampere (1994):

Magnetic resonance and related phenomena, 1-2, Kazan. August, 21–28.

ГЛАВА I

ФИЗИЧЕСКАЯ ПРИРОДА ЭЛЕКТРОННОГО ПАРАМАГНИТНОГО РЕЗОНАНСА

Электронный парамагнитный резонанс (ЭПР) может наблюдаться в системах, содержащих не спаренные электроны. Примерами являются металлы, свободные атомы, радикалы, ион-радикалы, ионы металлов и их комплексные соединения. В первую очередь рассмотрим системы, в которых имеется один не спаренный электрон со спином $S = 1/2$, а также обсудим наиболее употребительные термины и понятия, позволяющие интерпретировать спектры ЭПР.

1.1. Магнитные свойства электронов и ядер

Магнитные свойства элементарных частиц: электронов, протонов, нейтронов определяют всю сложную совокупность магнитных явлений.

1.1.1. Квазиклассический расчет орбитального магнетизма электрона. Принцип неопределенности Гейзенберга

Орбитальное движение электрона по эллиптической орбите с периодом обращения T эквивалентно замкнутому току с силой

$$i = \frac{e}{cT}, \quad (1.1)$$

где c — скорость света; e — заряд электрона.

Магнитный момент этого тока равен произведению силы тока на площадь электронной орбиты

$$\mu_{орб} = iS = \frac{1}{2} \int_0^{2T} r^2 d\varphi = \frac{eS}{eT}, \quad (1.2)$$

где φ — угол, который составляет радиус-вектор, проведенный из фокуса, с главным диаметром эллипса; c — скорость света.

Момент количества движения электрона L , в соответствии с законом сохранения момента, постоянен и равен по определению

$$L = mr^2 \frac{d\varphi}{dt}, \quad (1.3)$$

где $d\varphi$ — угловая скорость электрона на орбите. Подставляя r^2 из (1.3) в значение S , находим:

$$S = \frac{L}{2m_0} \int dt = \frac{LT}{2m}. \quad (1.4)$$

Поэтому для $\mu_{орб}$, в силу (4) и (2), получаем:

$$\mu_{орб} = \frac{e}{2mc} L. \quad (1.5)$$

Отношение орбитального магнитного момента электрона к его механическому моменту называется гиромагнитным отношением $\gamma_e = \frac{e}{2mc}$. Перед $\mu_{орб}$ ставится

знак минус ввиду того, что заряд электрона отрицателен, и поэтому направление орбитального магнитного и механического моментов противоположны.

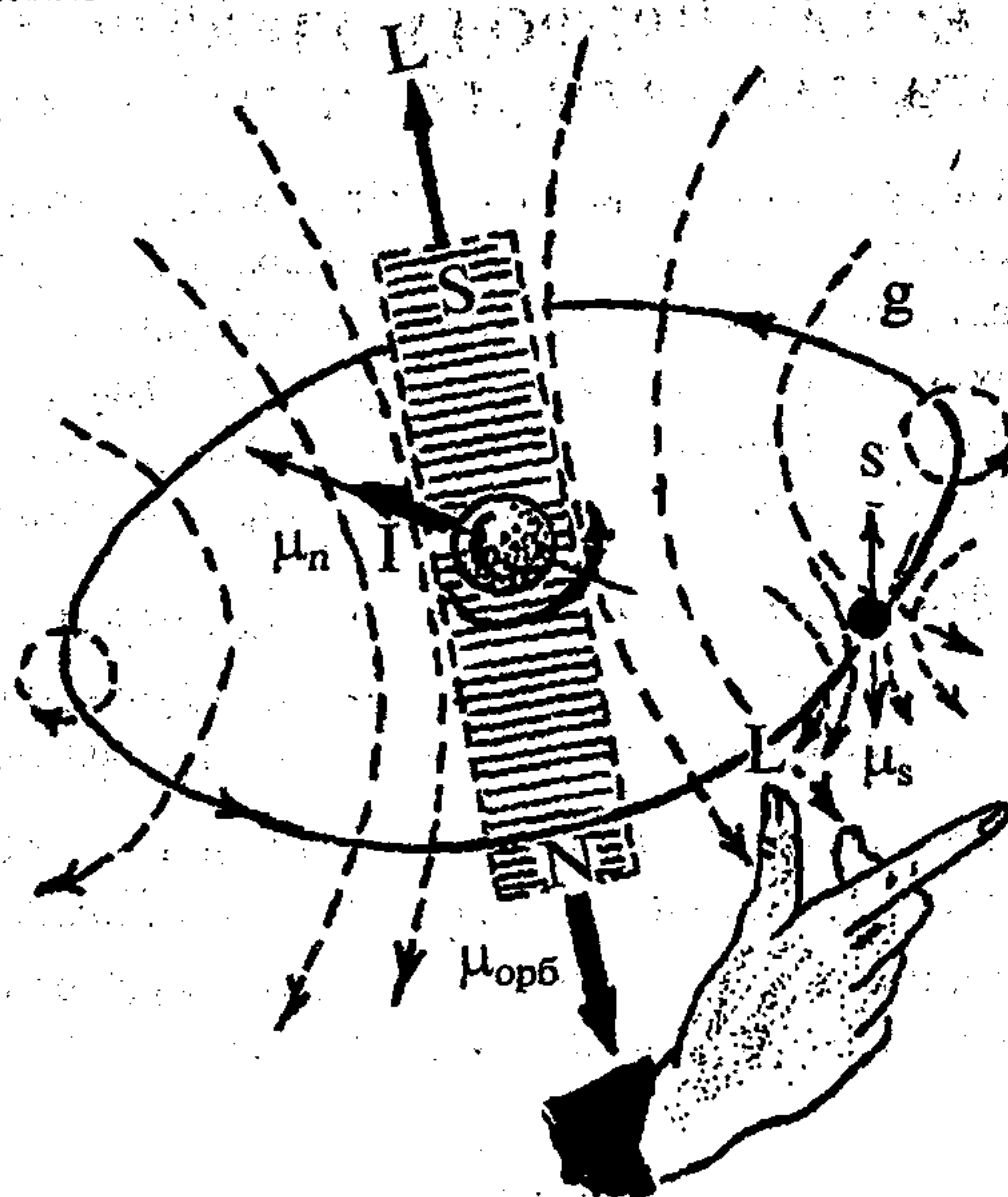


Рис. 1.1. Схема, изображающая орбитальные и спиновые моменты количества движения и магнитные моменты электрона и протона в атоме водорода

Принимая все это во внимание, находим

$$\mu_{\text{орб}} = -\gamma_e L. \quad (1.6)$$

Пользуясь правилом правой руки Ампера, который первым установил существование связи между электричеством и магнетизмом, можно легко определить направление орбитального магнитного момента электрона следующим образом: если указательный палец расположить по направлению электрического тока, то большой палец укажет на южный конец магнитного диполя (рис. 1.1).

После наблюдения дифракции электронов Дэвиссоном и Джермером в 1927 г. было установлено, что наряду с корпускулярными свойствами электрону присущи также и волновые свойства. Кажущуюся двойственную природу электрона можно объяснить с помощью принципа неопределенности Гейзенберга (1926),

$$(\Delta p_x)(\Delta x) \geq \frac{h}{4\pi}, \quad (7)$$

где Δp_x — неопределенность в величине импульса, Δx — неопределенность в положении частицы в пространстве.

Согласно этому принципу, электрон нельзя представлять в виде частицы, движущейся от точки к точке, со строго определенным импульсом в каждой точке пространства. Имеет смысл говорить только о некоторой вероятности пребы-

вания электрона в данной фиксированной точке пространства. Таким образом, мы должны принять, что электрон представляет собой одновременно и частицу, и волну, и его поведение в атоме подчиняется законам квантовой механики.

1.1.2. Волновая функция и уравнение Шредингера

Движение электрона, обладающего волновыми свойствами, описывается с помощью волновой функции Ψ . Согласно квантовой механике, вероятность нахождения электрона N в данном элементарном объеме (ΔV) выражается квадратом волновой функции

$$\psi^2 = \frac{N}{\Delta V}. \quad (1.8)$$

В 1926 г. австрийский физик Э. Шредингер предложил уравнение, связывающее энергию электрона в атоме водорода с его волновым движением

$$H\psi = E\psi \quad (1.9)$$

где E — числовое значение энергии для любого данного значения Ψ ; H — оператор Гамильтона, который представляет в общем виде кинетическую и потенциальную энергию системы

$$P = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + U. \quad (1.10)$$

где ∇ — оператор Лапласа, применяется к функции Ψ и выражается суммой вторых частных производных волновой функции по координатам x , y , z :

$$\nabla^2 \psi = \frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial z^2}. \quad (1.11)$$

Так как масса протона во много раз больше массы электрона, то можно, считая протон неподвижным, рассматривать только движение электрона относительно протона, и совместить с протоном начало координат. Потенциальная энергия электрона в электрическом поле, создаваемом протоном ($U = -e^2/r$), в этом случае сферически симметрична относительно начала координат. Естественно поэтому решение задачи о поведении электрона в атоме водорода искать в полярной (сферической) системе координат (рис. 1.2). В этой системе положение электрона определяется расстоянием r и двумя углами θ и φ . На основе рис. 1.2 можно найти соотношения, связывающие координаты x , y , z с декартовой прямоугольной системой координат с полярными координатами r , θ и φ :

$$\begin{aligned} x &= r \cos \varphi \sin \theta, \\ y &= r \sin \varphi \sin \theta, \\ z &= r \cos \theta. \end{aligned} \quad (1.12)$$

Тогда уравнение (1.11) для оператора Лапласа в сферической системе координат примет следующий вид:

$$\nabla^2 \psi = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial \psi}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2 \sin^2 \theta} \frac{\partial^2 \psi}{\partial \varphi^2} + \frac{1}{r^2 \sin \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial \psi}{\partial \theta} \right). \quad (1.13)$$

Подставив (1.10) и значение U в уравнение (1.9), можно написать уравнение Шредингера для электрона в атоме водорода в полярной системе координат в виде:

$$\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial \psi}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2 \sin^2 \theta} \frac{\partial^2 \psi}{\partial \varphi^2} + \frac{1}{r^2 \sin \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial \psi}{\partial \theta} \right) + \frac{2m}{\hbar^2} \left(E + \frac{e^2}{r} \right) \psi = 0. \quad (14)$$

Решение этого уравнения для атома водорода и водородоподобных атомов позволяет получить волновые функции общего вида

$$\psi_{n,l,m_l} = [N] [R_{n,l}(r)] [A_{l,m_l}(\theta, \varphi)] \quad (15)$$

Математические особенности функции ψ_{n,l,m_l} состоят в том, что она содержит целые числа n, l, m_l , которые определяют ряд решений уравнения (1.14) и от которых зависит вид математических выражений функций $R_{n,l}(r)$ и $A_{l,m_l}(\theta, \varphi)$.

Функция $R_{n,l}(r)$ представляет собой радиальную часть волновой функции. Величина $[R_{n,l}(r)]^2$ дает вероятность нахождения электрона в атоме на некотором расстоянии r от ядра. Функция $R_{n,l}(r)$ задается числами n и l .

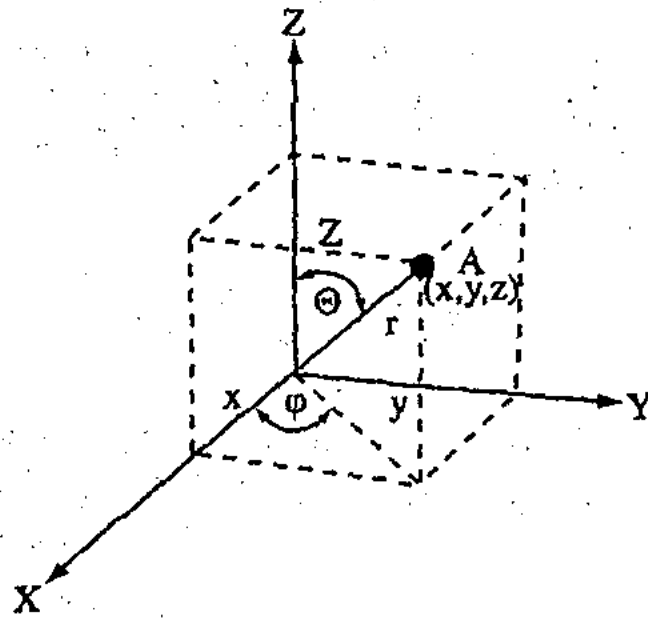


Рис. 1.2. Связь между прямоугольными и полярными координатами

Функция $A_{l,m_l}(\theta, \varphi)$ представляет собой угловую часть волновой функции, которая зависит от l и m_l .

Параметр N в выражении (1.15) называется постоянной нормировки. Она определяется из условия

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \psi^2 dx \cdot dy \cdot dz = 1. \quad (1.16)$$

отражающего тот факт, что вероятность нахождения электрона в бесконечном объеме должна быть равна единице.

1.1.3. Линейчатый спектр атома водорода, энергия электрона и вид его волновой функции. Орбитали. Орбитальный магнитный момент μ_{orb}

Результатом решения уравнения Шредингера являются квантовые числа n, l, m_l , объясняющие очень важные свойства электрона в атоме, без знания которых трудно понять природу парамагнитного резонанса.

Волновая функция ψ_{n,l,m_l} определяется значениями $R_{n,l}(r)$ и $A_{l,m_l}(\theta, \varphi)$ при определенных комбинациях трех квантовых чисел n, l и m_l , причем каждая ком-

бинация определяет одну волновую функцию. Их называют собственными функциями или атомными орбиталями.

Главное квантовое число (n) определяет дискретные значения энергии электрона в атоме и через формулу Ридберга количественно описывает положение линий поглощения в спектре водорода

$$\frac{1}{\lambda} = R \cdot \left(\frac{1}{n_2^2} - \frac{1}{n_1^2} \right). \quad (1.17)$$

где n_1 , и n_2 целые числа, причем $n_1 > n_2$, $R = 1,0973731 \cdot 10^{-3} \text{ \AA}^{-1}$ — постоянная величина, называемая постоянной Ридберга.

При $n_2=2$ и $n_1=3, 4, 5, \dots$ с помощью формулы (1.17) можно рассчитать длины волн спектральных линий в серии Бальмера. Для $n_1=3$ $\lambda = 6563 \text{ \AA}$ (красная линия H_α), для $n_1=4$ $\lambda = 4861 \text{ \AA}$ (голубая линия H_β); по мере увеличения n длины волн все больше сближаются, а интенсивности линий ослабевают. Наконец, при $n=8$ мы получаем границу серии, когда $\lambda = 4/R \approx 3646 \text{ \AA}$.

При $n_2=1$ и $n_1=2, 3, 4, \dots$ формула (1.17) дает длины волн спектральных линий в серии Лаймана (ультрафиолетовая часть спектра), при $n_2=3$ и $n_1=4, 5, 6, \dots$ — серии Пашена (инфракрасная часть спектра) и т.д.

Величина ψ_{n,l,m_l} может являться собственной функцией, т.е. решением уравнения (1.4) только при целых значениях n , равных 1, 2, 3 ...

Орбитальное квантовое число (l) определяет форму электронной орбитали и величину орбитального момента количества движения

$$L = \sqrt{l \cdot (l+1)} \cdot \hbar. \quad (1.18)$$

С ним связан орбитальный магнитный момент

$$\mu_{\text{орб.}} = \sqrt{l \cdot (l+1)} \cdot \frac{e\hbar}{2mc} = \mu_B \cdot \sqrt{l \cdot (l+1)}. \quad (1.19)$$

Здесь μ_B — магнетон Бора (единица измерения магнитного момента электрона в атоме). Отношение же γ_e остается таким же, как в случае классического расчета (уравнение 1.5).

Величина ψ_{n,l,m_l} является собственной функцией при значениях l от 0, 1, 2, 3 .. до $n-1$.

Однако из (1.1), (1.18) и (1.19) видно, что могут быть стационарные состояния атома с $l=0$, в которых нет ни механического $L=0$, ни магнитного ($\mu_{\text{орб.}}=0$) моментов. Это состояние принято называть s -состоянием; состояние с $l=1, 2, 3, \dots$ обозначают соответственно как p -, d -, f -, ... состояния.

В s -состоянии направление вращения и плоскости орбит электрона изменяются случайным образом, так что вектор L принимает самые разные ориентации в пространстве, и средняя его величина равна нулю.

Форму электронного облака определяет угловая составляющая волновой функции A_{l,m_l} . Ее вид зависит от двух квантовых чисел: l и магнитного квантового числа m_l . Величина m_l принимает целочисленные значения от $+l$ до $-l$, включая 0. Она определяет значение проекции орбитального момента количе-

ства движения электрона на выделенное направление (например, на ось Z). Общее число значений с данным значением l равно $(2l + 1)$. Оно показывает число орбиталей и все возможные ориентации электронного облака. Так, если $l = 0$, то и $m_l = 0$, т.е. в каждом слое s -орбиталь занимает только одно положение и может быть только одна. Решение волнового уравнения при $n = 1, l = 0, m_l = 0$ не содержит угловой зависимости и имеет вид

$$\psi_{1,0,0} = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \cdot e^{-r}, \quad (1.20)$$

где r — расстояние электрона от ядра. Волновая функция, а следовательно ее квадрат, определяющий вероятность нахождения электрона в данной точке, зависит только от r . Это значит, что в среднем электронная плотность на расстоянии r от ядра одинакова во всех направлениях, т.е. орбиталь является сферически симметричной и обозначается символом s (рис. 1.3). Остальные атомные собственные функции, или атомные орбитали уже не обладают сферической симметрией. При $l = 1$ (p -орбиталь) m_l принимает три значения: $-1; 0; +1$, и в слое имеется три различные по ориентации в пространстве орбитали. Оси трех соответствующих гантелеобразных орбиталей направлены под углом 90° друг к другу. В соответствии с направлением координат, p -орбитали обозначаются p_x, p_y, p_z (см. рис. 1.3). В случае d -состояния имеется 5, f -состояния — 7 орбиталей.

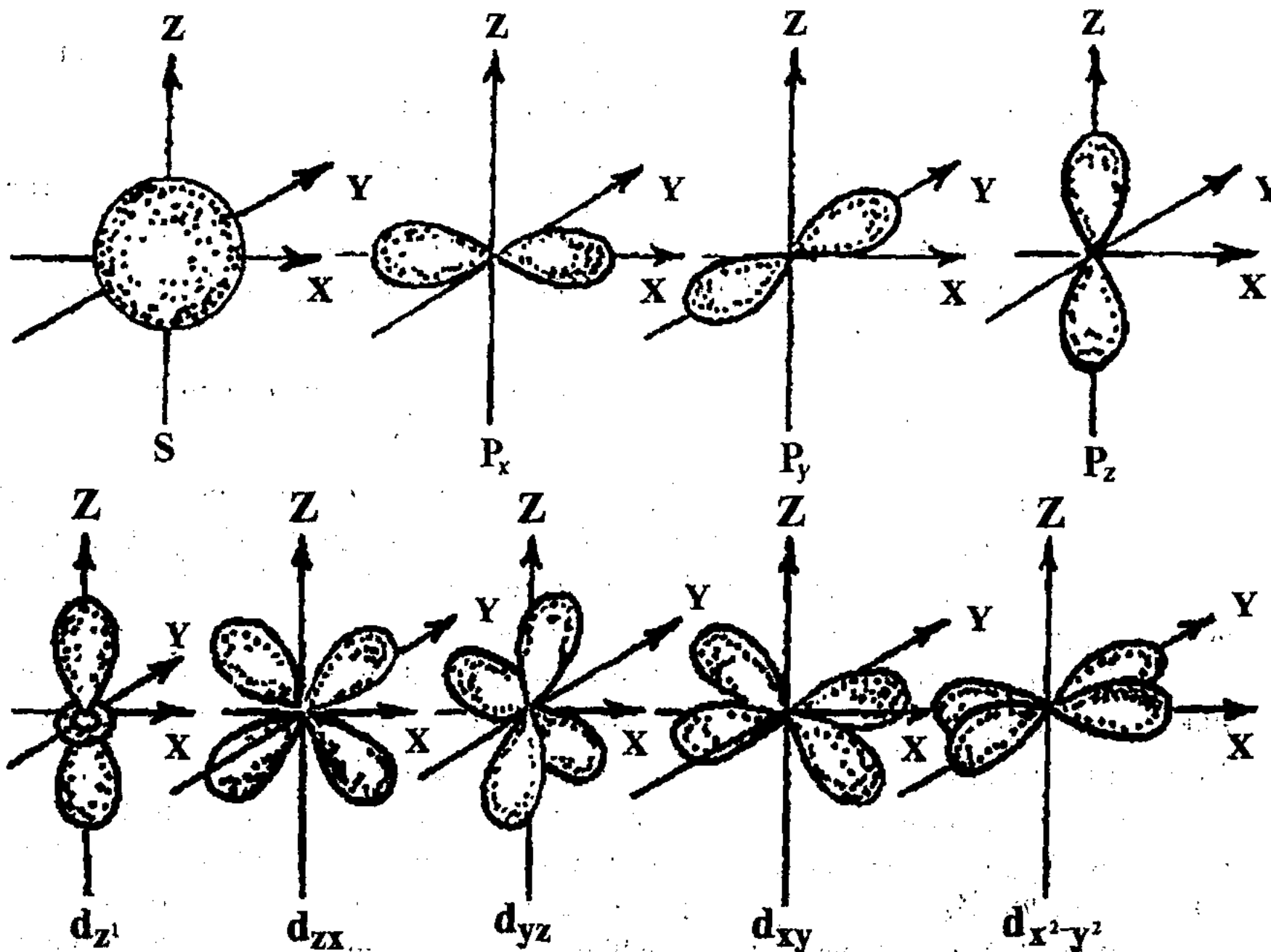


Рис. 3. Пространственное изображение формы s -, p - и d -орбиталей

Для d -орбиталей, электронная плотность которых распределяется по осям и между осями координат, приняты следующие обозначения: $d_{x^2-y^2}$, d_{z^2} и d_{xy} , d_{yz} , d_{xz} (см. рис. 1.3). Нечетные числа проекций орбитального момента $2l+1$ характеризуют энергетическую равноценность различных орбиталей и соответствующую степень вырождения. Соответственно, p -состояние вырождено трехкратно, d - состояние вырождено пятикратно, а f - состояние — семикратно. Таким образом, m_l не влияет на энергию электрона в атоме.

В табл. 1.1 показана связь между квантовыми числами и квантовыми символами.

Таблица 1.1.

Атомные орбитали

Главное квантовое число, n	Побочное квантовое число, l	Магнитное квантовое число, m_l	Обозначение орбитали символами	Число орбиталей
1	0	0	1 s	1
2	0	0	2 s	1
2	1	-1, 0, +1	2 p	3
3	0	0	3 s	1
3	1	-1, 0, +1	3 p	3
3	2	-2, -1, 0, +1, +2	3 d	5
4	0	0	4 s	1
4	1	-1, 0, +1	4 p	3
4	2	-2, -1, 0, +1, +2	4 d	5
4	3	-3, -2, -1, 0, +1, +2, +3	4 f	7

1.1.4. Спин и магнитный момент электрона. Спиновое магнитное квантовое число μ_s

В 1925 г. Уленбек и Гаудсмит предложили для объяснения дублетной структуры энергетических уровней атомов щелочных металлов и водорода гипотезу о вращающемся электроны. Сейчас нам известно, что все электроны вращаются независимо от того, свободны они или связаны в атомах твердых тел, жидкостей или газов. В этом вращении электроны обладают собственным угловым моментом, или спином. Название «спин» происходит от английских слов to spin (вертеть) и spin (веретено, волчок), и поэтому спин электрона обозначается символом s . Угловой момент, или спин электрона определяется формулой

$$S = \sqrt{s \cdot (s + 1)} \cdot \hbar, \quad (1.21)$$

где $s = 1/2$ — спиновое квантовое число. Если отрицательно заряженный электрон находится во вращении вокруг собственной оси (рис. 1.4 а), то он также должен обладать собственным магнитным моментом, определяемым аналогичным (б) соотношением:

$$\mu_s = -g \cdot \gamma_e \cdot S, \quad (1.22)$$

где коэффициент пропорциональности g называется g - фактором электрона, его значение равно 2,0023. Спиновый магнитный момент (как и орбитальный) направлен противоположно спину.

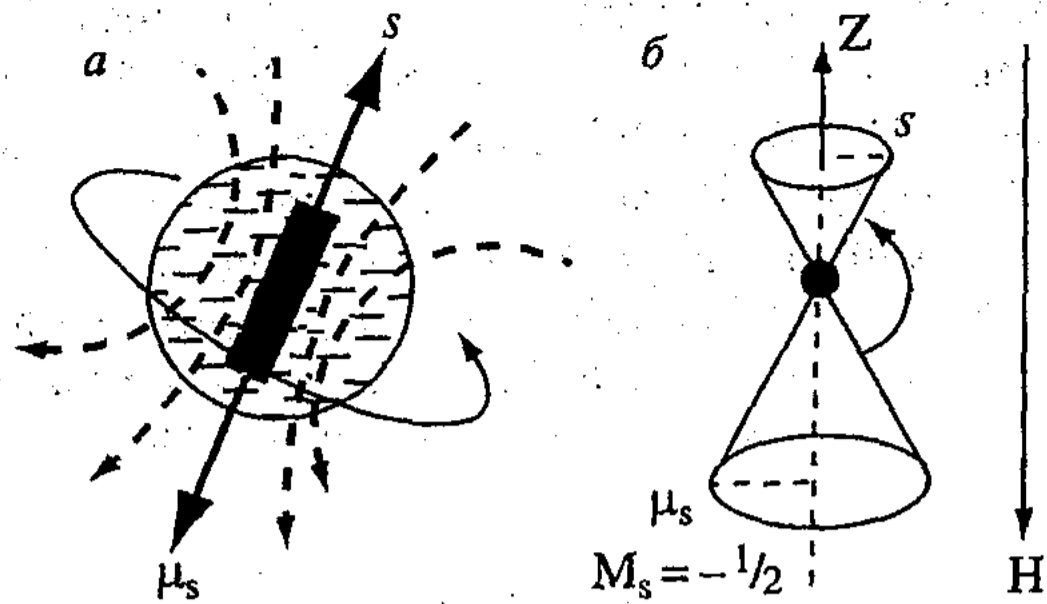


Рис. 1.4. Благодаря своему отрицательному заряду вращающийся электрон обладает магнитным дипольным моментом (а): s — спин; μ_s — магнитный момент; Электрон со спином $M_s = -1/2$, прецессирующий в однородном магнитном поле (б)

Наличие спина и магнитного момента у электрона впервые подтверждено опытом Штерна и Герлаха (1924) по расщеплению атомов водорода в неоднородном поле на два пучка. Такое расщепление объясняется двумя возможными проекциями спина электрона на направление магнитного поля (или на выделенное направление Z): по полю и против поля. Проекция спина на выделенное направление Z :

$$S_z = M_s \hbar \quad (23)$$

где $M_s = \mp 1/2$ — магнитное квантовое число спина.

Магнитный момент обычно выражают через магнетон Бора (μ_B):

$$\mu_s = -g \cdot \gamma_e \cdot s = |\mu_B = \frac{e \cdot \hbar}{2mc} = \gamma_e \cdot \hbar| = -g \frac{\mu_B}{\hbar} S. \quad (24)$$

Проекция спинового магнитного момента электрона вдоль направления внешнего магнитного поля

$$\mu_{sz} = -g \frac{\mu_B}{\hbar} s_z = -g \cdot \mu_B \cdot M_s. \quad (25)$$

Таким образом, мы получили выражение для проекции спинового магнитного момента электрона, имеющее важное значение при объяснении явления электронного парамагнитного резонанса. Так как в спектроскопических исследованиях в формуле вместо μ_B используется обозначение β , то в дальнейшем мы также воспользуемся символом β .

Вращающийся электрон с магнитным моментом μ_s должен прецессировать вокруг направления магнитного поля H (рис. 1.4 б) точно так же, как прецессирует ось волчка при вращении его в поле силы тяжести — осуществляет конусообразное движение относительно вертикального направления.

1.1.5. Спин и магнитный момент ядра. Ядерное магнитное квантовое число (m_I)

По аналогии с магнитными свойствами электрона ядро также обладает спином I и, следовательно, спиновым магнитным моментом:

$$\mu_N = g_N \gamma_N I = |\beta_N = \frac{e \cdot \hbar}{2Mc} = \gamma_N \cdot \hbar| = g_N \frac{\beta_N}{\hbar} \cdot I, \quad (26)$$

где индекс N означает первую букву слова «ядерный» (*nuclear*); γ_N — гиромагнитное отношение протона; M — масса протона; g_N — g-фактор ядра; g_N ядра имеет разные значения для разных ядер и определяется внутренней, нуклонной структурой ядра. Отметим, что величина β_N — ядерный магнетон — в 1836 раз меньше магнетона Бора (так как $M \gg m_e$), в чем лежит причина малости ядерного магнетизма по сравнению с магнетизмом электронной оболочки. Ориентация I и μ_N для протона (у которого γ_N положительно) имеет одно направление (см. рис. 1.1). Величина I может принимать целые и полуцелые значения. Проекция магнитного момента на направление внешнего магнитного поля принимает дискретные значения:

$$\mu_{NZ} = g_N \frac{\beta_N}{\hbar} \cdot I_Z = g_N \cdot \beta_N \cdot m_I. \quad (1.27)$$

Для протона $I = 1/2$, и поэтому спин протона ориентируется в магнитном поле лишь двумя способами: по полю и против поля. На рис. 5 приведены допустимые значения проекции m_I (в единицах \hbar) на фиксированное направление для $I = 1/2$ (а), $I = 1$ (б) и $I = 3/2$ (в). Для произвольного значения I имеется $2 \cdot I + 1$ различных значений m_I . Таким образом, число допустимых значений проекции m_I в случае (а) будет равно 2, в случае (б) — 3, а в случае (в) — 4.

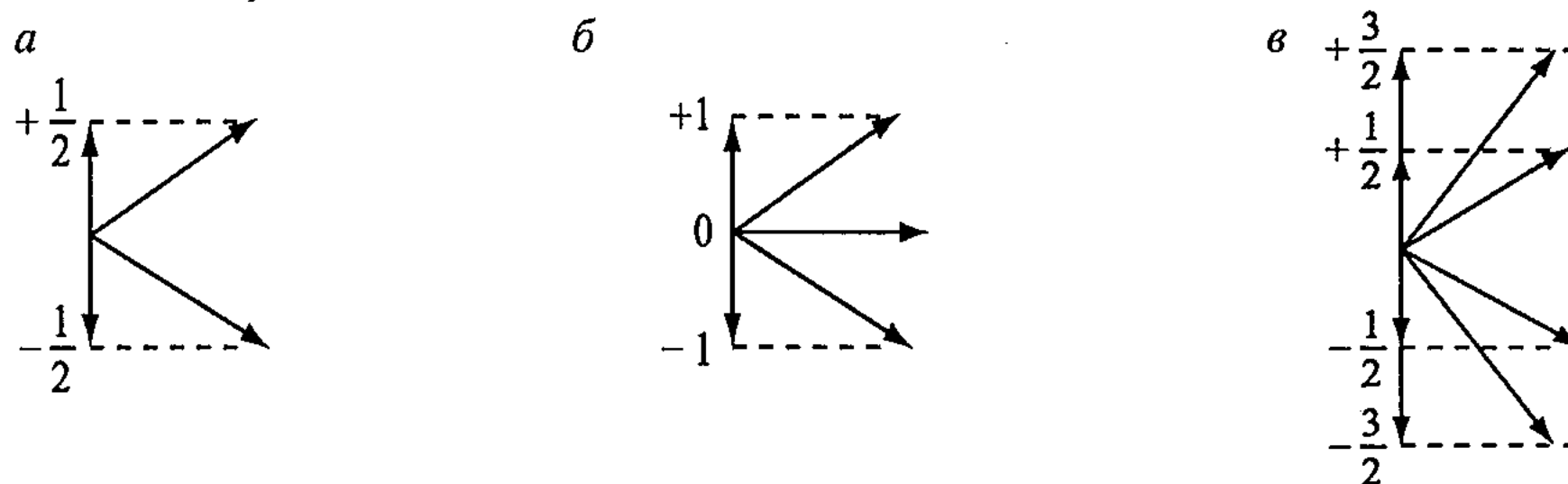


Рис. 1.5. Допустимые значения проекции m_I (в единицах \hbar) на фиксированное направление для $I=1/2$ (а), $I=1$ (б) и $I=3/2$ (в).

У протонов и нейтронов атомных ядер $I = 1/2$. Зная число протонов и нейтронов, составляющих данное ядро, можно сделать некоторые предположения о спине ядра. В качестве примеров расчетов спинов атомных ядер предлагаем несколько общих случаев.

1 случай: ядра с четным числом как протонов, так и нейтронов всегда имеют спин, равный нулю ($I=0$) в основном состоянии. Можно считать, что в этом случае магнитные моменты протонов, а также и нейтронов взаимно скомпенсированы; в результате такие ядра не имеют собственного магнитного момента. К этому типу ядер относятся наиболее распространенные изотопы углерода $^{12}_6\text{C}$ и кислорода $^{16}_8\text{O}$.

2 случай: Если в ядре содержится нечетное число протонов и нейтронов, то спин ядра целый. Например, в ядре $^{14}_7\text{N}$ шесть протонов и шесть нейтронов подобно электронам атомной оболочки с нулевым значением спина и магнитного момента образуют замкнутые слои, а седьмые нейтрон и протон дают результирующий спин ядра, равный их сумме: $I = 1$. Однако соответствующий

магнитный момент этого ядра отнюдь не равен магнитному моменту для дейтрона, где I также равно единице, а составляет всего лишь $0,403 \beta_N$.

3 случай: Ядра с нечетным массовым числом A имеют спин $(n + 1/2) \cdot \hbar$ где $n = 0, 1 \dots$. Примерами таких ядер являются ${}^1_1\text{H}$, ${}^{31}_{15}\text{P}$, ${}^{39}_{19}\text{K}$, ${}^{51}_{23}\text{V}$, ${}^{55}_{25}\text{Mn}$ и т.д.

Значения ядерных спинов и магнитных моментов некоторых наиболее распространенных ядер приведены в табл. 2, из которой можно видеть, что величины μ_N изменяются в широких пределах и что моменты ядер ${}^{12}\text{C}$ и ${}^{18}\text{O}$ равны нулю. Изотопы меди ${}^{63}\text{Cu}$ и ${}^{65}\text{Cu}$ характеризуются одинаковыми спинами и близкими магнитными моментами ядер, а изотопы водорода ${}^1\text{H}$ и ${}^2\text{H}$ различными.

Таблица 1.2

Ядерные спины, ядерные магнитные моменты и распространенность изотопов для некоторых ядер

Ядро	Ядерный спин I	Природное содержание, %	Ядерный магнитный момент μ_N (в единицах β_N)
1	2	3	4
${}^1\text{H}$	1/2	99,985	2,793
${}^2\text{H}$	1	0,015	0,857
${}^{12}\text{C}$	0	98,89	0
${}^{13}\text{C}$	1/2	1,10	0,702
${}^{14}\text{N}$	1	99,63	0,403
${}^{16}\text{O}$	0	99,96	0
${}^{19}\text{F}$	1/2	100	2,627
${}^{31}\text{P}$	1/2	100	1,129
${}^{33}\text{S}$	3/2	0,75	0,642
${}^{27}\text{Al}$	5/2	100	3,637
${}^{39}\text{K}$	3/2	93,10	0,391
${}^{51}\text{V}$	7/2	99,76	5,139
${}^{55}\text{Mn}$	5/2	100	3,443
${}^{57}\text{Fe}$	1/2	2,19	0,090
${}^{63}\text{Cu}$	3/2	69,09	2,219
${}^{64}\text{Cu}$	3/2	30,91	2,377

Ядерные магнитные моменты в единицах β_N определены из гиромагнитного отношения (Вертц, Болтон, 1975) по формуле (26).

В формировании магнитных свойств вещества главную, определяющую роль играют электроны, поэтому важно знать их магнитные свойства. Таким образом, атомные ядра и электроны можно рассматривать как элементарные магнитики (магнитные диполи, см. рис. 1.1 и 1.4), очень чувствительные к действию магнитного поля.

1.2. Условие электронного парамагнитного резонанса

Первым общим количественным исследованием магнитного поведения вещества была работа Пьера Кюри (1895), показавшего, что в соответствии с

магнитными свойствами вещества можно разделить на три класса: диа-, пара- и ферромагнетики.

Это деление основано на учете, с одной стороны, направления силы магнитного поля, действующего на вещество (вне магнитного поля — диамагнетики, внутрь — ферро- и парамагнетики), с другой — величины силы магнитного поля (большая — ферро-, меньшая — пара- и диамагнетики).

Разработанный Е. К. Завойским (1944) метод ЭПР позволил резко повысить чувствительность инструментального анализа и тем самым резко сократить количество парамагнетика, подвергающегося исследованию. Кроме того, этот метод в отличие от методов изучения статического магнетизма позволяет получать информацию о природе и строении парамагнитного центра.

Явления пара- и ферромагнетизма объясняются наличием неспаренных электронов, обладающих элементарными магнитными моментами. В ферромагнитных материалах даже при отсутствии внешнего магнитного поля в определенных областях — доменах — наблюдается упорядоченность направлений атомных магнитных моментов, т.е. имеется самопроизвольная (спонтанная) намагниченность. В парамагнетиках же при отсутствии внешнего магнитного поля магнитные моменты ориентированы хаотично. При наложении внешнего магнитного поля появляется определенная намагниченность, связанная с тем, что число частиц с магнитным моментом, направленным вдоль этого поля, несколько меньше числа частиц с моментом, направленным против поля. Такое разделение частиц происходит вследствие квантовой природы магнитного момента (спина) электрона. Существование спина характеризуется двумя значениями квантового числа $s_z = \pm 1/2$, определяющими возможные значения L_{s_z} проекции механического момента (момента количества движения) на направление магнитного поля.

Сначала гипотетически рассмотрим свободные электроны, находящиеся в магнитном поле с напряженностью H . Энергию магнитного взаимодействия электрона с полем напряженностью H можно представить в виде следующего выражения, хорошо известного из теории магнетизма:

$$E = -\mu_z \cdot H. \quad (1.28)$$

Из уравнения (1.25) в сочетании с выражением (1.28) получаем

$$E = g \cdot \beta \cdot M_s H. \quad (1.29)$$

Ясно, что в магнитном поле свободные электроны разделяются на две группы: спины одних ориентированы против поля, спины других по полю. Магнитная энергия первых равна $-1/2g\beta H$, вторых — $+1/2g\beta H$. Другими словами, электроны распределяются по двум состояниям, которые отличаются энергией и ориентацией спина (рис. 1.6а) Разность энергий этих двух состояний

$$\Delta E = E_2 - E_1 = g \cdot \beta \cdot H, \quad (1.30)$$

а населенности их n_1 и n_2 в тепловом равновесии подчиняются соотношению Больцмана:

$$\frac{n_1}{n_2} = e^{g\beta H / kT} \quad (1.31)$$

Здесь n_2 — число электронов, находящихся в верхнем энергетическом состоянии; n_1 — число электронов в нижнем энергетическом состоянии; k — константа Больцмана, T — абсолютная температура.

Сущность явления ЭПР состоит в том, что образец, находящийся в постоянном магнитном поле с напряженностью H , поглощает энергию высокочастотного поля с перпендикулярной H ориентацией переменного магнитного вектора при частоте $\nu = \Delta E / h = g\mu_B H / h$, где h — постоянная Планка. Стандартной обычно является частота 9,9 ГГц (длина волны $\lambda = 3,2$ см), что соответствует напряженности резонансного магнитного поля 330 мТл.

В результате воздействия СВЧ осуществляются переходы как с нижнего уровня на верхний, так и наоборот. Они сопровождаются в первом случае поглощением кванта электромагнитной энергии $h\nu$, во втором его испусканием. Вероятность обоих переходов одинакова, но избыток в заселенности нижнего уровня согласно соотношению Больцмана приводит к поглощению электромагнитной энергии, определяемой по формуле (1.30). При этом число спинов на верхнем уровне увеличивается, и процесс поглощения вскоре бы прекратился, если бы не было дополнительного механизма, возвращающего электроны с верхнего уровня на нижний. Эти процессы позволяют поглощенной энергии

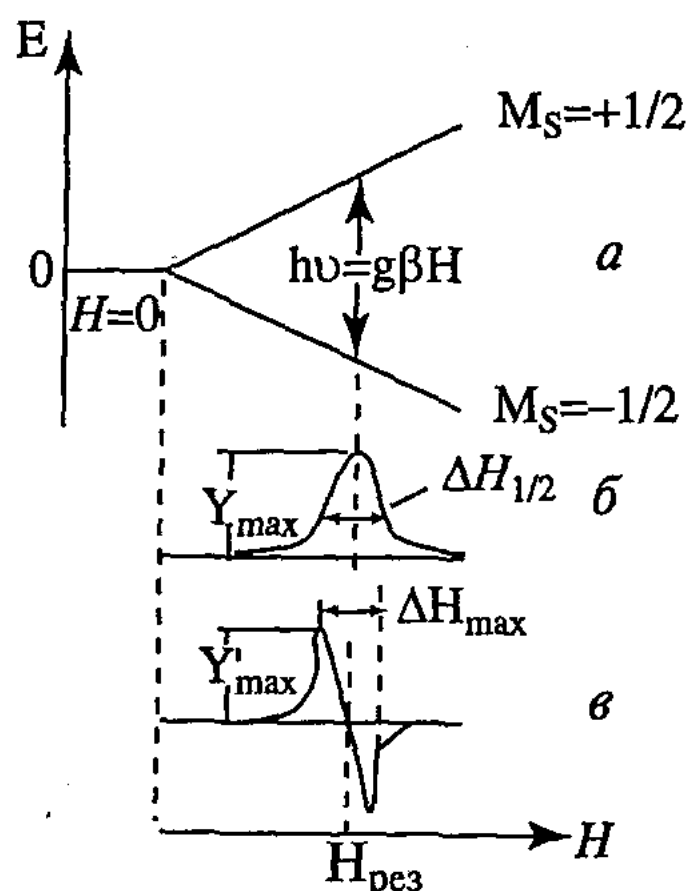


Рис. 1.6. Расщепление электронных энергетических уровней в магнитном поле при $\nu = \text{const}$ микроволнового излучения: (а) спектральные линии ЭПР, (б) кривая поглощения, (в) первая производная от кривой поглощения.

переходить к среде, окружающей систему спинов (кристаллическая решетка), в виде теплоты с соответствующим восстановлением заселенности нижнего уровня.

Подобные процессы называют релаксационными, а скорость релаксации характеризуют временем спин-решеточной релаксации T_1 . Чем меньше время T_1 , тем быстрее восстанавливается тепловое равновесие и наоборот. Так как время релаксации T_1 является мерой продолжительности жизни энергетического состояния, оно определяет ту точность, с которой может быть

измерена энергия состояния в силу соотношения неопределенности Гейзенберга:

$$\Delta E \cdot \tau \geq \hbar$$

При наблюдении спектра ΔE вносит свой вклад в ширину линии поглощения. Чем меньше время релаксации, тем больше неопределенность в энергии и выше соответствующий вклад в ширину линии поглощения. Так как другие факторы также могут давать вклад в ширину линии, то время T_1 определяет нижний предел ширины линии. Только в случае ионов переходных металлов ширина линий определяется исключительно малыми значениями T_1 . Для стабильных свободных радикалов уширение, определяемое большими значениями T_1 , не существенно. Поэтому необходимо ввести еще одно время релаксации T_2 , определяемое через обратную ширину однородно уширенной линии. Оно называется временем спин-спиновой релаксации. Время установления внутреннего теплового равновесия между спинами (время спин-спиновой релаксации T_2) часто гораздо короче, чем время достижения равновесия с решеткой (время T_1). Для многих систем, особенно для стабильных радикалов, $T_1 \gg T_2$. Таким образом, вся ширина экспериментальной линии определяется значениями T_2 .

1.3. Экспериментальная техника и основные параметры ЭПР-спектров

Ниже излагаются только основные представления об экспериментальной технике ЭПР и главные параметры ЭПР-спектров. Для более глубокого знакомства с методом можно порекомендовать монографию Дж. Вертца и Дж. Болтона (1975).

Для передачи электромагнитной энергии с частотой 9,9 ГГц обычно используются волноводы. Ячейкой, в которой происходит поглощение энергии образцом, служит объемный резонатор (рис. 1.7), к которому по волноводу подводятся электромагнитные колебания. На рис. 8 показан общий вид спектрометра E-12A, выпускаемого фирмой «Varian».

В отличие от УФ- и ИК-спектроскопии для записи линии поглощения электронного парамагнитного резонанса удобнее изменять не длину волны, а напряженность магнитного поля. Другой особенностью регистрации спектральной линии в современных ЭПР-спектрометрах является запись не самой кривой поглощения, а ее первой или, в отдельных случаях, второй производной (см. рис. 1.6). В связи с этим определение содержания парамагнетика в образце требует двойного интегрирования, так как количество парамагнитных центров пропорционально площади под кривой поглощения. Обычно при этом используются эталонные образцы с известным количеством стабильного вещества. Упрощенная и менее точная методика определения концентрации состоит в сравнении площадей сигналов исследуемого образца и эталона по формуле

$$S = Y_{\max}^I (\Delta H_{\max})^2, \quad (1.32)$$

где $2Y_{\max}$ — амплитуда между точками максимального наклона, ΔH_{\max} — ширина линии между теми же точками. По ряду причин точность абсолютных измерений невелика (40%). Относительные же измерения в случае, когда эталоном служит то же самое вещество, достаточно точны.

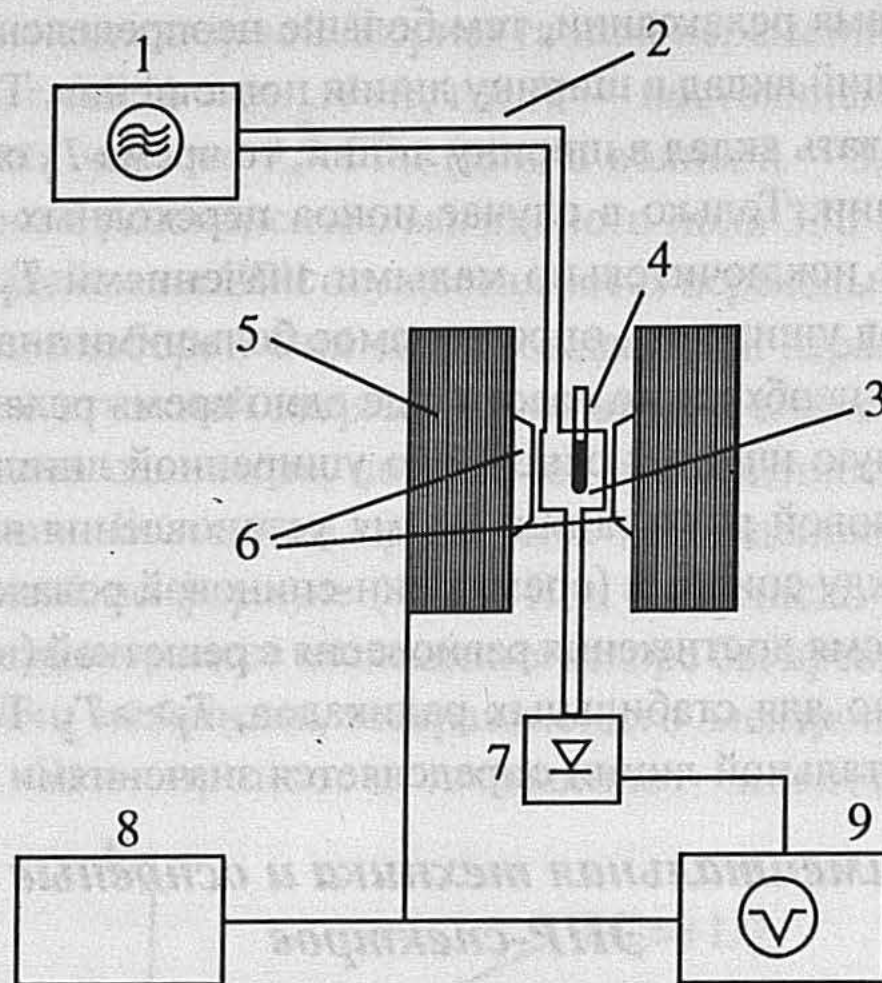


Рис. 1.7. Схема радиоспектрометра ЭПР с проходным резонатором: 1 — СВЧ-генератор-клизотрон; 2 — волновод; 3 — резонатор с образцом 4; 5 — электромагнит; 6 — полюса электромагнита; 7 — СВЧ-детектор; 8 — система модуляции; 9 — осциллограф

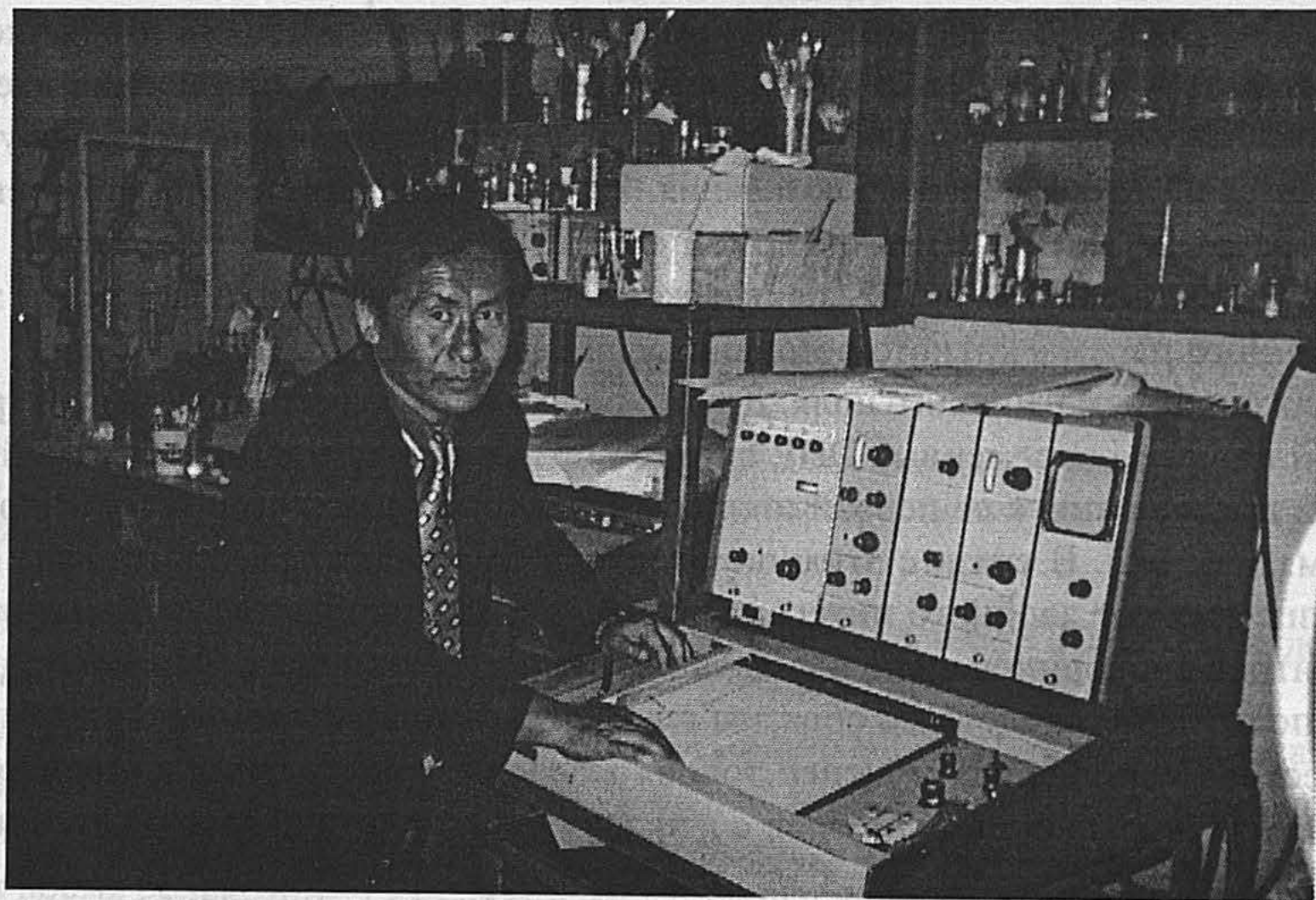


Рис. 1.8. На спектрометре E-12A фирмы «Varian» работает доктор химических наук Р.Н. Насиров, 1996 г.

1.3.1. Лоренцева и гауссова формы линий

Формы линий ЭПР обычно описываются путем сравнения с лоренцевой и гауссовой формами линий. Основные выражения, описывающие форму линий ЭПР через экспериментально определяемые параметры, представлены в табл. 1.3.

Как мы упомянули в (1.3), амплитуда (Y_{\max}) и ширина сигнала (ΔH_{\max}) несут полезную информацию о ЭПР-спектре. В (1.2) было отмечено, что ширина экспериментальной линии определяет время спин-спиновой релаксации $1/T_2$. Время релаксации T_2 определяется через обратную ширину однородно уширенной линии соотношением

$$T_2 = \frac{1}{\kappa \cdot \Delta H_{1/2}}, \quad (1.33)$$

где ΔH — полуширина линий на полувывоте, κ — постоянная, зависящая от формы линии. Для лоренцевой линии $\kappa = 1$, а для гауссовой линии — $(\pi \cdot \ln 2)^{1/2}$. Связь между временем релаксаций (T_2) и интенсивностью линий, т.е. полушириной линий поглощения ($\Delta H_{1/2}$) и шириной линий между точками максимального наклона (ΔH_{\max}), представлена в табл. 1.3.

Лоренцевы линии обычно наблюдают в спектрах ЭПР жидких растворов при низкой концентрации парамагнитных центров. Если же линия представляет собой суперпозицию многих линий, то ее форма близка к гауссовой.

Таблица 1.3

Свойства лоренцевой и гауссовой линий

Форма линии	$\Delta H_{1/2}$	ΔH_{\max}	$\frac{\Delta H_{1/2}}{\Delta H_{\max}}$
Гауссовой	$\left(\frac{\ln 2}{\pi}\right)^{1/2} \frac{1}{T_2}$	$\frac{1}{\sqrt{2\pi}} T_2$	1,77
Лоренцевой	$\frac{1}{\pi} T_2$	$\frac{1}{\sqrt{3\pi}} T_2$	1,732

Интенсивность сигнала большинства парамагнетиков подчиняется закону Кюри: $I \sim 1/T$, т.е. при снижении температуры повышается чувствительность метода. Однако при этом необходимо следить, чтобы между температурой и уровнем мощности СВЧ, поступающей в резонатор, поддерживалось определенное соответствие. Это требование связано с особой характеристикой парамагнитного объекта, так называемым временем спин-решеточной релаксации.

Распределение частиц по двум энергетическим уровням осуществляется в соответствии с разностью энергий, входящей в выражение, описывающее распределение Больцмана (соотношение 1.31). Если время спин-решеточной релаксации достаточно мало и уровень мощности СВЧ невелик, то это распределение не нарушается. При понижении температуры (время релаксации в этих случаях растет) или при сильном увеличении мощности СВЧ возможно нару-